

LISTE DES ABREVIATIONS

PO	Oxyde de propylène
PPO	Poly (Oxyde de propylène)
S	Styrène
PS	Poly (Styrène)
CTAB	Cetyltrimethylamonium bromide
Mmt	Montmorillonite (bentonite)
Mmt- CTAB	Montmorillonite-CTAB
RX	Diffraction des rayons X
FTIR	Infrarouge
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
MEB	Balayage Électron Microscope
AFM	Microscopie à force atomique
TEM	Microscopie électronique en transmission
ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse mécanique dynamique
POPNB NC nanocomposite	Poly (propylene Oxide-co-para Nitro Benzaldehyde)

Liste des figures

Figure I. Evolution du nombre de publications concernant les nanocomposites en fonction des années. Source bibliographique : ISI Web of Knowledge Web of Science®.

Figure I.1.a. Classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994)

Figure I.2.a. Représentation des échelles caractéristiques des argiles lamellaires. D'après Vaia et al.(1995)

Figure I.2.b. Modèle cristallographique de la montmorillonite, d'après (Grim(1953))

Figure I.4. Structure générale des phyllosilicates.

Figure I.5.1 Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.

Figure I.5.2. Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.

Figure I.5.3. Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

Figure I.5.4. Exemple de minéral argileux à structure 1/1, Kaolinite.

Figure I.6.d. Représentation schématique de la morphologie structurale de quelques minéraux argileux.

Figure I.9 . Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [1].

Figure I.9.1 : Composition des couches d'argiles [86]

Figure I.9.2. : Structure semblable à la feuille de calys [87]

Figure I.9.3. Les images AFM de Montmorillonite montrent la haute structure de ratio d'aspect de particules d'argile [88]

Figure I.10.1. Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly[27].

Figure I.10.2. Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicates adapté par Vaia et al. [43] d'après Lagaly et al. [27]. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudotrimoléculaires, d) paraffiniques

Figure I.10.3. Conformations modèles de chaînes de différentes longueurs et intercalées d'après Vaia et al. [43]. a) chaînes courtes en C6 b) moyennes en C12 c) longues en C18.

Figure I.11. Nano-dispersion dans le polymère

Figure 1.13 . Schéma d'échange d'ion

Figure I.15. Description de la principale morphologie des nanocomposites : Unmixed

Figure I.16. Description de la principale morphologie des nanocomposites : intercalé

Figure I.17. Description de la principale morphologie des nanocomposites : exfolié

Figure I.18. Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites

Figure I.19.a. Modification par échange cationique

Figure I.19.b. Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs.

Figure I.19.c. Classification tensio-active selon la composition de leur tête: nonionique, anionique, cationique, amphoteric [88]

Figure.I.19.d.The cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

Figure I.21.b.Tortuosité du chemin de diffusion

Figure 1.22.Représentation des courbes générées pour l'analyse de la DRX. En a), structure d'un composite conventionnel en feuillet, b) nanocomposite de type intercalé et/ou exfolié et c) structure exfoliée

Figure .1.23.Image MET à fort grossissement d'un nanocomposite : a)morphologie immiscible, b) morphologie intercalée / exfoliée, a)morphologie exfoliée

Figure 1.24.Image MEB de nanocomposites a)échantillon poli (Lertwimolnum 2006) ,b) échantillon cryofracturé (Dong et all. 2008)

Figure I.25 . Décomposition de la montmorillonite naturelle, Cloisite Na⁺ [115].

Figure I.26 .a.1.Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

Figure I.26.a.2.Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

Figure I.26.b.: Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

Figure.I.26.b.: Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu

Figure. II.4.1. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X

Figure. II.4.6.a Schéma du principe de AFM [4-6]

Figure. II.4.6.b Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre

Figure III.1.1. Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na

Figure III.1.2. Diffractogrammes RX de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB

Figure III.1.3.1. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 7% en poids

Figure III.1.3.2. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 3% en poids (NCPO3)

Figure III.1.3.3. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile

(MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 5% en poids (NCPO5)

Figure. III.2.1.a. DSC de Poly oxyde de propylène / montmorillonite-CTAB (3% en poids) nanocomposite

Figure.III.2.1.b Analyse DSC de poly oxyde propylène / argile nanocomposites avec une concentration variant d'argile

Figure III.3.1: Spectre infrarouge de montmorillonite –Na⁺ et montmorillonite –CTAB

Figure III.3.2: Spectre infrarouge de nanocomposite PPO/ Montmorillonite-CTAB

Figure III.4.1 : Image MEB de montmorillonite –CTAB

Figure III.4.2.a : Image MEB de **PPO** / montmorillonite -CTAB avec 3% en poids (100µm) nanocomposites

Figure III.5 Evolution de la croissance des entités cristallines suivie par Images microscope optique pour PPO / montmorillonite -CTAB avec différents poids, (a) 3% en poids, (b) 5% en poids, (C) 7% en poids nanocomposites

Figure.III.6 Représentation schématique de preparation des échantillon l'angle peut varie de 0°et80°

Figure.III.6.a Images AFM de montmorillonite -CTAB

Figure.III.6.b images AFM de PPO / montmorillonite -CTAB nanocomposites

Figure.III.6.c : (profile topography)Image topographique d'un film de 200MC de Fe déposé sur substrat Si , (Atypical AFM image) Detail mettant en evidence les facettes des nanoobjet de surface , (Autocorrelation) Image obtenue par correlation

Figure.III.6.c images AFM de PPO / montmorillonite -CTAB nanocomposites

Figure IV.1.1.Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na (Figure(a) et de montmorillonite modifiée Mmt-CTAB (Figure(b))

Figure IV.1.2.Diffractogrammes RX de Mmt-CTAB et la serie de PSNC/ Mmt-CTAB nanocomposites

Figure. IV.2.1.a Images AFM de PS / montmorillonite -CTAB nanocomposites

Figure. IV.2. 1.b. image issue de la convolution (5 um x 5 um)

Figure. IV.2.2. Application de la fonction d'autocorrélation sur une image AFM. PS / montmorillonite -CTAB nanocomposites

Figure. IV.3 Micrographes TEM de nanocomposites PS/Mmt-CTAB contenant 3 et 5 en poids%

Figure. IV.4 Courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du PS and PSNC3, PSNC5

Figure. IV.5. DMA de PS pur et nanocomposites PSNC3 ,PSNC5

Figure V.1.1. Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na (Figure(a) et de montmorillonite modifiée Mmt-CTAB (Figure(b))

Figure V.1.2. Effet du mode d'incorporation des composés réactifs sur la structuration des feuillets à l'échelle des galeries interfoliaires

Figure V.2. Spectre infrarouge Poly (propylene Oxide-co-para Nitro Benzaldehyde) / MontmorilloniteCTAB (c) nanocomposite

Figure. V.3.1. Images AFM de nanocomposites *POPNB5*/ montmorillonite -CTAB

Figure.V.3.2. images AFM de nanocomposites *POPNB5* / montmorillonite -CTAB

Figure. V.3.3. (Atypical AFM image) Detail mettant en evidence les facettes des nanoobjet de surface , (Autocorrelation) Image obtenue par correlation

Figure. V.4. Observation MEB DE Nanocomposites PS/montmorillonites CTAB

Résumé :

Ce travail de recherche consiste à l'étude des relations structure-propriétés des polymères nanocomposites. Elle est divisée en trois grandes parties traitant chacune un matériau différent. La première partie est consacrée à l'étude des nanocomposites à base de poly oxyde de propylène et montmorillonite organophile CTAB, préparés par polymérisation in situ. Différentes formulations ont été élaborées afin d'envisager l'influence de la composition du nanocomposite sur la qualité de dispersion de la montmorillonite organophile.

Le second volet de la thèse traite d'un matériau nanocomposite. Il s'agit d'un polystyrène associé à une argile modifiée . Une étude des relations entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés des nanocomposites polystyrène et la montmorillonite traitée a été réalisée, Nos objectifs étaient d'étudier et de mettre en place un protocole de dispersion des particules d'argile. L'influence de nanoargile sur les propriétés et la morphologie des nanocomposites obtenus afin d'optimiser la concentration et l'état de dispersion des nanocharges incorporés dans les mélanges PPO/PS/PPOcoPNB .

Mots clés : nanocomposites, montmorillonite, polymérisation in situ ,organophile CTAB, nanocharges, Microscopie à force atomique, Diffraction des rayons , PS/Mmt-CTAB nanocomposites, PPO/Mmt-CTAB nanocomposites, structure-propriétés

Abstract

A reactive cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was synthesized for intercalation of montmorillonite Mmt, a Maghnite type of clay. The pristine montmorillonite (Mmt) was obtained from Algerian plant with a cation exchange, Organophilic Mmt, was prepared by ion exchange between Na^+ ions in the clay. CTAB-intercalated Mmt particles were easily dispersed and swollen in styrene monomer, PS/Mmt-CTAB nanocomposites were synthesized via in-situ polymerization, in-situ polymerization, this method is based on the swelling of the silicate layers with the liquid polymer. The results were showed that, the basal space of the silicate layer increased, as determined by XRD, from 12.79 to 32.603 Å. Transmission electron microscopy (TEM) indicated that exfoliation of Mmt was achieved. In this current research, thermal gravimetric analysis (TGA) and force atomic microscopy (AFM) were also studied.

Keywords: nanocomposites, Montmorillonite, in situ polymerization, Organophilic CTAB, force atomic microscopy (AFM); X-ray diffraction, PS/Mmt-CTAB nanocomposites, PPO/Mmt-CTAB nanocomposites, intercalation, clay

Rapport-Gratuit.com

Introduction générale

L'utilisation quotidienne des matériaux polymères dans des secteurs d'activité divers comme l'automobile ou l'emballage nécessite des progrès et innovations permettant d'améliorer les propriétés de ces matériaux et d'augmenter la diversification de leurs champs d'applications. L'incorporation d'agents renforçants dans les polymères conduit à des matériaux dits composites et permet de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Le noir de carbone, les fibres de verres ainsi que de nombreuses charges minérales sont devenues aujourd'hui classiques. Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques en tant que charges.

On est ainsi passé d'une taille micrométrique avec les charges dites traditionnelles à nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de « Nanocomposites », ou « Polymer Layered Silicate Nanocomposite » (PLSN). Les premiers travaux de recherches effectués sur les nanocomposites ont mis en évidence le large potentiel d'applications industrielles que pouvaient offrir ces matériaux et ce pour de très faibles pourcentages de charges contrairement à ce qui était connu jusqu'alors. L'amélioration des propriétés tient notamment à l'augmentation des modules, à la tenue au feu ou à l'imperméabilité de ces matériaux.

Rapidement, les auteurs ont souligné qu'il fallait pour cela optimiser et contrôler la dispersion des particules, afin d'utiliser au mieux leurs aspects structuraux tels que leur grande surface spécifique permettant de très nombreuses interactions polymère/particule ainsi que leur facteur de forme élevée. L'objectif de ce travail a consisté à appliquer ces systèmes catalytiques à d'autres éthers cycliques afin d'accroître le champ de propriétés des polyéthers et copolyéthers synthétisés

Cette thèse a pour but de contribuer à l'amélioration de la compréhension des phénomènes régissant les comportements physico-chimiques des nanocomposites. Pour cela nous avons décidé de préparer des nanocomposites modèles à partir de particules d'argile de synthèse, la Bentonite (avec une faible distribution de tailles) et un polymère, le poly oxyde de propylène (facilement accessible dans une large gamme de masses molaires).

Nos objectifs étaient d'étudier et de mettre en place un protocole de dispersion des particules d'argile. L'influence de nanoargile sur les propriétés et la morphologie des nanocomposites obtenus afin d'optimiser la concentration et l'état de dispersion des nanocharges incorporés dans les mélanges PPO/PS/PPOcoPNB .

Les propriétés mécaniques seront menés dans le but de mieux comprendre les relations structures- propriétés de nanocomposites .

La morphologie des mélanges permettra de comprendre l'évolution structurale du nanocomposites.

Notre étude commence par une synthèse bibliographique (**chapitre I**) qui résume connaissances actuelles concernant les argiles lamellaires et les nanocomposites polymère/argile, ainsi que l'état de l'art relatif à l'influence de la formulation et du procédé sur la structure et les propriétés des nanocomposites.

Le **chapitre II** introduira les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse, ainsi que le système. Dans ce chapitre sera détaillé le nouveau mode de préparation utilisé pour l'élaboration des nanocomposites. Celui-ci a été conçu, à partir de l'expérience et des connaissances acquises dans le laboratoire .Il consistera principalement en l'utilisation et l'optimisation d'un concept dit de « compatibilisation organophile» des particules.

Au **chapitre III**, nous présentons les procédés de mise en œuvre utilisés pour la réalisation de nanocomposites poly oxyde de propylène /argile de même que les méthodes de caractérisations des matériaux étudiés. Les caractéristiques physico –chimiques des polymères de l'étude ainsi que les propriétés de l'argile organophile employée y sont également présentées.

Préalablement à l'étude sur la mise en œuvre de nanocomposites ,nous nous intéressons, au **chapitre IV** aux techniques utilisées pour caractériser l'effet de nanoargile sur les propriétés des PS nanocomposites.

Enfin, le **chapitre V** est consacré aux études de l'effet de nanocharge traités sur les propriétés des PPOcoPNB .nous nous intéressons à la caractérisation structurale des nanocomposites ,avant de dresser la conclusion générale de cette étude .

Chapitre I

Rappel Bibliographique

Nanocomposites à Charges Lamellaires

Les nanocomposites argiles/polymères

I.Introduction :

L'optimisation et le contrôle des propriétés physiques des polymères sont des défis permanents dans les mondes académiques et industriels. Si, la littérature relate quelques anciennes études sur le comportement des mélanges entre les argiles et les polymères, un engouement particulier a débuté au début des années 90 avec l'apparition d'une nouvelle génération de matériaux composites .un engouement particulier a débuté au début des années 90 avec l'apparition d'une nouvelle génération de matériaux composites au sein du centre de recherche et de développement de la société Toyota. Ce fut la première réalisation avec succès d'une dispersion de particules nanométriques d'argile dans un polymère, parlant dès lors de nanocomposites. Les propriétés résultantes obtenues pour de très faibles taux (quelques pourcents d'argile), avec un nylon-6 ayant été très prometteuses (augmentation du module, augmentation de la résistance au feu...), la dernière décennie a donné lieu à une explosion du nombre de publications (figure I.1 a) et de brevets explorant tant la variété des matrices polymères que des charges.

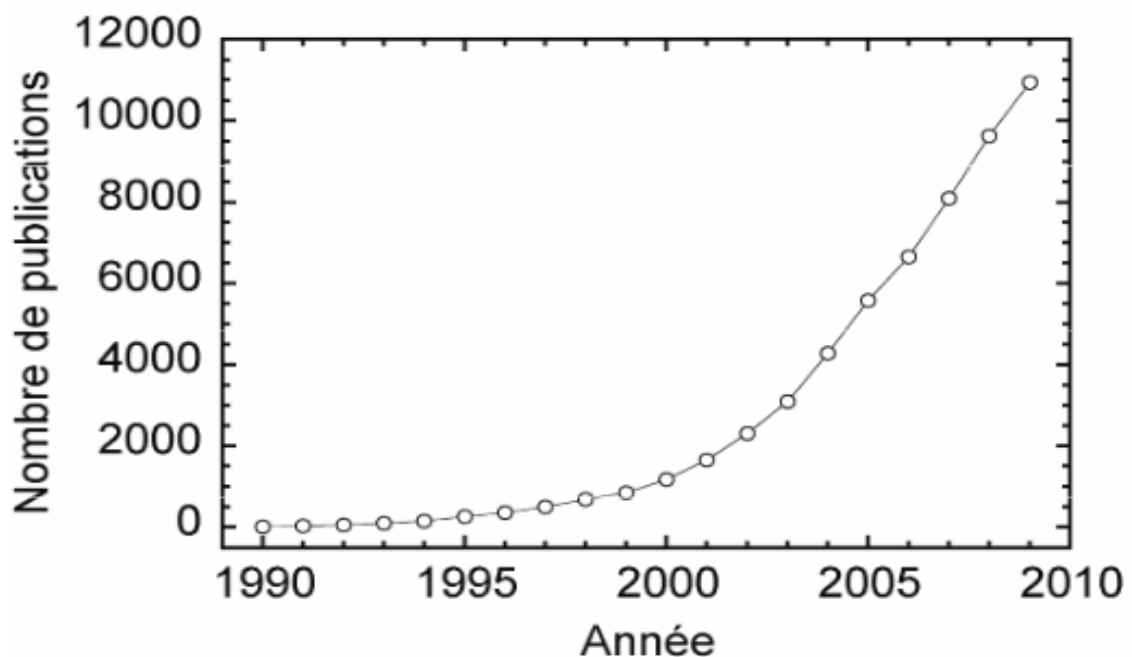


Figure I. Evolution du nombre de publications concernant les nanocomposites en fonction des années. Source bibliographique : ISI Web of Knowledge Web of Science®.

La figure I. présente l'évolution exponentielle des publications durant les quinze dernières années. Si la proportion des nanocomposites à charges lamellaires reste constante par rapport au nombre total de publication sur les nanocomposites en général, celle des nanocomposites à base de nanotubes de carbone ne cesse de croître.

Le but de ce chapitre sera de se focaliser exclusivement sur les nanocomposites à charges lamellaires (Polymer/Layered Silicate Nanocomposites PLSN) et plus particulièrement sur leurs méthodes de préparation, les différents modes de caractérisations, les principales propriétés obtenues et ce en favorisant les études en relation avec cette thèse.

I.1 Les charges minérales

Différents types de charge peuvent être utilisés dans les matrices polymères comme la craie, le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone, la silice, les silicoaluminates. Parmi ces charges, celles de la famille des argiles sont particulièrement intéressantes.

I.1.a. Les Argiles

Définition

Il y a souvent confusion dans la littérature entre argile et minéral argileux. De plus, par souci de facilité, certains utilisent le mot argile pour parler des minéraux argileux. Parfois le terme argile (ou minéral argileux) est cité sous des appellations qui ne déclinent pas au lecteur leur appartenance à cette grande famille, telles que boues, bentones, poreux, lamellaires...

L'origine du terme Argile vient du grec ARGILOS dont la racine ARGO signifie blanc et du latin ARGILLA, couleur blanche des matériaux utilisés en céramique Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger & Peaver (1988) définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microns des roches et des sols [1]. Par contre, Weaver (1989) regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose pour éviter les confusions d'utiliser le terme de « physil » [2].

Il y a plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur. La définition des argiles dépend de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (Talc, Kaolins, Bentonites,

etc...). Selon la JNCs [3]. ‘‘The Joint Nomenclature committees of the Association Internationale pour l’Etude des Argiles (AIPEA) and the Clay Minerals Society (CMS)’’,

l’argile est un matériau en occurrence naturel, composée principalement de particules minérales très fines, qui est généralement plastique en contact avec de l’eau et qu’elle devient dure après déshydratation. Cette définition se base sur les termes ‘‘plasticité et durcissement des argiles’’. Généralement, Une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l’échelle géologique, en passant d’un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l’environnement. L’argile abondante à la surface de la terre est aussi présente dans certaines météorites [3-4].

I.1.b. Les argiles lamellaires

Nanocharges

Depuis de nombreuses années, l’incorporation d’une phase dure est le principal moyen d’augmenter la rigidité des polymères de commodités. A ce titre de nombreux types de matériaux sont employés en tant que charges ou de renforts conventionnels, au premier rang desquels on retrouve le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone ou bien encore les fibres de verre.

L’augmentation des interactions polymères-particules est la principale idée ayant conduit à l’incorporation de particules nanométriques. Celles-ci peuvent effectivement présenter une très grande surface spécifique accessible au polymère. C’est la raison pour laquelle, les principales charges utilisées pour l’élaboration des nanocomposites sont des argiles issues de la famille des phyllosilicates (Figure I.1.a.).

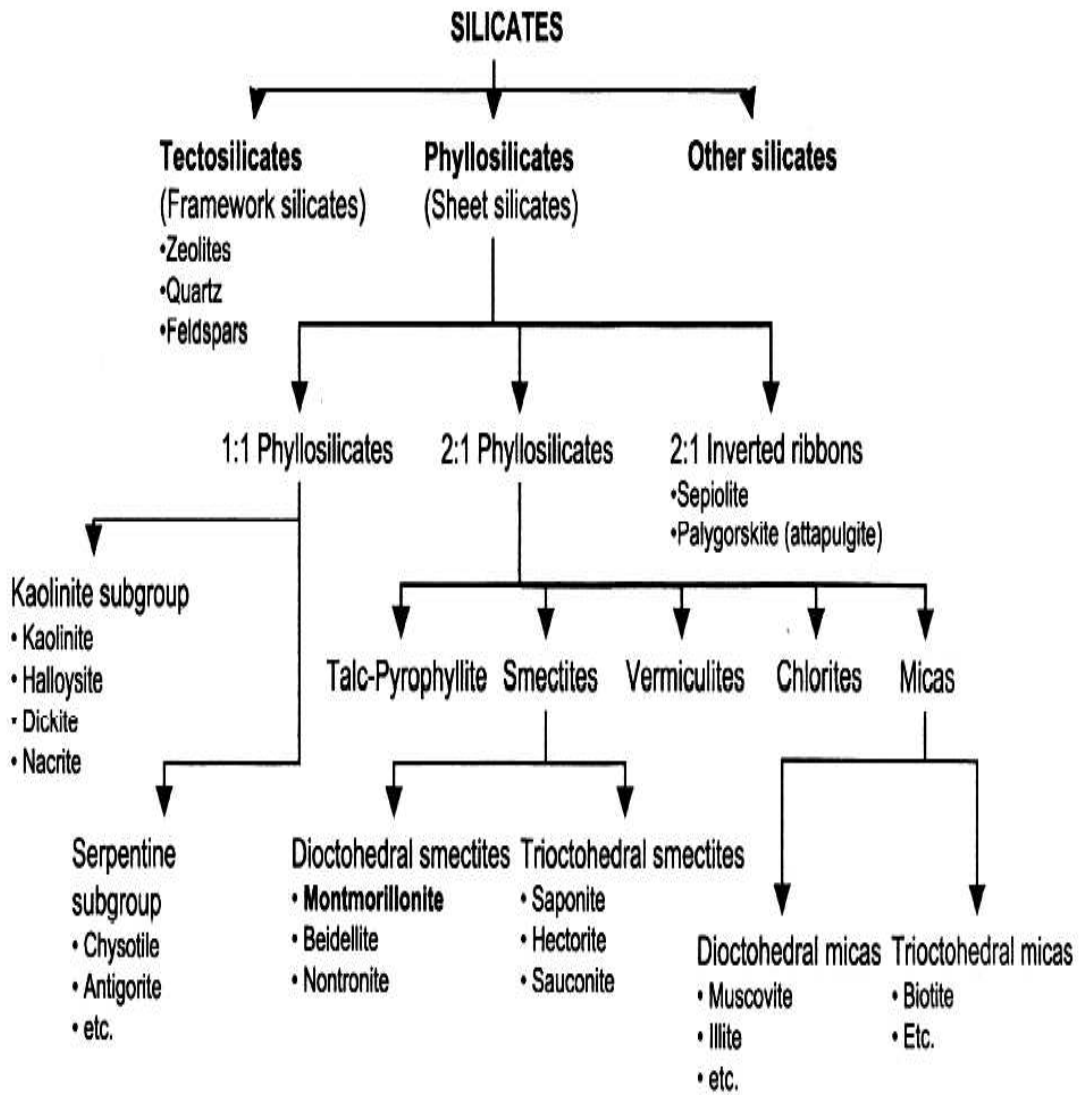


Figure I.1.a. Classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994)

I.2. Structure et propriétés physico-chimiques des argiles lamellaires

1. Structure multi-échelles

Les argiles commerciales se présentent se forme de poudre relativement fine, dont les grains sont constitués d'agglomérats avec une taille caractéristiques de l'ordre 10 μ m. Ces agglomérats se composent d'amas d'argiles de tailles inferieures que sont les agrégats, eux-mêmes formés par l'assemblage en particules primaires de plusieurs empilements de feuillets nommés cristallites ou encore tactoïdes. Ces empilements contiennent environ une dizaine de feuillets séparés par un espace interfolié. Le feuillet individuel correspond à la petite particule des argiles lamellaires. Son épaisseur peut varier de 7 à 11 Å et sa dimension latérale de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres selon les variétés considérées .Ces différentes échelles caractéristiques des argiles lamellaires sont illustres sur la figure I.2.a

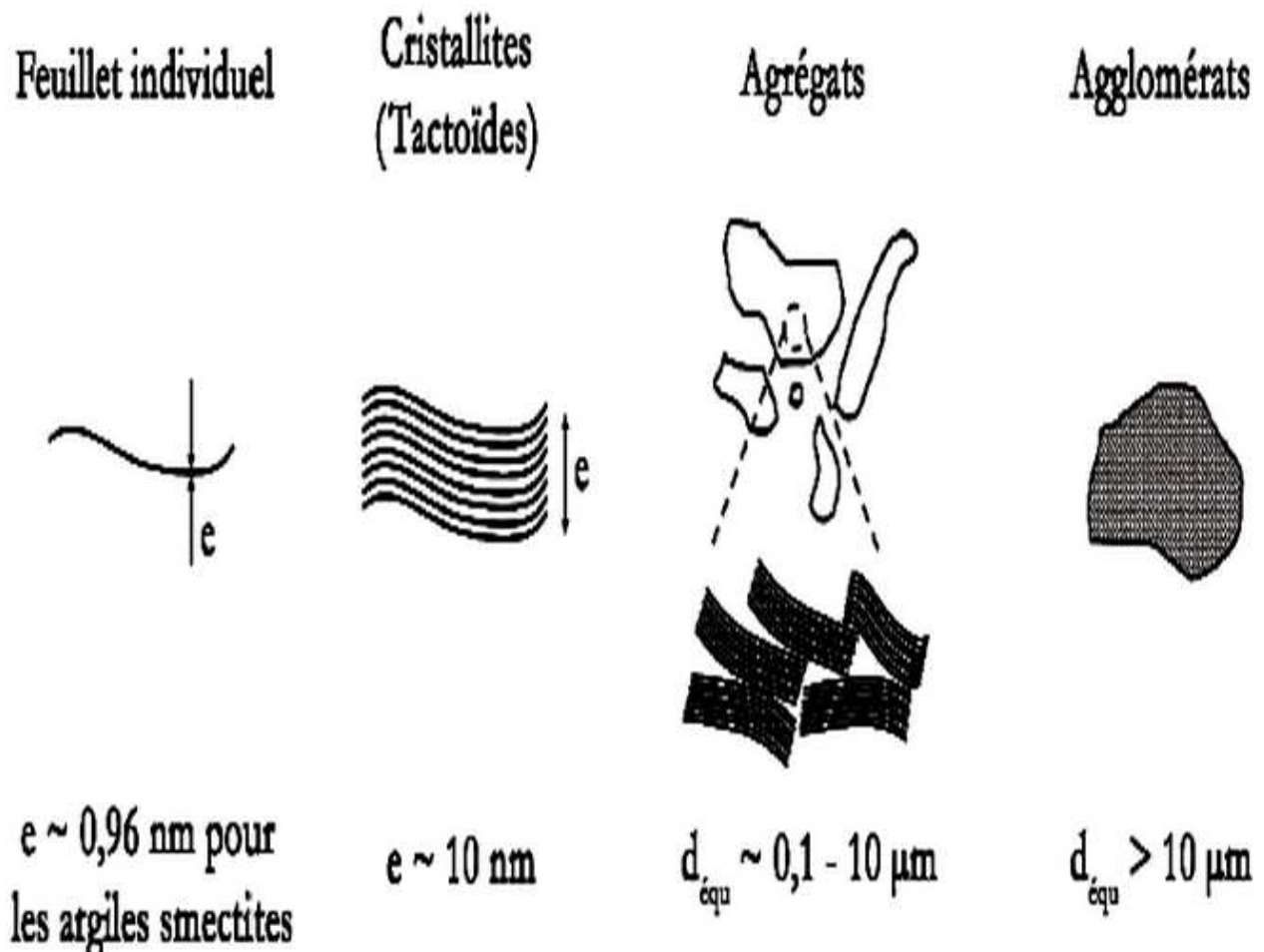


Figure I.2.a. Représentation des échelles caractéristiques des argiles lamellaires. D'après Vaia et al.(1995)

2. Méthodes d'analyses

La composition chimique complexe des argiles rend cette catégorie de matériaux particulièrement difficile à étudier. Les techniques de diffusion de rayon X et spectrométrie d'infrarouge, microscopie électronique en transmission permettent cependant d'obtenir un grand nombre d'informations sur la structure cristallographique des argiles, ainsi que sur la nature des liaisons entre les différentes espaces chimiques qu'elles contiennent et leur morphologie. Des méthodes techniques peuvent également être employées, notamment via des analyses thermogravimétrie(ATG) dont l'interprétation de la perte de masse en fonction de la température permet de tirer des conclusion sur la composition des argiles.

3. Capacité de gonflement et surface spécifique

L'aptitude de certaines argiles à absorber les molécules d'eau à l'intérieur de leurs espaces interfoliaire est connue sous le nom de capacité de gonflement. Cette caractéristique dépend de la présence ainsi que la nature des cations compensateurs. La capacité de gonflement est meilleur lorsque les cations compensateurs de faible taille et peu charges (Bergaya et al.(2006)). Dans le cas Des argiles T-O, la liaisons entre les feuillets est assurés par des forces de Van der Waals mais également par des liaisons hydrogènes, ce qui rend les empilements de feuillets extrêmement stable et quasi non hydratables il en résulte une capacités de gonflement quasi- nulle les feuillets n'étant pas séparable, on peut considérer que les argiles T-O, n'ont qu'une surface extérieur, certain argiles de type T-O-T présentent des bonnes propriétés de gonflement du fait de leur substitutions isomorphiques et la présence de cation compensateurs

La capacité d'échanges cationiques (CEC) correspond à l'quantité maximale de cations pouvant être échangés pour une variétés d'argiles donnée. Elle correspond au produit de la densité de charge en surface σ spécifique S_p : $CEC = \sigma \cdot S_p$

L'argile est saturée de cations NH_4^+ dont la quantités mesurée pour $pH = 7$ correspond à la CEC (Kornmann(2001)). En d'autre termes, la CEC correspond a la quantité de cations nécessaire pour permettre à une argile d'atteindre l'électroneutralité et dépend directement des déficits de charge dus aux substitutions isomorphiques. L'unité de la CEC est millier équivalent pour 100 grammages d'argile (meq/100g)

4. Variété d'argile adaptée à la réalisation de nanocomposites :

la montmorillonite elle présente une structure T-O-T , c'est-à-dire une couche octaédrique superposée sur une couche tétraédrique via la mise en commun d'atome d'oxygène , ainsi qu'une couche tétraédrique inversée et superposée à la partie supérieure de la couche octaédrique également par la mise en commun d'atomes d'oxygène, comme l'illustre la figure .Elle possède la particularité d'avoir un nombre de substitutions isomorphiques relativement élevée au niveau des sites octaédrique (remplacement d'un ion Al^{+3} par un ion Mg^{+2}), conduisant à la présence de cations compensateurs entre les feuillets .Ces dernières sont généralement des ions sodium Na^{+} ou des ions calcium Ca^{+2} , la montmorillonite sodique ayant la plus grande CEC du fait de la plus faible valence des ions Na^{+2} (Butel (2001)).Les montmorillonites ont une CEC pouvant varier de 80 à 150 meq/100g . Leur surface spécifique est d'environ $800m^2/g$, dont $750m^2/g$ de surface interne et $50m^2/g$ de surface externe. L'épaisseur d'un feuillet de montmorillonite est de 0,92 nm et ses dimensions latérales peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètre, ce qui signifie que ses feuillets sont fortement anisotropes du fait de leur rapport d'aspect élevée. La grande capacité de gonflement de la montmorillonite en fait une variété d'argile lamellaire particulièrement adaptée à la réalisation de nanocomposites à matrice polymère. La plupart des montmorillonites commercialisées proviennent de gisement de bentonite aux États-Unis .La bentonite constitue à 80 % de montmorillonite et contient également d'autres minéraux (quartz, pyrite, et calcite) (Voir La figure I.2.b.)

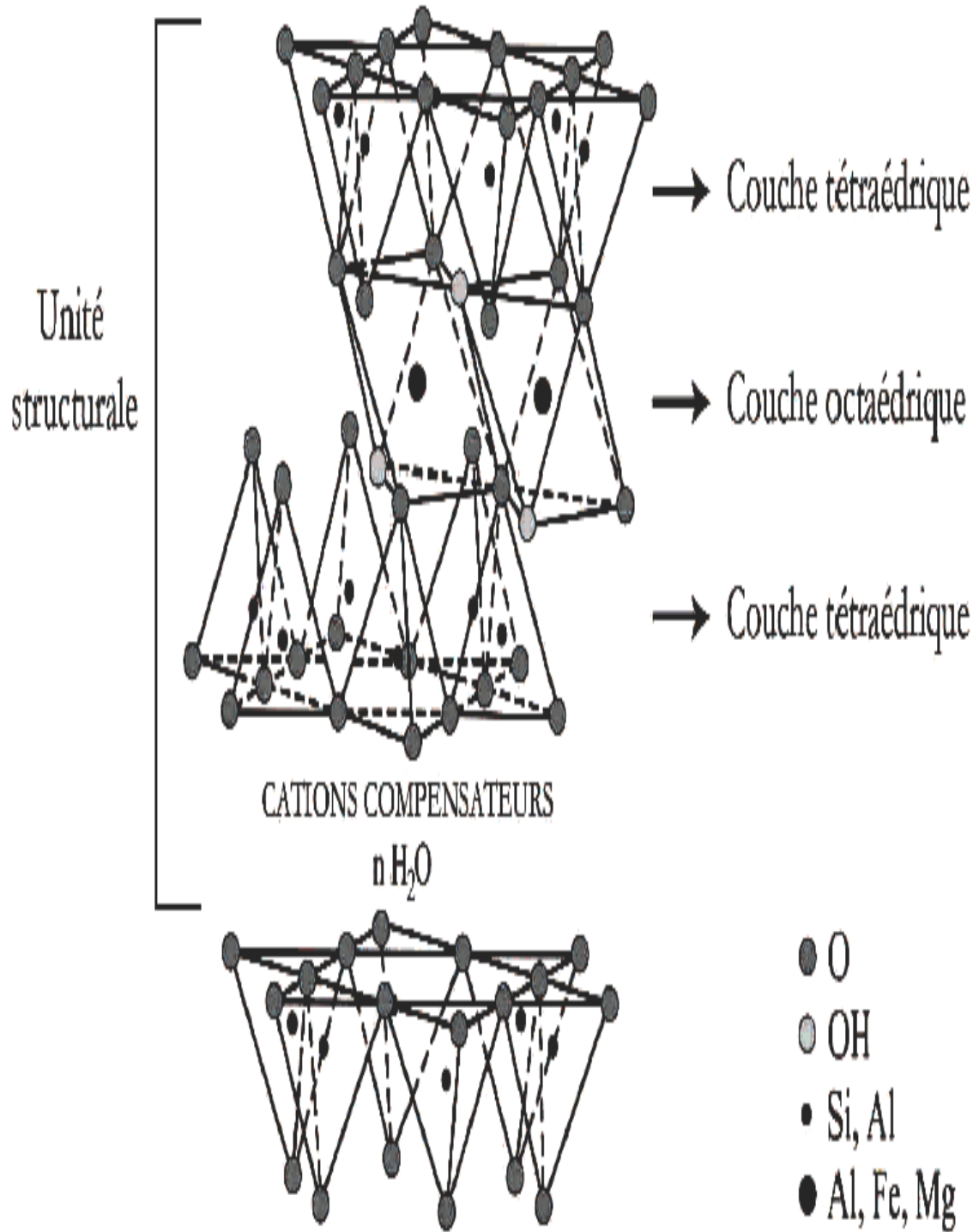


Figure I.2.b. Modèle cristallographique de la montmorillonite, d'après (Grim(1953))

I.3.Historique

L'argile a été utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité par toutes les civilisations. En Extrême Orient (Japon), des figurines en argiles datées de 10000 ans ont été retrouvées. Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du XIX^{ème} siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels. Une série d'analyses chimiques des différentes Kaolin a été testée par A. Brongniart, Directeur de la Manufacture Nationale de Sèvres à cette époque. En 1862 G. Delfosse a proposé une méthode de purification par lévigation qui consiste à séparer, en passant dans un courant d'eau, des constituants d'un mélange ayant des densités différentes. Cette idée l'a conduit à définir la composition chimique de Kaolin. Mais, à cette époque, les savants considéraient les argiles amorphes parce que la microscopie optique n'arrivait pas à détecter leurs cristallinités.

Les agronomes ont ensuite pris conscience de la présence des particules de très petite taille dans la structure de l'argile. Par exemple Houghton, dès la fin du XVII^{ème} a essayé de faire une séparation des granules. La découverte des Rayons X (RX) en 1895 par le physicien allemand Röntgen [5] a servi la recherche dans ce domaine mais le problème était de faire comprendre l'interaction RX-matière. Ceci a été réalisé en 1912 par Laue qui a pu montrer les effets de diffraction sur un cristal de sulfate de cuivre comme un réseau de diffraction. Cette découverte a servi le développement des techniques de l'utilisation de ces matériaux. Ce qui a conduit à une avancée importante sur les argiles. Par exemple, la méthode de Debye et Scherrer applicable aux poudres. En 1930, L. Pauling [6-7]. a pu d'étudier les structures suite à plusieurs recherches Trois grands groupes de phyllite à 14, 10 et 7 A° ont été détectés.

Les travaux de S. Caillère et S. Hénin en 1960 ont permis une classification logique des argiles selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux. À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme.

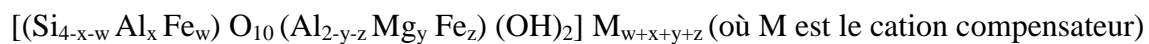
I.4. Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des minéraux alumino-silicatés, dont les particules élémentaires sont des feuillets « infinis » bidimensionnels, d'où le nom de silicates lamellaires. La majorité des études sont effectuées avec la famille des smectites issue du sous groupe des phyllosilicates .

La structure cristallographique de leurs feuillets est composée d'atomes d'aluminium, de silicium, d'oxygène, d'ions hydroxyle, constituant une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres, on parle alors de phyllosilicates 2:1 ou T/O/T.

La structure cristallographique de la Montmorillonite a été établie en 1933, la structure de base des smectites est celle de la pyrophyllite dont la formule est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$.

Il existe deux grandes catégories de smectites. Les dioctaédriques où seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés et les trioctaédriques où tous les sites sont occupés. Il est indispensable de noter que certaines substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les tétraèdres, de Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+ dans les octaèdres conduisent à un déficit de charges positives à la surface des feuillets. L'électroneutralité est alors rétablie par la présence d'ions dits « compensateurs » alcalins ou alcalino-terreux dans l'espace entre les feuillets appelé espace interfoliaire. La formule générale s'écrit ainsi:



Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La Figure I.2 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [8].

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes, les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans.
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets.
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

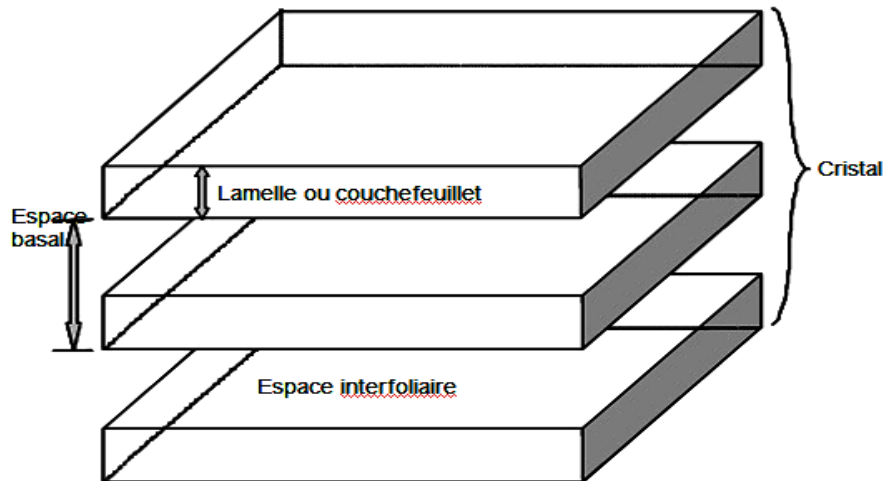


Figure I.4. Structure générale des phyllosilicates.

I.5. Eléments structuraux

Les phyllosilicates [1-3] sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure I.5.1). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) .

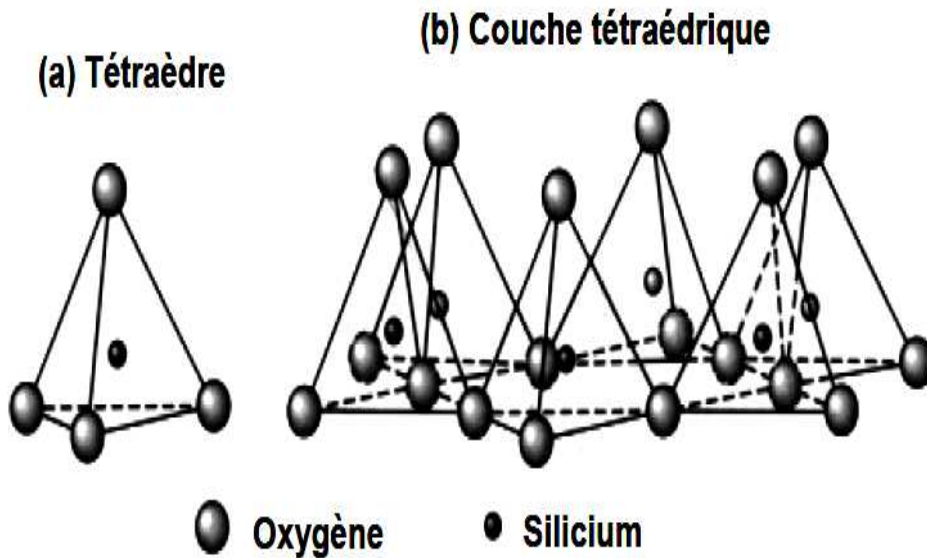


Figure I.5.1 Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.

La couche octaédrique [1-3] des feuilletts est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} , dont les octaèdres de coordination (Figure I.5.1) partagent uniquement des arêtes entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Figure I.5.1).

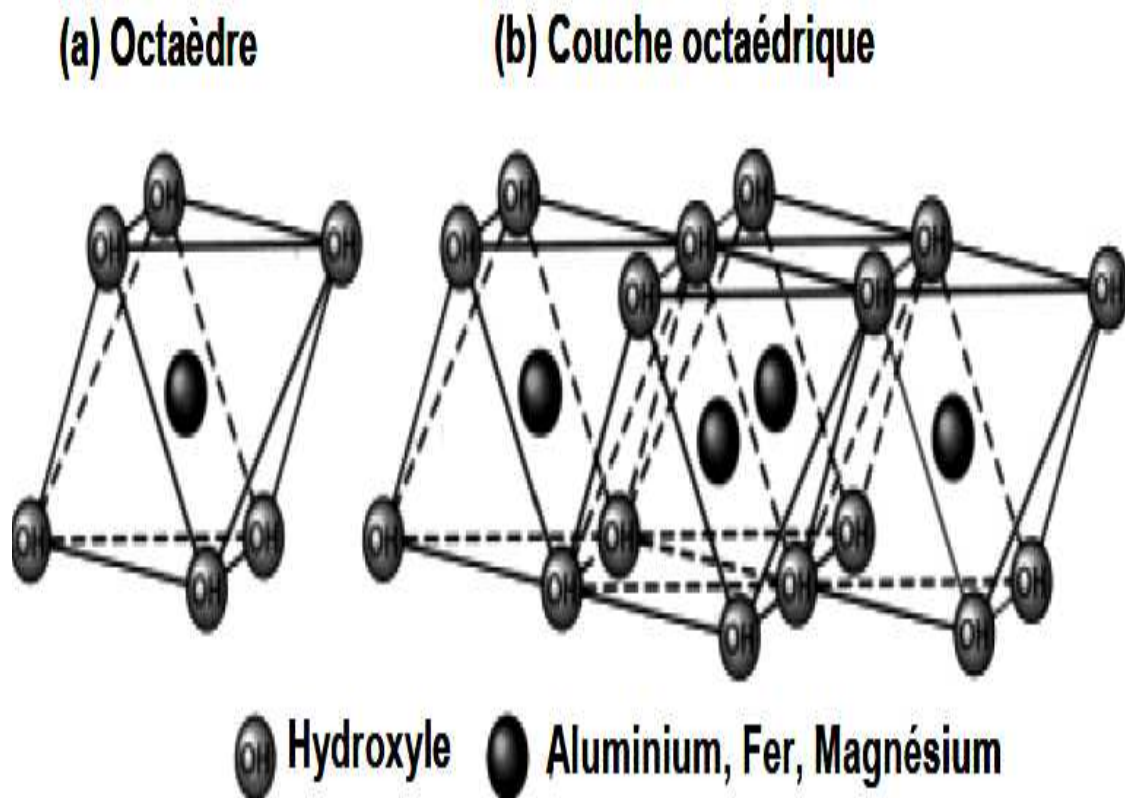


Figure I.5.2. Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.

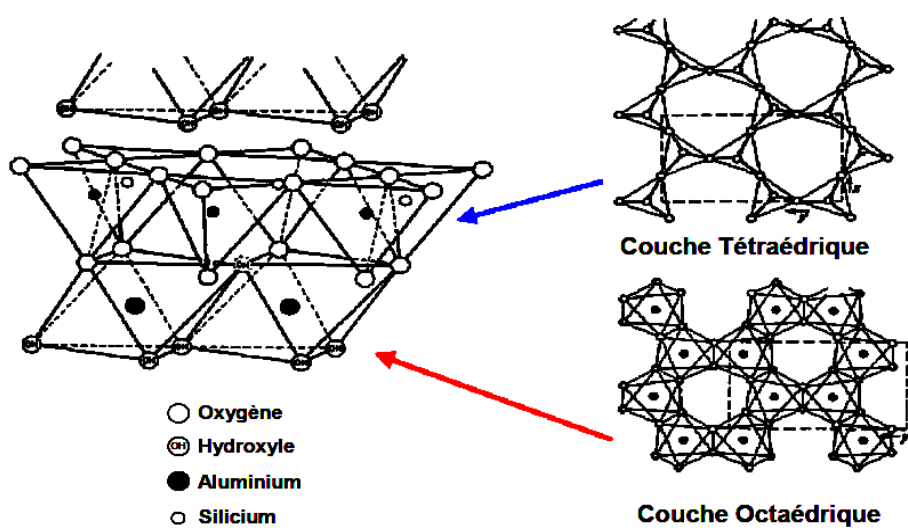


Figure I.5.3 . Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure I.5.1. et Figure I.5.2.). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces derniers résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuillets

(espace interfoliaire).(voir Figure I.5.3)

La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.

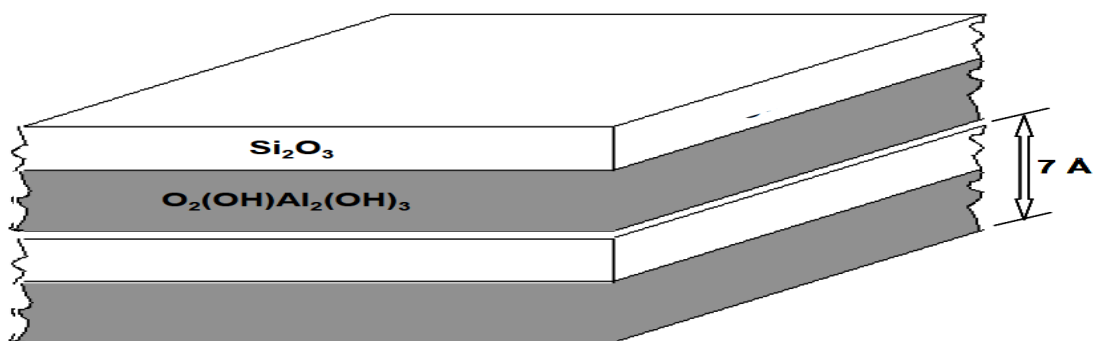


Figure I.5.4. Exemple de minéral argileux à structure 1/1.

I.6.Critères de classification

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- la combinaison de feuillets.
- le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre.
- la charge de la couche.
- la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau.
- Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

I.6.a.Minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite.

I.6.b. Minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques ; un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^+ dans l'espace interfoliaire.

I.6.c. Minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène.

I.6.d. Minéraux interstratifiés

L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 [8-9] Une telle classification a été déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Kaolinite

le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, decomposition $(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille [11]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Figure I.6.d.).

Smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1) et qui présentent des propriétés de gonflement (Figure I.6.d.). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des

molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative.

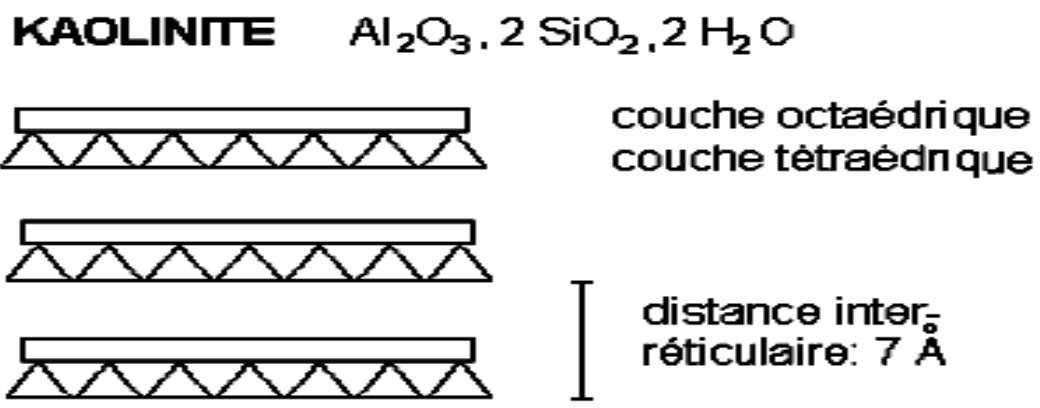
Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. A titre d'exemple, la montmorillonite est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être en partie remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer au delà de 25 % du silicium dans la couche tétraédrique.

Illite

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1 (Figure I.6.d.). Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites

Chlorite

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de Mg ou Al chargé positivement (Figure I.6.d.). L'épaisseur de feuillet atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température.



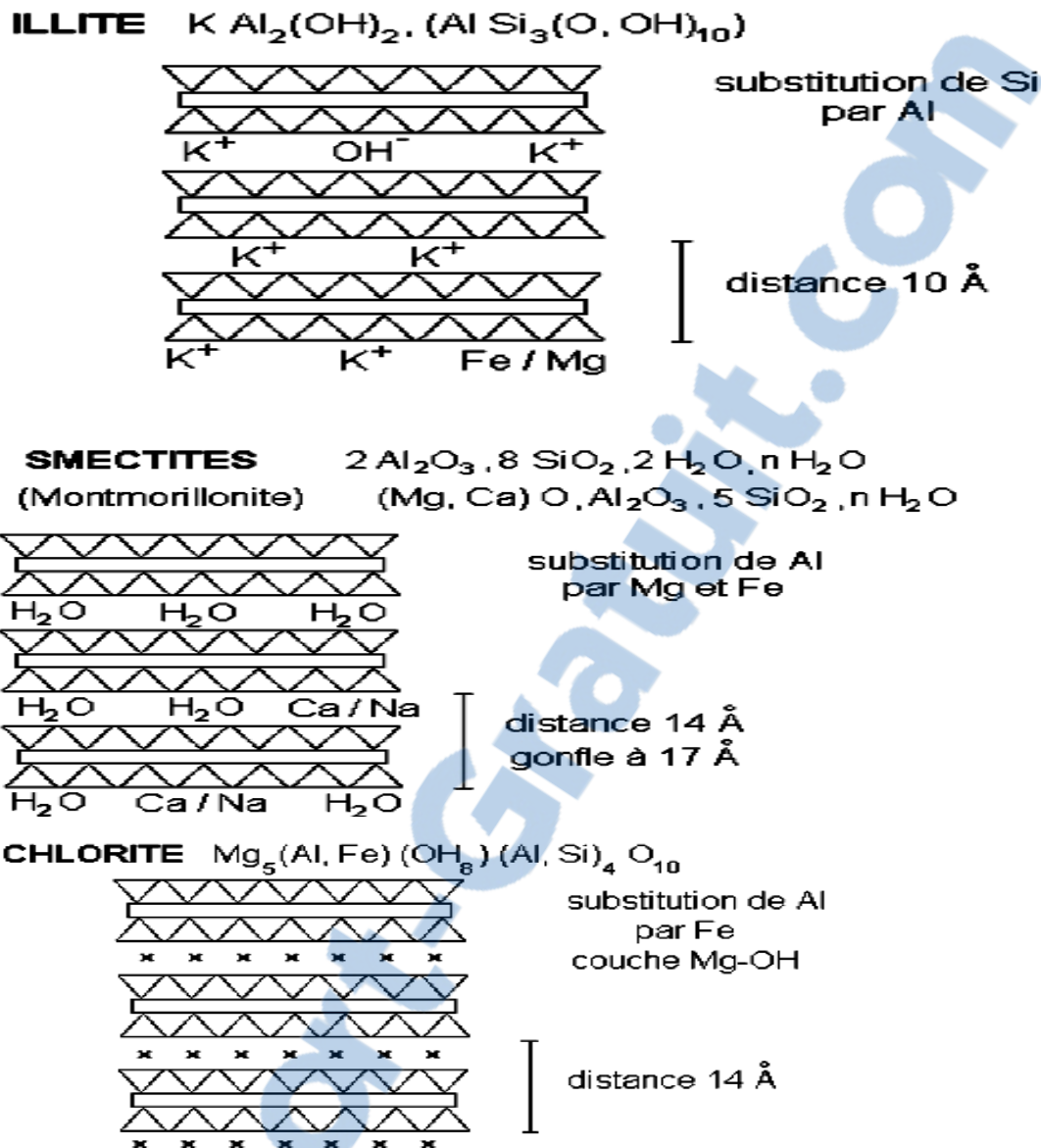


Figure I.6.d. Représentation schématique de la morphologie structurale de quelques minéraux argileux.

I.7. Phyllosilicates synthétiques

Les minéraux argileux sont très abondants dans la nature mais ils contiennent dans la plupart des cas des impuretés. La composition chimique des phyllosilicates varie d'un gisement à l'autre ou même au sein d'un même gisement, ce qui rend leur utilisation délicate. Par ailleurs, la taille des particules est inhomogène, Il est donc nécessaire de synthétiser des phyllosilicates afin de gouverner leur composition chimique, d'étudier leurs mécanismes de formation, de réaliser des analyses structurales et de comprendre les relations structure-réactivité. Les méthodes de synthèse peuvent être classées en quatre catégories [12] :

-à pression atmosphérique et basse température (<100°C).

-en milieu fluoré comme dans le cas de la synthèse de la montmorillonite ou de la beidellite [13].

I.8. Propriétés des phyllosilicates 2:1

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales:

- leur surface spécifique.
- leur capacité d'adsorption d'eau.
- la charge de leurs surfaces.
- leur microstructuration .
- leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.
- la possibilité de greffage des molécules organosilanes

I.9. Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [14] (Figure I.9).

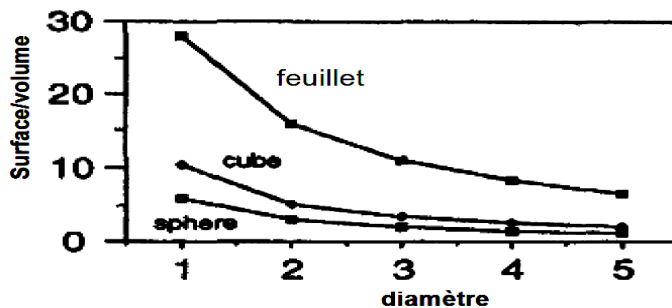


Figure I.9 .Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [1].

La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique des phyllosilicates. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces

interfoliaires. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électroniques entre les électrons π de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. L'éthylène glycol est également utilisé.

Dans ce cas, des liaisons d'hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [15]. Kahr et al. [16]. ont démontré que la méthode utilisant le bleu de méthylène était plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la montmorillonite, la surface de feuillet par charge déficitaire est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion bleu de méthylène.

Dans le même ordre d'idées, Helmy et al. [17-18]. Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante la modification chimique de la montmorillonite (Figure.I.9.1.) afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

Montmorillonite est le type le plus commun d'argile utilisée pour la formation nano composée. Cependant, d'autres types d'argile peuvent aussi être utilisés selon les propriétés précises exigées du produit. (Figure .I.9.2.) Par exemple, Hectorites , qui contient de très petites plaquettes. De même des argiles synthétiques peuvent être produites très purement et porter une charge positive sur les plaquettes, par contraste avec la charge négative trouvée dans montmorillonites. La figure I.9.3 montre les images d'AFM de nanoparticules montmorillonite

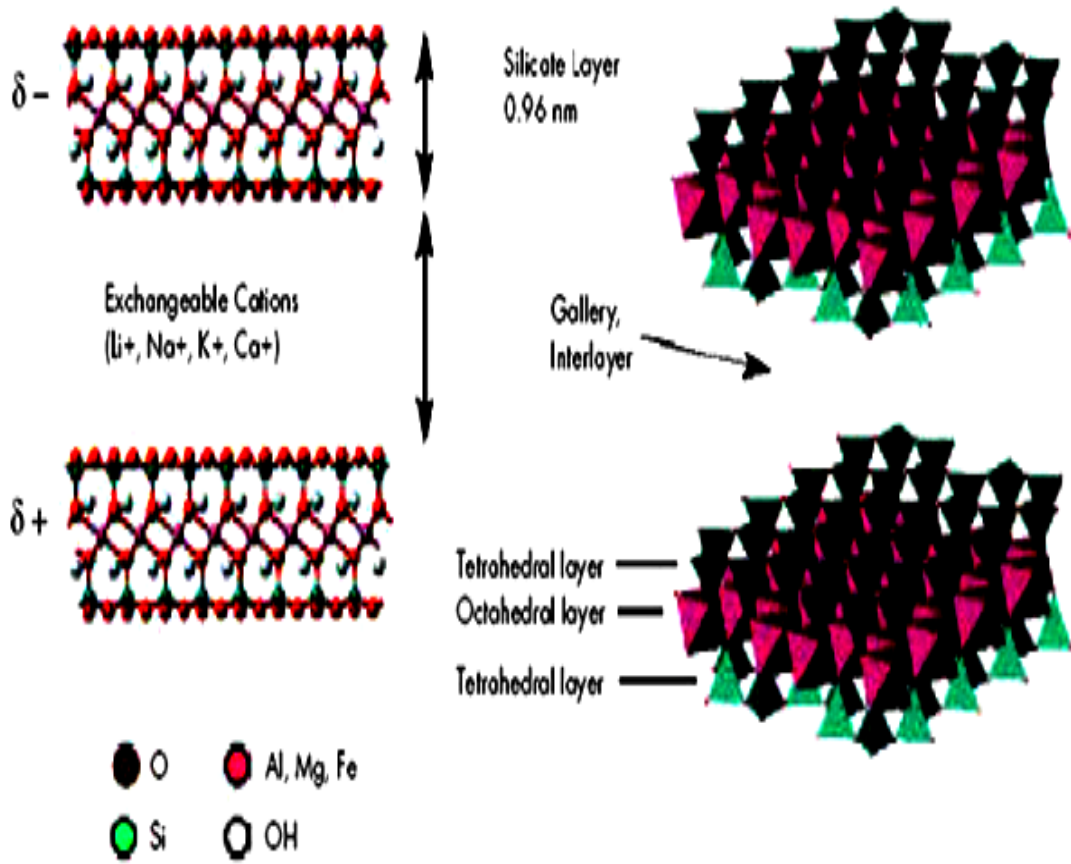


Figure I.9.1 : Composition des couches d'argiles [86]

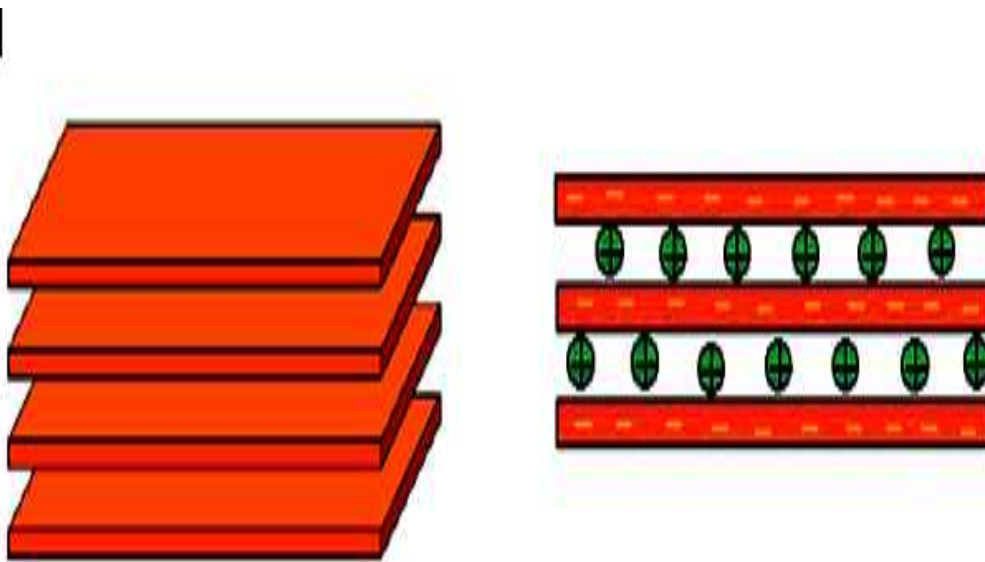


Figure I.9.2. : Structure semblable à la feuille de catalyse [87]

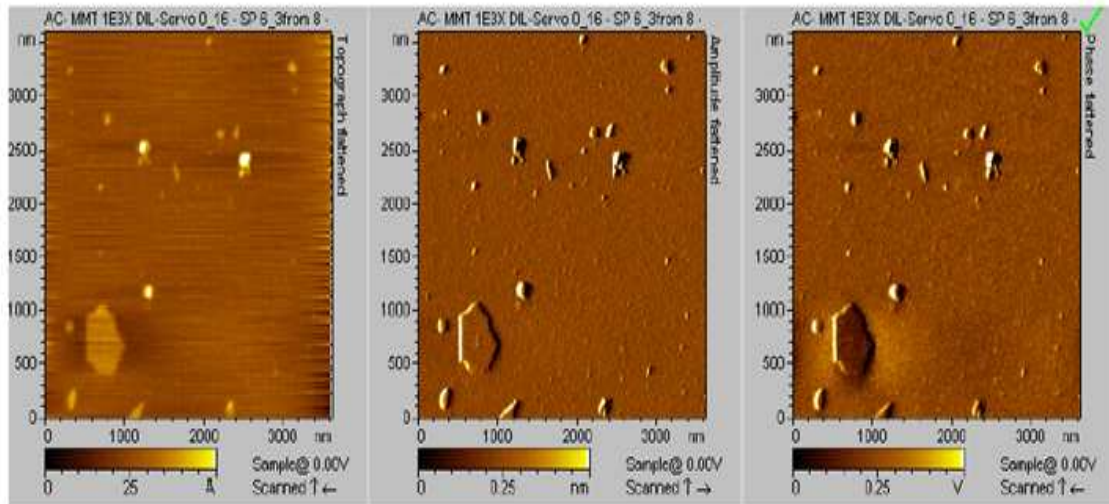


Figure I.9.3. Les images AFM de Montmorillonite montrent la haute structure de ratio d'aspect de particules d'argile [88]

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g de minéral calciné.

I.10. Capacité d'échange cationique (CEC) et traitement organophile

I.10.1. La capacité d'échange cationique (CEC)

Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [19-20].

I.10.2. Propriété d'échange cationique

I.10.2.a. Echange des cations interfoliaires contre des cations inorganiques

Des nombreuses études [21-22] ont mentionné qu'il existe deux groupes de cations compensateurs : Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation: Na^+ , Li^+ , H^+ et Ag^+ Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral): Cs^+ ,

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Norrish [21] a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$

Un certain nombre de travaux ont montré que la présence des certains cations métalliques comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire [23-26].

I.10.2.b. Echange des cations interfoliaires contre des cations organiques

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles c'est à dire compatibles avec les polymères organiques conventionnels. Parmi les méthodes de modification organophiles, l'échange cationique est celle la plus couramment mis en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire [27-29].

I.10.3. Influence de la structure hôte

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minérale argileux. Par exemple, dans le cas de vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas de micas. Cependant, la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les espaces interfoliaires peut être limitée par un encombrement stérique trop important [29].

Une étude récente [30] montre que la montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire contenant une seule longue chaîne carbonée permet d'avoir une excellente dispersion dans un polyuréthane thermoplastique par rapport à la montmorillonite traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant deux longues chaînes carbonées.

Fornes et al [31] ont proposé que les polymères polaires comme les polyamides et les polyuréthanes ont une bonne affinité sur la surface polaire de l'argile.

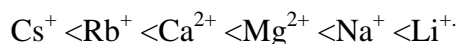
En effet, le sel d'ammonium avec une seule longue chaîne carbonée joue un rôle important dans la réduction de l'attraction feuillet-feuillet en facilitant l'accès aux polymères vers la surface silicate tandis que le sel avec deux chaînes limite stériquement l'arrivée des polymères à la surface de l'argile.

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement l'espace interfoliaire, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieux aqueux

I.10.4. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de l'argile que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les fortement chargés limitent l'ouverture des espaces interfoliaires et sont moins facilement échangeables. L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [32]. Il a prouvé que pour un même ion alkyl ammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs le plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique :



I.10.5. Influence de la nature d'ion alkylammonium

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange. L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [33-35]. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe

plus d'interactions de Van der Waals. La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [36]. D'autre part, Choi S. et al [37] ont montré que l'argile traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant une fonction hydroxy éthyle permet d'avoir une bonne dispersion dans des polymères polaires. Chavaria F. et al [30] ont proposé que les polyuréthanes thermoplastiques ont une affinité vers la fonction hydroxyde de l'argile organophile comportant des fonctions hydroxy éthyle.

En effet, une telle affinité est favorisée par une liaison d'hydrogène entre l'hydroxyde de l'argile organophile et la matrice polymère et qui permet d'avoir un système exfolié [38-39] [40-41]. , l'échange cationique est favorisé lorsque le cation ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène.

I.10.6. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire [27,42]. Le type d'arrangement obtenu dans ces espaces est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly [27] a décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets.

Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouches, en bicouches, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique (Figure I.10.1.)

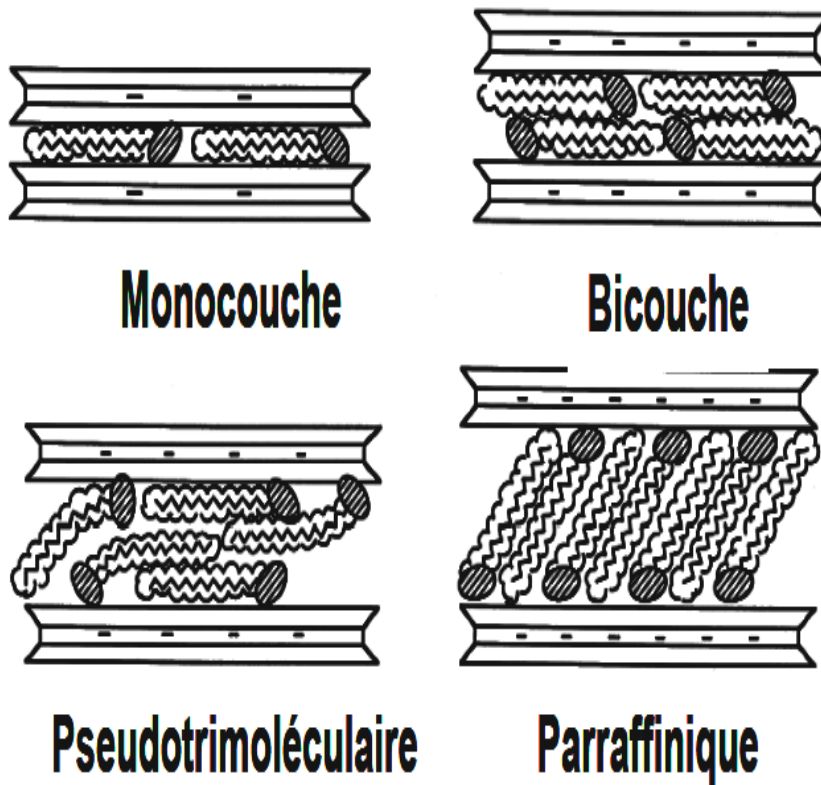


Figure I.10.1. Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly[27].

Par ailleurs, Gherardi [15] a décrit l'organisation d'ions alkylammonium (de chaînes carbonées possédant plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorption supérieure à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. L'auteur constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et floccule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets.

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction de rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia et al [43] ont montré en mesurant par spectrométrie Infra Rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly.

dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett et al [42] ont montré que les chaînes alkylammonium présentaient dans les espaces interfoliaires une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière organique dans cette espace reste faible. Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans l'espace interfoliaire. Pospisil et al [44] ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans l'espace interfoliaire. Même si l'état des chaînes alkyles dans les espaces interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une argile possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un monomère ou un polymère. En résumé, pour rendre une argile organophile, il faut tenir compte :

- de la nature de l'argile.
- de sa densité de charge.
- de la nature des cations de compensation.
- de la nature des cations que l'on souhaite intercaler
- les conditions de mise en œuvre (la concentration de la solution, la durée de la réaction, la température,...).

Par ailleurs, l'échange cationique reste la méthode la plus courante, si bien que les fournisseurs d'argiles (Southern Clay) [45] proposent des argiles déjà modifiées.

Les travaux d'Aranda et al. [26] ont montré la possibilité d'intercaler un polymère hydrophile tel que le poly oxyde d'éthylène (POE) entre les feuillets de la Montmorillonite.

Cependant, afin de rendre les phyllosilicates organophiles, il est courant aujourd'hui de remplacer les cations de l'espace interfoliaire par un tensioactif cationique.

La tête hydrophile de ce cation est généralement un ammonium ou un phosphonium quaternaire. La structure que prennent alors ces tensioactifs ainsi intercalés dépend de la longueur des chaînes alkyles, de la température, et de la densité de tensioactifs. Lagaly et al. [27] proposent à partir de mesures de diffraction de rayons X des organisations structurales monocouches, bicouches, pseudotrimoléculaires ou paraffiniques (figure I.10.2.), en se basant sur l'augmentation de l'espace basal.

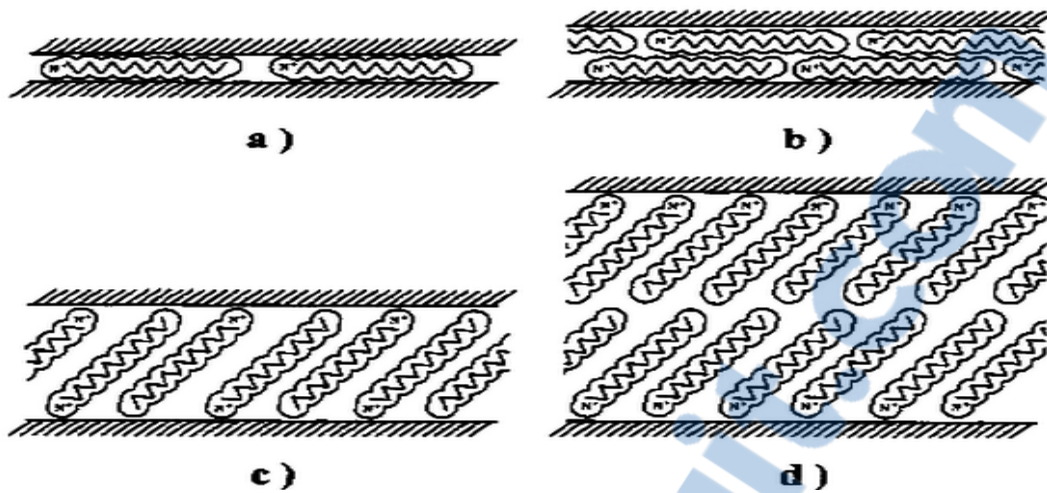


Figure I.10.2. Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicates adapté par Vaia et al. [43] d'après Lagaly et al. [27]. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudotrimoléculaires, d) paraffiniques

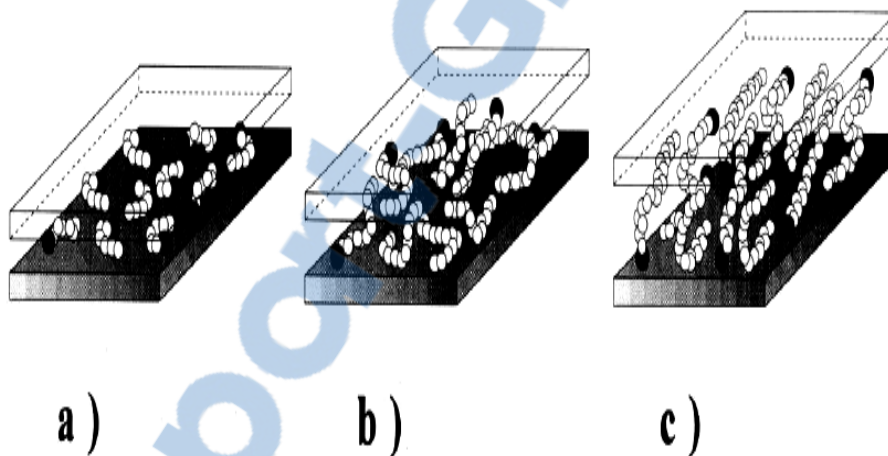


Figure I.10.3. Conformations modèles de chaînes de différentes longueurs et intercalées d'après Vaia et al. [43]. a) chaînes courtes en C6 b) moyennes en C12 c) longues en C18.

Ces travaux permettent de montrer que les chaînes intercalées peuvent être dans des états de gaz, de liquide, de cristal liquide ou de solide en fonction de la longueur des chaînes alkyles (cf. figure I.10.3). Ils montrent notamment qu'une même distance interfoliaire peut provenir de différentes conformations.

I.10.7. Gonflement de l'argile organophile dans des milieux organiques

Le gonflement des montmorillonites organophiles en milieu organique est fortement dépendant des interactions entre le solvant et les chaînes organiques des ions alkylammonium. Le caractère polaire du solvant organique, les affinités qu'il est susceptible de développer avec les chaînes alkyles et la densité de matière dans les galeries de la montmorillonite organophile sont les paramètres clés du gonflement. Les travaux menés sur le gonflement de montmorillonites organophiles en milieu organique ont été effectués par Slabaugh et al. [46]. D'après Moraru [47], plus les ions alkylammonium à la surface de la montmorillonite ont des chaînes carbonées courtes, moins le gonflement est favorisé. L'utilisation d'ions ammonium possédant deux longues chaînes carbonées, donc conduisant à une densité de matière dans la galerie plus importante, permet un gonflement maximal de la montmorillonite dans le toluène. Cette observation est confirmée par les travaux de Gherardi [15]. La surface des feuillets si on se réfère au mécanisme proposé par Slabaugh [46] permet la réorganisation des chaînes alkylammonium dans les galeries et le gonflement de la montmorillonite. Jones et al. [48] indiquent que pour qu'une argile organophile soit gonflée par un solvant, celui-ci doit présenter à la fois un caractère polaire et apolaire (par la combinaison d'un groupe hydroxyle).

I.10.8. Greffage d'organosilanes

Plusieurs travaux mentionnent la modification de phyllosilicates. Pour des organosilanes [49-57]. Les groupements hydroxyles les plus accessibles de l'argile se situent sur les bords des feuillets. Ces groupements, résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal d'aluminosilicates.

La caractérisation de l'efficacité du greffage est généralement effectuée par IRTF, RMN¹³, RMN²⁹Si ou par mesure de l'énergie de surface. Cependant, ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des espaces interfoliaires. D'autres études [53,55] basées sur ces méthodes de caractérisation et sur l'analyse élémentaire ont montré que la quantité greffée varie entre 0.56 et 1.9 mmol/g. L'argile utilisée dans cette étude est une argile commerciale, la Laponite RD. Par diffraction de rayons X (DRX), ils ont montré que la distance interfoliaire d_{001} de l'argile fonctionnalisée avec l'agent silane trifonctionnel est de 1.7 nm comparée à 2 nm pour l'argile non fonctionnalisée. Par contre l'argile fonctionnalisée avec l'agent silane monofonctionnel a montré une d_{001} ayant approximativement la même valeur que celle de l'argile non

fonctionnalisée. la méthode BET a montré que la valeur de la surface spécifique externe de l'argile fonctionnalisée (tri ou monofonctionnel) est assez basse par rapport à celle de l'argile nonfonctionnalisée (Tableau I.1).

Argile	Distanceinterfoliaire d001 (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Laponite RD	1,2	370
Laponite RD greffée avec l'agent trifonctionnel	1,7	212
Laponite RD greffée avec l'agent monofonctionnel	1,3	247

Tableau I.1 : résultats obtenus par DRX et par BET

Qu'est-ce qu'un Nanocomposite ?

I.11.a. Nanocomposites Polymères

Le mot 'nanocomposite' est un terme récent mais le concept n'est pas nouveau et les paragraphes suivant permettent de resituer son origine.

I.11.b. Les Nanocomposites

Définir les nanocomposites (Figure I.14) [70-74] (PLSN) comme une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllo silicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire » ou « amas » ayant des dimensions micrométriques. Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles. De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation des nano charges au sein des matériaux polymères permet de profondément

modifier leurs propriétés telles que mécaniques[75-77] thermiques[78-79] électriques[80-82] , ou magnétiques [83-84] et ainsi d'élargir leur domaines d'applications.(voir Figure I.11.)

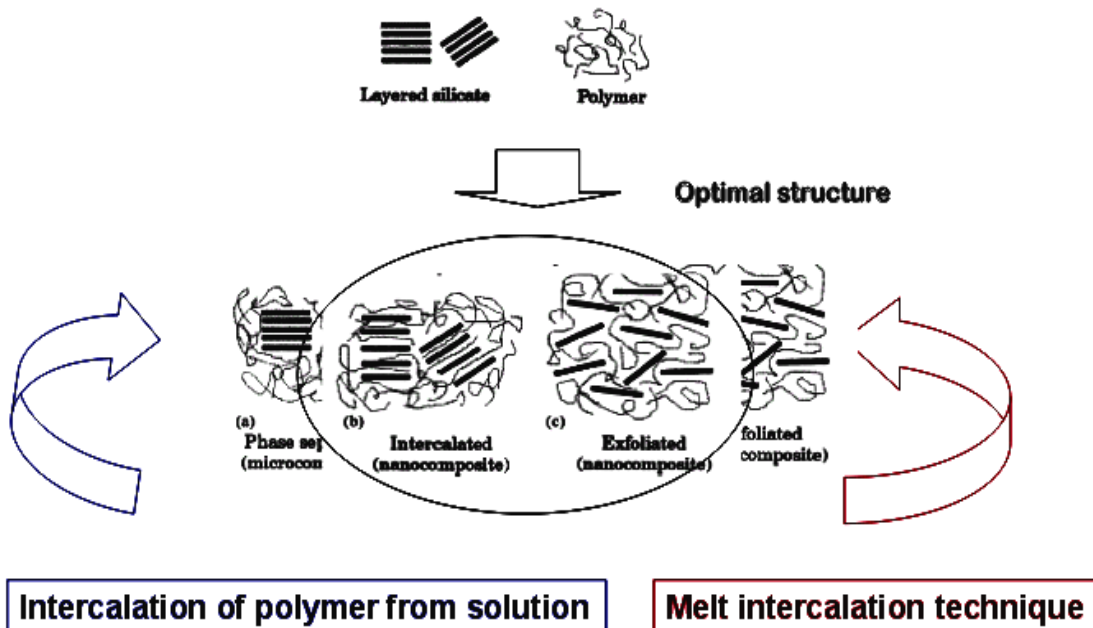


Figure I.11. Nano-dispersion dans le polymère

I.11.c. Les matériaux composites

Un matériau composite [58-68] est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Il est constitué dans le cas le plus général d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. A côté des composites naturels tels que le bois, les hommes ont, depuis l'antiquité, élaboré un grand nombre de matériaux ou de structures composites. Citons, dans le domaine de la construction, des fibres naturelles incluses dans la boue. Les origines des composites datent toutefois des années 1930. Les premières résines et fibres synthétiques ont été développées au cours de cette décennie [65-66]. Un composite est formé d'un élément appelé renfort qui assure la tenue mécanique et un autre élément appelée matrice qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort .

Les propriétés des matériaux composites résultent principalement:

- des propriétés des matériaux constituants .
- de leur distribution géométrique
- de leurs interactions,...

Ainsi, pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :

- la nature de constituants et leurs propriétés
- la géométrie du renfort, sa distribution
- la nature de l'interface matrice-renfort

I.11.d.La matrice

La matrice a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (abrasion, intempéries, eau, lumière, produits chimiques, chocs, perforations, etc.). Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices.

Matrice organique

Les résines utilisées dans les composites à matrice organique sont des polymères modifiés par différents adjuvants et additifs comme des agents de démoulage, des stabilisants, des pigments, etc. Sous l'action de la chaleur ou de la lumière, des liaisons se forment entre les chaînes de prépolymères pour constituer un polymère suivant une structure tridimensionnelle.

Matrice métallique

Les composites à matrice métallique [63] se présentent sous forme d'alliages légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium, de titane, etc. avec des fibres minérales (le carbone, carbure de silicium (SiC)), avec de fibres métalliques (le bore) ou avec des fibres métallo-minérales (fibres de bore revêtues de carbure de silicium (BorSiC)), étant donné leur prix très élevé, les composites à matrice métallique sont réservés au domaine de l'aérospatial civil et militaire, au matériel médical et orthopédique.

Matrice minérale

Les composites à matrice minérale sont constitués d'une base de céramique mélangée avec des fibres métalliques (bore), avec des particules métalliques (cermets) ou avec des particules minérales (carbures, nitrures, etc.).

Des exemples de composition et des applications de composites sont mentionnés dans le Tableau I.2 [63] :

Type de composite	Constituants	Domaines d'application
1-Composites à matrice Organique Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibres Toiles enduites Matériaux d'étanchéité Pneumatiques, Stratifiés	Résine/charges/fibres cellulosiques Résine/copeaux de bois Résine/fibre de bois Résines souples/tissus Elastomères/bitume/textiles Caoutchouc/toile/acier Résine/charge/fibres de verre, de carbone, etc. Résines/microsphères	Imprimerie, emballage, Menuiserie, Bâtiment Sports, bâtiments Toiture, terrasse, etc. Automobile Domaines multiples
2. Composites à matrice métallique	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	Espace
3. Composites à matriceminérale Composite carbone-carbone Composite céramique	Ciment/sable/granulats Carbone/fibres de carbone Céramique/fibre céramiques	Génie civil Aviation, espace, sports, biomédecine, etc. Pièces thermomécaniques

Tableau I.2 .exemples des composites [63]

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de température ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les matériaux composites à matrice métallique ou minérale sont utilisés de 600 à 1000 °C

Conclusion :

- Les matériaux composites présentent plusieurs propriétés caractéristiques
- Les matériaux composites ne se plastifient pas : leur limite élastique correspond à la limite de rupture. Ceci est très important pour les zones des pièces composites sujettes aux concentrations de contraintes (trous, entailles,...).
- Les matériaux composites sont très résistants à la fatigue.
- Ils ne se corrodent pas, sauf en cas de contact aluminium-fibres de carbone où les phénomènes galvaniques (dégradation thermo-oxidative) entraînent des corrosions rapides.
- Les matériaux composites ont une tenue à l'impact et aux chocs très moyenne (inférieure à celle des matériaux métalliques).
- Les matériaux composites ont une meilleure tenue au feu que les alliages légers pour une épaisseur (faible) identique. Cependant, les fumées émises lors de la combustion de certaines matrices peuvent s'avérer toxiques.

Dans un futur proche, des évolutions sont attendues pour les matériaux composites:

une diminution de coûts des matières premières, une ouverture du marché vers des produits grand public (automobile), un développement des techniques de fabrication afin de rentabiliser les outils de production.

Par ailleurs, l'introduction de faibles fractions d'éléments renforçants a permis de découvrir un nouveau domaine, le nanomatériau dont les propriétés sont supérieures à celles de leurs équivalents micro ou macrocomposite. Le paragraphe suivant décrit ces matériaux nanocomposites et leurs multiples méthodes de synthèse et plus particulièrement les nanocomposites à base d'argile ainsi que leurs applications industrielles.

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice.

I.12. Classification des nanocomposites suivant la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C[85], les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication intervenant dans les polymères à l'échelle nanométrique.

I.13. Les différents types de composites argile/polymère

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront *in-situ* pour aboutir au nanocomposite final. Trois stratégies peuvent être utilisées :

Soit la polymérisation *in situ* : le monomère liquide ou en solution migre vers la "gallery" entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches.

Soit l'utilisation de solvants polaires : l'argile est mélangée à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui va s'intercaler entre les lamelles d'argile. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais a l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

Soit la Melt-intercalation : le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) avec ou sans cisaillement. L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'autodiffusion.

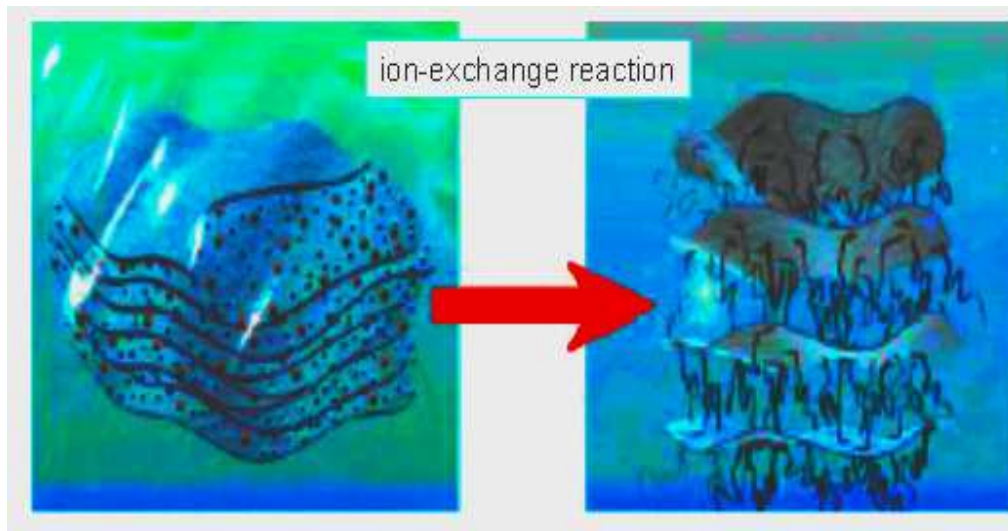


Figure 1.13 .Schéma d'échange d'ion

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés :

I.15. Microcomposite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.

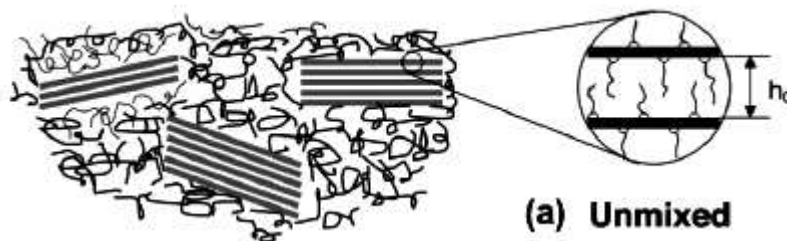


Figure I.15. Description de la principale morphologie des nanocomposites :Unmixed

I.16. Nanocomposite intercalé

Une chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

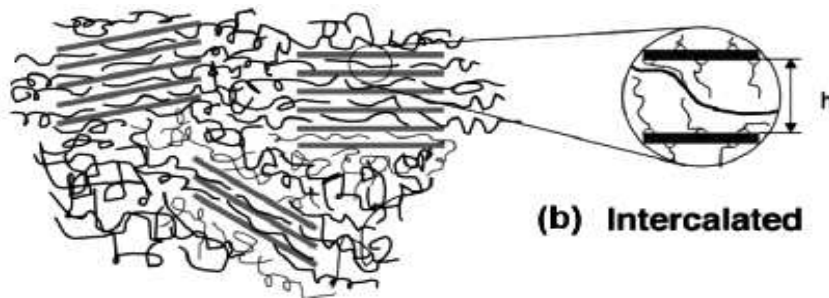


Figure I.16. Description de la principale morphologie des nanocomposites : intercalé

I.17. Nanocomposite exfolié

Ce sont des structures délaminiées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact. Les nanocomposites argile /polymère soulève l'un des principaux problèmes pour la production de nanocomposites sans une bonne dispersion et distribution des nano-renforts (Figure.I.17).

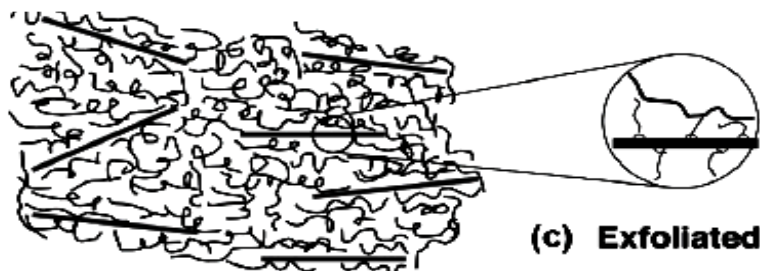


Figure I.17. Description de la principale morphologie des nanocomposites : exfolié

I.18. dispersion et distribution des nanocomposites

La dispersion (Fig.I.18) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts.

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distributio

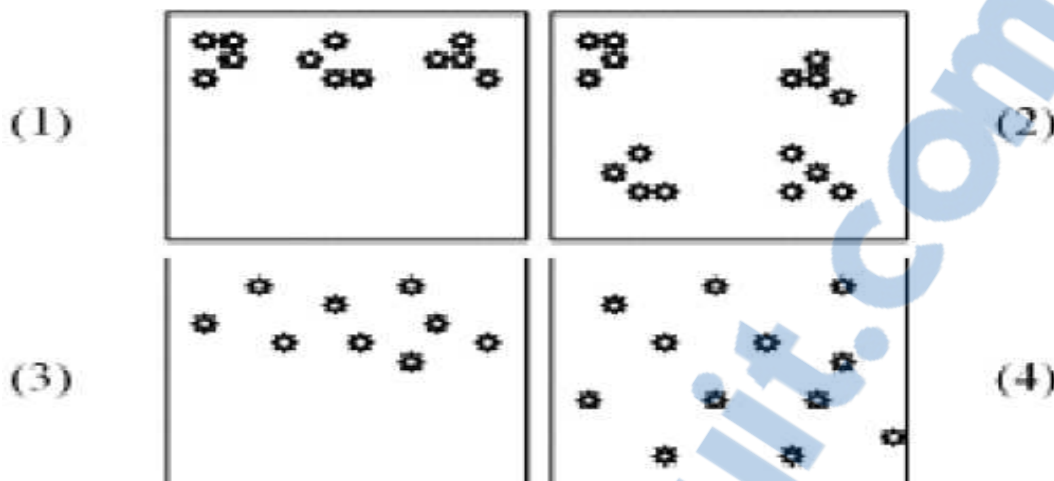


Figure I.18. Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites

I.19. Tensioactif ou agent d'interface

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles. Ils comportent deux parties de polarités différentes. En effet, ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. Pour les tensioactifs commerciaux, la partie apolaire est souvent constituée par des mélanges de chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs. Ils sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales. Ces deux dernières donnent accès à des mélanges de chaînes hydrocarbonées aliphatiques linéaires, de 8 à 19 atomes de carbone.

Les groupements hydrocarbonés d'origine pétrochimique peuvent comporter des variations de longueur de chaîne ou de ramifications en fonction du procédé de synthèse [89].

Les tensioactifs utilisés pour modifier la surface des argiles dans le cas des nanocomposites sont les tensioactifs cationiques, caractérisés par une tête polaire chargée positivement en solution aqueuse (Figure.I.19.a.)

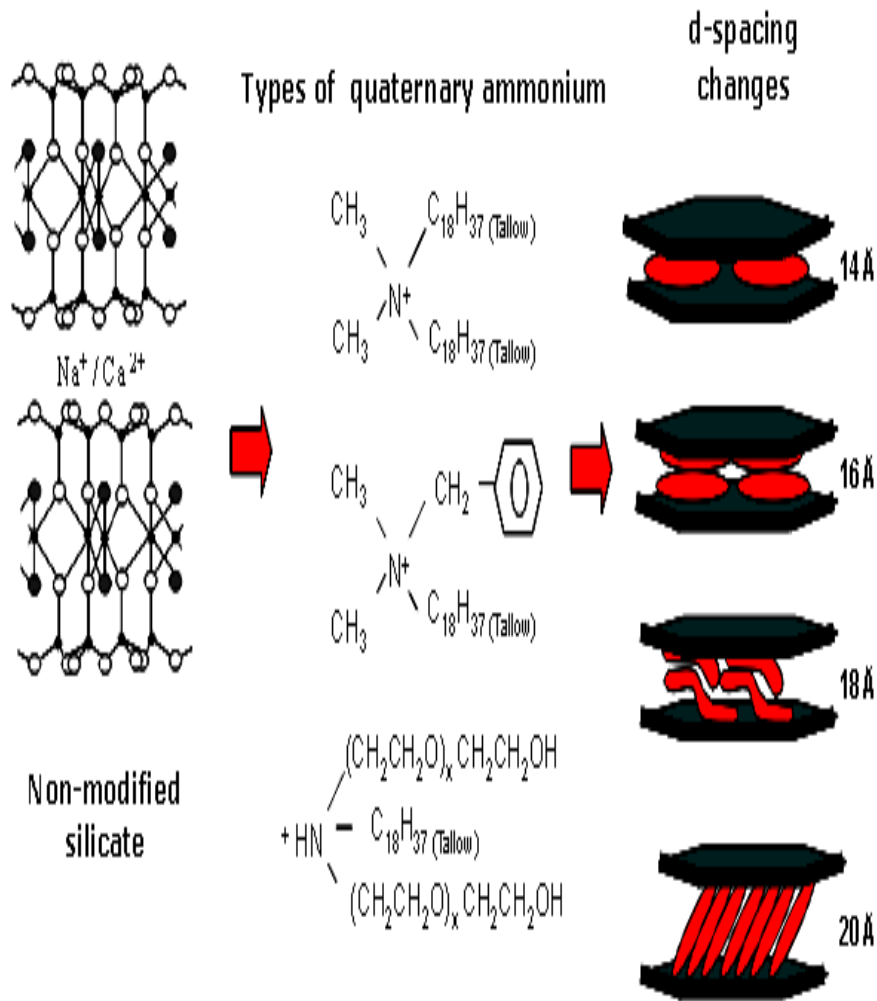


Figure I.19.a. Modification par échange cationique

Pour la plupart des argiles organophiles commercialisées, on utilise fréquemment des sels d'ammoniums quaternaires, dont le contre-ion est l'halogène chlore. Leurs structures chimiques se distinguent par le nombre de chaînes hydrocarbonées (de 1 à 4 chaînes par molécule), la longueur de ces dernières (variant entre 8 et 19 atomes de carbone), et le groupement de tête polaire (2-hydroxyéthyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), méthyle (CH_3)). La Figure I.19.b. présente un exemple de tensioactifs souvent utilisés pour modifier les argiles.

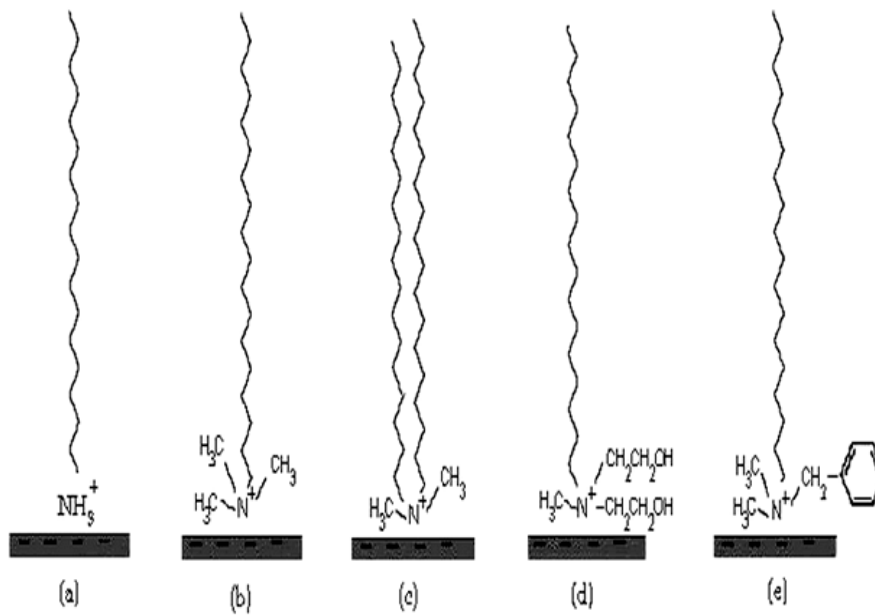


Figure I.19.b. Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs.

- (a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium
 (d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyldiméthylammonium
 (représente la chaîne hydrocarbonée aliphatique dont la longueur est variable :
 $[(CH_2)_n-CH_3]$ pour (a) et $[CH_2-(CH_2)_n-CH_3]$ pour ((b)-(e))

La méthode de modification se fait en général par la réaction d'échange cationique à l'état liquide. Les protocoles exacts utilisés dans la littérature ne sont pas tous identiques.

Nous décrivons ici seulement quelques principes de base. Le mode opératoire consiste, en général, à disperser l'argile dans l'eau afin d'obtenir une argile totalement délaminée (les feuillets sont séparés). Puis, on l'introduit dans une solution d'ions alkylammoniums, avec une certaine quantité d'ammoniums quaternaires, afin de réaliser l'échange. Les cations organiques, ainsi libérés, s'échangent avec les cations minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface. Ce mécanisme d'adsorption est appelé "échange cationique". Une fois la réaction terminée, l'argile organophile est rincée, séchée et broyée pour l'obtenir sous forme de poudre. Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu dans le processus d'échange et influencer les caractéristiques finales des argiles organophiles, à savoir la température à laquelle est réalisé l'échange, la concentration de tensioactif introduite par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile et la nature des argiles (valeur de CEC notamment).

Cétrimonium bromure ((C₁₆H₃₃) N (CH₃)₃ brs, cetyltriméthylammonium bromure, hexadécyltriméthylammonium bromure, CTAB) est un des composants de cetrimide antiseptique d'actualité. le cétrimonium (ou hexadécyltriméthylammonium) cation est un agent antiseptique effectif contre des bactéries et des moisissures. C'est un tensio-actif cationique. Ses utilisations incluent la fourniture d'une solution d'amortisseur pour l'extraction d'ADN. Il a été largement utilisé dans la synthèse de nanoparticules d'or (par exemple, des sphères, des tiges, bipyramides) et des nanoparticules de silice mesoporous. Il est aussi largement utilisé dans des produits démêlants. Comme n'importe quel tensio-actif, il forme micelles dans des solutions aqueuses. À 303 K (30°C) il forme micelles avec le nombre 75-120 d'accumulation (selon la méthode de détermination, atteindre d'habitude en moyenne ~95) et le degré d'ionisation, Le plus généralement, les tensio-actifs sont classifiés selon le groupe principal polaire (Figure. I.19.c.)

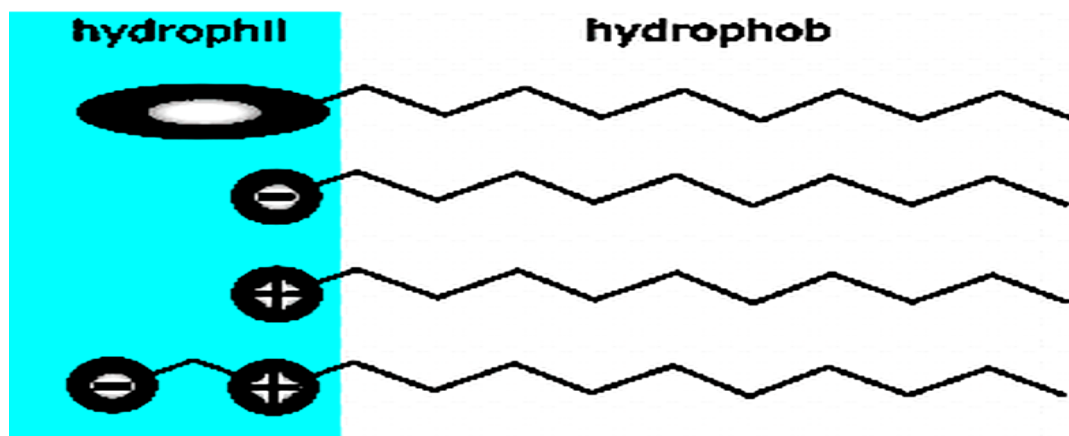


Figure I.19.c. Classification tensio-active selon la composition de leur tête: nonionique, anionique, cationique, amphoteric [88]

Toutes les argiles exigent un certain prétraitement avant qu'ils ne puissent être incorporés dans des polymères. C'est parce que la pulpart des argiles sont hydrophilic et incompatibles avec une vaste gamme de polymères. Il est nécessaire de faire des argiles "organophilic" par l'échange d'ions avec cation organique par exemple alkyle ammonium l'ion ("l'ion onium").

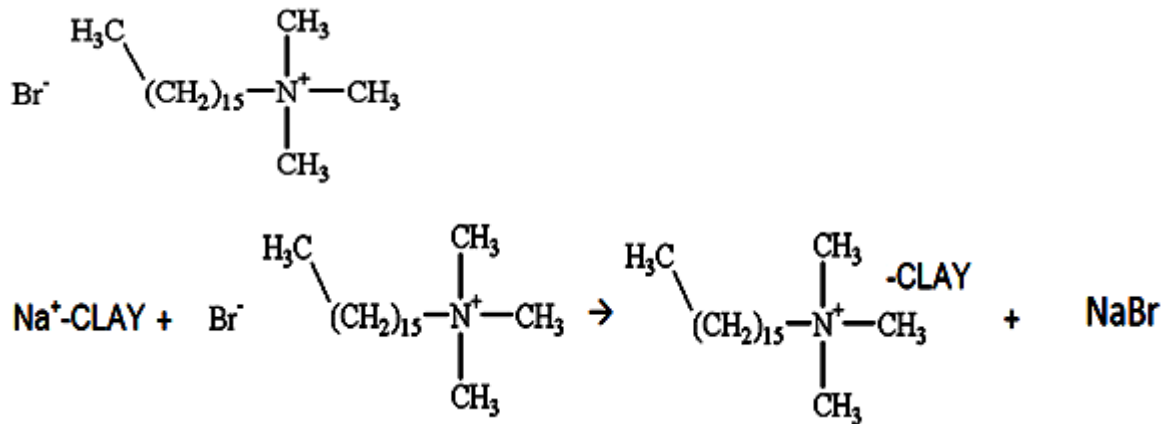


Figure.I.19.d. The cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

I.20. Exemples d'applications industrielles de nanocomposites à base d'argile

Les nanocomposites sont de plus en plus présents au niveau de la recherche et certaines applications (Automobile, emballage ou tenue au feu) sont déjà viables commercialement. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère [90]. puisque les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et de ce fait à faible coût. Par ailleurs, les argiles naturelles sont actuellement plus utilisées que les synthétiques car elles sont accessibles facilement dans la nature et sont déjà incorporées dans divers produits comme les peintures, cosmétiques et produits pharmaceutiques. Elles sont, par conséquent, déjà approuvées par l'U.S. Food and Drug Administration (FDA). De plus, les faibles quantités de particules d'argile (1 à 10% en masse) nécessaires dans les nanocomposites n'impliquent pas ou peu de changement de fabrication du composite à base de polymères.

I.21. Quelques propriétés des matériaux nanocomposites à base d'argile

I.21.a. Propriétés structurales

Toyota est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. [91-92] L'ajout de 5% en masse de feuillets d'argile permet d'obtenir, voire d'améliorer, des propriétés qui sont généralement celles de matrices chargées à plus de 30% en masse de talc ou de fibres de verre.

La problématique principale est d'avoir un matériau combinant à la fois rigidité et propriétés mécaniques tout en étant plus léger. Les matériaux nanocomposites répondent à ce cahier de charges et participent à la diminution de la masse du véhicule, à propriétés équivalentes, donc à la diminution de sa consommation, mais aussi à la limitation des quantités de matières

utilisées et ainsi permettent d'obtenir un impact positif sur le recyclage.

General Motors Corporation (GM) a franchi le pas de la recherche à la production [93] et poursuit son effort pour intégrer des nanocomposites dans des produits de grande série. La première application commerciale a été introduite dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astro: En effet, le nanocomposite à base d'argile et d'oléfine thermoplastique (TPO) est à la fois plus léger et rigide, moins fragile à basse température et plus recyclable (car il y a moins d'additifs dans le plastique). Grâce au volume de production, le coût du nanocomposite, plus cher initialement, est équivalent à celui des composites TPO traditionnels car la quantité de matériaux utilisés est plus faible et qu'aucun nouvel outil n'est requis pour mouler les pièces. Cette première tentative a été le fruit d'une coopération entre le centre de R&D GM (Warren, Michigan) qui a contribué à la partie recherche, Basell, fournisseur de résines plastiques, qui a développé la technologie nécessaire à l'industrialisation, Southern Clay Products (Texas) fournisseur de l'argile pure (smectite) et Blackhawk Automotive Plastics (Ohio) qui a moulé les marches-pieds. Cette première application de pièces automobiles a ouvert, la voie à d'autres applications plus ambitieuses en terme de quantité. GM a utilisé des nanocomposites sur les baguettes de protection latérale [94] de l'une de ses voitures les plus vendues (Chevrolet Impala modèle 2004). Ces dernières sont 7% plus légères et présentent un meilleur état de surface, tout en étant plus facilement recyclables. Au total, GM consomme 245 tonnes de nanocomposites par an notamment à base d'oléfine.

I.21.b. Propriétés de barrière

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent (tortuosité du chemin de diffusion, Figure I.21.b). La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribue à l'amélioration des propriétés de barrière. La perméabilité au dioxyde de carbone a été mesurée dans le cas de polyimides partiellement exfoliés préparés par Lan et al [95]. Le rapport de la perméabilité du nanocomposite à la perméabilité de la matrice pure diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs faibles, inférieures à 2 % en masse. L'effet sur la perméabilité à l'eau, dans le cas de polyimides, est similaire [96] à celui discuté précédemment. L'utilisation d'argiles modifiées, à facteurs de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur d'un feuillet d'argile) variables, permet d'obtenir des systèmes

ayant une dispersion plus ou moins fine pour un taux de charge de 2 % en masse. Les résultats montrent que meilleure est la dispersion, meilleure sera l'imperméabilité.

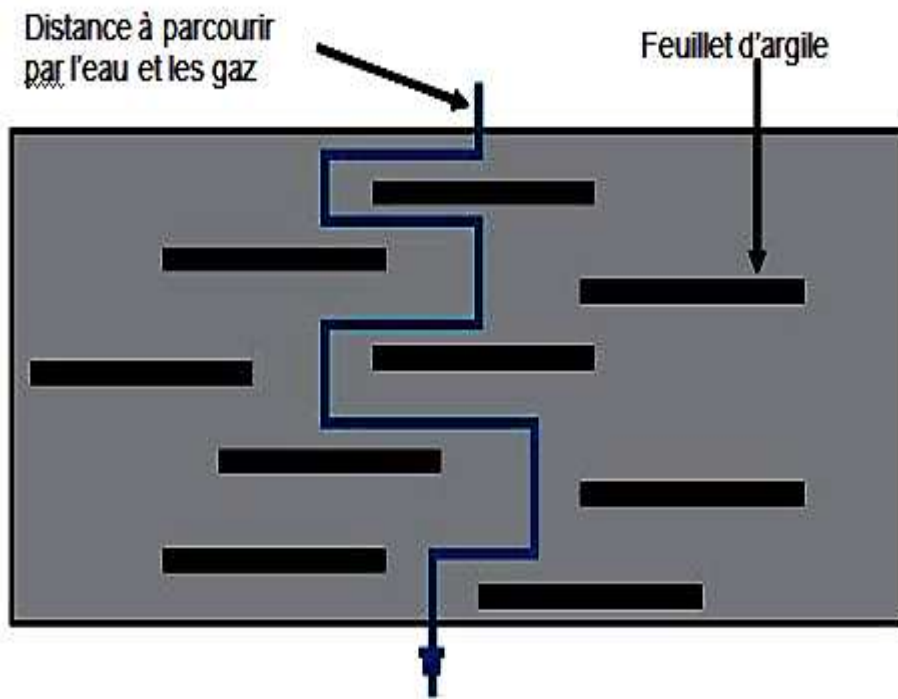


Figure I.21.b. Tortuosité du chemin de diffusion

Honeywell (Virginie, Caroline du Sud) a développé des nanocomposites à base de polyamide ayant des propriétés de barrière passive et active vis-à-vis de l'oxygène. La barrière passive résulte de la présence de particules d'argile incorporées qui ralentissent le processus de diffusion de l'oxygène dans le composite et force les molécules à migrer vers des zones où l'oxygène est piégé (barrière active). L'incorporation d'argile limite de 15 à 20% la valeur initiale de la transmission d'oxygène dans le polymère seul. Triton Systems [97] (Chelmsford, Massachusetts) et l'US Army développent des emballages non réfrigérés capables de garantir une durée de conservation de la nourriture beaucoup plus grande.

La société InMat Incorporation [98] (New Jersey) a développé plusieurs applications de barrière pour des revêtements nanocomposites notamment dans des balles de tennis [99] pour conserver une pression interne sur une plus grande durée. Cette société a également étendu le concept de barrière aux liquides et hydrocarbures et collabore avec l'U.S. Army Soldier Systems Center (Natick, Massachusetts) pour [100] développer, à partir de nanocomposites élastomères, des gants de protection présentant une meilleure résistance aux flammes et aux hydrocarbures. La capacité de réduire la transmission de solvant à travers les polymères

comme les polyamides peut être utilisée dans des réservoirs à combustible et à carburant (De Bievre and Nakamura of UBE Industries) . On peut ainsi diminuer les émissions [101] d'hydrocarbures des réservoirs. Cette même société a également trouvé une application concrète plutôt insolite dans la dispersion d'herbicide dans les systèmes souterrains d'irrigation [102] grâce à l'ajout d'argile, l'herbicide qui est contenu à l'intérieur même des tuyaux plastiques et qui empêche les racines de s'accrocher, est diffusé beaucoup plus lentement, augmentant ainsi la durée d'utilisation du dispositif. Une autre application est le remplacement de la couche EVOH (éthylène alcool vinylique) utilisé généralement dans les flacons de Ketchup [103]. Le nouveau polymère utilisé est le polyamide MXD6 associé à des argiles organophiles. Grâce aux nanocharges, la barrière à l'oxygène est améliorée de 80% comparée à celle du MXD6.

I.21.c. Réduction de l'inflammabilité

La réduction de l'inflammabilité [104-105] est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodité dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment et dans le transport. L'addition de produits anti-feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets d'argile présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés.

Des consortiums de recherche pour explorer le potentiel des nanocomposites pour réduire l'inflammabilité des thermoplastiques se sont formés comme par exemple au National Institute of Standards et Technology (NIST, Gaithersburg) [106] des scientifiques du gouvernement et de l'industrie. Les propriétés de résistance au feu sont généralement évaluées par la méthode du calorimètre à cône [107]. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (Hc), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA : Specific Extinction Area). Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre significatif de la résistance au feu.

Le caractère ignifuge des polymères est classiquement amélioré de deux façons :

- utilisation d'un polymère ignifuge intrinsèque comme le PVC (Polychlorure de vinyle) ou les fluoropolymères .
- utilisation de produits ignifuges comme le trihydrate d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium ou des composants organiques bromés. Certains de ces produits nécessitent de

forts taux de charge, jusqu'à 60% en masse, impliquant une forte densité du composite, une mauvaise flexibilité, des difficultés de mise en forme, de faibles propriétés mécaniques. Par ailleurs, l'utilisation de composés bromés devient très limitée du fait de leur toxicité.

Le fabricant de polymères Gitto et d'argile Nanocor ont développé un programme d'incorporation de nanoparticules d'argile améliorant l'inflammabilité de divers plastiques notamment les polyoléfines largement utilisés dans des applications industrielles [108].

I.22.Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux principales techniques utilisées pour déterminer les structures des nanocomposites.

Diffraction des rayons X : une technique fréquemment utilisée permettant d'analyser à l'échelle nanométrique la présence d'une structure exfoliée et/ou intercalée est utilisée dans la quasi-totalité des références portant sur les nanocomposites à renforts en feuillet. L'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la distance entre les galettes de silice. Cette technique suit les principes définis par l'équation de Bragg tel que présenté ci-dessous :

$$n\lambda = d_{hkl} \sin(\theta)$$

n qui est un entier positif représentant l'harmonique se retrouve devant le λ qui correspond la longueur d'onde des rayons incidents. θ est l'angle sur le graphique de la DRX présenté plus bas et d la distance auquel il correspond. Cette équation fut développée dans le but de caractériser les interférences rémanentes des structures cristallines (Moeck, 2004). L'auteur mentionne qu'il est maintenant possible de l'utiliser afin de caractériser de nombreux systèmes possédant un arrangement d'atomes ordonnés. Dans le cas des argiles, la direction des plans permettant d'évaluer la distance interlamellaire (hkl) est d_{001} (Figure 1.22.).

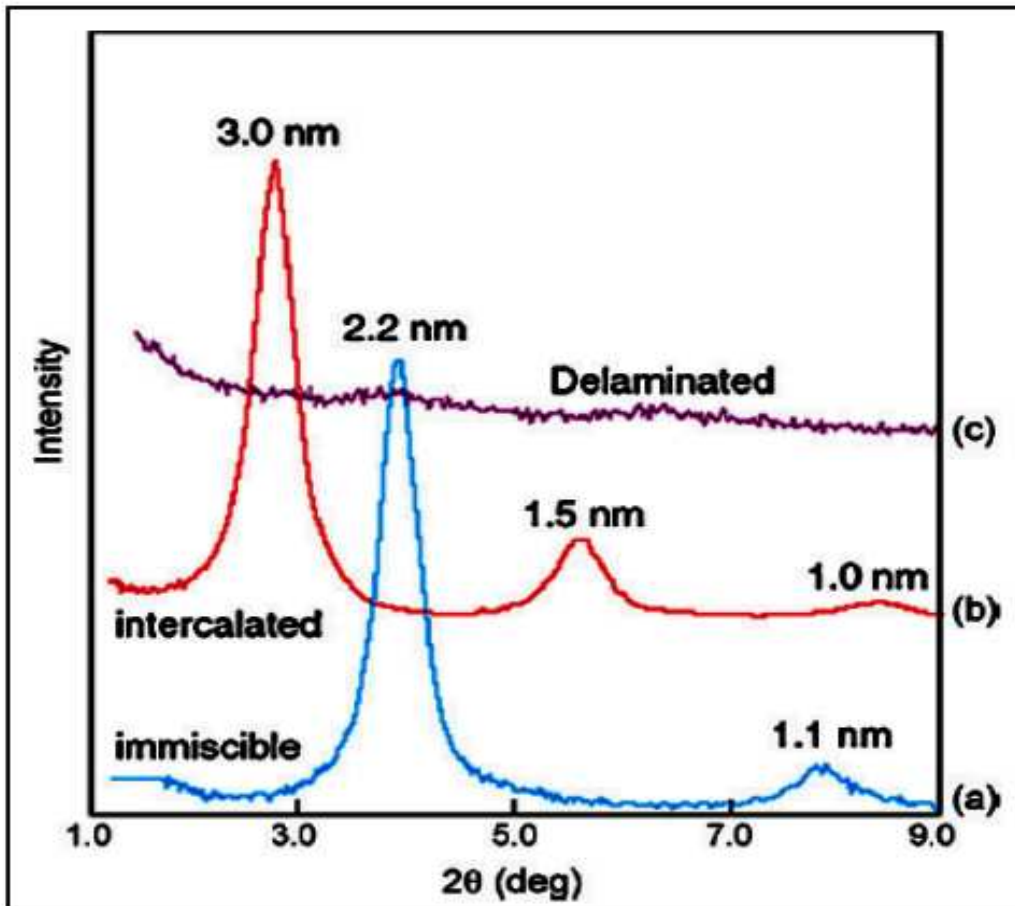


Figure 1.22. Représentation des courbes générées pour l'analyse de la DRX. En a), structure d'un composite conventionnel en feuillet, b) nanocomposite de type intercalé et/ou exfolié et c) structure exfoliée

La DRX est utilisée dans certains cas pour observer l'influence du temps sur l'évolution de la Structure [109]. Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles.

La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction. Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée. En effet, le pic peut être indétectable aux très petits angles ou pour des nanocomposites à très faible taux de charge, qui présentent une très faible intensité.

Certains auteurs utilisent la diffraction aux petits angles (SAXS) pour mesurer l'écartement des plaquettes mais aussi l'organisation ou l'orientation de celles-ci [110]. Les résultats obtenus peuvent cependant prêter à confusion. En effet, il n'est pas rare d'obtenir des courbes pouvant être attribuées à une structure exfoliée (absence du pic de corrélation des argiles) bien que ceci ne soit pas le cas [111], démontrant la nécessité de coupler plusieurs techniques d'analyse morphologiques.

Microscopie électronique à transmission (MET) [130-131]

Cette technique permet de vérifier la bonne dispersion des charges. Le polymère chargé est découpé en section ultrafine. Ces échantillons découpés sont ensuite analysés à l'aide d'un microscope électronique à transmission. La Figure 1.23. montre la coexistence de feuillets exfoliés et intercalés.

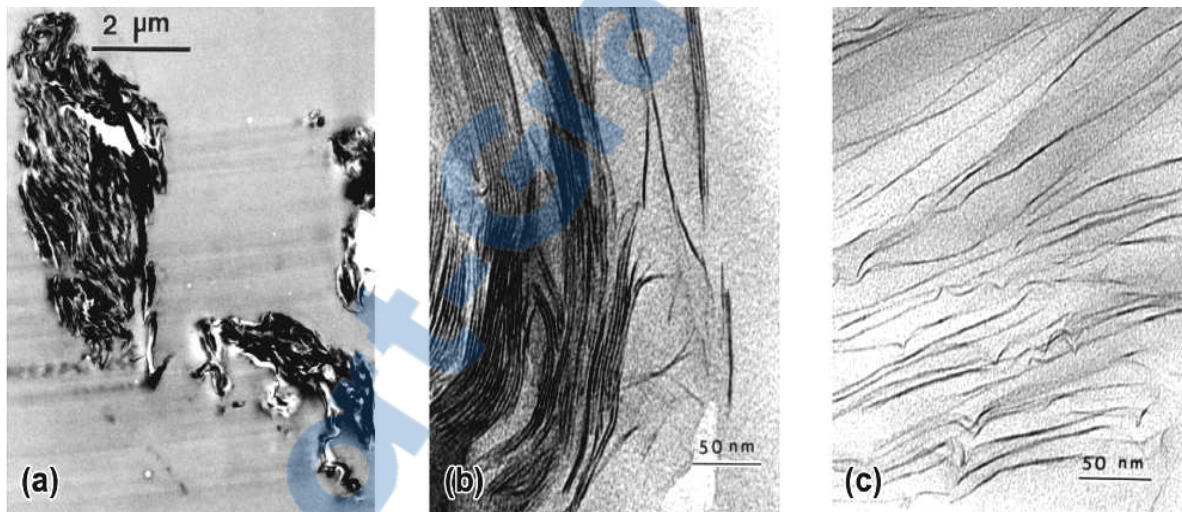


Figure 1.23. Image MET à fort grossissement d'un nanocomposite : a) morphologie immiscible, b) morphologie intercalée / exfoliée, c) morphologie exfoliée

Microscopie électronique : l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) offre une résolution permettant d'observer des particules de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas présent, les pièces en thermoplastique devront être couvertes par un mélange d'or et de platine afin de permettre aux électrons d'être conduits. La microscopie électronique à balayage permettra de mieux visualiser les nano cristaux de silice. En effectuant l'analyse de la surface de rupture sous azote liquide, il sera possible de déceler l'homogénéité du nano composite, la présence d'agrégats ainsi qu'une possible orientation des nano cristaux d'argile. L'inconvénient de l'utilisation de la microscopie électronique provient du fait qu'une infime partie de l'échantillon peut être observée. Il est donc impossible d'obtenir une vue d'ensemble

du nano. Cependant, des logiciels de reconnaissance d'imagerie peuvent être utilisés afin de quantifier les concentrations présentes, mais le plus important, d'évaluer le rapport de forme des structures lamellaires des plaquettes d'argile.

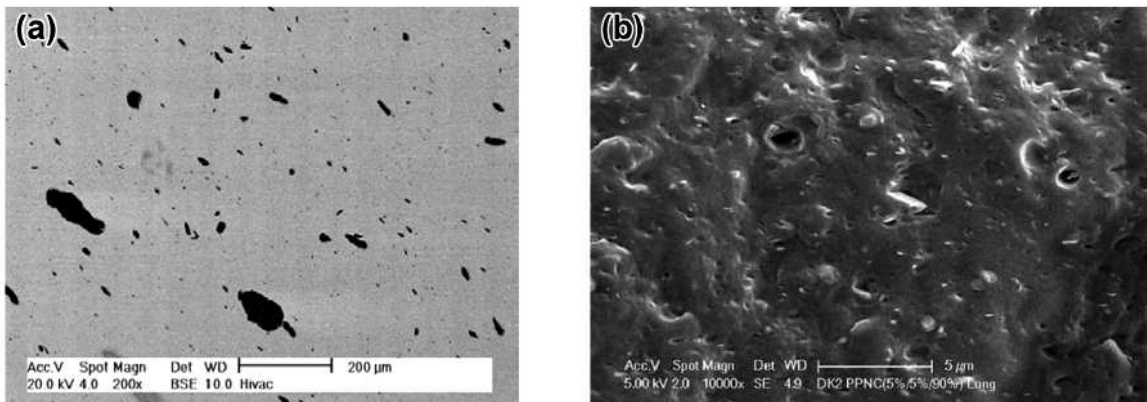


Figure 1.24. Image MEB de nanocomposites a) échantillon poli (Lertwimolnum 2006) ,b) échantillon cryofracturé (Dong et al. 2008)

Les principales techniques utilisées dans la littérature pour étudier les caractéristiques thermiques sont l'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse calorimétrique (DSC). Ces techniques permettent à de nombreux auteurs d'étudier les transformations de phase, évoquées dans le paragraphe précédent, la dégradation des tensioactifs ainsi que le changement des caractéristiques structurales des argiles organophiles dû à la température [112, 113-116]. Il faut noter que les argiles organophiles utilisées dans ces études sont essentiellement des argiles commercialisées¹ et certains résultats présentés ci-après correspondent aux produits que nous utiliserons dans notre étude.

Nous présentons tout d'abord la caractéristique de décomposition de l'argile naturelle de type montmorillonite, illustrée sur la Figure I.15.

On peut distinguer trois zones de décomposition différentes [115]:

- $T < 100^{\circ}\text{C}$, la décomposition est due à la perte de l'eau située entre les cristallites ou les particules primaires.
- $100^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$, la décomposition est due à la perte de l'eau qui se retrouve piégée dans l'espace entre les feuillets
- $T > 400^{\circ}\text{C}$, la décomposition est due à la déshydroxylation des feuillets d'argile.

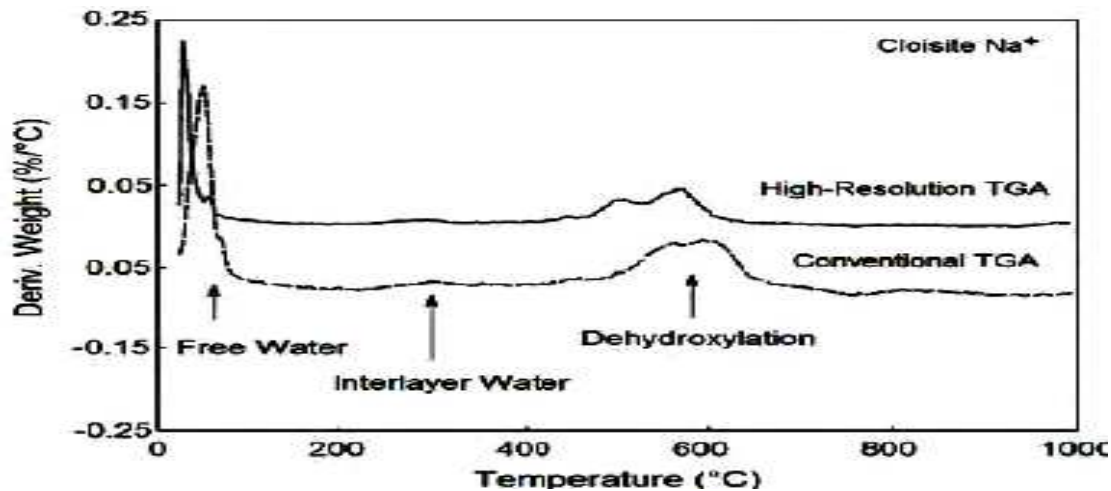


Figure I.25 . Décomposition de la montmorillonite naturelle, Cloisite Na⁺ [115].

I.26. Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [117-119]:

- polymérisation in situ ;
- utilisation de solvant ;
- mélange à l'état fondu.

I.26.a. Polymérisation in situ

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure 1.26.a.). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation. Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite [120-121], les nanocomposites époxydes [122], les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle [123-124]. (voir figure 1.26.a.1. et Figure I.26.a.2.)

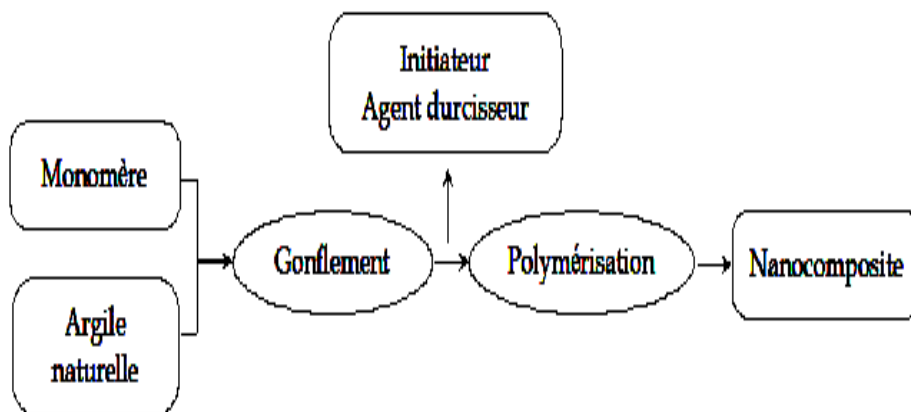


Figure I.26 .a.1.Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

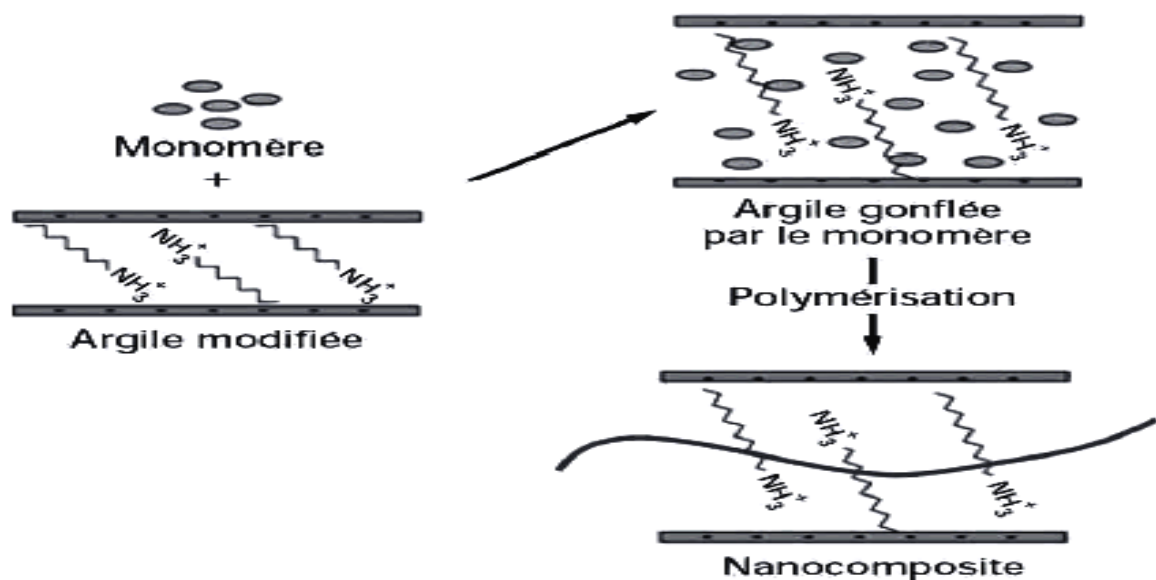


Figure I.26.a.2.Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

I.26.b. utilisation de solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Figure I.26). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable défolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette

technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [125-126].

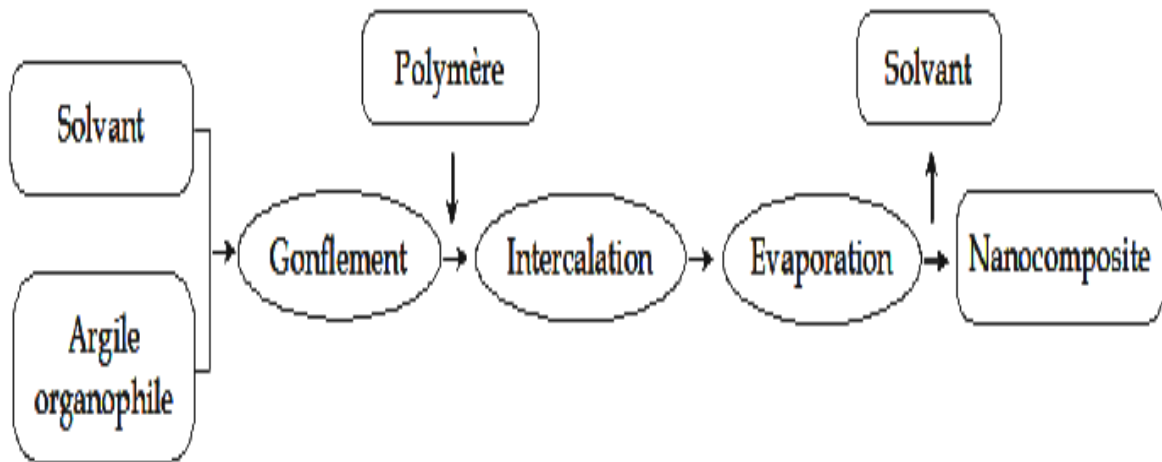


Figure I.26.b.: Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

I.26.c. Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu (Figure I.28). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en oeuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile. Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés essentiellement à cette technique. Nous la présentons donc par la suite un peu plus en détail.

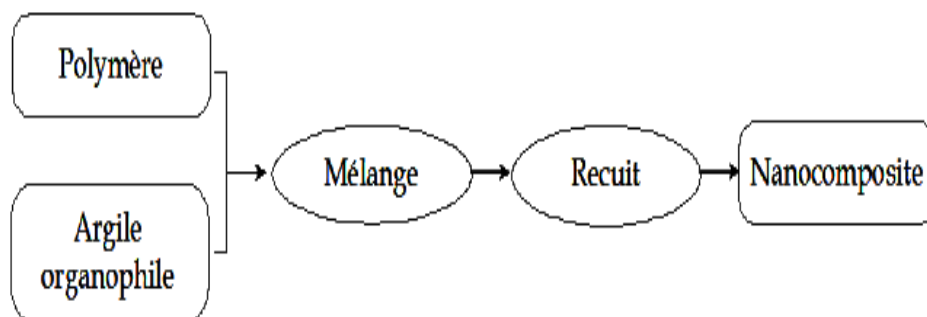


Figure.I.26.b.: Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

I.27. Polymérisation cationique par ouverture de cycle

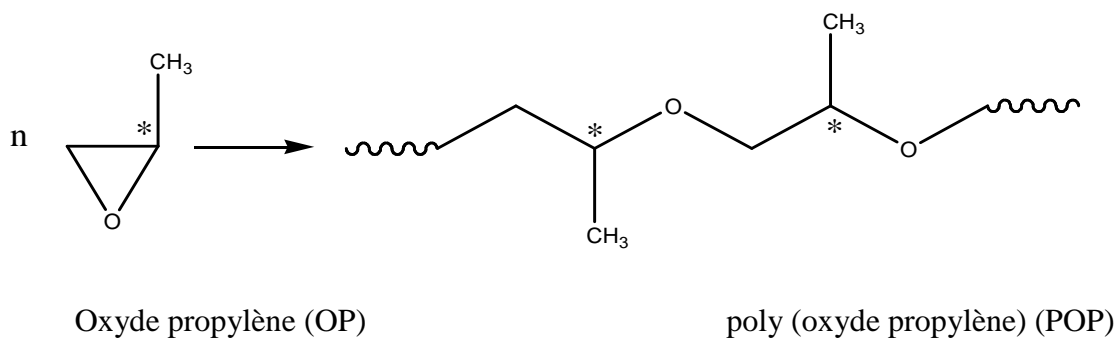
Les éthers linéaires et cycliques possèdent une liaison carbone-oxygène, l'oxygène de la fonction éther est basique au sens de Lewis, de sorte que leur polymérisation ne peut se produire que par voie cationique. En effet, la tension de cycle de ces dernières autorise aussi l'emploi d'amorceurs anioniques. Les éthers cycliques de différentes tailles polymérisent suivant un mécanisme cationique sauf dans le cas des éthers à 6 membres ceci est du aux restrictions thermodynamiques [127].

I.28. Polyéthers aliphatiques

Ces polymères sont caractérisés par une grande mobilité des chaînes à l'état fondu et aussi par la possibilité de développer des liaisons hydrogène avec l'eau ; celle ci est responsable d'une hydrophilie marquée de ces polymères qui détermine certains de leurs domaines d'application et en limite d'autre.

I.29. Poly (oxyde de propylène)

Ce polymère est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle de l'oxyde de propylène soit par voie anionique en présence de (NaOH) ou (KOH), soit par voie cationique ($\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$) ou coordinative ($\text{R}_2\text{Zn}/\text{ROH}$). Car la synthèse de poly (OP) à été réalisé pour la première fois par Pruitt et Baggett [128]. Le polymère obtenu est de haut poids moléculaire.



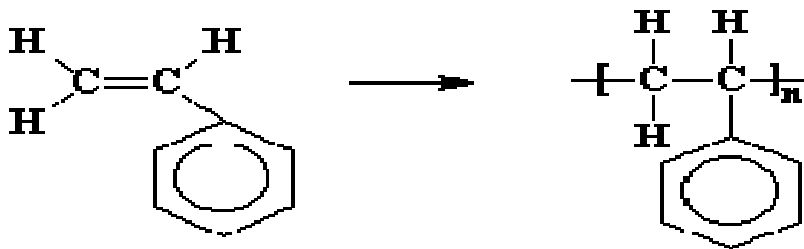
L'intérêt de ce polymère, réside essentiellement dans sa hydrophilie et son caractère amorphe. Conserve sa flexibilité à basse température et imperméable à l'air, aux hydrocarbures. Il porte

des groupes méthyle sur chaque unité de monomère qui accroissent sa hydrophilie et le rend inapte à la cristallisation à cause de sa atacticité.

Les POP sont principalement utilisés comme précurseurs de polyuréthanes aux quels ils apportent leurs transition vitreuse à basse température $T_g = -58^\circ\text{C}$ et la grande mobilité de leurs chaînes. [129].

I.30. Polymérisation des monomères vinyliques

Ils correspondent à une famille de polymères dont la chaîne principale est constituée par l'enchaînement de deux atomes de carbone issus de l'ouverture d'une double liaison éthylénique : La désignation de polymère vinylique est généralement réservée à ceux issus de la polymérisation d'un groupe vinylique porteur d'un substituant autre qu'un groupe alkyle
Comme le polystyrène



Styrène

Polystyrène

Tous ces polymères possèdent une température de transition vitreuse supérieure à celle de l'ambiante et la plupart d'entre eux sont amorphes. Ceux qui, pour des raisons de taille du substituant ou bien de symétrie moléculaire, sont semi cristallins, possèdent une température de fusion et montrent donc, en fonction de la température, un comportement mécanique plus complexe que celui des polymères polyvinyliques amorphes

I.31. Conclusions de l'étude bibliographique

La dispersion d'argiles lamellaires au sein d'une matrice polymère est un facteur qu'il est essentiel de maîtriser si l'on souhaite réaliser des matériaux, nanocomposites de haute performance. La méthode la plus adaptée pour fabriquer ce type de matériaux à l'échelle industrielle est la polymérisation in situ. Les études issues de la littérature s'accordent à dire que l'état de dispersion est influencé par le traitement chimique des surfaces d'argiles et les conditions de procédé. Une très grande partie de la littérature s'est intéressée à l'influence de la compatibilité chimique entre les argiles et la matrice sur la morphologie finale des nanocomposites, tandis que l'influence des conditions opératoires était peu abordée. Ce n'est que récemment qu'un certain nombre de recherches ont été menées en ce sens l'ont montré différents auteurs. Chaque paramètre de ce procédé tels que le profil de température est à prendre en compte afin d'obtenir une dispersion optimale. L'utilisation d'une matrice Polyéthylène, Polymérisation des monomères vinyliques telle que le poly oxyde de propylène, est intéressante notamment pour son coût relativement faible. La polarité de ce type de matrice est une façon d'obtenir une bonne interaction entre le PPO et l'argile. Cette étude bibliographique a montré l'importance des conditions opératoires pour la mise en œuvre des nanocomposites polymère / argiles lamellaire et Le traitement chimique des surfaces d'argile à l'aide de tensioactifs. Enfin, la caractérisation de la structure des nanocomposites reste limitée à des observations morphologiques locales et des mesures de distances interlamellaires des zones intercalées ou exfoliées. Cependant, malgré les innombrables travaux, les challenges liés à la préparation et la caractérisation des nanocomposites restent d'actualité.

En conclusion, la montmorillonite peut permettre de valoriser tous les types de polymères en les renforçant ou en leur apportant des propriétés spécifiques. Cette valorisation est étroitement liée à l'adhésion entre le polymère et la montmorillonite et à la qualité de sa dispersion dans les polymères. Ces deux paramètres ne sont pas indépendants et varient en fonction d'une multitude de sous facteurs que sont la texture de la montmorillonite à l'état naturel, la nature de l'ion organique que l'on substitue aux cations inorganiques, le taux de recouvrement de la montmorillonite organophile, la nature du polymère et le mode d'élaboration du nanocomposite, avec une attention particulière aux conditions de polymérisation dans le cas des systèmes réactifs. Ces différents points s'inscrivent dans la problématique de cette thèse.

I.32.References bibliographiques

- [1] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [2] Weaver C. E., Clay muds and shales, Developments in sedimentology 44, New York, Elsevier (1989).
- [3] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science Chapter1, Elsevier (2006).
- [4] Groupe Français des argiles, www.gfa.asso.fr
- [5] Röntgen W.C., Über Eine Neue Art Von Strahlen, Sitzungsberichte Der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft Würzburg, 137 (1895).
- [6] Pauling L., The structure of mica and related materials, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA 16, 123 (1930).
- [7] Pauling L., The structure of chlorites, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA 16, 578 (1930).
- [8] White R. E., Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186 (1999).
- [9] McKenzie R.C., The classification of soil silicates and oxide, in Soil components vol. 2: Inorganic components, Giesecking J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1 (1975).
- [10] Brindley G.W., Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, Clay and Clay Minerals, 14, 27 (1996).
- [11] Pédro G., Les minéraux argileux, dans Pedologie, 2- Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph et Southier B.Masson, Paris, 47 (1995).
- [12] Klopogge J.T., Komarneni S., Amonette J.E., Clays and Clay Minerals,47 (5), 529 (1999).
- [13] Miehé-Brendlé J., Khouchaf L., Baron J., Le Dred R., Tuilier M.-H., Zr-exchanged and pillared beidellite: Preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS, Microporous Materials, 11, 171 (1997).
- [14] Velde B., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer(1995).
- [15] Gherardi B., Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [16] Kahr G., Madsen F.T., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, Appl. Clay Sci., 9, 327 (1995).

- [17] Helmy A.K., Ferreiro E.A., De Brusseti S.G., Surface area evaluation of montmorillonite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 210, 167 (1999).
- [18] Medout-Marere V., Belarbi H., Thomas P., Morato F., Giuntini J.C., Douillard.M., Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay, *J. Colloid Interf. Sci.*, 202, 139 (1998).
- [19] Glaeser R., Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI (1953).
- [20] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des Argiles* tomes 1 et 2, Paris, Masson, 184 (1982).
- [21] Norrish K., The swelling of montmorillonite, *Disc. Faraday Soc.*, 18, 120 (1954).
- [22] Faisandier K., Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement, Thèse Université d'Orléans (1997).
- [23] Kozaki T., Sato H., Sato S., Ohashi H., Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, *Engineering Geology*, 54, 223 (1999).
- [24] Krishna Mohan K., Marion G. Red, Scott Fogler H., Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines, *Colloids & surfaces*, 154, 249(1999).
- [25] Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z., Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, *Journal of Colloid and interface Science*, 187, I-2, 338 (1997).
- [26] Auboiroux M., Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{1+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans (1998).
- [27] Lagaly G., *Solid State Ionics*, 22, 43 (1986).
- [28] Lan T., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J., *Chem Mater* 7, 21 (1995).
- [29] Wang Z., Pinnavaia T. J., *Chem Mater*, 10, 1820 (1998).
- [30] Chavaria F., Paul D. R., *Polymer*, 47, 7760 (2006).
- [31] Fornes T. D., Yoon P.J., Hunter D. L., Keskkula, H., Paul D. R., *Polymer*, 43(22), 5915 (2002).
- [32] Mac Atee J.L., *Am. Mineral.*, 44, 1230 (1959).
- [33] Pinnavaia T.J., Lan T., Karivatna P.D., Wang Z., Shi H., *ACS Polymeric Materials, Science and Engineering*, 74, 117 (1996).
- [34] Lan T., Karivatna P.D., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.*, 6, 573 (1994).
- [35] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 661 (1999).

- [36] Rowland R.A., Weiss I.J., *Clay Clay Miner*, 10, 460 (1963).
- [37] Choi S., Lee K. M., Han C. D., *Macromolecules*, 37 (20), 7649 (2004).
- [38] Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., Campbell K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 97(1), 300 (2005).
- [39] Pattanayak A., Jana S. C., *Polymer*, 46(14), 5183 (2005).
- [40] Pattanayak A., Jana S. C., *Polymer*, 46(10), 3394 (2005).
- [41] Pattanayak A., Jana S. C., *Polymer*, 46(10), 3275 (2005).
- [42] Hackett E., Manias E., Giannelis E.P., *J. Chem. Phys.*, 108 (17), 7410 (1998).
- [43] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., *Chem. Mater.*, 6, 1017 (1994).
- [44] Pospisil M., Capcova P., Weiss Z., Malac Z., Simonok J., *J Colloid. Interf. Sci.*, 245, 126 (2001).
- [45] Southern Clay Products, www.scprod.com
- [46] Slabaugh W.H., Hiltner P.A., *J. Phys. Chem.*, 72 (12), 4295 (1986).
- [47] Moraru V. N., *Appl. Clay Sci.*, 19, 11 (2001).
- [48] Jones T.R., *Clay Miner.*, 18, 199 (1983).
- [49] Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J., Giannelis E.P., *Polym. Eng. Sci.*, 38 (8), 1351 (1998).
- [50] Dai J.C., Huang J.T., *Applied Clay Science*, 15, 51 (1999).
- [51] Ogawa M., Ocutomo S., Kuroda K., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 7361 (1998).
- [52] Ke Y., Lu J., Yi X., Zhao J., Qi Z., *J. Applied Polymer Science*, 78, 808 (2000).
- [53] Herrera N. N., Letoffe J-M, Reymond J-P, Bourgeat-Lami E., *J. Mater. Chem.*, 15, 863 (2005).
- [54] Park M. et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 499 (2004).
- [55] Herrera N. N., Letoffe J-M, Puteaux J.L., Davide L., Bourgeat-Lami E., *Langmuir*, 20, 1564 (2004).
- [56] Shanmugaraj A.M., Rhee K. Y., Ryu S.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 854 (2006).
- [57] He H., Duchet J., Galy J., Gerard J-F, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 171 (2005).
- [58] Ekici S., Isikver Y., Saraydin D., *Polymer Bulletin*, 57, 231 (2006).
- [59] Triantafyllidis K. S., LeBaron P.C., Park I., Pinnavaia T. J., *Chem. Mater.* 18, 4393 (2006).
- [60] Kelly A., *J. Mater. Sci.*, 41, 905 (2006).
- [61] Berthelot J. M., "Matériaux composites, comportement mécanique et analyse de

structures”, 4ème édition, collection Lavoisier, Paris (2005).

[62] Bathias C. et coll., « Matériaux composites », collection Dunod, Paris (2005).

[63] Renard J., “Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère”, collection Lavoisier, Paris (2005).

[64] Cognard P., Les applications industrielles des matériaux composites, Edition du Moniteur (1989).

[65] Daviaud R. & Filliatre C., Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques, éditions du CNRS, Institut des matériaux composites (1987)

[66] Gay D., Traité des Nouvelles Technologies - Série mécanique- Matériaux composites, Hermes (1987).

[67] Matériaux composites, Introduction à l’usage des ingénieurs et des techniciens, Teknea, SEP (1989).

[68] Maurice Reyne, Les composites, collection « Que sais-je ? » (1995).

[69] Halvorsen A., Salehi-Khojn, Mahinfalah M., Nakhaei-Jazar R., Appl. Compos Mater, 13, 369 (2006).

[70] Alexandre M., Dubois P., Mater. Sci. and Eng., 28, 1 (2000).

[71] Polymer Nanocomposites, Industrial Materials Institute National Research Council Canada, www.imi.nrc.ca (mars 2002).

[72] Ryu J. G., Kim H., Lee J. W., Polymer Engineering and Science, 44 (7), 1198(2004).

[73] Ryu J. G., Park S.W., Kim H., Lee J. W., Mater. Sci. and Eng., C24, 285 (2004).

[74] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Karauchi T., Kamigaito O., J. Mater. Res., 6, 1185 (1993).

[75] Okada A., Usuki A., Materials Science and Engineering, C3, 109 (1995).

[76] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J., Polymer, 42, 8759(2001).

[77] Yang F., Nelson G.L., Journal of Applied Polymer Science, 91, 3844 (2004).

[78] Gilman J.W., Applied Clay Science, 15, 31 (1999).

[79] Wang S., Hu Y., Zong R., Tang Y., Chen Z., Fan W., Applied Clay Science, 25, 49 (2004).

[80] Knite M., Teteris V., Polyakov V., Ertz D., Materials Science and Engineering, C19, 15 (2002).

[81] Wan M., Li J., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, 36, 2799(1998).

[82] Zheng W., Wong S-C., Sue H-G., Polymer, 73, 6767 (2002).

[83] Barnakov Y. A., Scott B.L., Golub V., Kelly L., Reddy V., Stokes K. L., Journal of Physics and chemistry of solids, 65 (5), 1005 (2004).

- [84] Wan M., Fan J., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, 36, 2749 (1998).
- [85] Sinha Ray S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28 (11): p. 1539-1641 (2003).
- [86] Nanocomposites: New Low-Cost, High-Strength Materials for Automotive Parts, National Institutes of Technology, ATP Project, 97-02-0047 (1997).
- [87] Grim R. E., Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw Hill, , New York, p. 362 (1968) .
- [88] Emma Ito., "Editorial". *Potential Use of Cetrimonium Bromide as an Apoptosis-Promoting Anticancer Agent for Head and Neck Cancer* **76** (5): 969–983 (November 2009).
- [89] Larpent C., Tensioactifs, Techniques de l'ingénieur, Ref. K342 (1995).
- [90] Hay J.N., Shaw S.J., "A review of Nanocomposites, [www.azom.com/details.asp, ArticleID=936](http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=936) (2000).
- [91] Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O., Clay Miner., 23, 27 (1988).
- [92] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., J. Mater. Res., 8, 1179 (1993).
- [93] New material moves from research to production: strong, lightweight, nanocomposite are the future of automotive plastics, announce GM, Newswire, 28 Août (2001), <http://www.scpod.com/gm.html> GM to use nanocomposite body panels on mid-size vans, 28 Août (2001).
- [94] Nanocomposites used in GM's highest volume vehicle, www.CompositeNews.com, 30 janvier (2004) GM to use nanocomposites on highest volume car, <http://finance.lycos.com>, 27 janvier (2004).
- [95] Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., Mater. Res. Soc. Pro., 171, 45 (1990).
- [96] Yano K., Usuki A., Okada A., J. Polym., Sci., A : Poly. Chem., 35, 2289 (1997).
- [97] <http://www.tritonsys.com>
- [98] www.InMat.com
- [99] [http://www.azom.com/details.asp, Article ID=1665](http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1665), Tennis Balls with improved property retention thanks to nanocomposite coating, www.InMat.com
<http://www.nanoelectronicsplanet.com> Nanotech Roundup: InMat, Army Team up on chemical protective gloves; InMat's nanocomposite barrier coating can protect
- [100] www.nanoelectronicsplanet.com



- [101] De Bièvre., B Nakamura., "Polyamide Nanoclay Hybrids at UBE". Nanocomposites , Conference Paper, January (2002).
- [102] Firms lay financial foundation resting on nanoclay composites., E Gardner., Small times, Avril (2002), <http://www.smalltimes.com>
- [103] Thallinger, remplacement de la couche EVOH dans les flacons de Ketchup, Imperm®, Mitsubishi Gas Chemical/nanocor Co. CNRT Emballage, Conditionnement, juillet (2004).
- [104] Vovelle C., Delfau J. L., Combustion des plastiques AM 3 170, techniques de l'ingénieur, « Plastiques et composites » (1997).
- [105] Bourbigot S., Delobel R., Duquesne S., Comportement au feu des composites AM 5 330, techniques de l'ingénieur, « Plastiques et composites » (2006).
- [106] www.nist.gov
- [107] Babraukas V., Peacock R.D., Fire Safety Journal, 18, 255 (1992).
- [108] Nanocor and Gitto team up on nanocomposites, 26 juin (2002).
- [109] Chen H. S., Chen C. M., Chang G. Y., et Lee S.Y., Study on nanodispersion of PI/claynanocomposite by temporal analyses. Materials Chemistry and Physics, , 96 (2-3): p.244-252. Chapitre I : Situation bibliographique des nanocomposites à charges lamellaires 35 (2006).
- [110] Yalcin B., Valladares D., Cakmak M., Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites. Polymer, , 44 (22): p.6913-6925 (2003).
- [111] Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., et Giannelis E. P., Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. Chemistry of materials, 8 (11): p. 2628-2635 (1996).
- [112] LePluart L., Duche J. t., Sautereau H., Gérard J. F., Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites, *J. Adhes.*, 78, p. 645-662, (2002)
- [113] Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem. Mater.*, 6, p. 1017-1022, (1994)
- [114] Gelfer M., Burger C., Fadeev A., Sics I., Chu B., Hsiao B. S., Heintz A., Kojo K., Hus S L., Si M., Rafailovich M., Thermally induced phase transitions and morphological changes in organoclays, *Langmuir*, 20, p. 3746-3758, (2004)
- [115] Xie W., Z. Gao, W-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chem. Mater.*, 13, p.2979-2990, (2001)
- [116] Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W. P., Vaia R., Hunter D., Singh A., Thermal

characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367-368, p. 339-350, (2001)

[117] Alexandre M., P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, p. 1-63, (2000)

[118] P.C. Lebaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay. Sci.*, 15, p. 11-29, (1999)

[119] Ray S. S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, p. 1539-1641, (2003)

[120] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Research*, Vol.8, n°5, p. 1179-1184, (1993)

[121] Okada A., Usuki A., The chemistry of polymer-clay hybrids, *Mater. Sci. Eng.*, C3, p. 109-115, (1995)

[122] Lan T., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J., Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy/clay nanocomposites, *Chem. Mater.*, 7, p. 2144-2150, (1995)

[123] Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y. H., Kotaka T., Tatayana H., Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposite via In Situ intercalative polymerization, *Polymer*, 41, p. 3887-3890, (2000)

[124] Ammarelis P., Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicate lamellaires, Thèse de doctorat, Université de Paris 6 (2005).

[125] Vaia R. A., Sauer B. B., Tse O. K., Giannelis E. P., Relations of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite, *J. Polym. Sci.*, 35, p. 59-67 (1997)

[126] Ogata N., Kawakage S., Ogihara T., Poly(Vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 576-581, (1997)

[127] Body R. W. , and Kyllinstad V. L., "Polyether Elastomers" pp-307-322 in "Encyclopedia of polymer Science and Engineerin" , Vol 62nd Ed ,H.F.Mark N.M.Bikales, C.G.Overberger, andG.Menges,Eds,Wiley-Interscience,NewYork,(1986).

[128] Pruitt M. E., and Baggett J. M., (Dow Chem. CO), U.S.Patent 2, 706,181 April12, (1955).

[129] CARRERAM., et coll., Matériaux polymères, DUNOD, Paris (1999).

Chapitre II
Matériaux et techniques
expérimentales

II. Matériaux et méthodes

II.1. Préambule

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser l'effet des nanocharges utilisées.

L'objectif principal de ce travail est de comprendre les effets de la concentration et le type de la nanocharge sur les propriétés des mélanges à base de polymères poly oxyde de propylène. Les matériaux sélectionnés pour cette étude ainsi que les méthodes de Préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre.

Propriétés	Valeurs
1- Densité	0.83
2- Température d'ébullition (°C)	34.1
3- Température de fusion (°C)	-112.16
4- Poids moléculaire (g/mol)	58.08

Tableau II.1. Différentes caractéristiques de l'oxyde de propylène utilisé

Formule chimique	$C_{19}H_{42}NBr$
Masse moléculaire	364.46 g/mol
Point de fusion:	>230°C (dec)

Tableau II.2. Différentes caractéristiques de Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide CTAB est un détergent cationique, soluble dans H_2O , facilement soluble dans l'alcool. CTAB est couramment utilisé dans la préparation et la purification de l'ADN génomique à partir de bactéries-Dans cette étude, l'argile utilisée est une bentonite brute provenant d'un gisement de MAGHNIA (Algérie). La bentonite se présente sous la forme d'une poudre constituée de grains ayant des tailles proche du micron. Ces grains sont formés d'agrégats de particules, elles-mêmes empilées les unes sur les autres sous forme de paquets.

II.2.1. Purification de la bentonite

Après un broyage et tamisage fin, la bentonite est mise en contact avec le sel NaCl (1M),

pour faire un échange des ions présents au sein de l'argile par les cations Na^+ , puis laissée sous agitation pendant 12 h, cette opération est répétée 03 fois, ensuite l'argile a subit un lavage plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (précipitation des ions Cl^- par AgNO_3), Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante pendant 48 heures, puis la suspension est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette afin de récupérer la fraction montmorillonitiques dont la taille des particules est autour de 2 μm . Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible, et ensuite la montmorillonite récupérée est séchée à 100°C et enfin broyée avec un mortier [1].

II.2.2. Modification organique de la montmorillonite

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart[2]. Nous introduisant dans une fiole jaugée d'un litre, 10 ml d'acide chlorhydrique 1N. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée, la solution est versée dans un erlenmeyer contenant un barreau magnétique.

Cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C pour le procédés optimisé), sur un agitateur magnétique chauffant.

Lorsque la température est stable, nous introduisant 10^{-2} moles de cetyltriméthylammonium bromure. Après trois heures d'agitation à 80°C , l'amine est dissoute et ionisée. Nous introduisant 5g de montmorillonite sodique.

Après trois heures d'échange cationique, on récupère de la montmorillonite organophile.

Cette dernière est alors rincée six fois successivement par de l'eau distillée à 80°C afin d'éliminer les cations inorganiques. L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelque goutte de nitrate d'argent au résidu du rinçage. Les ions alkylammoniums physisorbés ont été éliminés par un mélange eau / éthanol ((50/50) préalablement chauffé à 60°C . La montmorillonite organophile obtenus est ensuite séchée à 100°C , puis broyée. Cette dernière est nommée au cour de cette étude Mmt-CTAB. [3]

II.2.3. POP nanocomposite

Le poly(oxyde de propylene) (PPO) utilisé dans cette étude a été fournie par la société BASF et cetyltriméthylammonium bromide (CTAB) a été acheté Dans cette étude, l'argile utilisée est une bentonite brute provenant d'un gisement de MAGHNIA (Algérie). Cette argile est non

modifiée, c'est-à-dire qu'elle n'a pas subi d'échange cationique, mais lavée et purifiée pour retirer les traces de silice.

II.3 Préparation des nanocomposites

II.3.1. Poly oxyde de propylène nanocomposite et poly styrène nanocomposite

Les différents mélanges du poly oxyde de propylène (POP) et poly styrène ont été effectués dans des tubes. Chaque tube contenait un mélange de 10,0 g d'oxyde de propylène, 10,0 g poly styrène et une quantité de Maghnite-CTAB. Les huit types de composites ayant les différentes (1, 3, 5, 7 % en poids de Mmt-CTAB) ont été préparés, les mélanges ont été préalablement mélangés à sec et sous agitation en présence d'un agitateur magnétique, maintenus à la température ambiante. La réaction est arrêtée par la précipitation du POP / montmorillonite, et la conversion du monomère a été déterminée par gravimétrie en pesant les matières précipitées. Dans ce procédé, les monomères liquides sont intercalés dans les couches d'argile et polymérisent. Dans la notation adoptée, les sigles suivants : la lettre A correspondent aux poids massiques d'argile. Les différentes formulations étudiées sont résumées dans le tableau II.2

Echantillon	POP (%pds)	Mmt-C18 (%pds)
POPA3	97	3
POPA5	95	5
POPA7	93	7
POPA10	90	10

Echantillon	POP (%pds)	Mmt-C18 (%pds)
PS3	97	3
PS5	95	5
PS7	93	7
PS10	90	10

II.3.2. Synthèse du poly (oxyde de propylène-co-para nitro benzaldehyde)

II.3.2.a .Description du poly (oxyde de propylène-co-para nitro benzaldehyde)

La copolymérisation de l'oxyde de propylène avec le para nitro benzaldéhyde a été effectuée en masse en présence de Mmt-CTAB à température ambiante pendant 24 H.

Les proportions molaires des monomères étaient de 50°/° de oxyde de propylène et 50°/° de para nitro benzaldéhyde (0,05mole de chaque monomère)

II. Méthodes de caractérisations

II.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons. Des diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles ont été enregistrés en mode réflexion à température ambiante sur un diffractomètre Philips muni d'un compteur Geiger. Le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ a été employé ($\lambda=1.5405\text{\AA}$). Les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de 2θ comprises entre 2 et 43 degrés. La distance entre les feuillets est calculée à partir de la loi de Bragg: $d=\lambda/2\text{Sin}\theta_{\text{max}}$

La distance d'espacement est (001) calculée plan pic. Où d représente la distance inter réticulaire des plans $\{h\ k\ l\}$, θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés.



Figure. II.4.1. Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X

II.4. 2.Spectroscopie infrarouge

le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre le composante électrique de la radiation incidente avec le moments dipolaires des groupement chimiques

constituants l'échantillon. Chaque bande du spectre d'adsorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectropie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique. Cette technique a été utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des films de PO et PS, POPNB afin de recueillir des informations qualitatives sur l'apparition, la disparition de certains groupes fonctionnels et les caractéristiques chimiques de la réaction de polymérisation et copolymérisation. Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR ATI Matson n° 9501165, 0.5 mg de l'échantillon a été ajouté à 300 mg de KBr. on a mélangé dans un broyeur vibratoire avant le pressage d'un disque. Ainsi Les échantillons ont été dispersés dans KBr, des mesures ont été enregistrés à une résolution de 4 cm^{-1} , 32 scans.

II.4.3. Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation, ...). Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur un calorimètre à balayage différentiel (DSC). Instrument 204F1. Les échantillons du PP nanocomposite ont été étudiés sur une plage de température comprise entre -10 et 250°C . Pour le PLA nanocomposite les échantillons ont été étudiés sur une gamme de température comprise entre 20 et 200°C . Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

II.4.4. Balayage Électron Microscope (MEB) [7-8]

Dans les microscopies électroniques les matériaux sont observés à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces derniers sont déviés ou absorbés par le matériau qui se retrouve alors dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état normal se fait par émission de nouveaux électrons ou de photons avec différentes longueurs d'ondes qui sont captés par des détecteurs afin de fournir des informations sur le matériau analysé.

L'étude a été menée à l'Université Aboubekr Belkaïd Tlemcen (Chetouane pôles). Instrument (marque HITACHI-TM1000) est capable de grossissement de 100 000 fois et il couple à un détecteur de rayons X. Un faisceau d'électron (accéléré à des tensions généralement comprises entre 10 et 30KV) de quelques nanomètres de diamètre focalisé par des lentilles magnétiques, balaye la surface de l'échantillon, ce balayage est assisté par des bobines électromagnétiques, ligne par ligne, jusqu'à ce que l'échantillon entier soit parcouru.

L'image qui en résulte représente la surface de l'échantillon, le processus est très rapide. Le temps de conversion du signal électrique en image, la tension d'accélération, la conductivité et de nombreux facteurs doivent tous être pris en compte.

II.4.5. Microscope Optique Polarisant

Le microscope est équipé d'une acquisition d'image dans l'appareil photo en temps réel avec des lentilles: x100, x50, x20, x10, x5, les photos sont prises par la caméra F820 EXR FijiFilm

II.4.6. La microscopie à force atomique

Cette technique est basée sur la détection des forces lors de l'interaction entre la pointe fixée à l'extrémité d'un microlevier et la surface de l'échantillon, un champ d'application est utilisé pour cartographier la surface de tout type d'échantillon conducteur ou isolant.

Le principe de l'AFM est basé sur la détection des forces inter-atomiques s'exerçant entre un point idéalement fixé à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau. La surface à étudier est balayée par une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelque nm, soit au contact, soit à une distance de quelques μm . L'échantillon fixé sur un port. L'échantillon est monté sur une céramique piézoélectrique permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de 0,1 nm. Lors du balayage de la surface de l'échantillon, les forces d'interactions provoquent la déflexion du cantilever qui est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever. Le faisceau réfléchi par un miroir collecte par une photodiode divisée en quatre quadrants qui enregistrent le signal linéaire interprétant ainsi les mouvements de déflexion et de torsion qui sont perpendiculaires l'un à l'autre. L'étude topographique des surfaces permet en général d'extraire des informations sur la croissance des couches minces et des couches d'oxyde en particulier. Les images AFM en mode tapant avec un type de constante de rappel K de silicone entre 20 et 80 N/m régulent une fréquence de résonance $f_0 = 234 \text{ kHz}$. Rappelons que la microscopie à force atomique (AFM) est souvent confrontée à des problèmes de résolution en raison de la taille de la sonde.

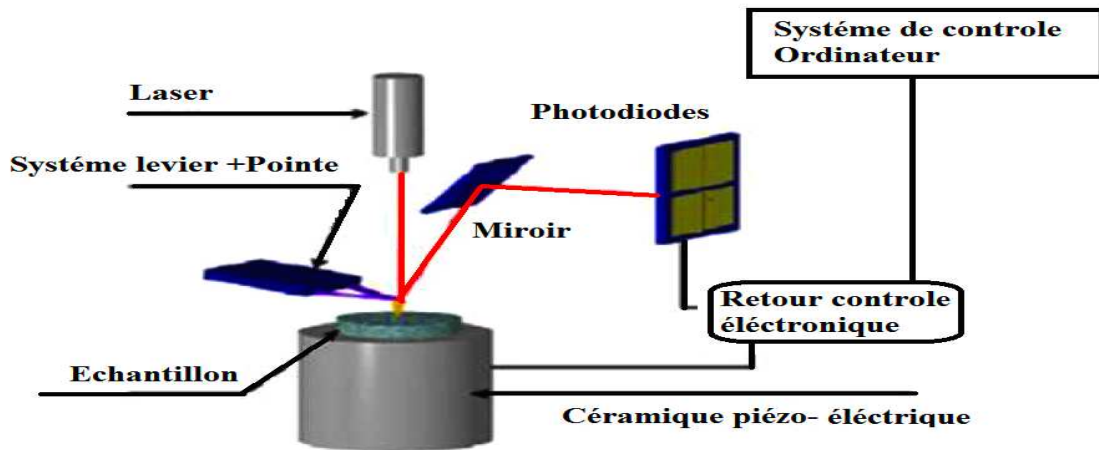


Figure. II.4.6.a Schéma du principe de AFM [4-6]

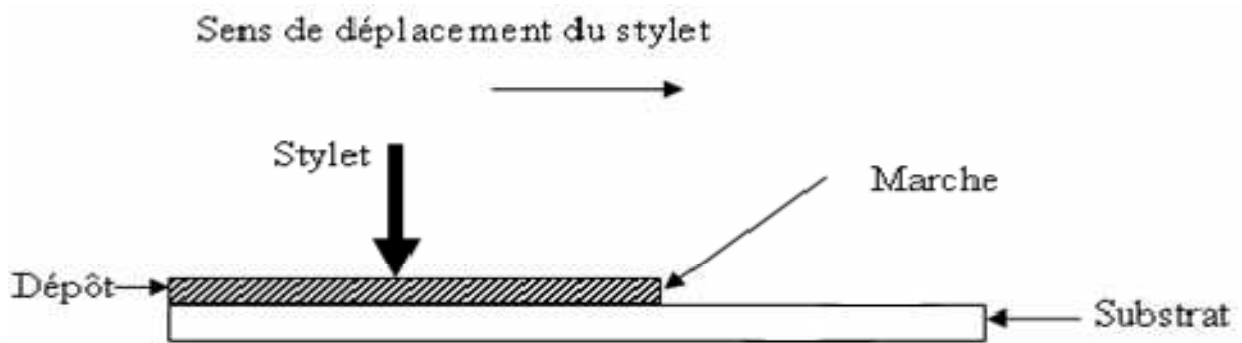


Figure. II.4.6.b Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre

II.4.7. La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est utilisée afin de caractériser la dispersion des feuillettes. L'appareil utilisé est un microscope Philips CM30. Une tension d'accélération de 300KV a été utilisée. Les observations ont été effectuées sur des coupes très fines (~ 80 nm) préparées par ultra microtomie à froid (~ -80°C). Les coupes ont été réalisées à partir des échantillons issus des films.

II.4.8. Analyse thermogravimétrique

Principe Cette technique d'analyse permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine qu'on accroche à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de température pouvant varier de la température ambiante jusqu'à la température maximum, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.

Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique. L'appareillage utilisé est la SETARAM TG-DTA 92-16, se décompose en plusieurs parties distinctes : un ordinateur; un contrôleur CS32 et un boîtier de commande; une unité de commutation de gaz et l'unité de mesure. Les essais ont été réalisés sous air entre 20 et 600°C à la vitesse de 10°C/min sur les films du PO nanocomposite préparés

L'**analyse mécanique dynamique (AMD)** est une méthode de mesure de la viscoélasticité. Cette méthode d'analyse thermique permet l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques, tels les polymères

III.8. Références bibliographiques chapitre II

- [1] Bouras O., Adsorptive properties of Organophilic Pillared Clays: Synthesis and Characterization. PhD thesis (University of Limoges France (2003).
- [2] Le Pluart Loïc., Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : Role Of Interactions on The formation, Morphology at Different Levels of Scale and Mechanical Properties of The Networks. / PhD / (National Institute of Applied Sciences Lyon (2002).
- [3]. Okada A., Usuki A., Mater Sci Eng Mater Sci Eng. 3(2): 109–115 (1995).
- [4] Benelmadjat Hannane ., "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [5] Chelouche Azeddine., "élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène. Caractérisation structurale et optique", thèse de doctorat, Constantine (2007).
- [6] Qiudi Liu., "Optimisation and Characterization of Transparent Oxide Layers for CIGS solar cells fabrication", thèse de master, Université de Toledo 2007.
- [7] Liang Peng., Teng-Feng Xie., Min Yang., Ping Wang., Dan Xu., Shan Pang., De-Jun Wang., "Light induced enhancing gas sensitivity of copper-doped zinc oxide at room temperature", Sensors and Actuators B 131 660–664 (2008).
- [8] Seung Hwangbo., Yun-Ji Lee., Kyu-Seog Hwang., "Photoluminescence of ZnO layer on commercial glass substrate prepared by sol–gel process", Ceramics International 34 1237–1239 (2008).

Chapitre III
Caractérisation des
nanocomposites
POP/montmorillonite
modifiée

III. Caractérisation de poly oxyde de propylène renforcé par nanoargile

Nous nous intéressons de ce chapitre à l'influence de la concentration de nanoargile et l'effet de traitement de nanoargile sur la structure de nanocomposite POP/montmorillonite-CTAB , ce chapitre concerne la réalisation de nanocomposite d'argile lamellaire organophile à matrice poly oxyde de propylène et chercher à optimiser le procédé d'élaboration afin de favoriser la dispersion de l'argile , les méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre. En effet, le polyoxydepropylène est l'un des polymères les plus utilisés. L'amélioration que pourrait éventuellement apporter l'incorporation de nanocharges présente un très grand intérêt.

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

l'analyse DRX permet d'identifier les différentes distances interréticulaires des argiles, en particulier leur distance basal d_{001} , les montmorillonites de sodium naturelles contiennent une couche d'eau leur espace interfolier ,donnant lieu à une distance basale de $12,5 \text{ \AA}$ (Grim 1953). La figure III.1.1 présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la la figure III.1.2 présente les diffractogrammes de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB. La Mmt-Na présente un pic à $2\theta=6.95^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,970 \text{ \AA}$. l'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=2.46^\circ$.L'intensité du premier pic de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB étant nettement supérieur à celle du premier pic de la montmorillonites de sodium , et par conséquent une augmentation du $d_{001}=32,602 \text{ \AA}$ pour la Mmt-CTAB ($d_{001}= 32,603 \text{ \AA}$, $d_{002}= 19,680 \text{ \AA}$). .Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique.

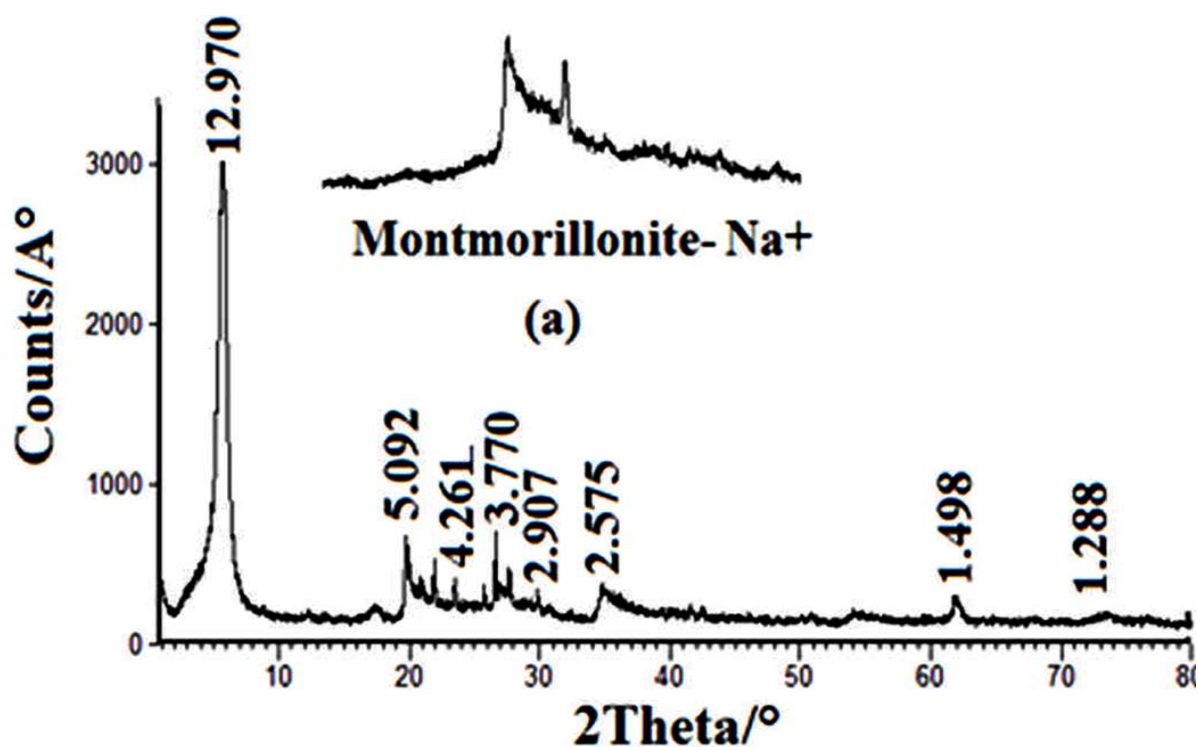


Figure III.1.1. Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na ($d_{001}=12.97\text{\AA}$)
Program: XPERT PLUS01.

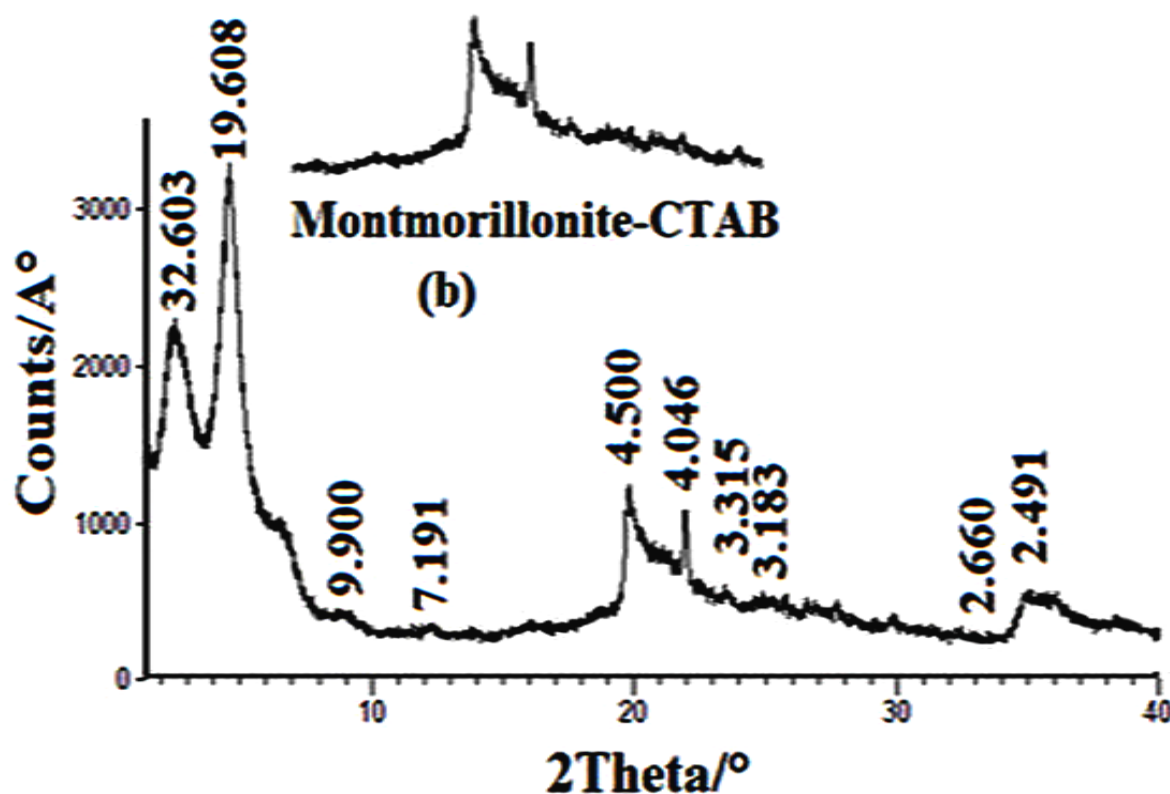


Figure III.1.2. Diffractogrammes RX de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB ($d_{001}=32,603\text{\AA}$, $d_{002}=19,680\text{\AA}$) Program: XPERT PLUS01.

Il est possible de conclure que la majorité de l'argile est intercalée par les molécules de tensioactifs en configuration types paraffine ($d_{001}=32,603\text{\AA}$) tandis qu'une faible partie semble correspond à une configuration pseudo tricouche($d_{001}=12,79\text{\AA}$).

Dans le cas de NCPO3 (Figure III.1.3.2), un pic est observé à environ $2,21^\circ$ ($36,8933^\circ$), correspondant au plan (001) des couches de silicate empilées et intercalées dispersées dans la matrice PPO, accompagné de l'apparition d'un petit pic à $5,02^\circ$, qui a été attribuée au plan (002) (d_{002}). Le composite du poly oxyde propylène avec 1% de montmorillonite modifiée NCPO1(Figure III.1.3.1) ($37,32^\circ$), montre une augmentation remarquable de la distance interlamellaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée. Ceci indique qu'il y a une pénétration des chaînes de poly oxyde de propylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée.

La caractérisation structurale des nanocomposites a été réalisée en utilisant des motifs de diffraction des rayons X, ce qui pourrait permettre une preuve directe de l'intercalation des chaînes polymères dans les galeries de silicate. Cela indique que le traitement organique de l'argile peut entraîner une expansion de la distance interlamellaire par l'intercalation des tensioactifs.

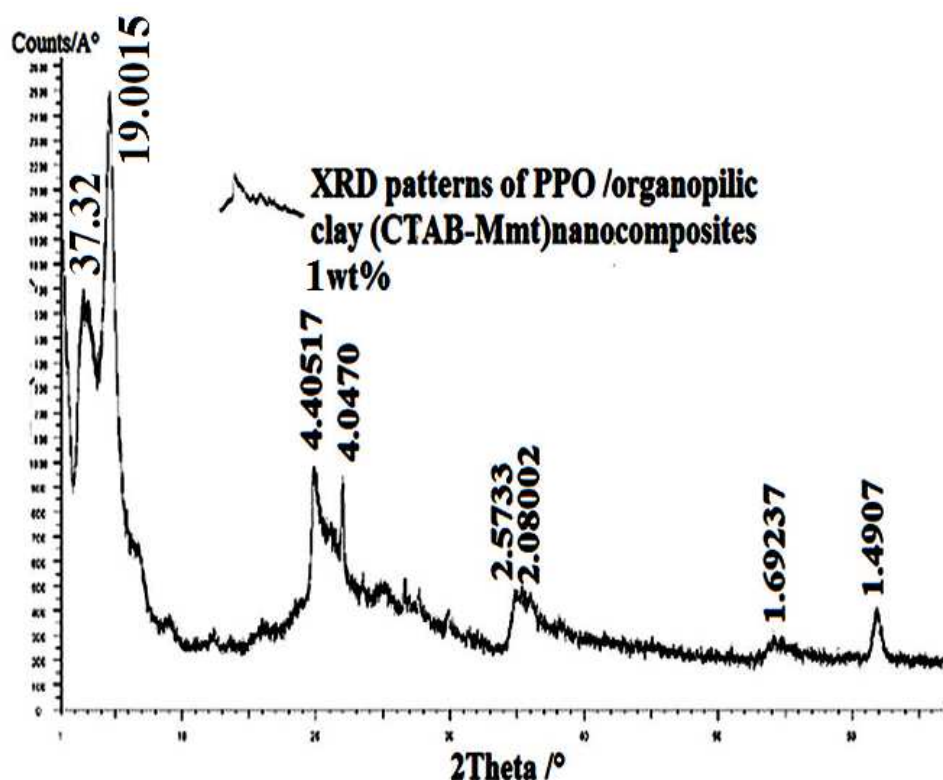


Figure III.1.3.1. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT -CTAB) nanocomposites avec un divers 1% en poids ($d_{001}= 37, 32\text{\AA}$, $d_{002}= 19,0015\text{\AA}$) Program: XPERT PLUS01.

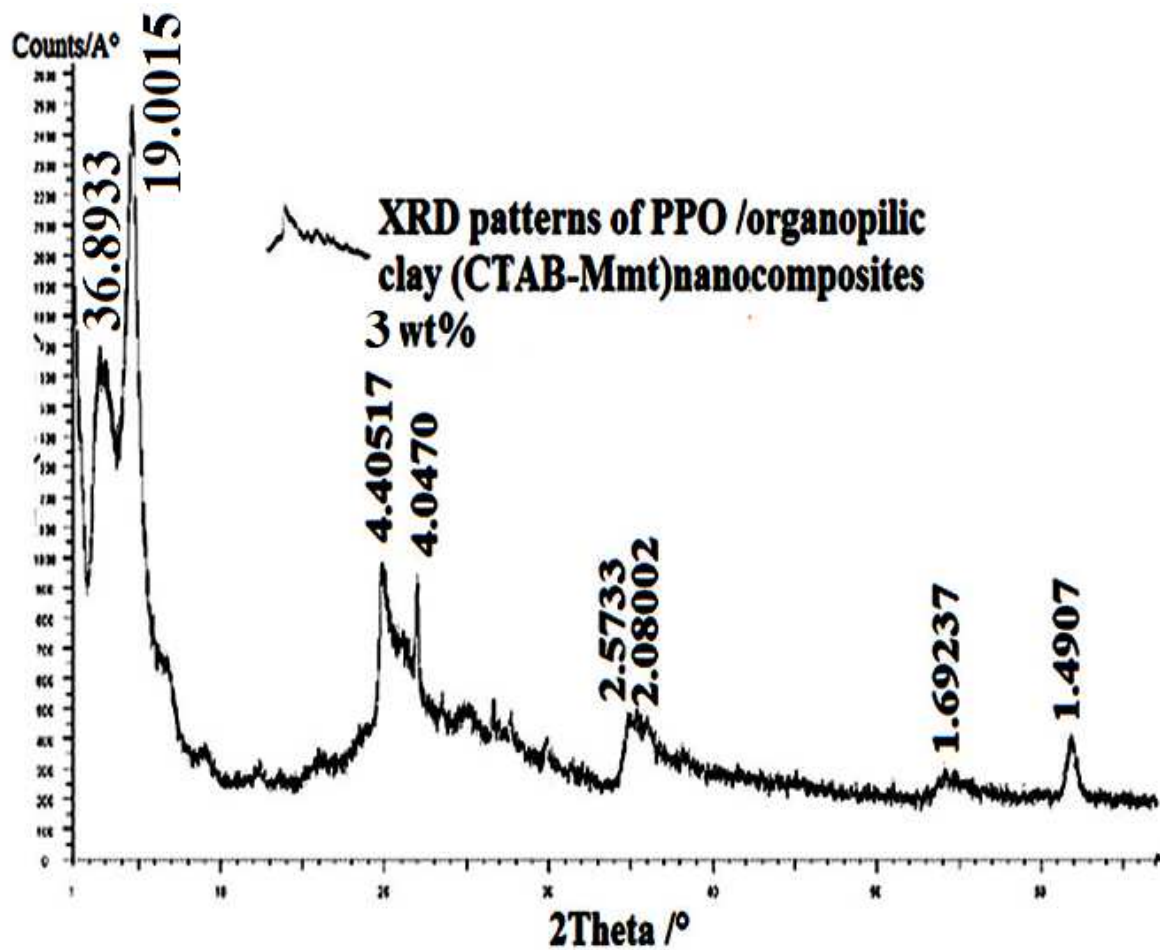


Figure III.1.3.2. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 3% en poids (NCPO3) ($d_{001}= 36,8933\text{A}^\circ$, $d_{002}= 19,754\text{A}^\circ$) Program: XPERT PLUS01.

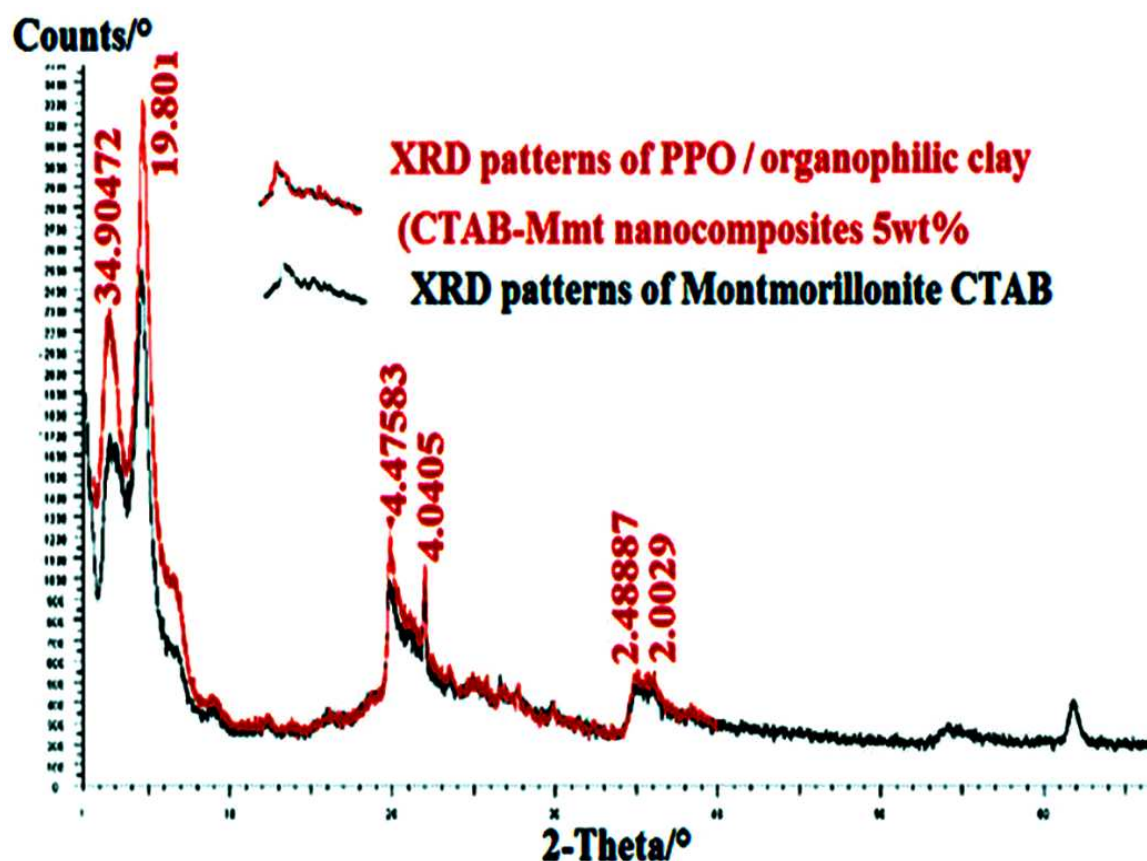


Figure III.1.3.3. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 5% en poids (NCPO5) ($d_{001}= 34, 9047\text{\AA}$, $d_{002}= 19,801\text{\AA}$) Program: XPERT PLUS01.

Figure III.1.3.1, Figure III.1.3.2 et Figure III.1.3.3. présente les diffractogrammes des nanocomposites NCPO1, NCPO3 et NCPO5. Un déplacement des pics caractéristiques de la montmorillonite (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les films.

Un déplacement remarquable des pics caractéristiques (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les échantillons. Des conclusions peuvent être tirées en étudiant l'état du pic (001). Ce dernier est considéré comme un pic du premier ordre. L'existence de ce pic est significative d'une organisation à plus grande échelle des nanosilicates.

Pour une augmentation de la teneur en argile des nanocomposites NCPO3, NCPO5 et NCPO7, on a une augmentation de la distance d_{001} entre les couches de $37,321\text{\AA}$, $36,8933\text{\AA}$, $34,9047\text{\AA}$, respectivement. On observe une décroissance de la distance basale d_{001} avec la augmentation de la concentration en masse de l'argile, cela confirme que l'intercalation est favorisée par l'ajout de quantité faible de Magnite-CTAB.

III.2. calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le thermogramme de l'échantillon de l'expérience obtenu avec une vitesse de chauffage de 10°C/min présente un pic exothermique, il caractérise la température de transition vitreuse du NCPO cette température diffère à la température de transition vitreuse de POP -75°C

Le tracé de DSC du produit nanocomposite tel que reçu (Figure III.2.1.). On note la présence d'une première transition exothermique de capacité calorifique s'étalant vers 50°C à 70°C un maximum du pic à 57,1°C caractéristique de la transition vitreuse du matériau. Une deuxième transition exothermique s'étalant de 250°C à 270°C avec un maximum du pic à 271,9°C est ensuite observée.

Il est intéressant d'analyser la cristallinité de la PPO dans les différents échantillons par ces mesures sont affichées dans Figure. III.2.1 et le Tableau. III.2.2

Selon la figure III.2.1. le nanocomposite NCPO présente une température de transition vitreuse Tg supérieure à celle du PPO

composés	Tg moyenne (°C)
■ Poly oxyde de propylène	-75
NCPO3	-53.9
NCPO5	-52.6
NCPO7	-50.2

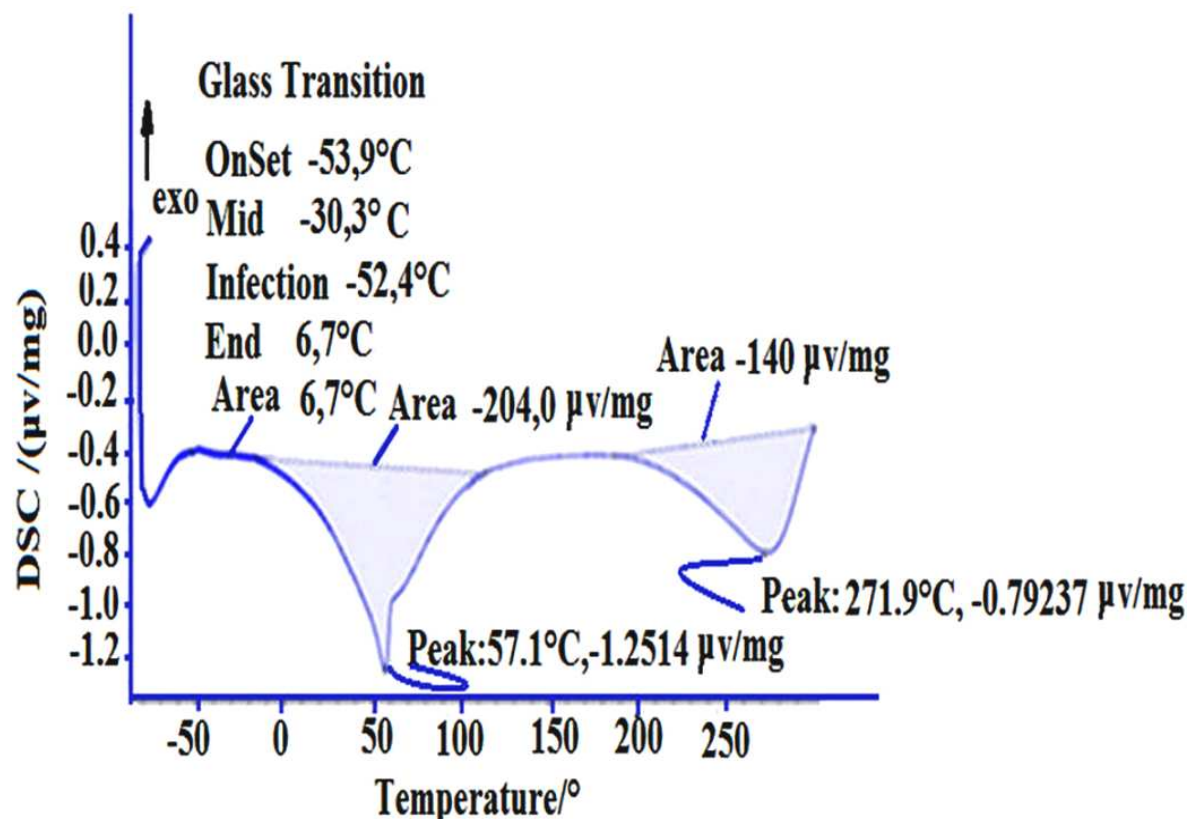


Figure. III.2.1.a. DSC de Poly oxyde de propylène / montmorillonite-CTAB (3% en poids) nanocomposite

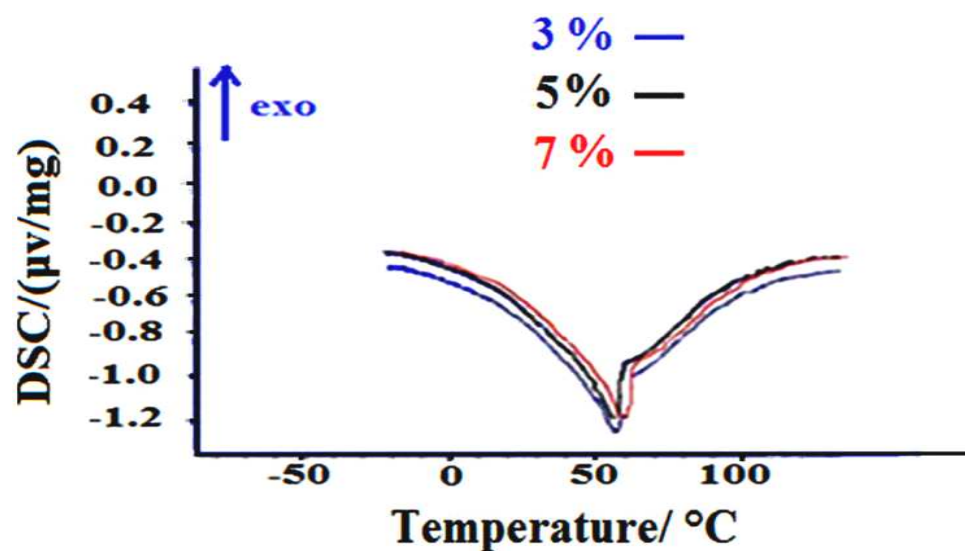


Figure.III.2.1.b. Analyse DSC de poly oxyde propylène / argile nanocomposites avec une concentration variant d'argile modifié.

La T_g augmente avec l'addition de l'argile dans toutes les séries d'argile comme serait compatible avec des charges bien dispersées ayant un bon contact interfacial [1]. Cet effet

peut être attribué au procédé de traitement, qui apparaît pour générer une dispersion ultérieure des plaquettes de silicate dans la matrice [2].

Toutes les montmorillonites étudiées se dégradent à partir de 200°C, dans la plage de température de mise en forme du polyoxyde de propylène. Il est difficile de savoir si une dégradation de la modification de nanoargile, interviendra lors de la réalisation des matériaux. Certes, la température d'élaboration des nanocomposites est comprise entre 200 et 230°C est importante, mais le confinement des ions alkyle ammonium dans les espaces interfoliaires dans une matrice devrait conduire à une stabilité thermique plus importante.

Nous distinguons également des pics intenses, signe d'un changement d'état important.

Pour la NCPO3, NCPO5, NCPO7, nous observons une diminution de l'intensité du pic exothermique, sans changement de position après un refroidissement rapide. Cela met en évidence l'existence d'une structure organisée qui « fond » aux alentours de 51°C et que cette organisation est plus importante.

III.3. Spectrométrie infrarouge

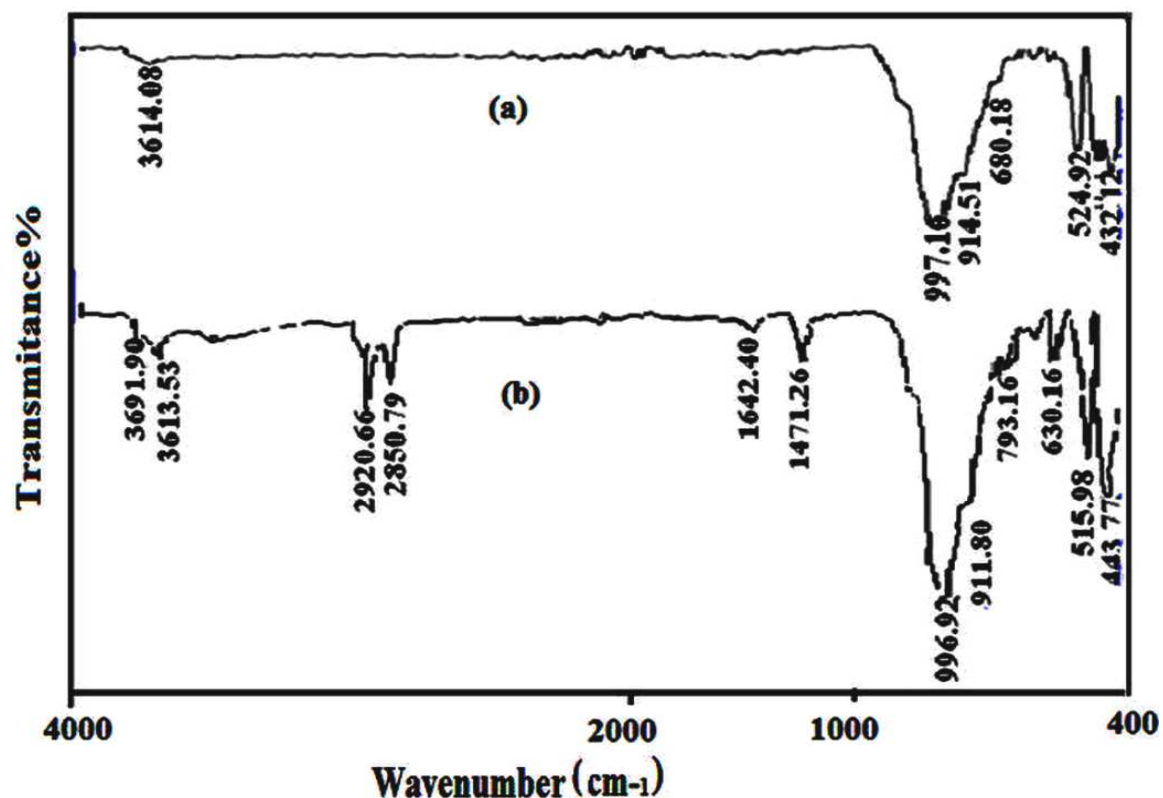


Figure III.3.1. Spectre infrarouge de montmorillonite -Na⁺ et montmorillonite -CTAB

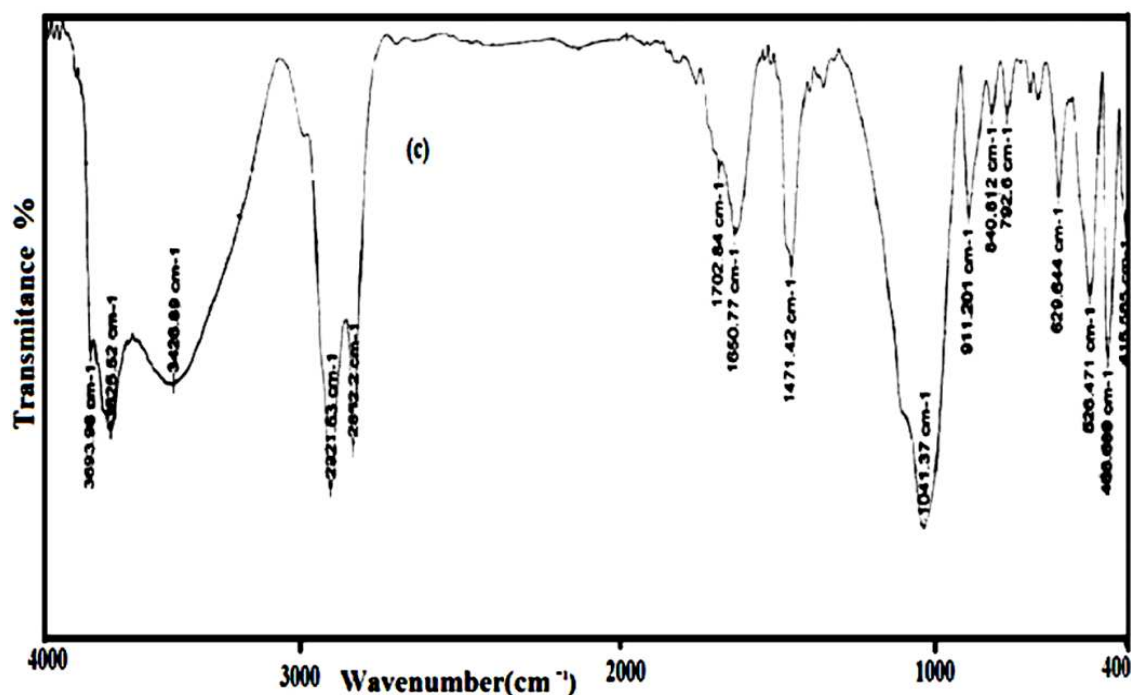


Figure III.3.2. Spectre infrarouge de nanocomposite PPO/ Montmorillonite-CTAB

L'analyse par IR du POP, a donné les bandes caractéristiques suivantes :

- des bandes de moyennes intensités situées entre 2865.43 cm^{-1} et 2933.51 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration de valence de la liaison C-H des méthylènes.
- une bande intense vers 1720.81 cm^{-1} , qui correspond au groupement carbonyle C=O de la fonction ester.
- une bande intense à 1167.06 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de la liaison C-O de la fonction ester.
- une bande d'absorption intense située à 1050.29 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de la liaison C-O de la fonction éther.
- des bandes d'intensités moyennes entre 1388.37 cm^{-1} et 1442.02 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration du groupement $-\text{CH}_3$ de l'unité de OP
- Figure.3 (A) montre des bandes d'absorption de la montmorillonite (ν OH stretching , δ OH bending) que nous notons les valeurs suivantes :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration de la Maghnite
$443,77 \text{ cm}^{-1}$ et $524,92 \text{ cm}^{-1}$	δ Si-O et ν Si-O
630_690	Déformation OH de la Maghnite

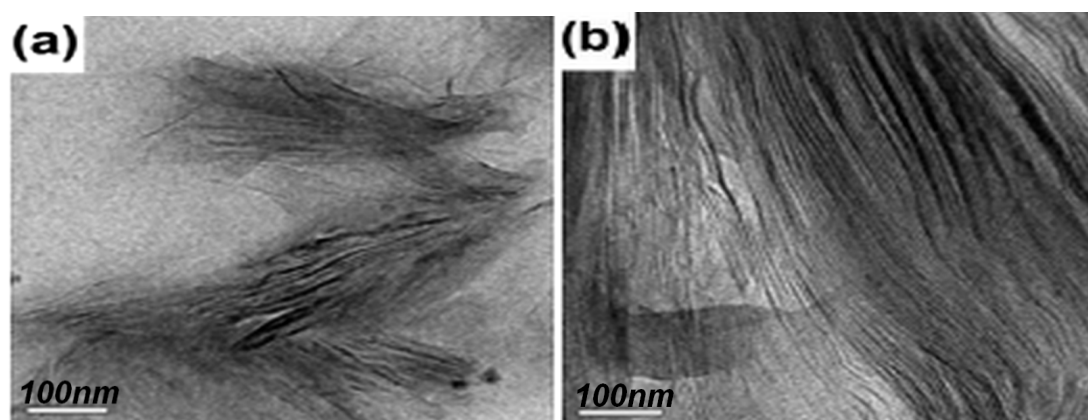
914,51 cm ⁻¹	v Si-O
996.97 cm ⁻¹	δ OH hydratation
3614 .08 cm ⁻¹ (bosse)	v OH hydratation

Figure.3 (b) montre une bande à 2850,79 et 2920,66 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être dues à l'augmentation de l'espace disponible dans l'espace intercalaire

Figure.3 (C) nous montre La bande 2921,63 cm⁻¹ est due à l'augmentation de l'espace disponible dans l'espace intercalaire. Il peut être expliqué que PPO a été intercalé avec succès dans la galerie de silicate à l'intérieur du nanocomposite. Il excite deux bandes à 2930,31 et 2861,84 cm⁻¹. Ils sont affectés à l'étirage CH de la séquence d'éthylène. Dans la région de 1300-900 cm⁻¹, on constate des pics plus large avec l'addition d'argile organique en particulier le pic 1206, 22 cm⁻¹. Figure3. (C) montre que le Mmt-CTAB présente deux bandes à 2920,66 cm⁻¹ pour le mode asymétrique CH₂ étirement et 2851 cm⁻¹ pour le mode symétrique et CH₂ étirement semblable à ceux de l'argile organique. La bande se déplace 3104,83 cm⁻¹ est due à l'augmentation de l'espace disponible dans l'espace intercalaire.

III.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (TEM), sur les quatre nanocomposites NCPO1, NCPO3, NCPO5, NCPO7 qui ont montré une dispersion meilleure par diffraction des rayons X. La figure III.4. montre les micrographes du NCPO1, NCPO3, NCPO5, NCPO7 respectivement, les images à grand grossissement ont montré des structures intercalées, indiquant que la majorité des plaquettes d'argile sont bien dispersé dans la matrice PPO.



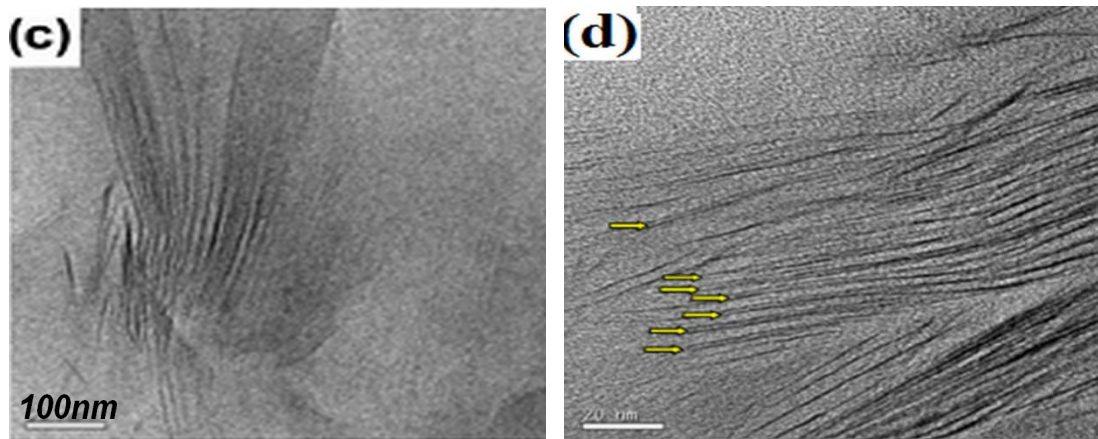


Figure III.4. Micrographes TEM du PPO / montmorillonite -CTAB avec 1% , 3% , 5%,7% en poids (100nm) nanocomposites

III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.5. illustre la morphologie de la surface de l'échantillon POP / montmorillonite -CTAB, le nanocomposite représente un alliage classique où les particules dispersées de la montmorillonite -CTAB sont bien ancrées à la matrice POP, même il révèle la présence d'entités argileuses sous forme de feuillets empilements ou agrégats bien dispersés dans la matrice POP quelle que soit le taux d'argiles incorporé, indique nettement une amélioration de la qualité de dispersion.

Pour le taux de charge de 1%, l'existence des gros agrégats. En revanche le nombre et la taille des agrégats observés à fort taux de charge diminuent, et les structures des nanocomposites semblent dépendre du taux des charge. Ces observations est expliquées par la présence d'un phénomène d'agglomération durant la mise en œuvre des nanocomposites.

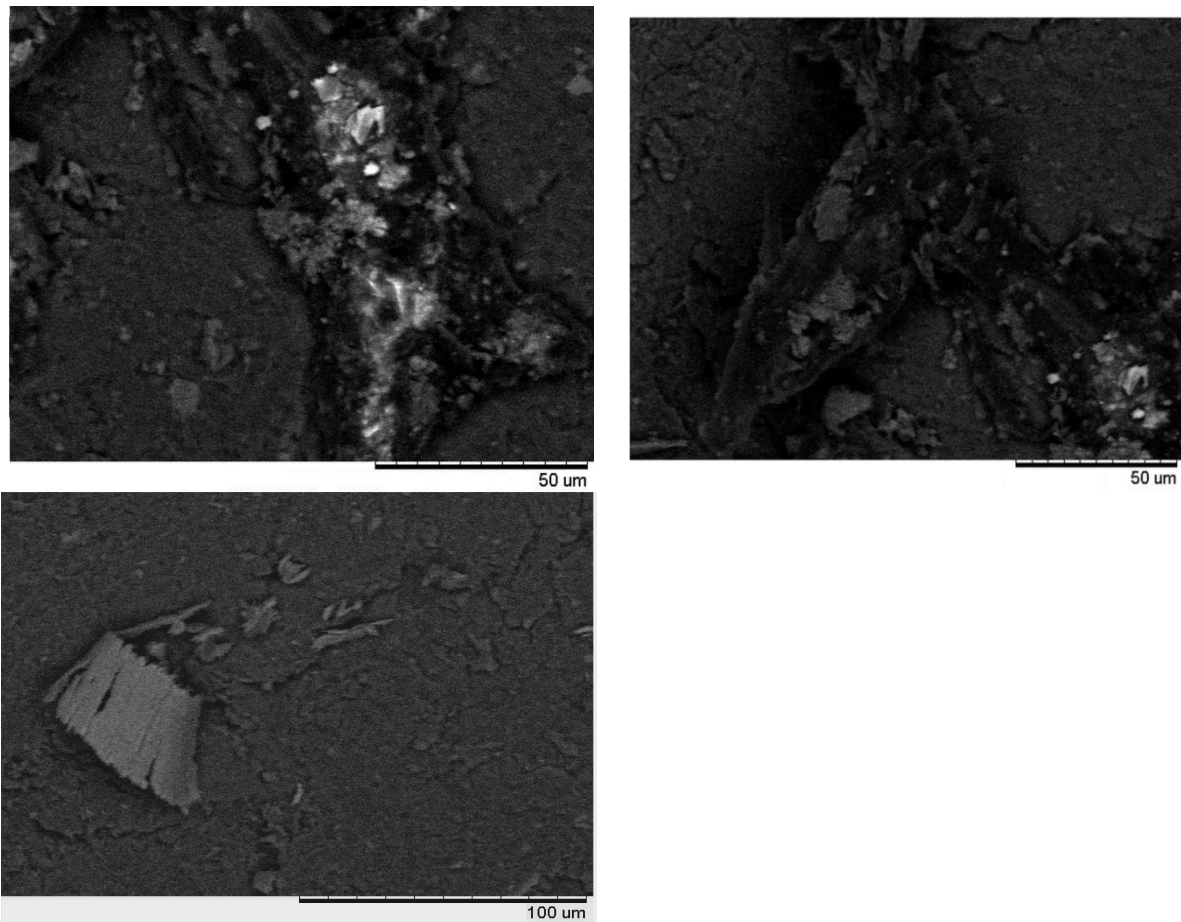


Figure III.5. Image MEB de POP / montmorillonite -CTAB avec 1% ,3%, 5%, en poids (100µm) nanocomposite.

III.6. Microscope Optique Polarisant

La Figure III.5 présente les observations effectuées par microscopie optique en lumière polarisée, les entités cristallines grandissent rapidement pour donner des cristallites de plus grande taille (50 µm en moyenne). Les sphérolites de ce mélange ont également des diamètres moyens de 10 µm. Il apparaît donc que la cristallisation des mélanges POP / montmorillonite -CTAB est guidée par la phase POP présente.

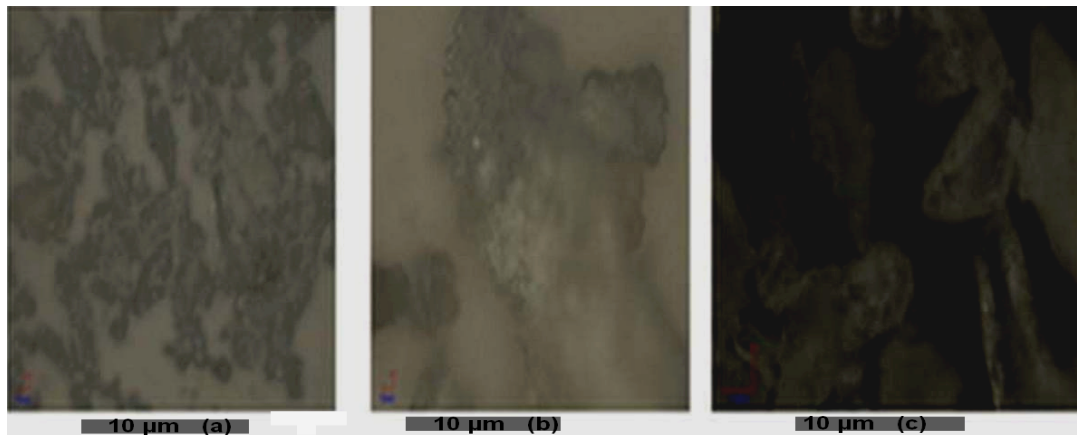


Figure III.6 Evolution de la croissance des entités cristallines suivie par Images microscope optique pour POP / montmorillonite -CTAB avec différents poids, (a) 1% en poids, (b) 3% en poids, (C) 5% en poids nanocomposites

III.7 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de montmorillonite, mais de manière quantitative.

Le principe de fonctionnement est globalement le même pour tous les AFM, des solutions techniques pour piloter le microscope et détecter les infimes déformations du levier varient de microscope en microscope. Les déplacements du levier (axe des z) et mis de l'échantillon (axes des x et des y) sont assurés par des cristaux piézoélectriques. Ceux-ci ont la particularité de se déformer lorsqu'on applique une tension à leur extrémité. En utilisant des cristaux piézo-électriques de petite taille, mus par des tensions faibles, on obtient des déplacements de l'ordre du centième de nanomètre permettant la résolution atomique.

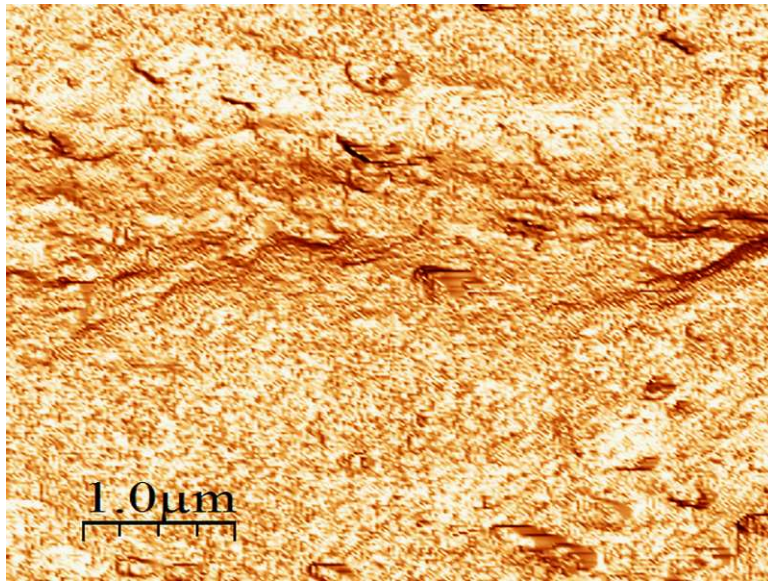
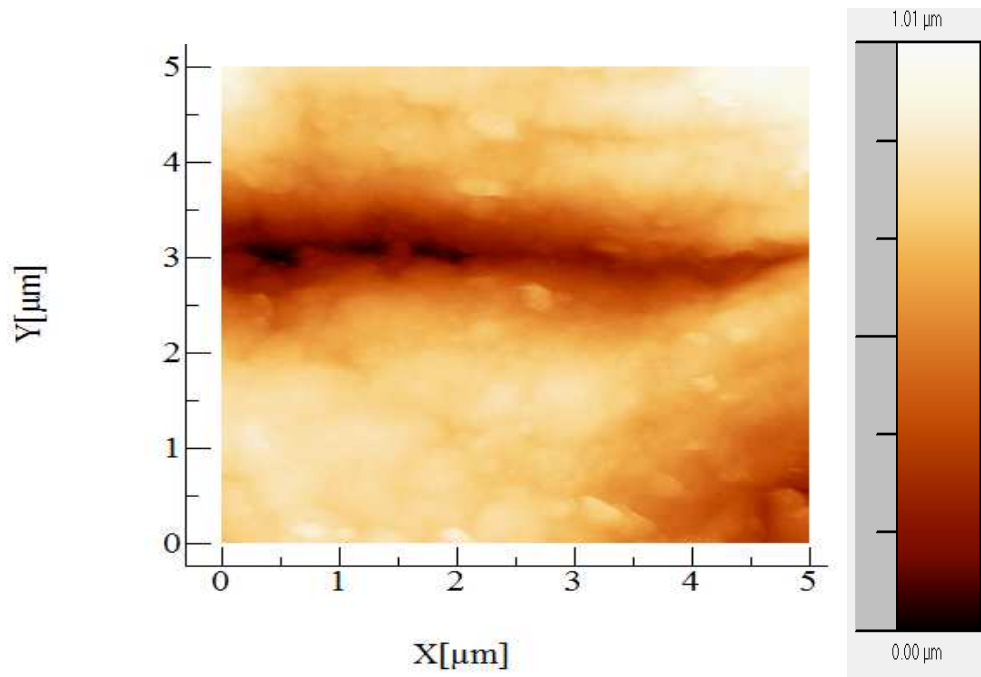
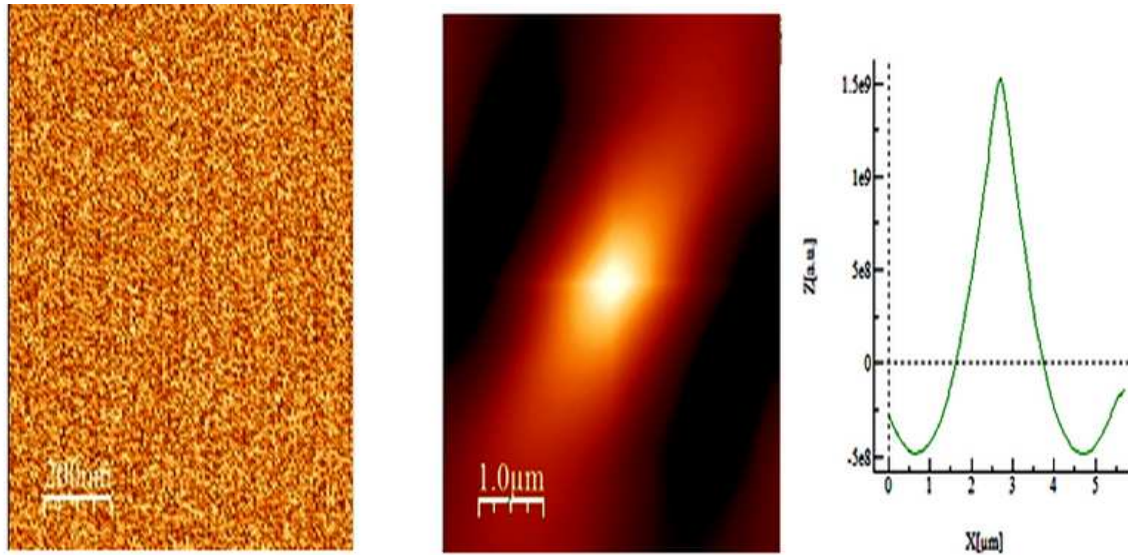


Figure.III.7.a images AFM de POP / montmorillonite -CTAB nanocomposites(5 μm x 5 μm)

L'analyse de différentes images révèle que la taille des grains augmente en fonction de temps de formation. La forme sphérique des grains est révélée par la figure III.7.a d'autre part, il apparaît clairement que la taille en hauteur augmente suivant l'axe Z et également suivant les directions latérales X et Y. L'étude approfondie par la fonction d'autocorrélation nous renseignera d'avantage par la suite.

L'autocorrélation est un outil mathématique souvent utilisé en traitement du signal, elle va permettre de déterminer la taille des grains suivant les directions x et y, et détecter les régularités ainsi que les profils répétés. Pour le calcul de la taille des grains, le processus est

montré dans la figure suivante sur la couche de surface de nanoargile modifier pendant 1 jour à température



profile topography

A typical AFM image

Autocorrelation

Figure.III.7.c : (profile topography)Image topographique (Atypical AFM image) Detail mettant en evidence les facettes des nanoobjet de surface , (Autocorrelation) Image obtenue par correlation (5µm x 5µm).

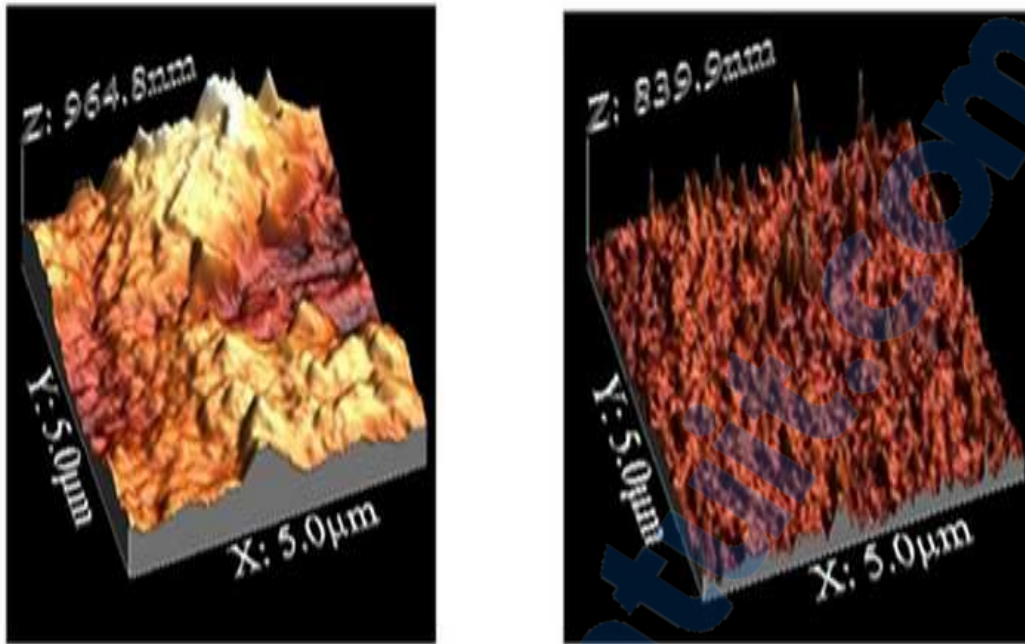


Figure.III.7.c Topographie AFM 3D de POP / montmorillonite -CTAB nanocomposites (5 μ m x 5 μ m)

Les propriétés structurales ont été étudiées par la microscopie à force atomique, les résultats expérimentaux obtenus montrent clairement l'influence de la géométrie de dépôt sur la morphologie de la surface des couches des feuilles de nanocomposites PPO / montmorillonite - CTAB . Les images topographiques montrent également que la taille des îlots augmente avec l'épaisseur et que la rugosité de surface a augmenté avec la géométrie de dépôt.

III.8. Conclusion

Dans le premier volet de cette étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du rapport POP / Maghnite -CTAB sur la morphologie à base de polyoxydepropylène. La Maghnite est une des argiles montmorillonite smectiques, qui a été modifiée organiquement avec du cetyltriméthylammonium bromide pour préparer les nanocomposites polymère/argile-CTAB. L'étude par DRX a montré que la meilleure dispersion d'argile au sein de la matrice a été obtenue avec des concentrations en masse (1,3,5,7 %). La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) indique la présence d'entités argileuses sous forme de feuillets empilements ou agrégats bien dispersés dans la matrices POP/ Maghnite -CTAB (1,3,5 %) nanocomposites et nous a donnée une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques. On obtient une morphologie quasi totalement intercalée lors de la dispersion de l'argile organophile dans le POP, constatée par l'observation MET. La température de transition vitreuse (Tg) de nanocomposites diminue légèrement lorsque la teneur en argile augmente. La stabilité thermique des nanocomposites est améliorée par la présence d'une d'argile modifiée organiquement qui est incorporés dans la matrice de polymères POP.

III.9. Références bibliographiques

- [1] Gorrasi G., Tortora M., and Vittoria V., Synthesis and physical properties of layered silicates/polyurethane nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43(18): p. 2454-2467 (2005).
- [2] Jin J., et al., An analysis on the enhancement of the fatigue durability of polyurethane by incorporating organoclay nanofillers. *Molecular Materials and Engineering*, 291(11): p. 1414-1421 (2006).
- [3] Chen B., et Evans J. R., X-ray diffraction studies and phase volume determinations in poly(ethylene glycol)-montmorillonite nanocomposites. *Polymer International*, 54 (5): p. 807-813 (2005).
- [4] Park k. H., HavJ.S., Yun W. S., *Surf. Surf.*, 492, 34 (2001).
- [5] Hodizc A., Stachurski Z. H., Kim J. K., *Polymers* 41:6895 (2000).
- [6] [http:// fr.wikipedia. org/ wiki/ Autocorr C₃ % A₉ lation .](http://fr.wikipedia.org/wiki/Autocorr%C3%A9lation)
- [7] Garreau G., Bubendorff J. L., Hajjar S., Berling D., Zabrocki S., Mehdaoui A., Stephan R., Wetzl P., Gewinner G., Pirri C., *Phys. Stat. Soli. (C)* ,12, 3726-3730 (2004).

Chapitre III
Caractérisation des
nanocomposites
POP/montmorillonite
modifiée

III. Caractérisation de poly oxyde de propylène renforcé par nanoargile

Nous nous intéressons de ce chapitre à l'influence de la concentration de nanoargile et l'effet de traitement de nanoargile sur la structure de nanocomposite POP/montmorillonite-CTAB , ce chapitre concerne la réalisation de nanocomposite d'argile lamellaire organophile à matrice poly oxyde de propylène et chercher à optimiser le procédé d'élaboration afin de favoriser la dispersion de l'argile , les méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre. En effet, le polyoxydepropylène est l'un des polymères les plus utilisés. L'amélioration que pourrait éventuellement apporter l'incorporation de nanocharges présente un très grand intérêt.

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

l'analyse DRX permet d'identifier les différentes distances interréticulaires des argiles, en particulier leur distance basal d_{001} , les montmorillonites de sodium naturelles contiennent une couche d'eau leur espace interfolier ,donnant lieu à une distance basale de $12,5 \text{ \AA}$ (Grim 1953). La figure III.1.1 présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la la figure III.1.2 présente les diffractogrammes de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB. La Mmt-Na présente un pic à $2\theta=6.95^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,970 \text{ \AA}$. l'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=2.46^\circ$.L'intensité du premier pic de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB étant nettement supérieur à celle du premier pic de la montmorillonites de sodium , et par conséquent une augmentation du $d_{001}=32,602 \text{ \AA}$ pour la Mmt-CTAB ($d_{001}= 32,603 \text{ \AA}$, $d_{002}= 19,680 \text{ \AA}$). .Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique.

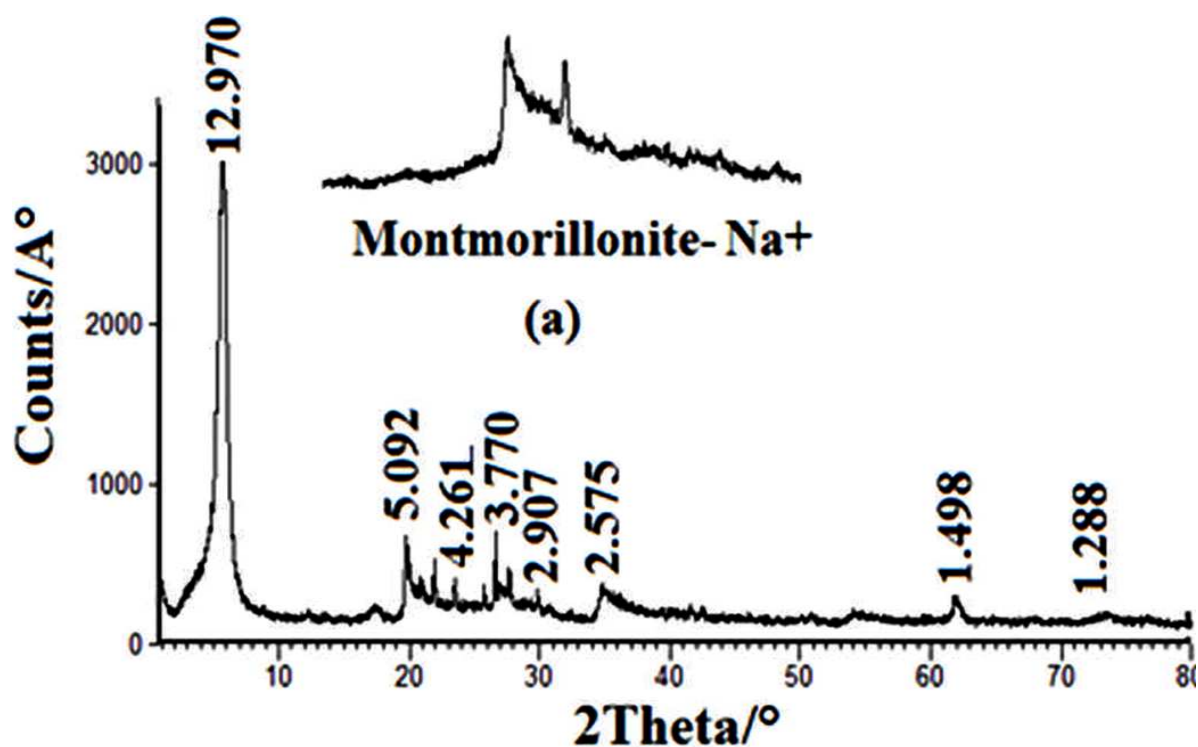


Figure III.1.1. Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na ($d_{001}=12.97\text{\AA}$)
Program: XPERT PLUS01.

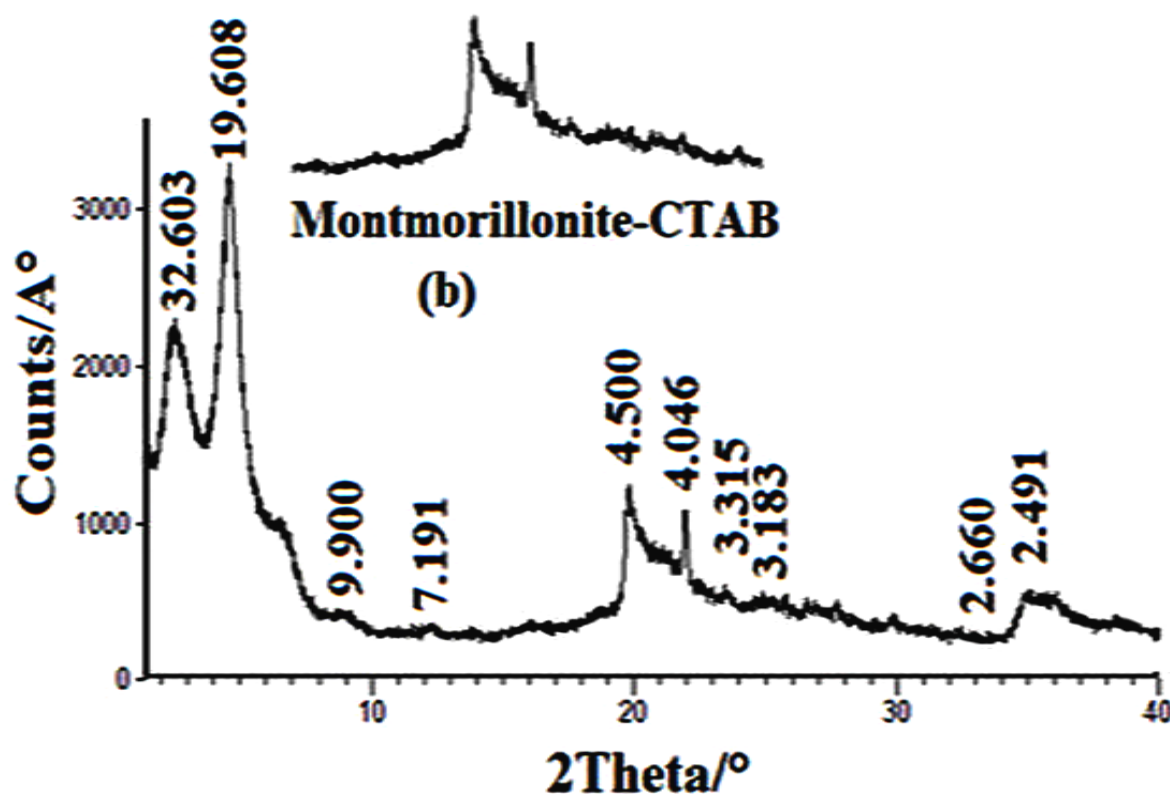


Figure III.1.2. Diffractogrammes RX de la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB ($d_{001}=32,603\text{\AA}$, $d_{002}=19,680\text{\AA}$) Program: XPERT PLUS01.

Il est possible de conclure que la majorité de l'argile est intercalée par les molécules de tensioactifs en configuration types paraffine ($d_{001}=32,603\text{A}^\circ$) tandis qu'une faible partie semble correspond à une configuration pseudo tricouche($d_{001}=12,79\text{A}^\circ$).

Dans le cas de NCPO3 (Figure III.1.3.2), un pic est observé à environ $2,21^\circ$ ($36,8933^\circ$), correspondant au plan (001) des couches de silicate empilées et intercalées dispersées dans la matrice PPO, accompagné de l'apparition d'un petit pic à $5,02^\circ$, qui a été attribuée au plan (002) (d_{002}). Le composite du poly oxyde propylène avec 1% de montmorillonite modifiée NCPO1(Figure III.1.3.1) ($37,32^\circ$), montre une augmentation remarquable de la distance interlamellaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée. Ceci indique qu'il y a une pénétration des chaînes de poly oxyde de propylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée.

La caractérisation structurale des nanocomposites a été réalisée en utilisant des motifs de diffraction des rayons X, ce qui pourrait permettre une preuve directe de l'intercalation des chaînes polymères dans les galeries de silicate. Cela indique que le traitement organique de l'argile peut entraîner une expansion de la distance interlamellaire par l'intercalation des tensioactifs.

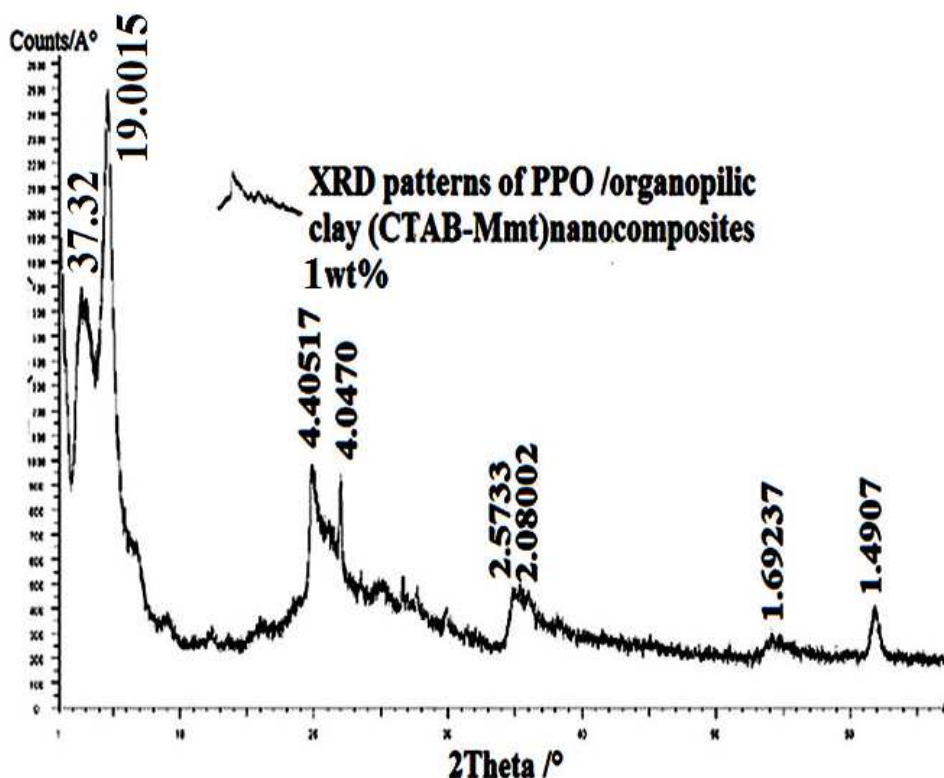


Figure III.1.3.1. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT -CTAB) nanocomposites avec un divers 1% en poids ($d_{001}= 37, 32\text{A}^\circ$, $d_{002}= 19,0015\text{A}^\circ$) Program: XPERT PLUS01.

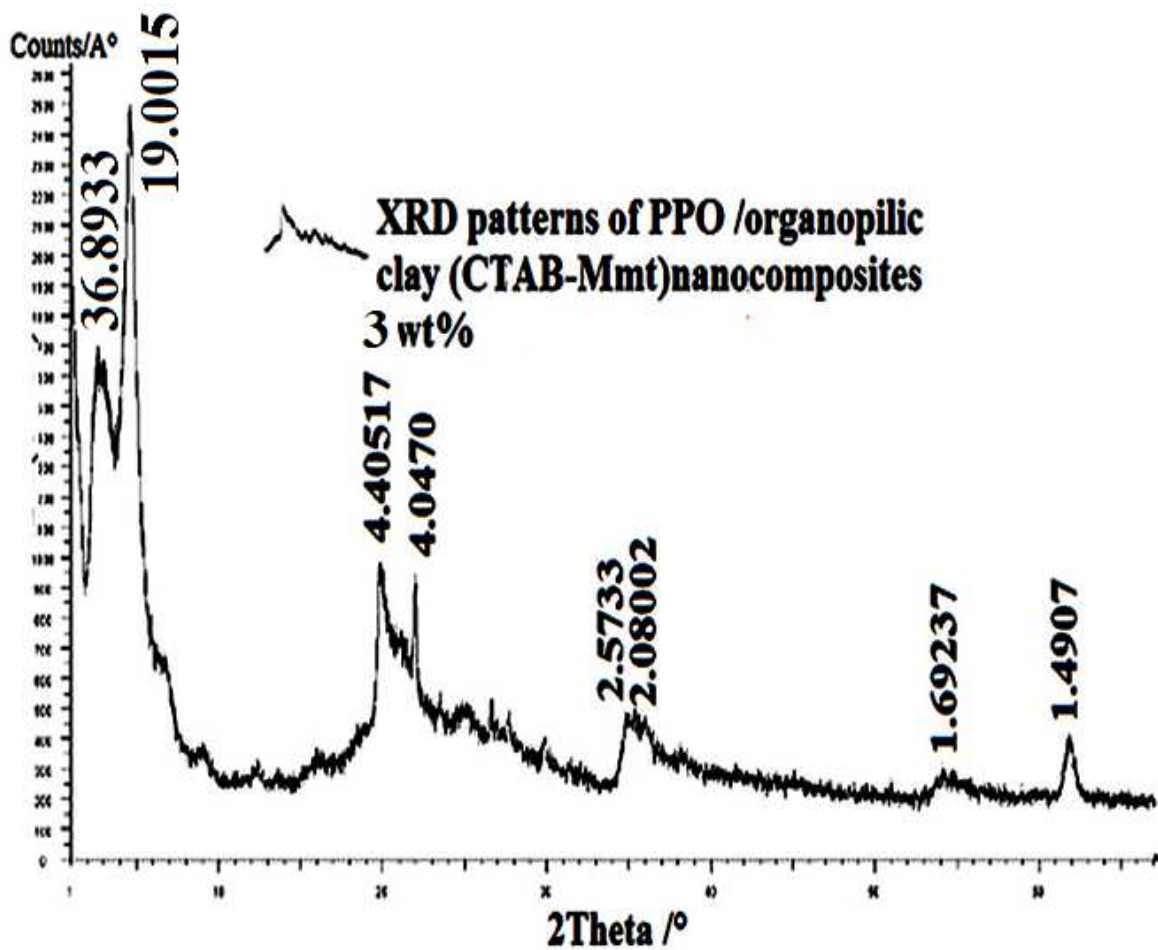


Figure III.1.3.2. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 3% en poids (NCPO3) ($d_{001}= 36,8933\text{\AA}$, $d_{002}= 19,754\text{\AA}$) Program: XPERT PLUS01.

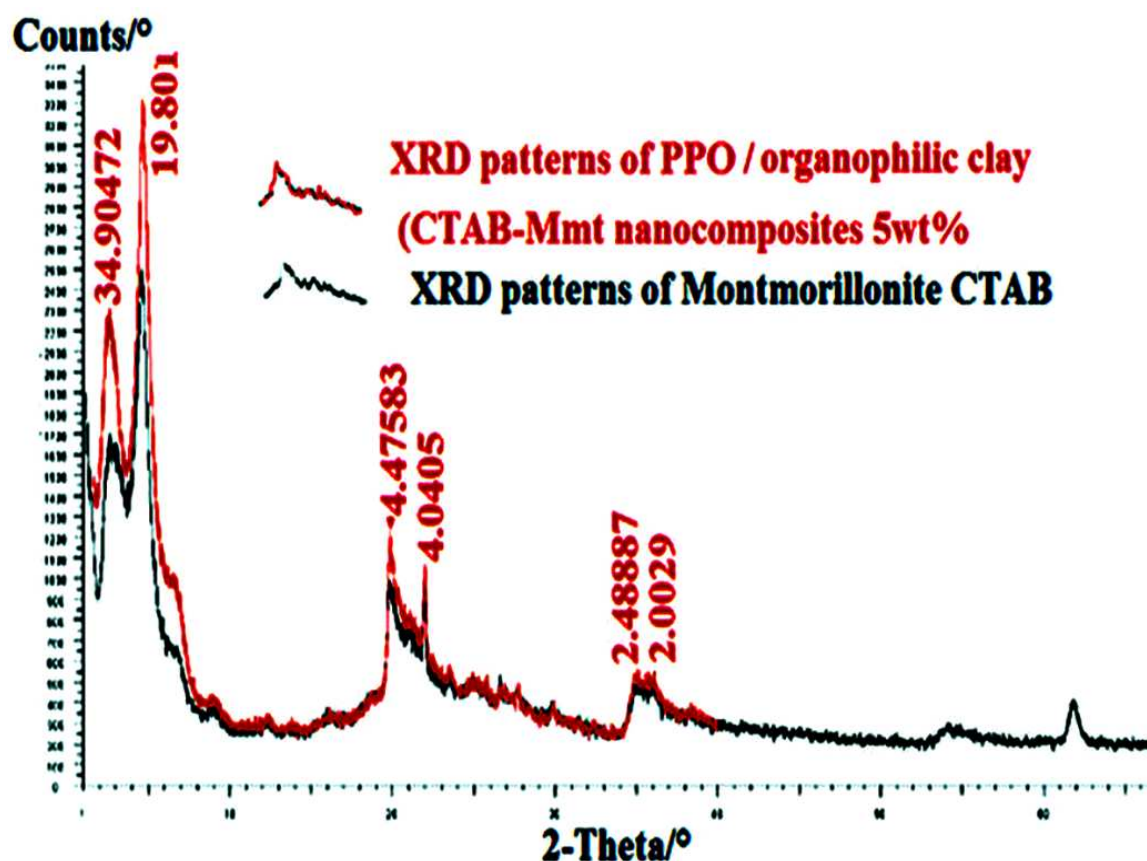


Figure III.1.3.3. Diffractogrammes RX de la Poly oxyde de propylène / argile organophile (MMT CTAB-) nanocomposites avec un divers 5% en poids (NCPO5) ($d_{001}= 34, 9047\text{\AA}$, $d_{002}= 19,801\text{\AA}$) Program: XPERT PLUS01.

Figure III.1.3.1, Figure III.1.3.2 et Figure III.1.3.3. présente les diffractogrammes des nanocomposites NCPO1, NCPO3 et NCPO5. Un déplacement des pics caractéristiques de la montmorillonite (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les films.

Un déplacement remarquable des pics caractéristiques (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les échantillons. Des conclusions peuvent être tirées en étudiant l'état du pic (001). Ce dernier est considéré comme un pic du premier ordre. L'existence de ce pic est significative d'une organisation à plus grande échelle des nanosilicates.

Pour une augmentation de la teneur en argile des nanocomposites NCPO3, NCPO5 et NCPO7, on a une augmentation de la distance d_{001} entre les couches de $37,321\text{\AA}$, $36,8933\text{\AA}$, $34,9047\text{\AA}$, respectivement. On observe une décroissance de la distance basale d_{001} avec la augmentation de la concentration en masse de l'argile, cela confirme que l'intercalation est favorisée par l'ajout de quantité faible de Magnite-CTAB.

III.2. calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le thermogramme de l'échantillon de l'expérience obtenu avec une vitesse de chauffage de 10°C/min présente un pic exothermique, il caractérise la température de transition vitreuse du NCPO cette température diffère à la température de transition vitreuse de POP -75°C

Le tracé de DSC du produit nanocomposite tel que reçu (Figure III.2.1.). On note la présence d'une première transition exothermique de capacité calorifique s'étalant vers 50°C à 70°C un maximum du pic à 57,1°C caractéristique de la transition vitreuse du matériau. Une deuxième transition exothermique s'étalant de 250°C à 270°C avec un maximum du pic à 271,9°C est ensuite observée.

Il est intéressant d'analyser la cristallinité de la PPO dans les différents échantillons par ces mesures sont affichées dans Figure. III.2.1 et le Tableau. III.2.2

Selon la figure III.2.1. le nanocomposite NCPO présente une température de transition vitreuse Tg supérieure à celle du PPO

composés	Tg moyenne (°C)
■ Poly oxyde de propylène	-75
NCPO3	-53.9
NCPO5	-52.6
NCPO7	-50.2

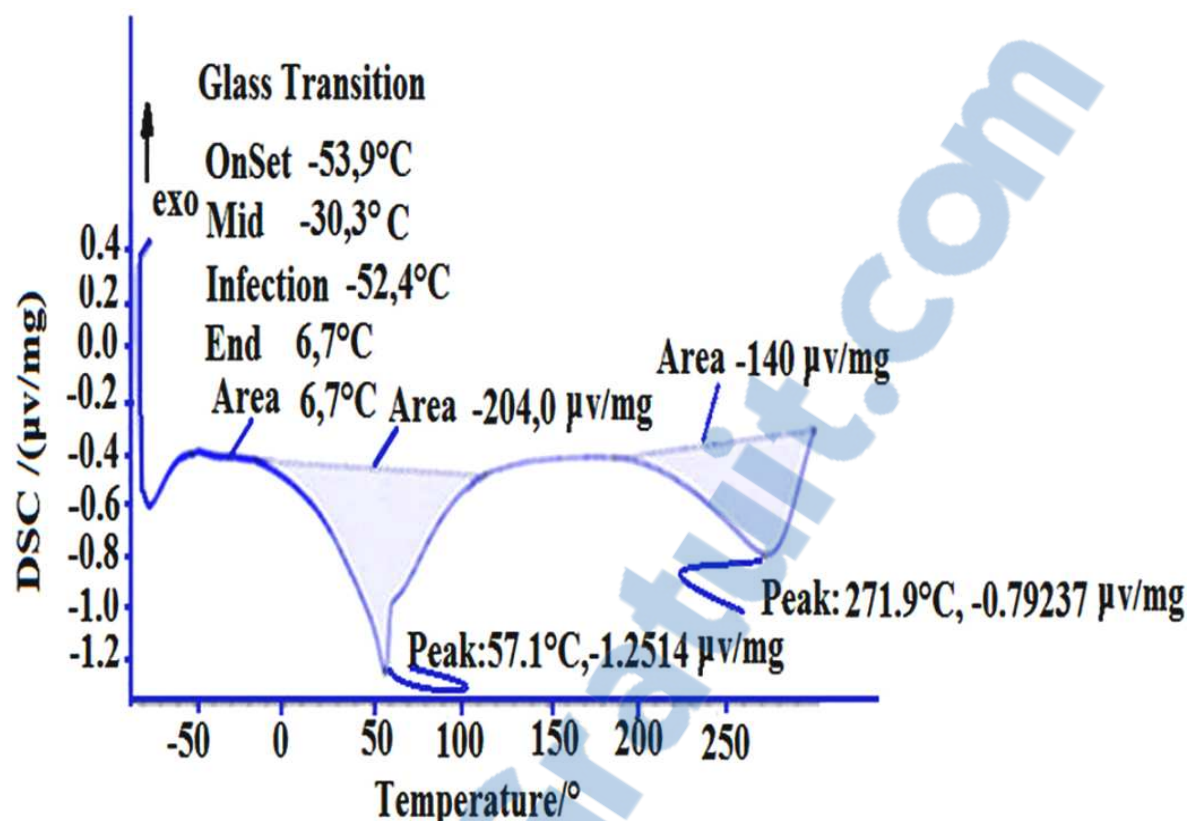


Figure. III.2.1.a. DSC de Poly oxyde de propylène / montmorillonite-CTAB (3% en poids) nanocomposite

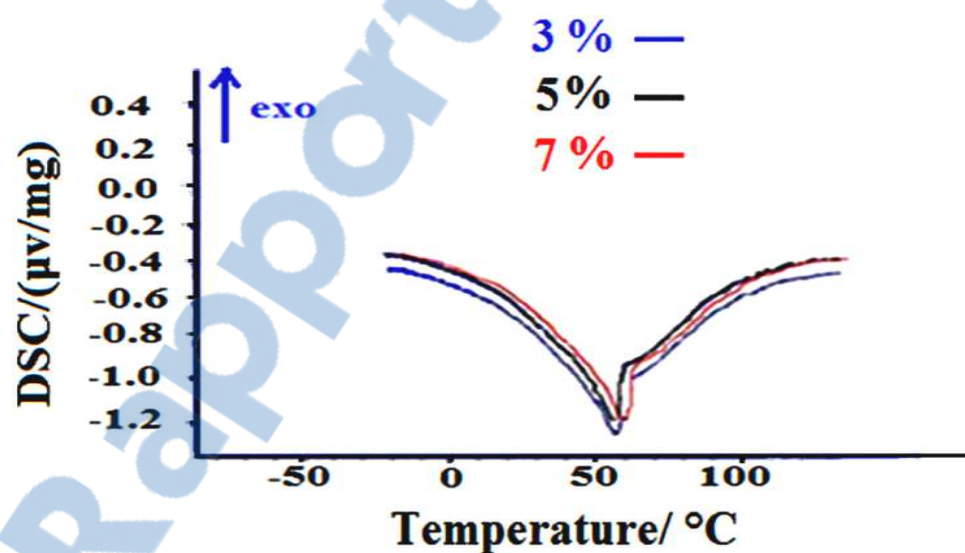


Figure.III.2.1.b. Analyse DSC de poly oxyde propylène / argile nanocomposites avec une concentration variant d'argile modifié.

La Tg augmente avec l'addition de l'argile dans toutes les séries d'argile comme serait compatible avec des charges bien dispersées ayant un bon contact interfacial [1]. Cet effet

peut être attribué au procédé de traitement, qui apparaît pour générer une dispersion ultérieure des plaquettes de silicate dans la matrice [2].

Toutes les montmorillonites étudiées se dégradent à partir de 200°C, dans la plage de température de mise en forme du polyoxyde de propylène. Il est difficile de savoir si une dégradation de la modification de nanoargile, interviendra lors de la réalisation des matériaux. Certes, la température d'élaboration des nanocomposites est comprise entre 200 et 230°C est importante, mais le confinement des ions alkyle ammonium dans les espaces interfoliaires dans une matrice devrait conduire à une stabilité thermique plus importante.

Nous distinguons également des pics intenses, signe d'un changement d'état important.

Pour la NCPO3, NCPO5, NCPO7, nous observons une diminution de l'intensité du pic exothermique, sans changement de position après un refroidissement rapide. Cela met en évidence l'existence d'une structure organisée qui « fond » aux alentours de 51°C et que cette organisation est plus importante.

III.3. Spectrométrie infrarouge

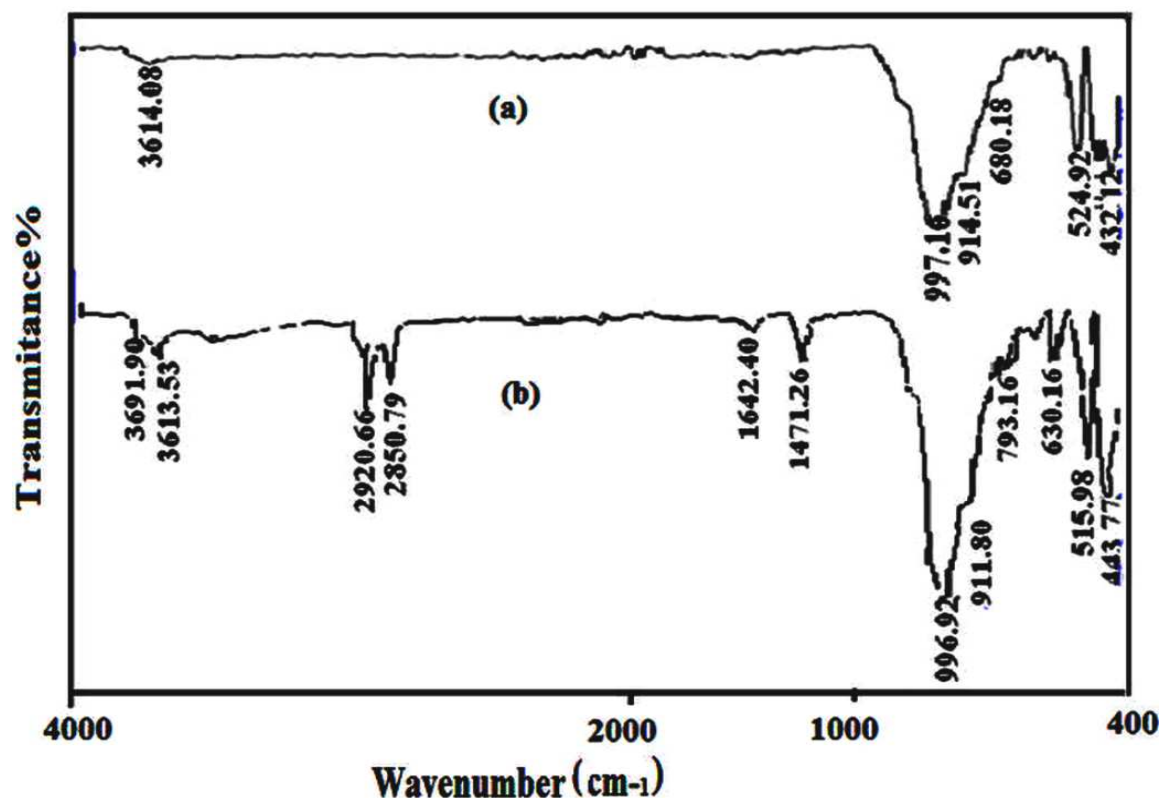


Figure III.3.1. Spectre infrarouge de montmorillonite -Na⁺ et montmorillonite -CTAB

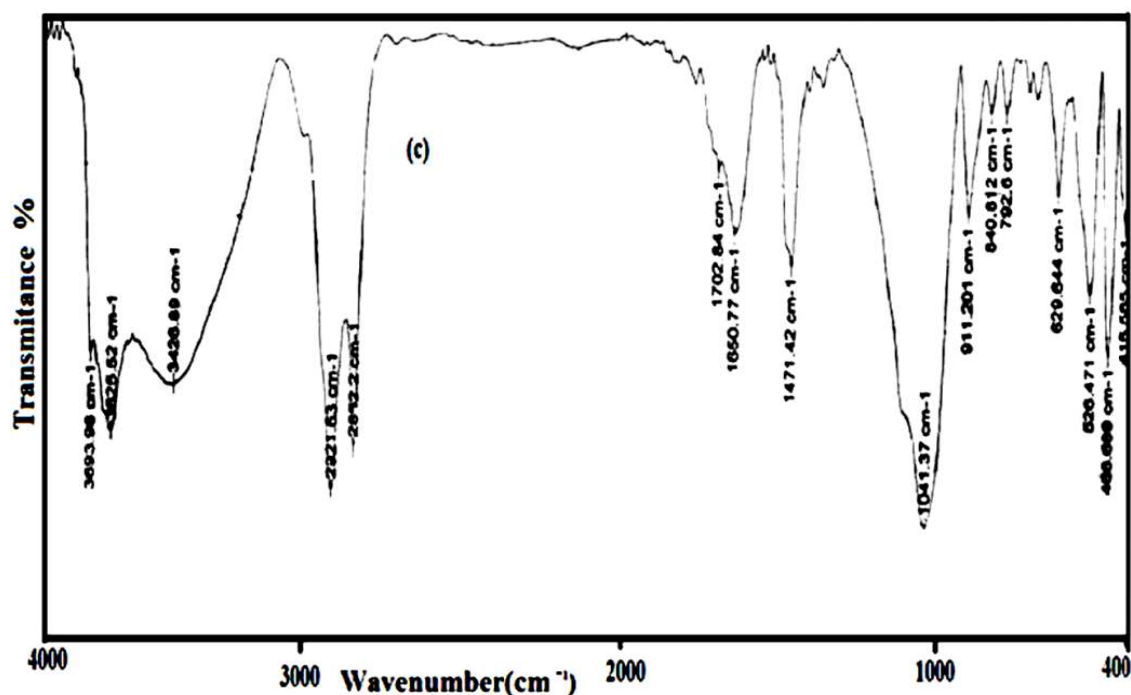


Figure III.3.2. Spectre infrarouge de nanocomposite PPO/ Montmorillonite-CTAB

L'analyse par IR du POP, a donné les bandes caractéristiques suivantes :

- des bandes de moyennes intensités situées entre 2865.43 cm^{-1} et 2933.51 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration de valence de la liaison C-H des méthylènes.
- une bande intense vers 1720.81 cm^{-1} , qui correspond au groupement carbonyle C=O de la fonction ester.
- une bande intense à 1167.06 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de la liaison C-O de la fonction ester.
- une bande d'absorption intense située à 1050.29 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de la liaison C-O de la fonction éther.
- des bandes d'intensités moyennes entre 1388.37 cm^{-1} et 1442.02 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration du groupement $-\text{CH}_3$ de l'unité de OP
- Figure.3 (A) montre des bandes d'absorption de la montmorillonite (ν OH stretching, δ OH bending) que nous notons les valeurs suivantes :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration de la Maghnite
$443,77 \text{ cm}^{-1}$ et $524,92 \text{ cm}^{-1}$	δ Si-O et ν Si-O
630_690	Déformation OH de la Maghnite

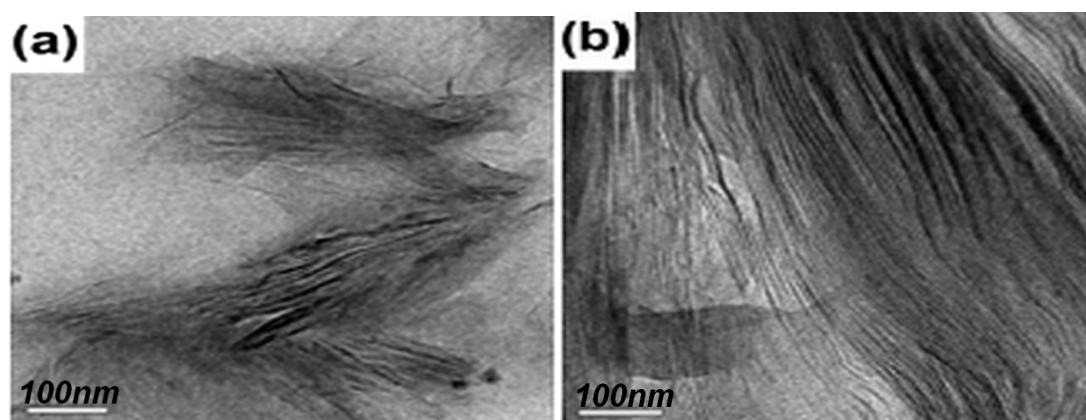
914,51 cm ⁻¹	v Si-O
996.97 cm ⁻¹	δ OH hydratation
3614 .08 cm ⁻¹ (bosse)	v OH hydratation

Figure.3 (b) montre une bande à 2850,79 et 2920,66 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être dues à l'augmentation de l'espace disponible dans l'espace intercalaire

Figure.3 (C) nous montre La bande 2921,63 cm⁻¹ est due à l'augmentation de l'espace disponible dans l'espace intercalaire. Il peut être expliqué que PPO a été intercalé avec succès dans la galerie de silicate à l'intérieur du nanocomposite. Il excite deux bandes à 2930,31 et 2861,84 cm⁻¹. Ils sont affectés à l'étirage CH de la séquence d'éthylène. Dans la région de 1300-900 cm⁻¹, on constate des pics plus large avec l'addition d'argile organique en particulier le pic 1206, 22 cm⁻¹. Figure3. (C) montre que le Mmt-CTAB présente deux bandes à 2920,66 cm⁻¹ pour le mode asymétrique CH₂ étirement et 2851 cm⁻¹ pour le mode symétrique et CH₂ étirement semblable à ceux de l'argile organique. La bande se déplace 3104,83 cm⁻¹ est due à l'augmentation de l'espace disponible dans l'espace intercalaire.

III.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (TEM), sur les quatre nanocomposites NCPO1, NCPO3, NCPO5, NCPO7 qui ont montré une dispersion meilleure par diffraction des rayons X. La figure III.4. montre les micrographes du NCPO1, NCPO3, NCPO5, NCPO7 respectivement, les images à grand grossissement ont montré des structures intercalées, indiquant que la majorité des plaquettes d'argile sont bien dispersé dans la matrice PPO.



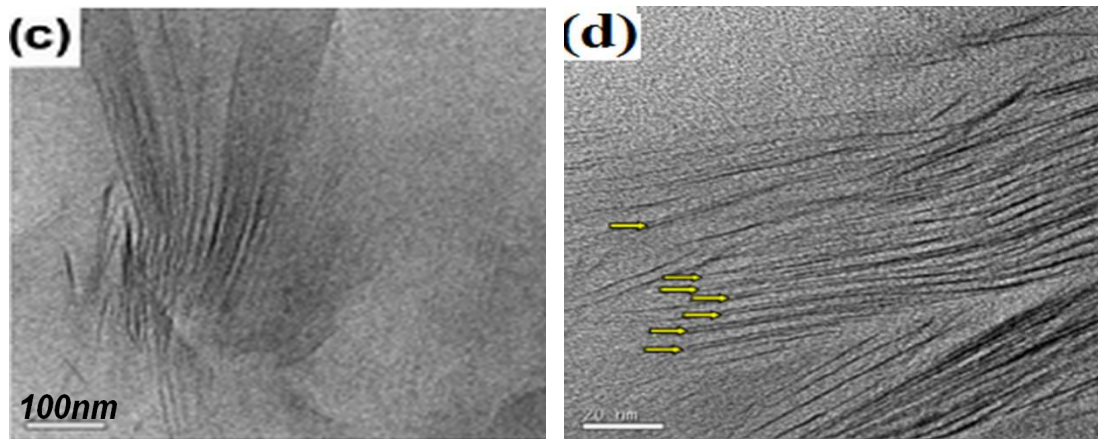


Figure III.4. Micrographes TEM du PPO / montmorillonite -CTAB avec 1% , 3% , 5%,7% en poids (100nm) nanocomposites

III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.5. illustre la morphologie de la surface de l'échantillon POP / montmorillonite -CTAB, le nanocomposite représente un alliage classique où les particules dispersées de la montmorillonite -CTAB sont bien ancrées à la matrice POP, même il révèle la présence d'entités argileuses sous forme de feuillets empilements ou agrégats bien dispersés dans la matrice POP quelle que soit le taux d'argiles incorporé, indique nettement une amélioration de la qualité de dispersion.

Pour le taux de charge de 1%, l'existence des gros agrégats. En revanche le nombre et la taille des agrégats observés à fort taux de charge diminuent, et les structures des nanocomposites semblent dépendre du taux des charge. Ces observations est expliquées par la présence d'un phénomène d'agglomération durant la mise en œuvre des nanocomposites.

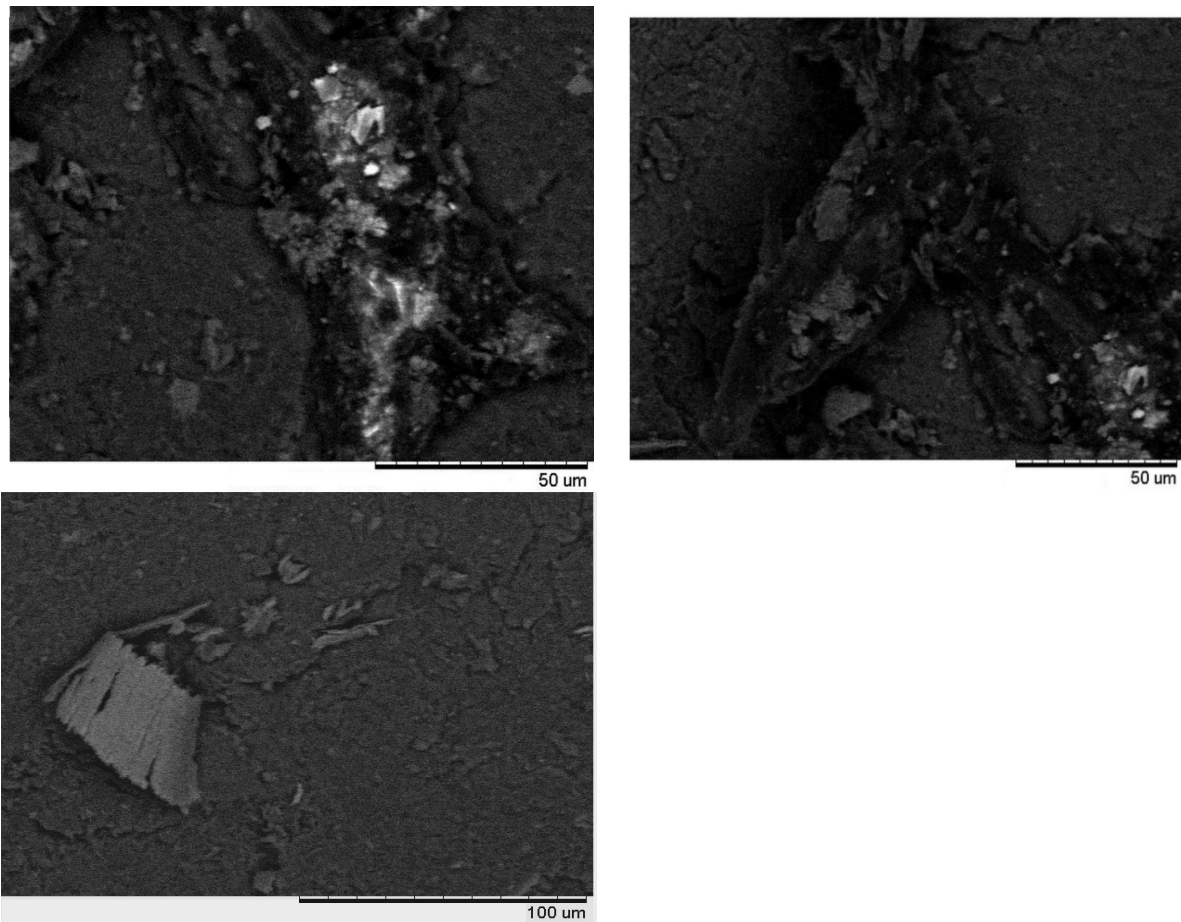


Figure III.5. Image MEB de POP / montmorillonite -CTAB avec 1% ,3%, 5%, en poids (100µm) nanocomposite.

III.6. Microscope Optique Polarisant

La Figure III.5 présente les observations effectuées par microscopie optique en lumière polarisé, les entités cristallines grandissent rapidement pour donner des cristallites de plus grande taille (50 µm en moyenne). Les sphérolites de ce mélange ont également des diamètres moyens de 10 µm. Il apparaît donc que la cristallisation des mélanges POP / montmorillonite -CTAB est guidée par la phase POP présente.

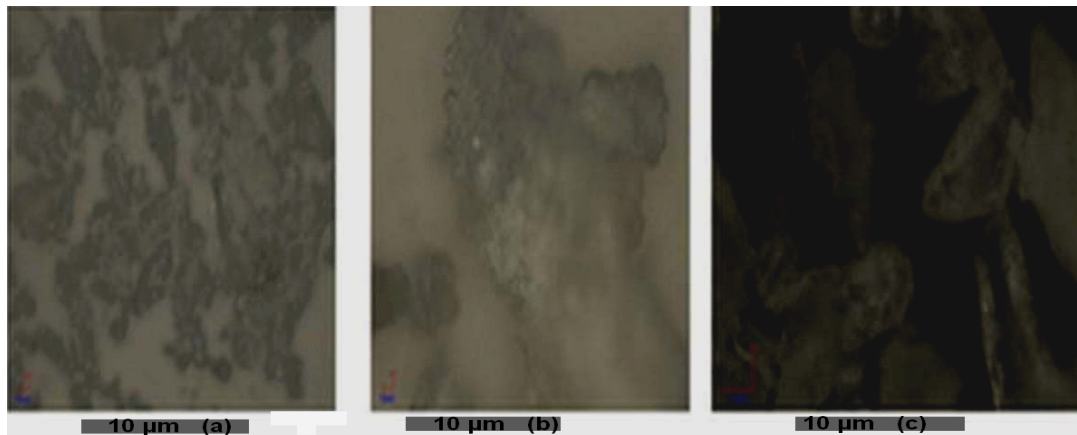


Figure III.6 Evolution de la croissance des entités cristallines suivie par Images microscope optique pour POP / montmorillonite -CTAB avec différents poids, (a) 1% en poids, (b) 3% en poids, (C) 5% en poids nanocomposites

III.7 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de montmorillonite, mais de manière quantitative.

Le principe de fonctionnement est globalement le même pour tous les AFM, des solutions techniques pour piloter le microscope et détecter les infimes déformations du levier varient de microscope en microscope. Les déplacements du levier (axe des z) et mis de l'échantillon (axes des x et des y) sont assurés par des cristaux piézoélectriques. Ceux-ci ont la particularité de se déformer lorsqu'on applique une tension à leur extrémité. En utilisant des cristaux piézo-électriques de petite taille, mus par des tensions faibles, on obtient des déplacements de l'ordre du centième de nanomètre permettant la résolution atomique.

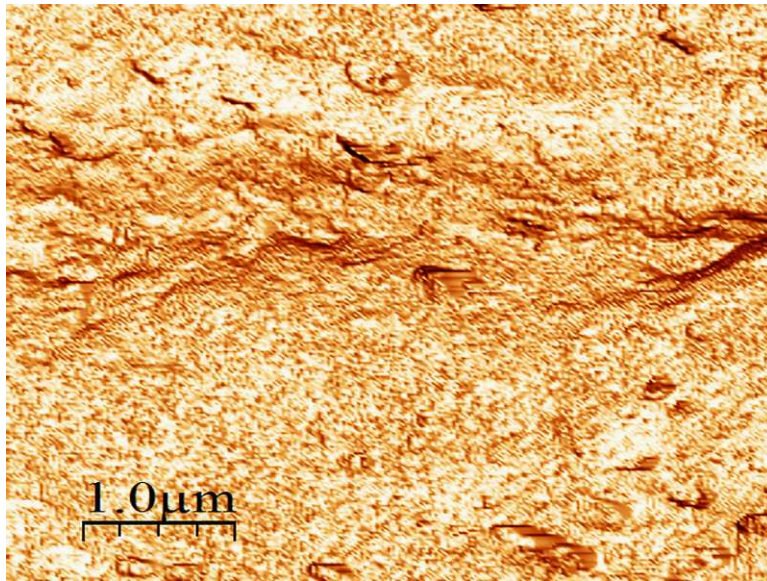
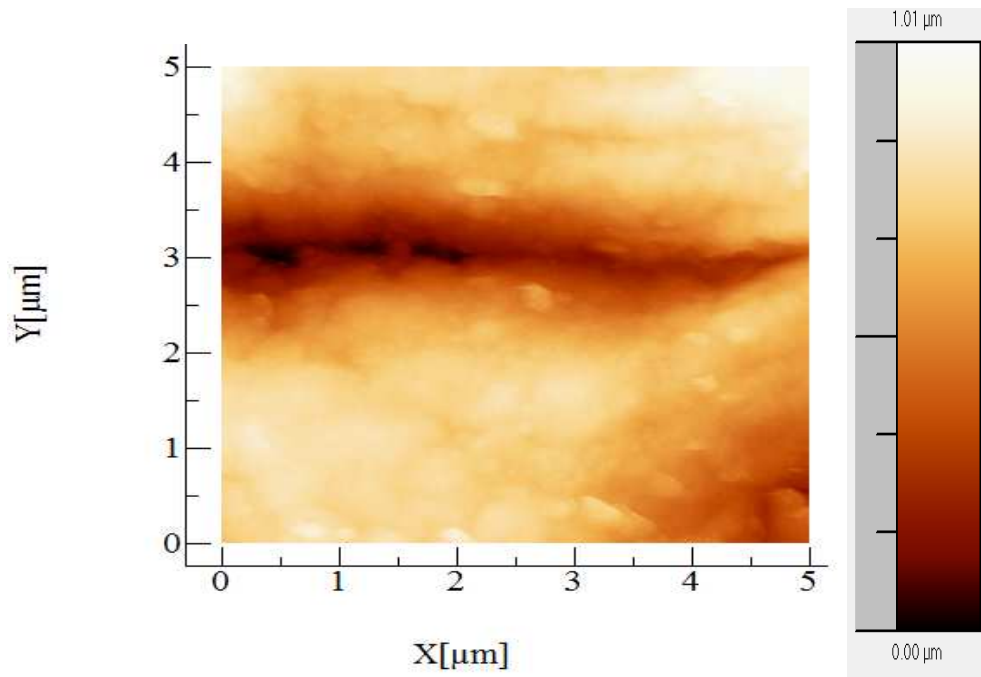
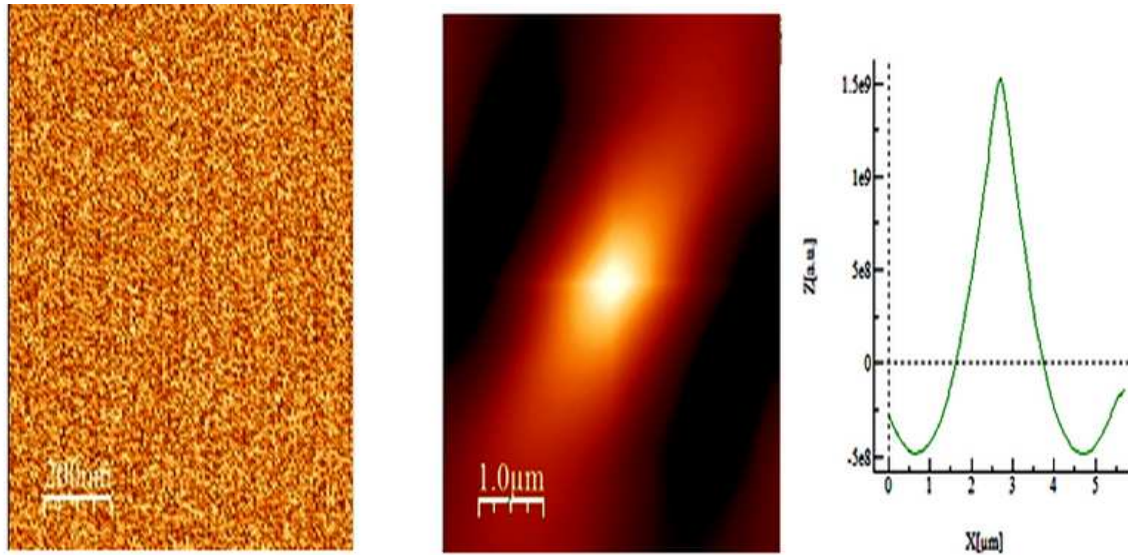


Figure.III.7.a images AFM de POP / montmorillonite -CTAB nanocomposites(5μm x 5μm)

L'analyse de différentes images révèle que la taille des grains augmente en fonction de temps de formation. La forme sphérique des grains est révélée par la figure III.7.a d'autre part, il apparaît clairement que la taille en hauteur augmente suivant l'axe Z et également suivant les directions latérales X et Y. L'étude approfondie par la fonction d'autocorrélation nous renseignera d'avantage par la suite.

L'autocorrélation est un outil mathématique souvent utilisé en traitement du signal, elle va permettre de déterminer la taille des grains suivant les directions x et y, et détecter les régularités ainsi que les profils répétés. Pour le calcul de la taille des grains, le processus est

montré dans la figure suivante sur la couche de surface de nanoargile modifier pendant 1 jour à température



profile topography

A typical AFM image

Autocorrelation

Figure.III.7.c : (profile topography)Image topographique (Atypical AFM image) Detail mettant en evidence les facettes des nanoobjet de surface , (Autocorrelation) Image obtenue par correlation ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$).

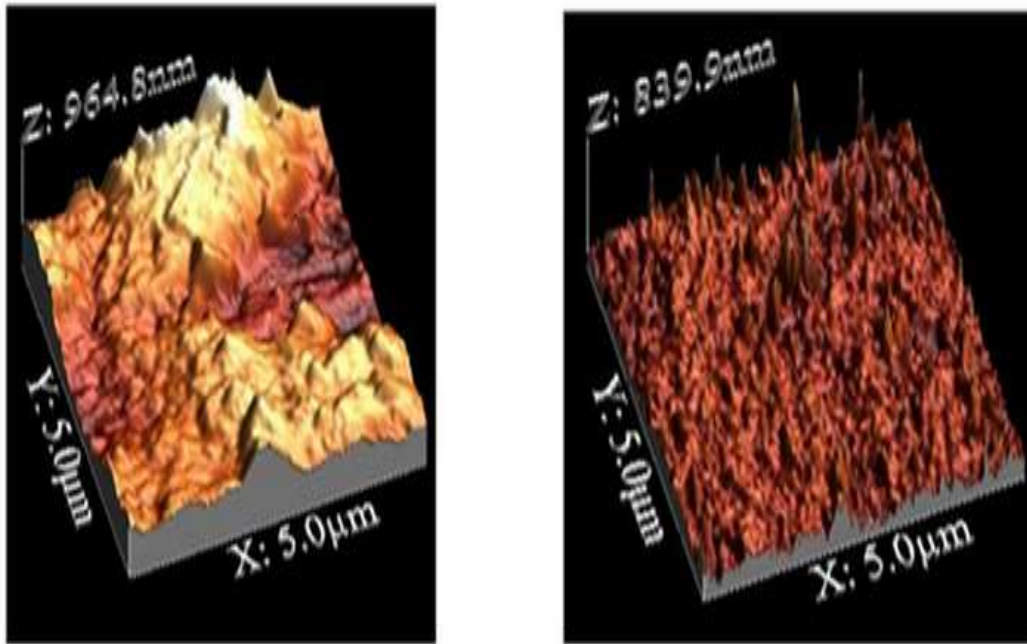


Figure.III.7.c Topographie AFM 3D de POP / montmorillonite -CTAB nanocomposites (5 μ m x 5 μ m)

Les propriétés structurales ont été étudiées par la microscopie à force atomique, les résultats expérimentaux obtenus montrent clairement l'influence de la géométrie de dépôt sur la morphologie de la surface des couches des feuilles de nanocomposites PPO / montmorillonite - CTAB . Les images topographiques montrent également que la taille des îlots augmente avec l'épaisseur et que la rugosité de surface a augmenté avec la géométrie de dépôt.

III.8. Conclusion

Dans le premier volet de cette étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du rapport POP / Maghnite -CTAB sur la morphologie à base de polyoxydepropylène. La Maghnite est une des argiles montmorillonite smectiques, qui a été modifiée organiquement avec du cetyltriméthylammonium bromide pour préparer les nanocomposites polymère/argile-CTAB. L'étude par DRX a montré que la meilleure dispersion d'argile au sein de la matrice a été obtenue avec des concentrations en masse (1,3,5,7 %). La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) indique la présence d'entités argileuses sous forme de feuillets empilements ou agrégats bien dispersés dans la matrices POP/ Maghnite -CTAB (1,3,5 %) nanocomposites et nous a donnée une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques. On obtient une morphologie quasi totalement intercalée lors de la dispersion de l'argile organophile dans le POP, constatée par l'observation MET. La température de transition vitreuse (Tg) de nanocomposites diminue légèrement lorsque la teneur en argile augmente. La stabilité thermique des nanocomposites est améliorée par la présence d'une d'argile modifiée organiquement qui est incorporés dans la matrice de polymères POP.

III.9. Références bibliographiques

- [1] Gorrasi G., Tortora M., and Vittoria V., Synthesis and physical properties of layered silicates/polyurethane nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43(18): p. 2454-2467 (2005).
- [2] Jin J., et al., An analysis on the enhancement of the fatigue durability of polyurethane by incorporating organoclay nanofillers. *Molecular Materials and Engineering*, **291**(11): p. 1414-1421 (2006).
- [3] Chen B., et Evans J. R., X-ray diffraction studies and phase volume determinations in poly(ethylene glycol)-montmorillonite nanocomposites. *Polymer International*, 54 (5): p. 807-813 (2005).
- [4] Park k. H., HavJ.S., Yun W. S., *Surf. Surf.*, 492, 34 (2001).
- [5] Hodizc A., Stachurski Z. H., Kim J. K., *Polymers* 41:6895 (2000).
- [6] [http:// fr.wikipedia. org/ wiki/ Autocorr C₃ % A₉ lation .](http://fr.wikipedia.org/wiki/Autocorr%C3%A9lation)
- [7] Garreau G., Bubendorff J. L., Hajjar S., Berling D., Zabrocki S., Mehdaoui A., Stephan R., Wetzl P., Gewinner G., Pirri C., *Phys. Stat. Soli. (C)* ,12, 3726-3730 (2004).

Chapitre IV

Caractérisation des

nanocomposites

PS/montmorillonite modifiée

IV. Caractérisation de poly oxyde styrène renforcé par nanoargile

Nous intéressons ici à l'influence de la formulation des systèmes PS/argile sur leur structure ainsi que sur leurs propriétés mécaniques, nous examinons également l'importance de la concentration en argile dans le cas de préparations des nanocomposites, l'accent est aussi porté sur l'interprétation des analyses mécaniques en conjonction avec l'observation morphologiques réalisés à différents échelles

IV.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.1.1. présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB. La Mmt-Na présente un pic à $2\theta=6,95^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,97 \text{ \AA}$. L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=2,46^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001}=32,603 \text{ \AA}$ pour la Mmt-CTAB. Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique.

On remarque qu'il ya aussi l'apparition d'un large pic vers $2\theta \sim 5^\circ$, qui peut être du à une organisation à grand échelle des silicates [1].

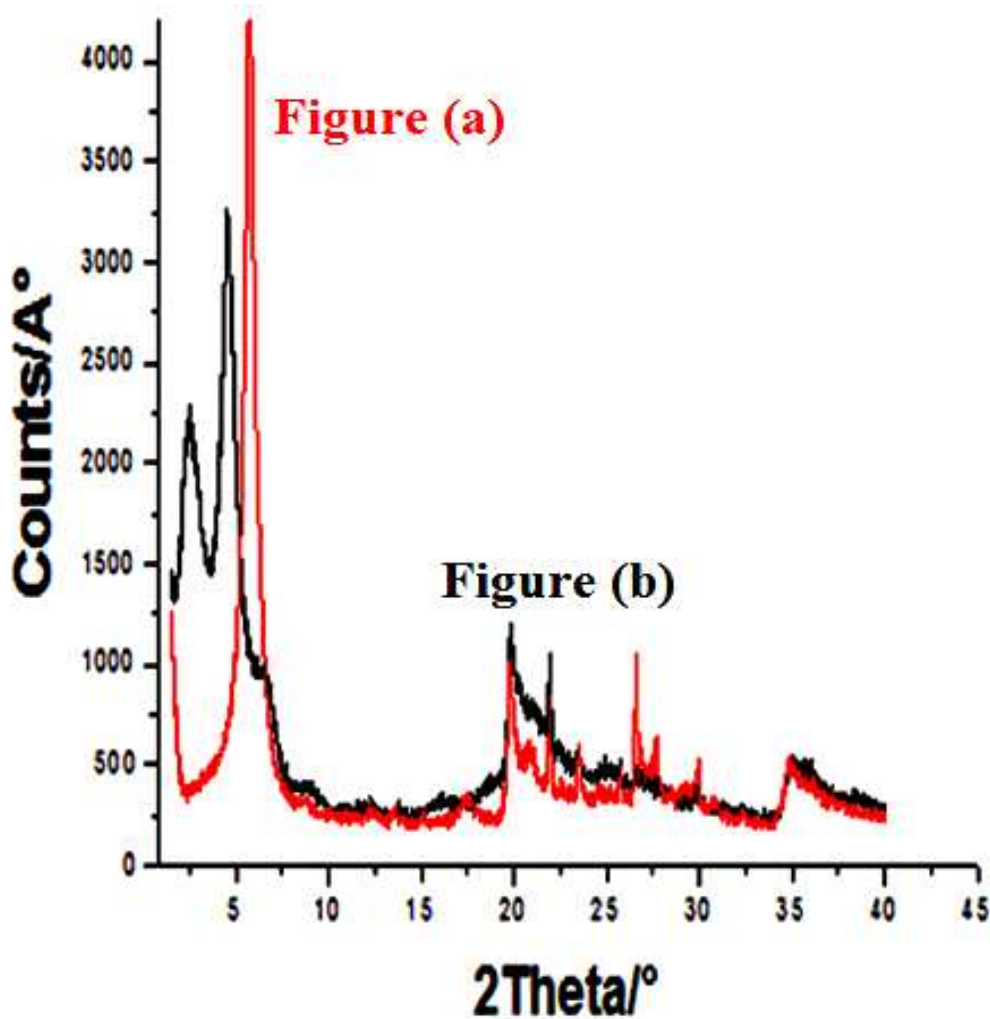


Figure IV.1.1. Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na (Figure(a) et de montmorillonite modifiée Mmt-CTAB (Figure(b))

Basé sur la disparition ou la diminution de l'intensité des pics de diffraction des rayons X, les auteurs concluent que le silicate est complètement exfolié [2].

La Figure IV.1.2. illustre les diagrammes de diffraction des rayons X de PS / Mmt avec différentes concentrations de la teneur en argile. Comme représenté sur la Figure IV.1.

Le pic est lié à l'argile a disparu, ce qui suggère que les feuilles de silicate sont exfoliées pour nanocomposite PS / Mmt-CTAB et la diminution de l'intensité de ce pic d_{001} peut être une indication de l'augmentation du désordre dans les particules d'argile. Cette hypothèse est fortement appuyé par la galerie distance plus grande de la charge organophile obtenue pendant le procédé d'échange cationique. Ce qui indique que les signaux faibles pour les nanocomposites PS / Mmt-CTAB peuvent suggérer une exfoliation des feuillets d'argile dans la matrice.

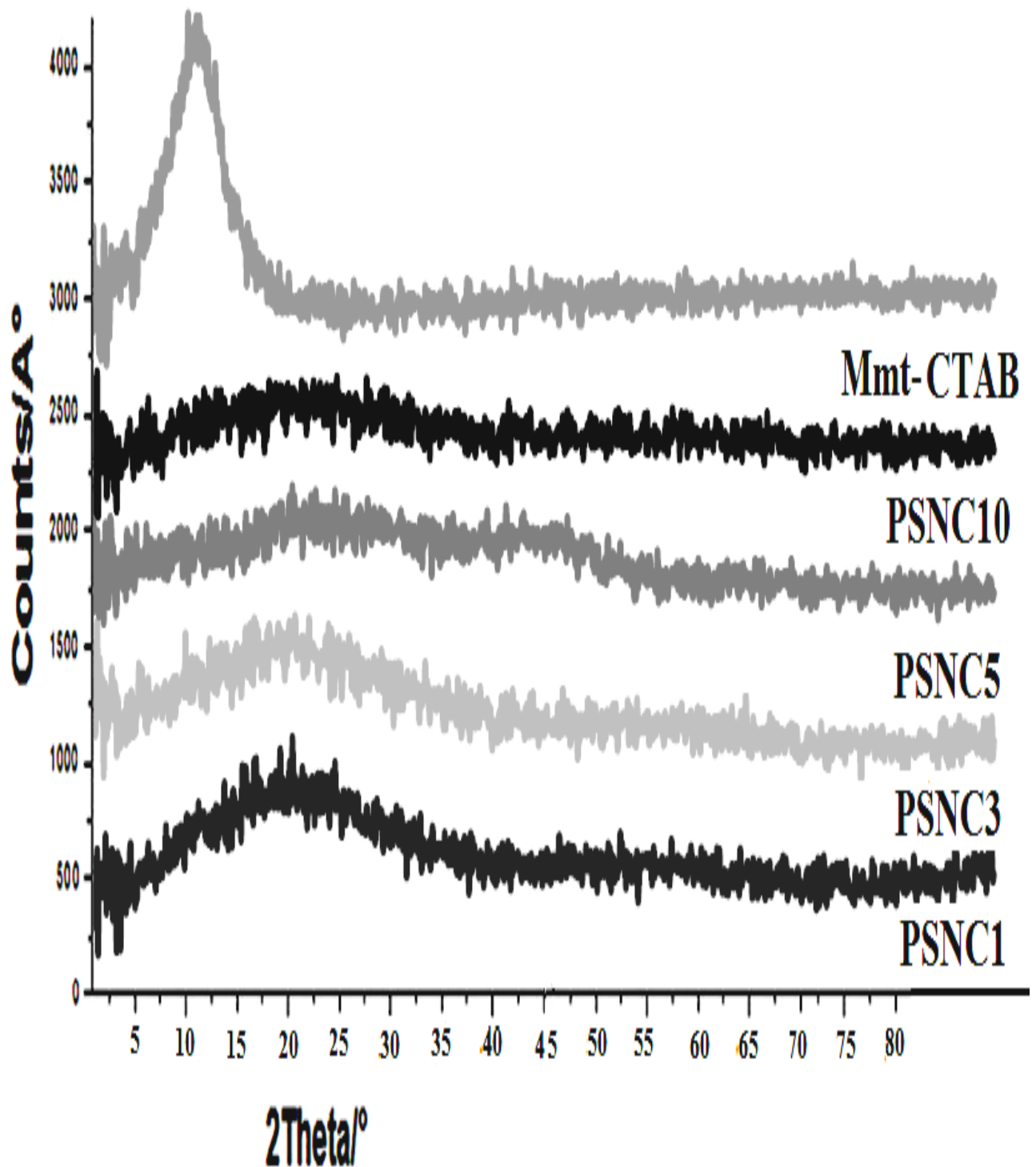


Figure IV.1.2. Diffractogrammes RX de Mmt-CTAB et la série de PSNC/ Mmt-CTAB nanocomposites

IV.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de montmorillonite, mais de manière quantitative.

Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les gains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons.

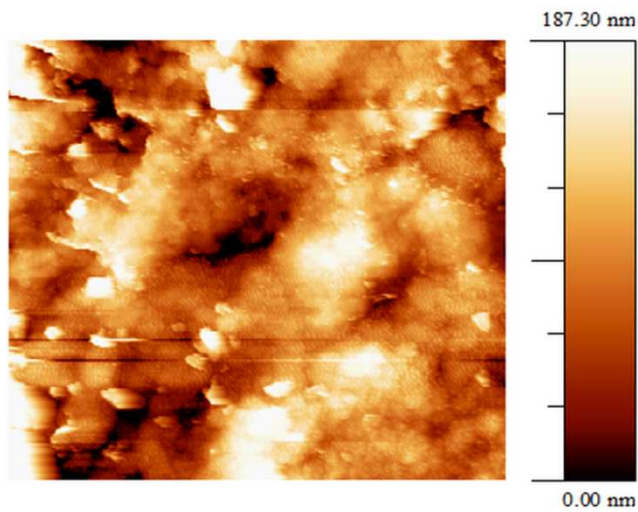


Figure. IV.2.1.a Images AFM de PS / montmorillonite -CTAB nanocomposites(5 μ m x 5 μ m)

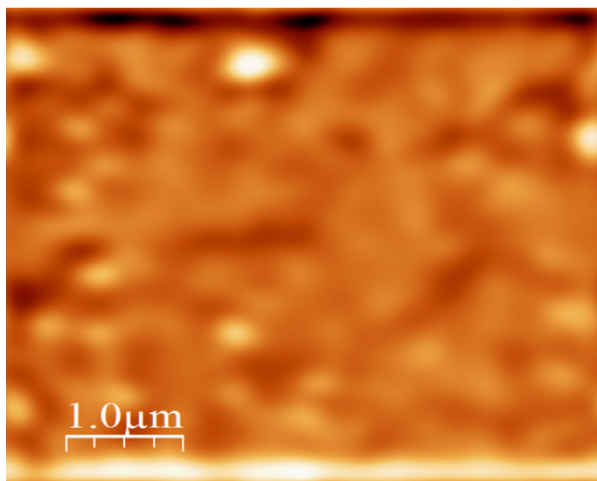
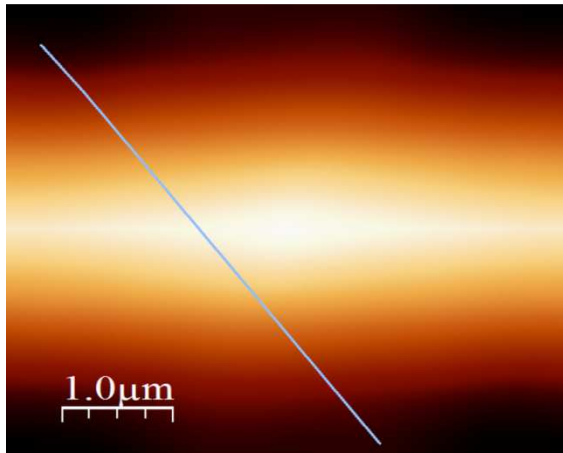
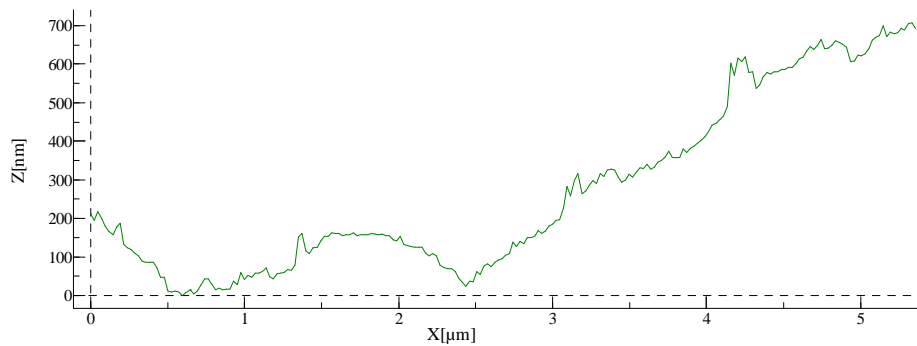


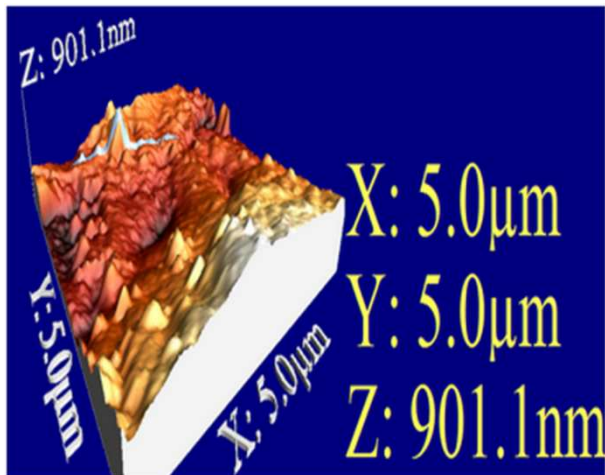
Figure. IV.2. 1.b. image issue de la convolution (5 um x 5 um)



Autocorrelation



Profile topography (5μm x 5μm)



Topographie AFM 3D

Figure. IV.2.2. Application de la fonction d'autocorrélation sur une image AFM. PS / montmorillonite -CTAB nanocomposites

Nous avons pu constater que la surface présente qualitativement le même type d'image de morphologie quelque soit son épaisseur. Cette surface est principalement constituée d'îlot monomérique dont le diamètre moyen augmente continument avec l'épaisseur de PS / montmorillonite -CTAB nanocomposites.

IV.3. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (TEM), sur les deux nanocomposites PSNC3 et PSNC5 respectivement.

Ces observations par TEM sont en accord avec les résultats de DRX cités ci dessus.

Les couches de TEM sont dispersés aléatoirement dans la matrice de polystyrène, plus le pourcentage en masse de la montmorillonite CTAB est élevé, plus la capacité du PS pour une exfoliation de l'argile. La morphologie de la PS/Mmt-CTAB exfolié reflète également l'arrangement de l'empilement initial des couches de particules d'argile. (Voir Figure. IV.3.) L'exfoliation du Mmt-CTAB dans la matrice de polystyrène peut être attribuée à la forte l'interaction entre le styrène et Mmt- CTAB. Plus le pourcentage de masse de montmorillonite –CTAB est élevée, plus la capacité du PS à exfolier l'argile

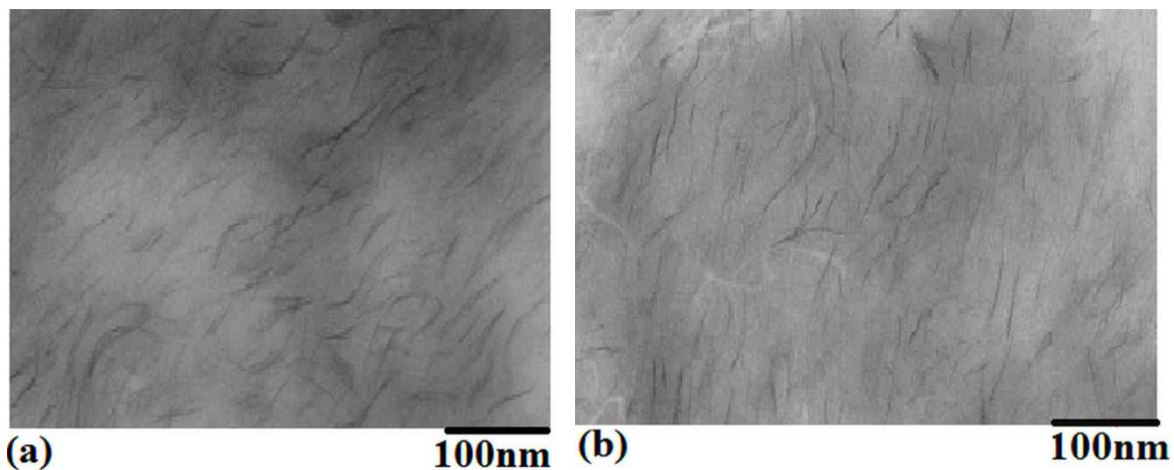


Figure. IV.3 Micrographes TEM de nanocomposites PS/Mmt-CTAB contenant 3 et 5 en poids%

IV.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous air conditionnée à 140 °C à la vitesse de 10°C/min sur les films préparés pour tous les échantillons. La Figure. IV.4 présente les courbes thermogravimétriques pour la matrice pure PS et les nanocomposites

PSNC3, PSNC5. Ce résultat est en accord avec ceux évoqué dans des travaux de recherches similaires ou les auteurs observent généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites en raison de bonnes interactions polymère/argile ou les plaquettes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation [3].

La température de dégradation de l'apparition du nanocomposite est plus élevée que PS. Le nanocomposite a une stabilité thermique plus élevée par rapport à PS. Cela peut résulter de l'interaction entre les phases organique et inorganique et polymérisation entre styrène et Mmt-CTAB. Des résultats similaires de température plus élevée de décomposition thermique de nanocomposites intercalés polystyrène-argile[4].

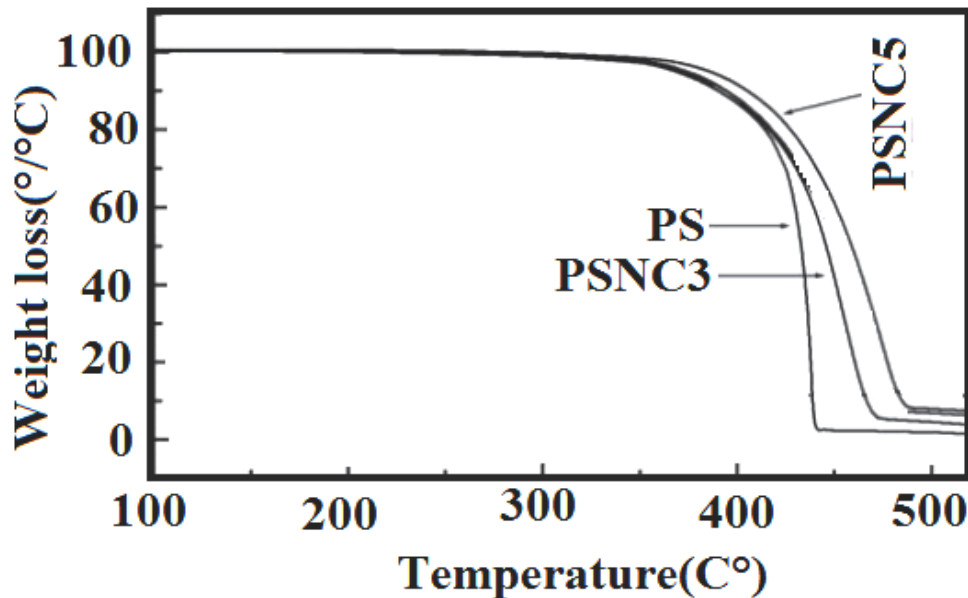


Figure. IV.4 Courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du PS and PSNC3, PSNC5

IV.5 Analyse par Analyse mécanique dynamique DMA

La figure. IV.5. montre les résultats DMA de polystyrène et de nanocomposites polystyrène / Mmt-CTAB. Le module dynamique des nanocomposites est beaucoup plus élevé que le polystyrène pur. La température de transition vitreuse T_g de la matrice de polystyrène diminue légèrement avec l'augmentation de chargement de Mmt. Le T_g de nanocomposite de polystyrène avec 3% , 5% Mmt-CTAB. est 95°C . Cela peut être attribué à deux facteurs. Tout d'abord, la viscosité élevée de la dispersion de polystyrène / Mmt-CTAB affecte la diffusion des molécules d'initiateur. Deuxièmement, les plaquettes de Mmt bloquent la

propagation de chaîne pendant la polymérisation.

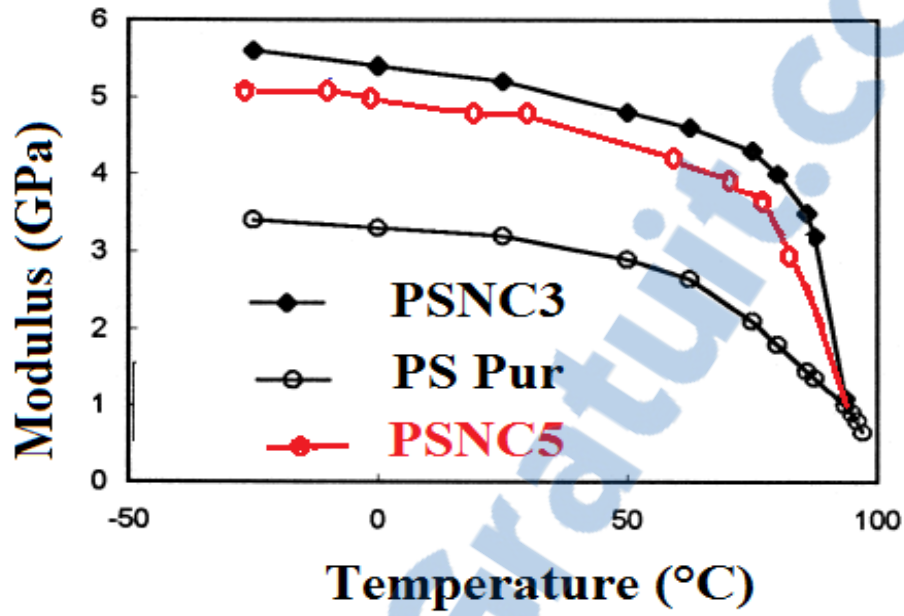


Figure. IV.5. DMA de PS pur et nanocomposites PSNC3 ,PSNC5

IV.8.Conclusion

L'objectif de ce chapitre montre effectivement et confirment l'incapacité de la matrice PS à exfolier l'argile malgré le traitement organique de la montmorillonite. Le nanocomposite PS/Mmt-CTAB a été synthétisé par Polymérisation in situ en utilisant un tensio-actif polymérisable. Le tensio-actif synthétisé est efficace dans l'exfoliation de magnite dans la matrice de PS, cette étude montre le module dynamique de polystyrène/Mmt-CTAB plus élevée que le polystyrène pur, La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une PS/Mmt-CTAB 5 % en poids nous montrent une structure granulaire dense dont les grains sont très petits et nanométriques. Les gains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses.

IV.8. Références bibliographiques

- [1] Sinha R.S., and Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., *Prog. Poly. Sci*, 28: 1539–1641, (2003)
- [2] Liu X., Wu Q., PP/clay nanocomposites prepared by grafting melt intercalation, *Polymer*, **42**, 10013- 10019, 2001.
- [3] Abranyi A., Szazdi L., Pukanszky B., Vancso J., Pukanszky B., Formation and Detection of Clay Network Structure in Poly(propylene)/Layered Silicate Nanocomposites , *Macromol. Rapid Commun.*, 27: 132–135, (2006)
- [4] Doh JG, Cho I. *Polym Bull* 1998;41:511–8.

Chapitre V
Caractérisation des
nanocomposites
Poly(OP- co-PNB)
/montmorillonite modifiée

V. Caractérisation des mélanges poly (PO- Co- PNB) renforcés par montmorillonite modifiée

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le niveau d'interactions créées entre les montmorillonite fonctionnalisées et la matrice poly oxyde de propylène et la nécessité d'introduire un deuxième monomère interagissant avec ces deux composés. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'influence de la concentration de montmorillonite et l'effet de traitement de montmorillonite sur la structure des mélanges poly (PO –Co-PNB) chargés de montmorillonite modifié . Les mélanges de cette étude sont réalisés par la polymérisation *in Situ*, l'accent est porté sur l'interprétation des analyses morphologiques réalisées à différentes échelles.

V.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure V.1.1. présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la montmorillonite modifiée Mmt-CTAB. La Mmt-Na présente un pic à $2\theta=6,95^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,97 \text{ \AA}$. L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=2,46^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001}=32,603 \text{ \AA}$ pour la Mmt-CTAB. Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique.

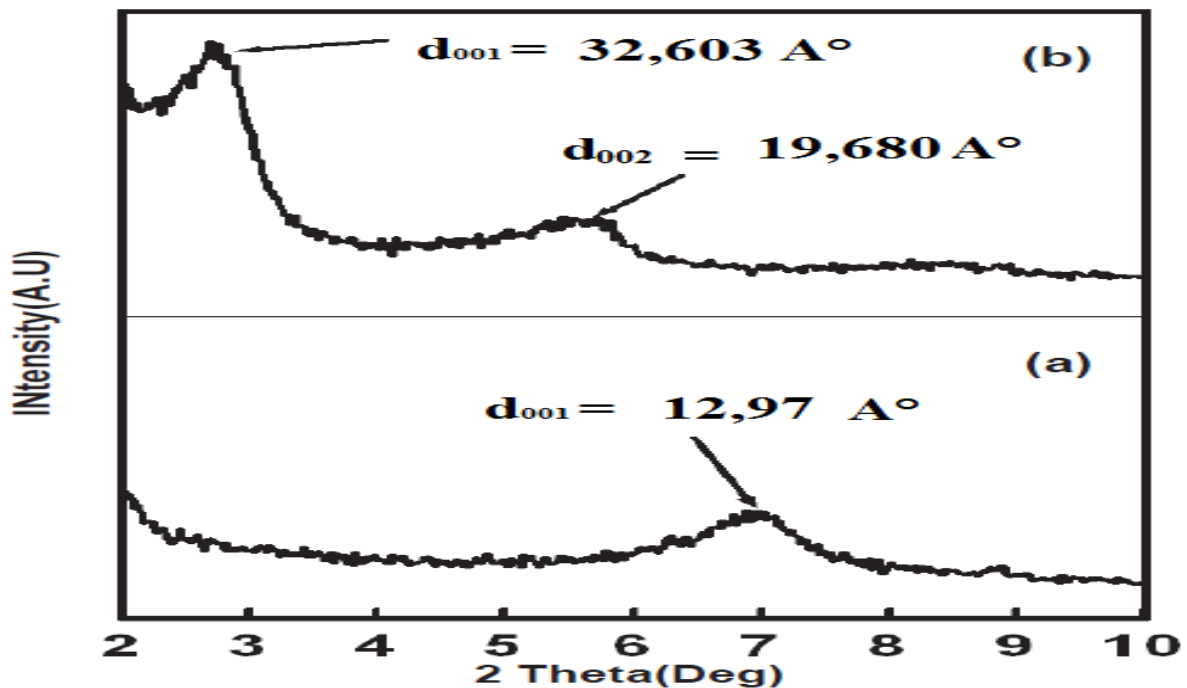


Figure V.1.1. Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na (Figure(a) et de montmorillonite modifiée Mmt-CTAB (Figure(b))

La diffraction des rayons X permet d'étudier et de comparer l'état d'intercalation à travers la valeur de la distance interlamellaire . Selon la Figure V.1.2. Nous observons une diminution des distances interfoliaires pour les nanocomposites NCPOPNB5, NCPOPNB6 , NCPOPNB6.5 , POPNB7 par rapport au augmentation des concentrations en masse de Mmt-CTAB , ceci signifie une augmentation progressive de la distance interfoliaire avec un taux faible de quantité en masse de l'ion compensateur échangé Mmt-CTAB . Une différence observée sur la variation de d_{001} ,indiquant une efficacité en terme d'intercalation . L'étude par DRX a montré qu'il ya dispersion d'argile au sein de la matrice a été obtenue avec NCPOPNB /Mmt-CTAB . Dans le cas du mélange de la Mmt-CTAB avec les NCPOPNB1, NCPOPNB2 , POPNB3(Selon la Figure V.1.3.) les résultats obtenus sont différents. La diffraction des rayons X ne montre aucun pic caractéristique de la NC POPNB. Le signal est trop faible pour qu'on puisse déterminer la valeur de la distance interlamellaire. Généralement, la disparition du pic correspond soit à l'état de dispersion exfoliée, soit simplement au faible taux d'argile utilisé. Toutefois, le résultat obtenu dans le cas du NC POPNB3 indique qu'une concentration en Maghnite-CTAB de 3 % est suffisamment important pour que l'on puisse la détecter par XRD dans le cas où il existe un

arrangement périodique des feuillets. L'absence de pic de diffraction peut donc traduire une forte proportion de feuillets qui ont été complètement dispersés dans la matrice.

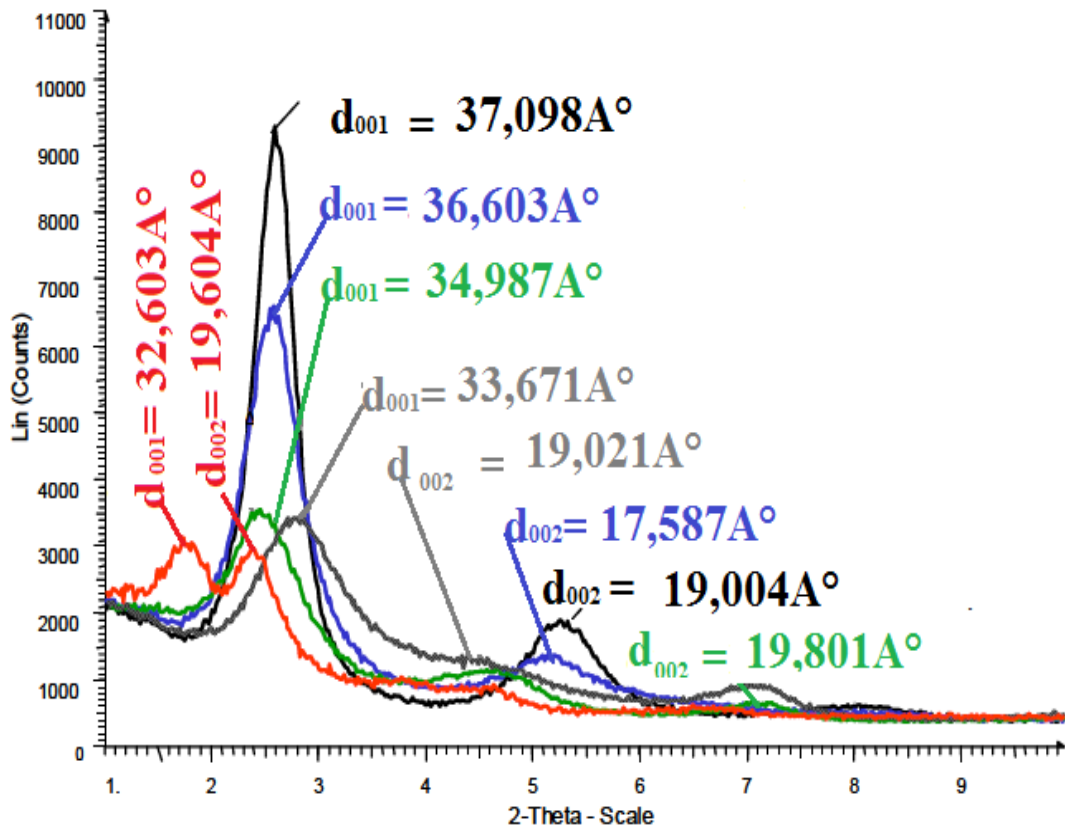


Figure V.1.2. Effet du mode d'incorporation des composés réactifs sur la structuration des feuillets à l'échelle des galeries interfoliaires. *Spectre de diffraction des rayons X des nanocomposites NCPOPNB5 (—), NCPOPNB6(—), et NCPOPNB6.5 (—), NCPOPNB7 (—), et de la nanocharge Mmt-CTAB(—).*

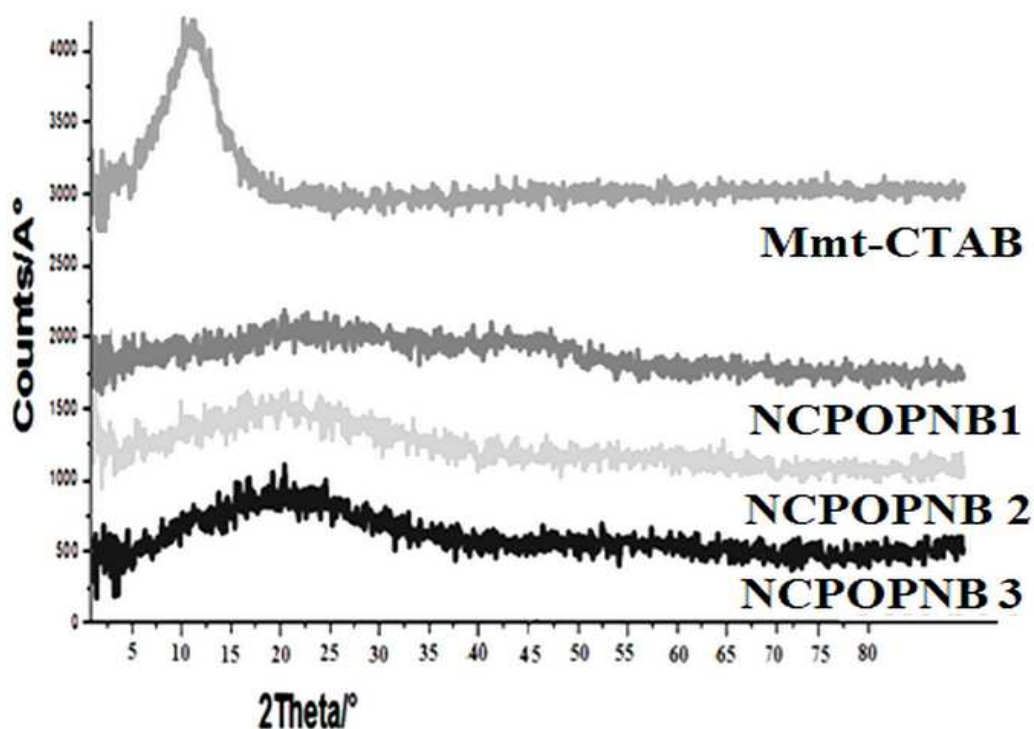
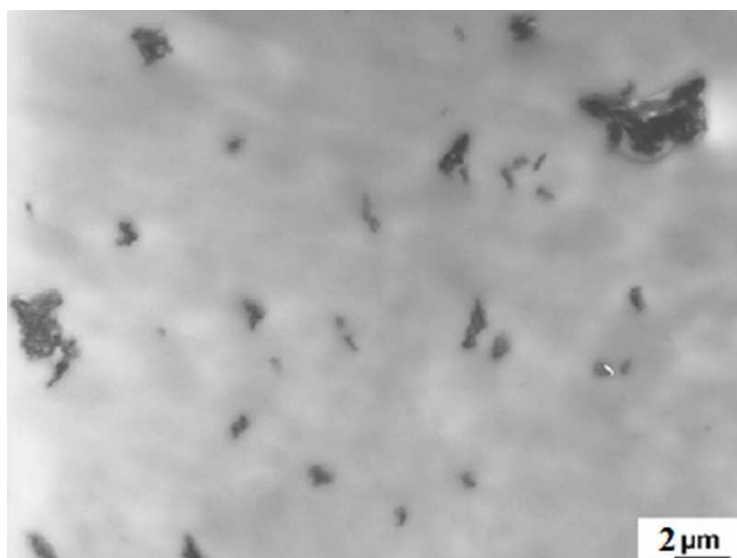


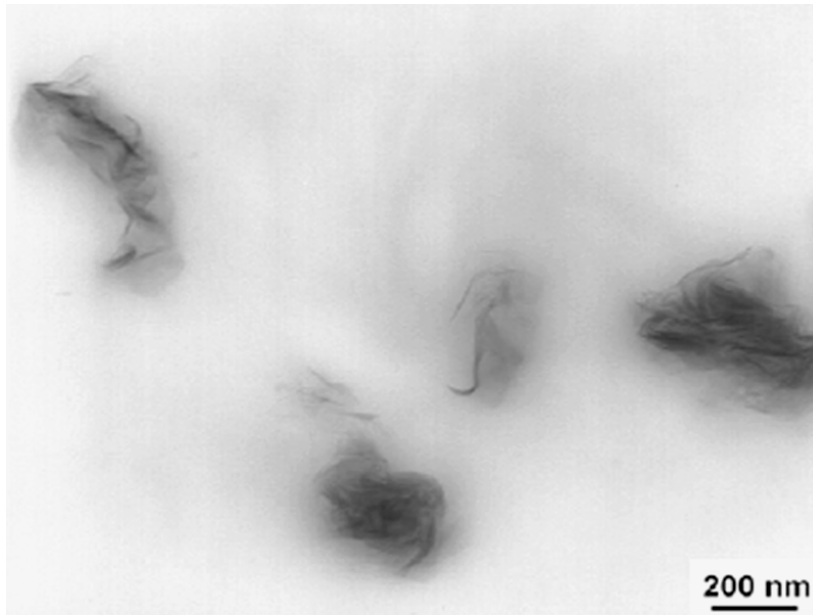
Figure V.1.3. Diffractogrammes RX de Mmt-CTAB et la série de *NCPOPNB* / Mmt-CTAB nanocomposites

V.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de confirmer les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à transmission (MET). La Figure V.2. présente les clichés microscopiques obtenus au MET pour le mélange *NCPOPNB6* à différentes échelles.



(a)

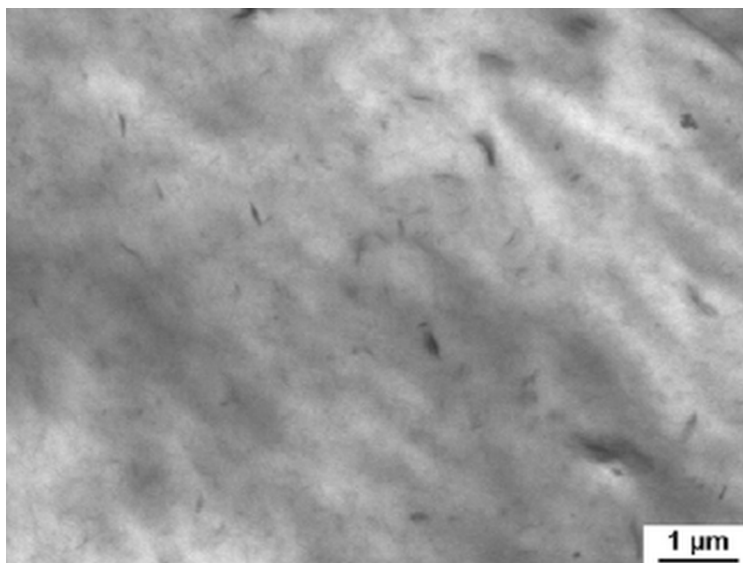


(b)

Figure V.2.1. Micrographes TEM du nanocomposites NCPOPNB6 pour un grossissement.

(a) de x 10000 et (b) de x 45000.

A faible grossissement, nous pouvons constater l'existence de particules de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs microns. Il s'agit donc principalement de particules primaires. Ces particules semblent rester indépendantes les unes des autres, en présentant une distance entre particules assez importante. A plus fort grossissement, les clichés MET montrent que les particules constituent une structure sous la forme d'agrégats bien compactés. Ces résultats sont en cohérence avec la présence sur cet échantillon de pics de diffraction avec une intensité très importante.



(a)

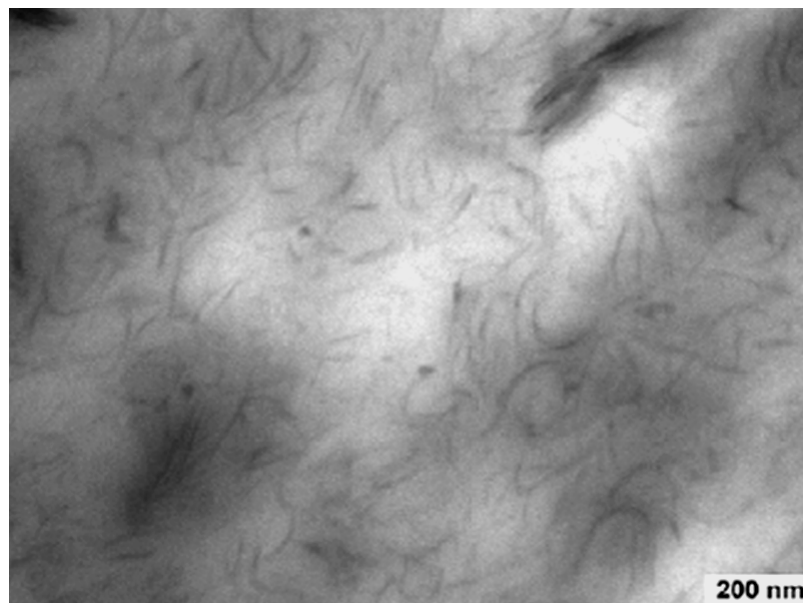


Figure V.2.2. Micrographes TEM du nanocomposites NCPOPNB2 pour un grossissement. (a) de X 10000 et (b) de X 45000

A faible grossissement (x 10000), nous n'observons presque rien, à part quelques particules extrêmement petites et isolées. En revanche, à plus fort grossissement X 45000), on observe nettement les feuillets individualisés et distribués au sein de la matrice du NCPOPNB2, ce qui correspond effectivement à une morphologie exfoliée. Nous constatons, par ailleurs, qu'il existe des cristallites qui contiennent quelques feuillets mais avec une distance de séparation entre les feuillets très importante. Cette observation confirme que la disparition du pic de diffraction, caractéristique d'un empilement des feuillets, est bien due à l'exfoliation.

V.3. calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le thermogramme DSC du NCPOPNB2 donne la température de transition vitreuse $T_g = -64,6\text{ }^\circ\text{C}$. et deux température de fusion est $T_f = 33,8\text{ }^\circ\text{C}$

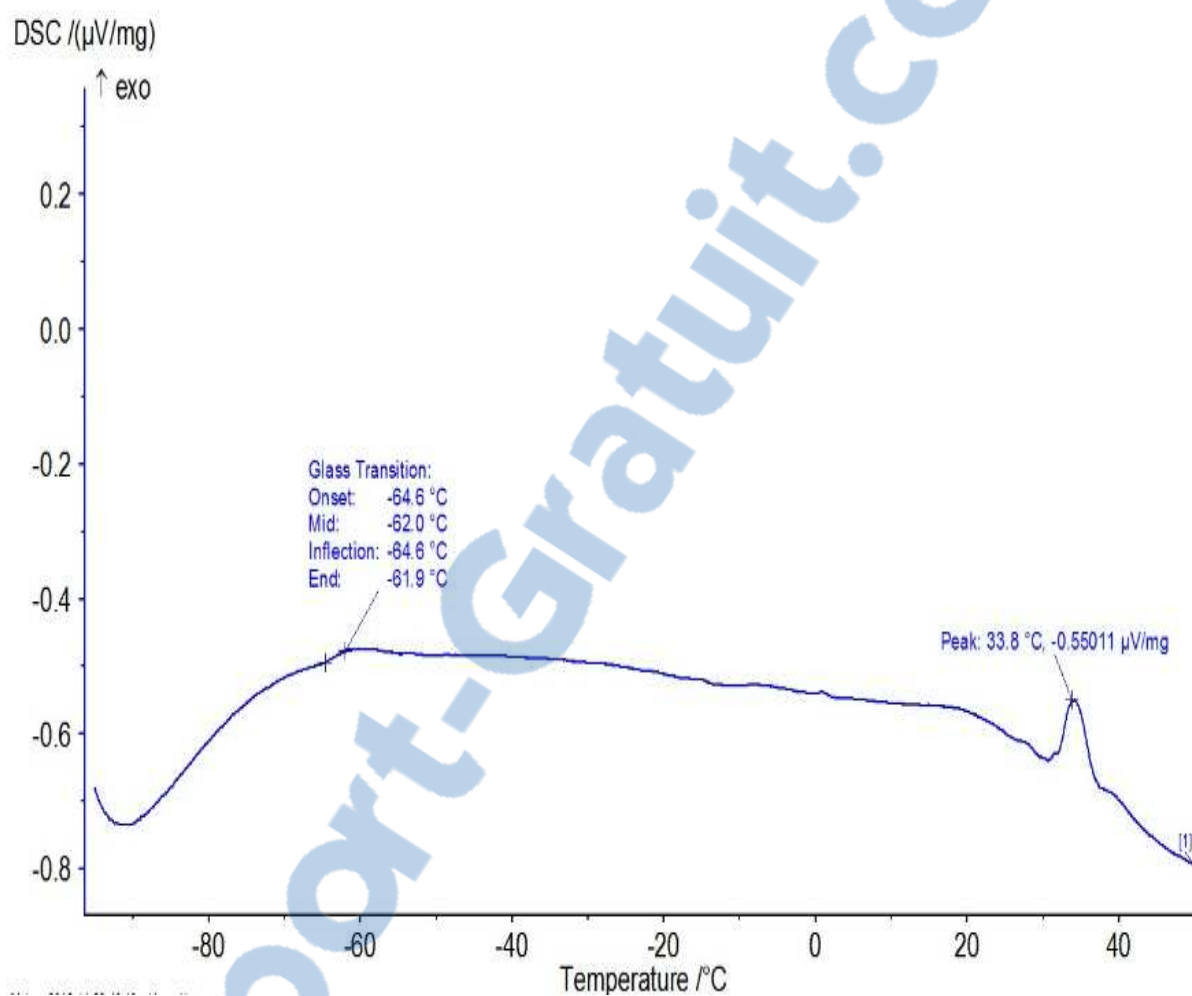


Figure V.3. Thermogramme DSC du NCPOPNB2

V.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microscopie est utilisée pour visualiser l'aspect morphologique des deux polymères. La réponse obtenue pour ces polymères à différents agrandissements (500X, 1000X, 1100X) sont données dans les micrographies des figures

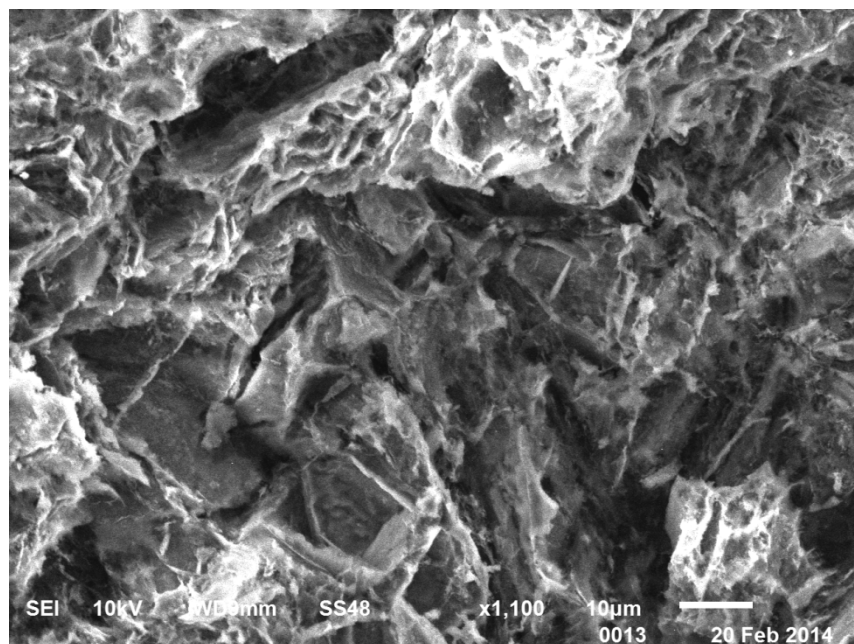


Figure. V.4.1 . Observation MEB de Nanocomposites NCPOPNB5 /montmorillonites CTAB à différents agrandissements (1100x)

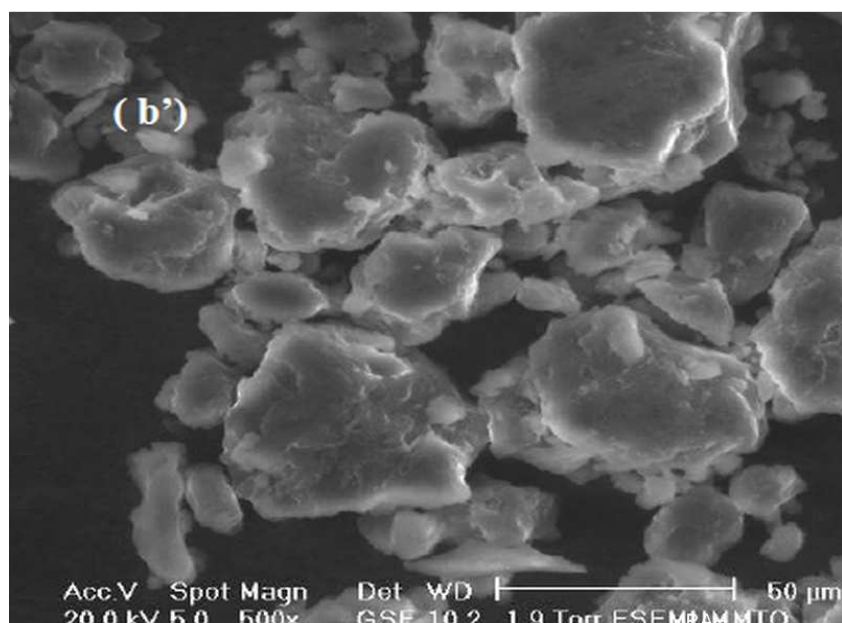


Figure. V.4.2 . Observation MEB de Nanocomposites NCPOPNB1 /montmorillonites CTAB à différents agrandissements (500x)

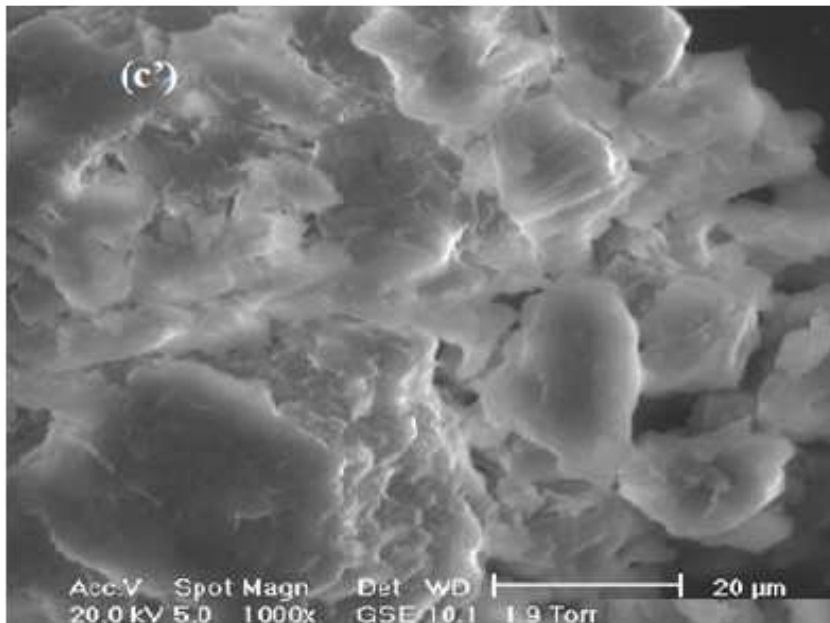


Figure. V.4.3 . Observation MEB de Nanocomposites NCPOPNB5 /montmorillonites CTAB à différents agrandissements (1000X)

La micrographie du NCPOPNB2 avec un agrandissement de 1100x montre plutôt une surface bien désordonnée distinctement séparés en deux zone : une zone sombre et une autre zone plus claire c'est la zone cristalline.

Un agrandissement de 500X de la zone claire du NCPOPNB1 présente une entités sous forme des globules et des sphères .La surface de ces sphères est apparue non homogène. On voit la présence des petites cavités. La micrographie du NCPOPNB5 avec un agrandissement de 1000X montre une agglomération. Nous présumons que les charges étaient dispersées de manière homogène dans la matrice POPNB

La morphologie des échantillons de NCPOPNB à été interprétée par la structure sphérolites, ces sphérolites sont constituées de lamelles cristallines.

V.6. Conclusion

Les analyses structurales obtenues ont montré une dispersion non homogène et formation d'une structure intercalée. Le poly (propylène Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde) / nanocomposites d'argile contenant différente quantité de charge ont été préparés et caractérisés. La morphologie des composites ont été analysés par microscopie de diffraction des rayons X (XRD) et les niveaux d'intercalation étant augmentés par rapport à la concentration de nanoargile. Cependant, l'utilisation de PO en présence de para Nitro Benzaldehyde peut conduire à des nanocomposites de différents niveaux de dispersion. Ceci dépend de la concentration en Mmt-CTAB dans le système.

L'intercalation nécessite la création d'interactions entre les parties polaires du PO présence de para Nitro Benzaldehyde avec les sites polaires du nanocharge. Ces interactions constituent alors une force motrice qui va permettre l'intercalation et exfoliation des chaînes du poly (propylène Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde) dans les galeries interfoliaires rendues organophiles par la modification chimique des feuillets. Par ailleurs, les images illustrées par MEB dans l'analyse morphologie devient évident en indiquant les composites renforcés par Mmt- CTAB montrent une meilleure dispersion de l'argile.

Conclusion générale

Ce travail de thèse se focalise sur la réalisation de nano composites polypropylène/argile organophile à travers la technique de mélange par la polymérisation in situ. Notre problématique est axée sur trois principales caractéristiques qui sont liées à 1) l'effet des ions compensateurs échangés de type organique 2) l'influence des paramètres du procédé sur l'état de dispersion des argiles et 3) le comportement morphologique des nanocomposites.

L'ajout de nano-objets comme la magnite dans les matériaux polymères représente une voie prometteuse car, contrairement aux modes de renforcement classiques, elle permet l'augmentation de l'ensemble des propriétés du nanomatériau. Cet accroissement global de propriétés est expliqué par la taille des nano-objets qui influe sur le comportement des matériaux à l'échelle nanométrique. Mais pour que cette influence soit transportée à l'échelle macroscopique, il faut lors de l'élaboration du nanocomposite contrôler la structuration des nano-objet pour maintenir cette dimension nanométrique. Cela passe donc par le contrôle de leur dispersion et leur distribution dans l'ensemble du matériaux. La montmorillonite est intrinsèquement multi-échelle et la structuration de cette nanocharge dans le matériau l'est également.

Ces travaux de thèse consistaient à approfondir les connaissances à sur les relations procédés, la structure la morphologie et les propriétés de nanocomposites d'argiles lamellaire à matrice poly oxyde de propylène mis en œuvre, il repose sur le contrôle de la dispersion de nanosilicates en feuillets modifiés par des ions alkylammonium, nous nous sommes intéressés à l'effet de la formulation de ces matériaux à savoir l'influence de la concentration en argile. Nos travaux ont ensuite été focalisés sur la dispersion d'argile dans la matrice polystyrène et poly (propylene Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde).

Le but du travail est consacré à l'étude des relations structures-propriétés des polymères nanocomposites. Il est divisé en trois parties étudiant chacune un matériau différent.

La première partie est consacrée à l'étude d'un nanocomposite à base de polypropylène (PO), alors que la deuxième partie est basée sur le Polystyrène, et la dernière partie nous avons abordés la morphologie et la structure du poly (propylene Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde) / Mmt-CTAB nanocomposites

Dans le premier volet de cette étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du POP/Mmt-CTAB sur la morphologie et les propriétés structurale à base de poly oxyde de propylène. L'étude par DRX a montré que la meilleure dispersion d'argile au sein de la matrice a été obtenue avec le composite PPO/Mmt-CTAB modifiée égale à 1% en faible poids. Les résultats de DRX sont confirmés par TEM, Selon les micrographes de la microscopie électronique à transmission, la structure obtenue est principalement intercalée. La microscopie électronique à balayage MEB nous a permis de visualiser principalement la structure intercalée, ou le mélange PPO/Mmt-CTAB présente une indication à la formation d'un réseau continue de plaquettes d'argile. La présence d'une grande quantité du PPO dans ce dernier nanocomposite, a amélioré la dispersion, l'utilisation d'une faible quantité est suffisante pour améliorer ces propriétés. L'analyse structurale a montré une dispersion homogène et formation d'une structure principalement intercalée.

L'objectif de la seconde partie est d'étudier la relation structure-propriété du nanocomposite PS /Mmt-CTAB. Les résultats confirment la capacité de la matrice PS à exfolier l'argile malgré le traitement organique de la montmorillonite. Les analyses structurales obtenues ont montré une dispersion homogène et formation d'une structure exfolie. Les niveaux d'exfoliation étant augmentés par rapport à la concentration de nanoargile, Les gains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. La température de transition vitreuse T_g de la matrice polystyrène diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de Mmt-CTAB. Le nanocomposite PS /Mmt-CTAB a une stabilité thermique plus élevée par rapport à PS. Cela peut résulter de l'interaction entre styrène et Mmt-CTAB. L'étude des propriétés mécaniques a montré que la déformation du PS nanocomposite au delà de T_g est supérieure à celle du PS pur.

Dans la troisième partie, Les résultats révèlent que l'état de dispersion dépend de la concentration en POPNB dans le système, des caractéristiques du POPNB, ainsi que des conditions opératoires utilisées lors de la préparation. Nous observons, avec tous les POPNB testés, que la qualité de la dispersion augmente avec la diminution de concentration en Mmt-CTAB. Pour une formulation de nanocomposite donnée, nous avons montré que l'état de dispersion, qui comprend le niveau d'intercalation et le niveau d'exfoliation, dépend fortement des conditions opératoires, la diminution de la concentration de l'argile modifiée dans le cas de nanocomposites entraîne une intensification des interactions entre les particules de l'argile modifiée et la matrice de (propylène Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde). L'observation au microscopique à balayage électronique MEB a permis de visualiser la morphologie sphérolite des différents échantillons de poly (propylène Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde).

Perspectives

L'ensemble des résultats obtenus et des interprétations suscités par les travaux présentés dans cette thèse laisse entrevoir de multiples perspectives.

Concernant le choix de nanocharges utilisées, plusieurs perspectives peuvent être proposées. Le domaine des nanocharges étant également très réactifs, les producteurs ont également fait évoluer leur produit et proposent à ce jour du nouveau traitement de nanocharge apportant une plus grande stabilité thermique et une meilleure dispersion des feuillets. D'autres types de nanocharge lamellaires, synthétiques ou naturelles peuvent également contribuer à la compréhension des paramètres de structuration des feuillets. En ce qui concerne le procédé, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. La voie mélange s'est révélée comme prometteuse. On peut penser à étudier l'état physique des matériaux pour favoriser la dispersion des nanoargiles dans la matrice afin d'augmenter le niveau d'intercalation et degré d'exfoliation. Pour cela l'optimisation du procédé de mise en œuvre nécessiterait d'étudier l'effet des conditions opératoires lors de la préparation des nanocomposites sur leur dispersion.

L'un des problèmes majeurs dans le domaine des nanocomposites est la caractérisation.

Comme nous savons montré que l'état de dispersion des nanoargiles est très important, il est donc intéressant d'approfondir ce sujet pour parvenir à caractériser l'état de dispersion global des nanocomposites. L'analyse morphologique proposée dans ce travail permet d'étudier l'état de dispersion était la DRX et MEB, AFM. Toutefois elle ne permet pas de caractériser précisément les caractéristiques intrinsèques comme la taille des particules et leur distribution.

Conclusion générale

Ce travail de thèse se focalise sur la réalisation de nano composites polyoxydepropylène/argile organophile à travers la technique de mélange par la polymérisation in situ. Notre problématique est axée sur trois principales caractéristiques qui sont liées à 1) l'effet des ions compensateurs échangés de type organique 2) l'influence des paramètres du procédé sur l'état de dispersion des argiles et 3) le comportement morphologique des Nanocomposites.

L'incorporation de nano-objets comme dans notre cas de la Maghnite dans les matrices des polymères représente une voie prometteuse ; contrairement aux modes de renforcement classiques. Elle nous a permis de retrouver de multiples ensembles liés aux propriétés des nanomatériaux. Ces innombrables propriétés sont expliquées par la taille des nano-objets qui influe sur le comportement des matériaux à l'échelle nanométrique. Pour que ce processus soit transposé sur une l'échelle macroscopique, il faut, durant l'élaboration du Nanocomposite, contrôler la structuration des nano-objets pour conserver cette échelle nanométrique. Cette dernière est réalisable suite à une analyse de contrôle de la dispersion et la distribution des Nanocomposite dans l'ensemble des matériaux. Par ailleurs, la montmorillonite est intrinsèquement multi-échelle et la structuration de cette nanocharge dans le matériau y est également.

Nous avons apporté par ce travail une réelle contribution pour mieux expliciter les connaissances de la relation structure/ morphologie des propriétés de Nanocomposites d'argiles lamellaire (à matrice poly oxyde de propylène).

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du POP/Mmt-CTAB sur la morphologie et la propriété structurale à base de poly oxyde de propylène. L'étude par DRX a montré que la meilleure dispersion d'argile au sein de la matrice est obtenue avec le composite PPO/Mmt-CTAB modifié égale à 1% en faible poids. Les résultats de DRX sont confirmés par le TEM selon les micrographes de la microscopie (électronique à transmission) la structure obtenue est principalement intercalée.

La microscopie électronique à balayage MEB nous a permis, quant à elle, de visualiser principalement la structure intercalée, ou le mélange POP/Mmt-CTAB présente une indication à la formation d'un réseau continue de plaquettes d'argile.

La présence d'une grande quantité de POP dans ce dernier Nanocomposites a amélioré la dispersion mais , il suffit l'utilisation d'une faible quantité pour améliorer ses propriétés.

L'analyse structurale a montré une dispersion homogène et la formation d'une structure principalement intercalée.

Dans un second temps, nous avons mis en exergue la relation structure/propriété du nanocomposite PS /Mmt-CTAB . Les résultats montrent la capacité de la matrice PS à exfolier l'argile malgré le traitement organique de la montmorillonite. Les analyses structurales obtenues déterminent ainsi une dispersion homogène et une structure exfoliée. Cet aspect est accentué en fonction de la concentration de nanoargile. Les gains sont dispersés aléatoirement sur toute la surface des échantillons.

La température de transition vitreuse T_g de la matrice polystyrène diminue légèrement à son tour proportionnellement à l'augmentation de la concentration de Mmt-CTAB.

Le nanocomposite PS /Mmt-CTAB dispose d'une stabilité thermique plus élevée par rapport à PS qui peut s'expliquer par l'interaction entre styrène et Mmt-CTAB. L'étude des propriétés mécaniques a montré que la déformation du PS nanocomposite au delà de T_g est supérieure à celle du PS pur.

Dans un troisième temps, les résultats révèlent que l'état de dispersion dépend 1) de la concentration en POPNB dans le système 2) des caractéristiques du POPNB 3) des conditions opératoires utilisées lors de la préparation.

Les POPNB testés ont montré que la qualité de la dispersion augmente avec la diminution de concentration en Mmt-CTAB .

Pour une formulation de nanocomposite donnée, nous avons montré que l'état de dispersion comprend un niveau d'intercalation et un niveau d'exfoliation dépendant fortement des conditions opératoire. Par ailleurs, la diminution de la concentration de l'argile modifiée dans le cas de Nanocomposites entraîne une intensification des interactions entre les particules de l'argile modifiée et la matrice de (propylène Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde). L'examen au microscopique à balayage électronique MEB a permis de visualiser la morphologie sphérolite des différents échantillons de poly (propylène Oxide-co- para Nitro Benzaldehyde).

Perspectives

L'ensemble des résultats obtenus et les différentes interprétations des travaux présentés dans cette thèse laisse entrevoir de multiples perspectives.

Concernant le choix de nanocharges utilisées, plusieurs perspectives peuvent être proposées ; Le domaine des nanocharges étant également très réactifs, les producteurs ont également fait évoluer leur produit et proposent à ce jour du nouveau traitement de nanocharge apportant une plus grande stabilité thermique et une meilleure dispersion des feuillets.

D'autres types de nanocharge lamellaires, synthétiques ou naturelles peuvent également contribuer à la compréhension des paramètres de structuration des feuillets.

En ce qui concerne le procédé, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. La voie mélange s'est révélée comme prometteuse. On peut penser à étudier l'état physique des matériaux pour favoriser la dispersion des nanoargiles dans la matrice afin d'augmenter le niveau d'intercalation et le degré d'exfoliation. Pour cela l'optimisation du procédé de mise en œuvre nécessiterait d'étudier l'effet des conditions opératoires lors de la préparation des nanocomposites sur leur dispersion.

L'un des problèmes majeurs dans le domaine des nanocomposites est la caractérisation.

Comme nous l'avons montré, l'état de dispersion des nanoargiles est très important, il est donc intéressant d'approfondir ce sujet pour parvenir à caractériser l'état de dispersion global des nanocomposites . L'analyse morphologique proposée dans ce travail a permis d'étudier l'état de dispersion sous DRX et MEB , AFM .Toutefois elle ne permet pas caractériser précisément les caractéristiques intrinsèques comme la taille des particules et leur distribution.