

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*  
*Université Abderrahmane Mira - Béjaïa*  
*Faculté de technologie*



*Département de Génie des Procédés*

## **MEMOIRE DE FIN DE CYCLE**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup>: AIT MERZEG Sabrina**

**M<sup>elle</sup>: DJOUDI Keltoum**

*En vue de l'obtention du Diplôme de*

*Master*

*En Génie des Procédés*

*Option : Polymères et composites*

*Thème*

*Effet des nanocharges sur la miscibilité du  
mélange PIBMA/SAA connu non miscible*

Soutenu le 29 Juin 2013

Devant le jury composé de :

Mr. Farouk REZGUI	professeur	UAMB	Président
Mr. Hocine DJIDJELLI	professeur	UAMB	Examineur
Mr. Said BEY	MCB	UAMB	Examineur
Mr. Abderrahmane HABI	MCA	UAMB	Rapporteur

**Promotion 2013**

## **Remerciement**

*On remercie tout d'abord le grand Dieu de nous avoir aidé et donné le courage pour réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Industrielle sous la direction de **Mr Abderrahmane HABI**. On tient à l'adresser nos plus sincères remerciements et notre plus grande reconnaissance pour ses encadrements, ses conseils scientifiques et sa disponibilité malgré ses nombreuses autres responsabilités.*

*On voudrait également exprimer notre profonde gratitude au **Pr Farouk REZGUI** pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Nous remercions également **Pr Hocine DJIDJELLI** et **Dr Said BEY** qui ont bien voulu participer au jury et être les examinateurs de ce travail.*

*Sans oublier les techniciens de laboratoire **M<sup>me</sup> Wahiba RABHI** et **Mr Hocine BENIDIRI** pour leurs aides précieuses.*

*On aimerait remercier tous ceux, qui nous ont témoigné leur amitié et nous ont accompagné pendant ce travail, en particulier nos collègues de laboratoire : Merci pour leur soutien et leurs encouragements. On leur exprime toute notre amitié, notre profonde sympathie et on leur souhaite beaucoup de bien.*

*Enfin on tient à remercier nos chères familles, en témoignage de notre profonde affection et notre éternelle reconnaissance pour leurs soutiens inconditionnels pendant toutes nos études et leurs présences.*

## *Dédicace*

*Grâce à Dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire.*

*J'ai l'honneur et le plaisir de dédier ce modeste travail.*

*A la mémoire de mon père, vous restez toujours dans nos cœurs que ton repos soit aussi doux que ton cœur et que le paradis soit ton éternel récompense.*

*A ma très chère mère pour son soutien et son encouragement à chaque instant de ma vie scolaire et universitaire.*

*A ma sœur et ma meilleure copine **Fatrouz** sans oublier son marié mon cher beau-frère **Nadir** et sa famille pour leur aide précieuse.*

*Particulièrement à mon bien aimé **Djalal** et sa famille pour sa présence dans ma vie.*

*A ma très chère binôme **Sabrina** et toute sa famille.*

*A Toutes mes copines : **Fatima, Wiza, Samia, Souhila, Hania, Zina, Siham, Fatima, Salima, Amel, Biba, Linda, Thiziri, Silya et Assia.***

*A Tous mes amis : **Adel, Riad, Fares, Alilo, Belaïd, Lamine, Youva, Ahsen, et Rachid***

*A Tous mes collègues de la promotion génie des polymères et composites.*

*Enfin, je ne saurais oublier de dédier ce modeste travail à tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.*

*Djoudi Keltoum*

## *Dédicace*

*Je veux remercier tout d'abord le grand Dieu de m'avoir  
aidé et donné le courage.*

*Je dédie ce modeste travail*

*Aux deux êtres les plus chers au monde, mes parents  
qui n'ont pas cessé de m'encourager en prodiguant de  
précieux conseils, c'est avec émotion que je leur exprime  
toute mon affection, mon admiration et mon profond  
respect.*

*A mes très chers frères: Abdellah et Bissal.*

*A mes très chères sœurs: Akila, Fatima et Tassadit.*

*A mes très chers beaux-frères et ma belle-sœur :*

*Salim, Kamel, Belkacem et Saliha.*

*A mes très chères nièces : Mélissa, Iman, Chaïma et*

*Inass*

*A ma très chère binôme Keltoum et toute sa famille.*

*A tous mes amis (es) particulièrement Zina, Siham,  
Sabrina, Rachid, Djalal, et A tous mes collègues de la  
promotion polymères et composites.*

*Enfin, je ne saurais oublier de dédier ce modeste travail  
à tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou  
matériel.*

*Sabrina.*

## Table des matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### **PARTIE THEORIQUE**

<b>Chapitre I : Matériaux polymères</b> .....	7
I.1. Définition des polymères .....	7
a) Thermoplastiques .....	8
a) Thermodurcissables .....	8
a) Elastomères .....	8
I.2. Structure des polymères .....	8
❖ Polymères linéaires(ou monodimensionnels) .....	8
a) Homopolymères .....	8
b) copolymères .....	9
❖ Polymères ramifiés (ou bidimensionnels) .....	10
❖ Polymères tridimensionnels.....	11
I.3. Synthèse des polymères .....	11
I.3.1. Polymérisation en chaîne .....	11
❖ Polymérisation radicalaire .....	11
❖ Polymérisation ionique .....	15
I.3.2. Polycondensation .....	15
I.4. Techniques de polymérisation .....	16
❖ Polymérisation en solution .....	16
❖ Polymérisation en masse .....	16
❖ Polymérisation en émulsion .....	16
❖ Polymérisation en suspension .....	17
I.5. Généralité sur le comportement mécanique d'un polymère .....	19
Références chapitre I .....	20
<b>Chapitre II : Nanocomposites</b> .....	21
II.1. Définition des nanocomposites .....	21
II.2. Matrice .....	21
II.3. renfort .....	22
II.3.1. Charges minérales de type phyllosilicates .....	23
❖ Exemple de phyllosilicates : la Montmorillonite (MMT) .....	23

II.4. Préparation des Nanocomposites .....	25
II.4.1. Polymérisation in-situ .....	25
II.4.2. Polymérisation en solution .....	25
II.4.3. Mise en œuvre par voie fondu .....	25
II.5. Propriétés des nanocomposites polymère/argile .....	26
II.5.1. Propriétés mécaniques .....	26
II.5.2. Stabilité thermique .....	26
II.5.3. Propriétés au feu .....	26
II.5.4. Propriétés barrières au gaz .....	26
II.6. Morphologies des nanocomposites polymères à renfort argileux .....	27
II.6.1. Microcomposite traditionnel .....	28
II.6.2. Nanocomposite intercalé .....	28
II.6.3. Nanocomposite exfolié .....	29
II.7. Exemples d'applications des nanocomposites polymères .....	29
Références chapitre II .....	30
<b>Chapitre III : Miscibilité</b> .....	32
III.1. Importance des mélanges de polymères .....	32
III.2. Types des mélanges de polymères .....	32
III.2.1. Mélange miscible .....	32
III.2.2. Mélange non miscible .....	32
III.2.3. Mélange compatible .....	33
III.3. Méthodes de mélangeage .....	33
III.4. Compatibilisation .....	33
❖ Méthodes de compatibilisation .....	34
III.5. Morphologie des mélanges de polymères .....	34
III.6. Miscibilité des mélanges de polymère .....	35
❖ Notion de miscibilité thermodynamique .....	35
❖ Critères de miscibilité .....	36
III.7. Phénomène de transition vitreuse .....	37
Références chapitre III .....	38

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>Chapitre I : Matériaux et méthodes</b> .....	40
---	----

<b>I.1. Matériaux</b> .....	40
II.1.1. PIBMA .....	40
II.1.2. Nanocharges .....	41
❖ Bentonite.....	41
❖ Cloisite 30B .....	42
II.1. 3. Tétrahydrofurane THF .....	43
II.1.4. Nanocomposites PIBMA/OBT et PIBMA/C30B .....	44
II.1.5. Styène-co-acide acrylique .....	44
II.1.6. Préparations des films .....	45
<b>I.2. Méthodes</b> .....	45
I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	45
I.2.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	45
I.2.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	46
I.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	47
I.2.5. La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) .....	48
Références .....	50
<b>Chapitre II : Résultats et discussion</b> .....	53
<b>II.1. Morphologie</b> .....	53
II.1.1. Etude par Diffraction des rayons X DRX .....	53
II.1.1.1. Caractérisation des nanocomposites .....	53
a. Nanocomposite PIBMA/ OBT .....	53
b. Nanocomposite PIBMA/ C30B .....	54
II.1.1.2. Caractérisation des nanoblends .....	56
a. Système PIBMA/OBT/SAA .....	56
b. Système PIBMA/C30B/SAA .....	57
II.1.2. Etude par Microscope Electronique à Balayage MEB.....	57
a. Système PIBMA/OBT 2% /SAA .....	57
b. Système PIBMA/OBT 5% /SAA .....	58
c. Système PIBMA/C30B /SAA .....	59
<b>II.2. Propriétés thermiques</b> .....	60
II.2.1. Etude de la stabilité thermique par ATG .....	60

a. Copolymère SAA-30 .....	60
b. Homopolymère PIBMA .....	61
c. Etudes des différents nanocomposites .....	63
✓ PIBMA/OBT .....	63
✓ PIBMA/ C30B.....	64
d. Etude de la dégradation des mélanges .....	65
✓ Etudes des blends PIBMA OBT 2% /SAA.....	65
✓ Etudes des blends PIBMA OBT 5% /SAA .....	67
✓ Etudes des blends PIBMA/C30B /SAA .....	67
II.2.2. Etude de la stabilité thermique par DSC .....	69
a. Etude des différents nanocomposites .....	69
✓ PIBMA/OBT .....	69
✓ PIBMA/ C30B.....	71
b. Etude des mélanges PIBMA/SAA .....	71
✓ Système PIBMA/OBT2%/SAA.....	72
✓ Système PIBMA/OBT5%/SAA .....	73
✓ Système PIBMA/C30B/SAA.....	76
<b>II.3. Etude de la stabilité thermique par FTIR .....</b>	<b>79</b>
II.3.1. Interactions au sein du copolymère SAA .....	79
II.3.2. Etude du système PIBMA/nanocharges/SAA .....	80
Références .....	83
Conclusion générale.....	85



## Liste des figures

- Figure 1:** Evolution du module élastique G en fonction du temps p 19.
- Figure 2:** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile et représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite p 23.
- Figure 3:** Structure multi-échelle de la montmorillonite p 24.
- Figure 4:** Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite p 27.
- Figure 5:** Représentation des différentes morphologies des nanocomposites p 28.
- Figure 6:** Principaux types de morphologie des mélanges de polymères p 34.
- Figure 7:** Principe de mesure de la thermogravimétrie p 49.
- Figure 8:** Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle p 50.
- Figure 9:** Diffragrammes RX de la bentonite pur BT et modifiée OBT p 53.
- Figure 10:** Diffragrammes RX de nanocomposite PIBMA/ OBT 2% p 54.
- Figure 11:** Diffragrammes RX de nanocomposite PIBMA/ OBT 5% p 55.
- Figure 12:** Diffragrammes RX de nanocomposite Cloisite 30B p 55.
- Figure 13:** Diffragramme RX de blend PIBMA/OBT 2%/SAA avec toutes les fractions p 56.
- Figure 14:** Diffragramme RX de blend PIBMA/OBT 5%/SAA avec toutes les fractions p 56.
- Figure 15:** Diffragramme RX de blend PIBMA/C30B /SAA avec toutes les fractions p 57.
- Figure 16:** Micrographie de cryofracture du mélange PIBMA/OBT 2% /SAA 70/30 (A) 50/50 (B) et 30/70 (C) (films) p 58.

**Figure 17:** Micrographie de cryofracture du mélange PIBMA/OBT 5% /SAA 70/30 (A) 50/50 (B) et 30/70 (C) (films) **p 59.**

**Figure 18:** Micrographie de cryofracture du mélange PIBMA/C 30B 5% /SAA 50/50 (A) et 30/70 (B) (films) **p 60.**

**Figure 19:** Variation de la perte de masse en fonction de la température de copolymère SAA **p 61.**

**Figure 20:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du l'homopolymère PIBMA **p 62.**

**Figure 21:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du nanocomposite PIBMA/OBT2% **p 63.**

**Figure 22:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du nanocomposite PIBMA/OBT 5% **p 64.**

**Figure 23:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du nanocomposite PIBMA/C30B **p 65.**

**Figure 24:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du PIBMA-OBT 2%, SAA-30 et de leurs mélanges de différentes compositions **p 66.**

**Figure 25:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du PIBMA-OBT 5%, du SAA-30 et de leurs mélanges de différentes compositions **p 67.**

**Figure 26:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du PIBMA/C30B, SAA-30 et de leurs mélanges de différentes compositions **p 68.**

**Figure 27:** Thermogramme de DSC du nanocomposite PIBMA/OBT 2% **p 70.**

**Figure 28:** Thermogramme de DSC du nanocomposite PIBMA/OBT 5% **p 70.**

**Figure 29:** Thermogramme de DSC du nanocomposite PIBMA/C30B **p 71.**

**Figure 30:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 2%/SAA de proportion (70/30) **p 72.**

**Figure 31:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 2%/SAA de proportion (50/50) **p 72.**

**Figure 32:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 2%/SAA de proportion (30/70) **p 73.**

**Figure 33:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 5%/SAA de proportion (70/30) **p 74.**

**Figure 34:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 5%/SAA de proportion (50/50) **p 75.**

**Figure 35:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 5%/SAA de proportion (30/70) **p 75.**

**Figure 36:** Thermogramme de DSC du copolymère SAA **p 77.**

**Figure 37:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/C30B/SAA de proportion (70/30) **p 77.**

**Figure 38:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/C30B/SAA de proportion (50/50) **p 78.**

**Figure 39:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/C30B/SAA de proportion (30/70) **p 78.**

**Figure 40:** Spectres FTIR du système PIBMA/C30B/SAA sous forme de films dans le domaine des carbonyle **p 81.**

**Figure 41:** Spectres FTIR du système PIBMA/ OBT 2%/SAA sous forme de films dans le domaine des carbonyle **p 82.**

**Figure 42:** Spectres FTIR du système PIBMA/OBT 5%/SAA sous forme de films dans le domaine des carbonyle **p 81.**

## **Liste des tableaux**

**Tableau I:** Comparaison des techniques de polymérisation p 18.

**Tableau II:** Caractéristiques du polymère PIBMA p 41.

**Tableau III:** Composition en % de la Bentonite p 42.

**Tableau IV:** Caractéristiques principale de la Cloisite 30B p 43.

**Tableau V:** Conditions opératoires de la préparation des nanocomposites p 44.

**Tableau VI:** Conditions opératoires de la préparation du copolymère SAA p 45.

**Tableau VII:** Caractéristiques du polymère SAA p 45.

**Tableau VIII:** Fractions et masses des échantillons PIBMA/OBT 2% /SAA p 46.

**Tableau IX:** Valeurs des résidus du système PIBMA/OBT 2%/SAA p 66.

**Tableau X:** Valeurs des résidus du système PIBMA/OBT5%/SAA p 68.

**Tableau XI:** Valeurs des résidus du système PIBMA/C30B/SAA p 69.

**Tableau XII:** Tableau récapitulatif de températures de transition vitreuse de système PIBMA/OBT 2%/SAA p 73.

**Tableau XIII:** Tableau récapitulatif de températures de transition vitreuse de système PIBMA/OBT 5%/SAA p 76.

**Tableau XIV:** Tableau récapitulatif de températures de transition vitreuse de système PIBMA-C30B/SAA p 79.

## Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DRX : Diffraction des rayons X.

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage

FTIR : infrarouge à transformé de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

AA : Acide acrylique

SAA : Styrène co-acide acrylique

Iso : isobutyle

PIBMA : Polyméthacrylate d'isobutyle.

C30B : cloisite 30B

OBT : Bentonite modifiée

MMT : Montmorillonite

THF : Tétrahydrofurane

# Introduction

## INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux polymères, appelés communément « matières plastiques », le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, présentent un enjeu considérable aux vues de l'omniprésence de ces matériaux dans notre environnement et notre vie quotidienne. Ils ont une importance économique considérable. Ce résultat tient pour beaucoup aux efforts déployés par des milliers de chercheurs, tant à l'université que dans l'industrie, en vue d'adapter les propriétés aux besoins [1, 2].

Malheureusement, la synthèse d'un matériau aux propriétés nouvelles ou améliorées, qui réunit performance et « amitié » avec l'environnement, reste trop onéreuse. Pour y remédier, il est fait recours aux mélanges de polymères pour combiner les propriétés de deux polymères, dans le cas d'un mélange binaire, afin d'élaborer un matériau nouveau avec des propriétés intermédiaires ou supérieures [3-7].

Les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation [8-12], les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins d'utiliser des matériaux à propriétés multiples, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères [13-20]. Ces mélanges conduisent à des matériaux dont les différentes propriétés dépendent de la composition, de la microstructure et des conditions de mise en œuvre [21]. Les mélanges miscibles de polymères sont très intéressants, car ils permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants purs [22-27]. Ces mélanges miscibles sont peu nombreux. La plupart des mélanges de polymères sont incompatibles et permettent, en particulier, grâce à l'obtention de morphologies biphasiques bien choisies, de fournir des matériaux résistant au choc [28-31].

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymères chargés est apparue. Connue sous le nom de "nanocomposites", leur élaboration consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans une matrice polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final [32-34].

L'intérêt de la combinaison d'une matrice organique et d'une charge inorganique à l'échelle nanométrique consiste à réaliser une bonne synergie entre les propriétés de chacune des phases, soit pour en créer de nouvelles ou tout simplement pour les améliorer. Les résultats pourraient élargir les domaines d'applications des polymères et des charges. La montmorillonite apparaît en effet comme charge inorganique à facteur de forme exceptionnelle, pouvant être facilement compatibilisée avec de nombreuses matrices polymères, si bien que cette charge minérale peut être introduite dans tous types de systèmes thermoplastiques et à coût modéré [35-37].

L'objectif de notre travail consiste à étudier l'effet des nanocharges sur la miscibilité des mélanges de polymères PIBMA/SAA connus non miscibles [38, 39]. Nous avons utilisé deux argiles organiquement modifiées : l'une d'origine Algérienne, à savoir la bentonite de Maghnia appelée aussi « la Maghnite » qui a été modifiée par le chlorure d'hexadécylammonium (HDA), l'autre d'origine commerciale, à savoir la cloisite 30 B.

Notre mémoire se divise en trois parties essentielles :

-Une partie théorique comportant des généralités sur les polymères (Chapitre I), des généralités sur les nanocomposites (Chapitre II) et des notions sur les mélanges de polymères en général et leur miscibilité (Chapitre III).

-Une partie expérimentale divisée en deux chapitres, dans le premier chapitre nous présenterons le protocole expérimental, les matériaux ainsi que toutes les techniques expérimentales qui ont été utilisées afin de réaliser et de caractériser les blends.

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats et discussion ; il regroupe :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour mettre en évidence la présence de pics caractéristiques des charges OBT et Cloisite 30B au sein de la matrice polymère et déterminer leur natures.
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier la morphologie des différents systèmes.
- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour examiner la stabilité thermique des copolymères PIBMA et SAA et leurs blends à différents rapports.
- ✓ L'analyse enthalpique différentielle (DSC) afin de déterminer les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de faire une étude qualitative de la miscibilité des systèmes.



- ✓ L'analyse spectrale par l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) pour essayer de mettre en évidence les interactions pouvant exister les constituants des systèmes PIBMA-OBT/ SAA et de PIBMA-C30B/ SAA à différents rapports.

Enfin, les résultats essentiels de notre étude sont résumés dans la conclusion générale.

## **Références Bibliographiques**

- [1]: **J. Gossot**, « Les matières plastiques, fabrication, technologie », Edition DUNOD, France, 1982.
- [2]: **Jean Louis Halary**, « De la macromolécule au matériau polymère Synthèse et propriétés des chaînes », Édition Belin, 2006.
- [3]: **O. Olabisi, L. M. Robenson and M. T. Show**. Pure Appl. Chem, 58, 1553-1560, 1986.
- [4]: **D.R. Paul and S. Newman**, «Polymer Blends», Édition Chichester New York, p595 1978.
- [5]: **W.H. Jo and H.G. Kim**. J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 29, 1579, 1991.
- [6]: **J.M.G. Cowie, G. Li, R. Ferguson and I.J.J. McEwen**, Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. 30, 1351, 1992.
- [7]: **M.K. Neo and S.H. Coh**, Polymer, 15, 3202, 1992.
- [8]: **J.V. Gasa, R.A. Weiss, M.T. Shaw, J. Membr. Sci**, 320, 215–223, 2008.
- [9]: **A. Habi, S. Djadoun**, Thermochim. Acta, 469, 1–7, 2008.
- [10]: **X.F. Luo, X. Hu, X.Y. Zhao, S.H. Goh, X.D. Li**, Polymer, 44, 5285–5291, 2008.
- [11]: **J.A. Lima, M.I. Felisberti**, Eur. Polym. J, 44, 1140–1148, 2008.
- [12]: **L. Goitisoló, J.J. Eguiazabal, J. Nazabal**, Eur. Polym. J, 44, 1978–1987, 2008.
- [13]: **D.R. Paul and S. Newman**, Polymer Blends, Academic Press, New York, 1978.
- [14]: **W.H. Jo and H.G. Kim**, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys, 29, 1579, 1991.
- [15]: **J.M.G. Cowie, G. Li, R. Ferguson and I.J.J. McEwen**, Polym. Sci., Part B, Polym. Phys, 30, 1351, 1992.
- [16]: **M.K. Neo and S.H. Coh**. Polymer, 15, 3202, 1992.
- [17]: **J.M.G. Cowie, M.D. Fernandez, M.J. Fernandez and I.J. McEwen**. Polymer, 33, 2745, 1992.

- [18]: **W.H. Jo, C.A. Cruz and D.R. Paul.** Polym. Sci, Part B, Polym, Phys, 27, 1057, 1989.
- [19]: **P. Musto, L. Wu, W.J. MacKnight and F.E. Karasz.** Polymer, 32, 1331, 1991.
- [20]: **M.M. Coleman, J.F. Graf and P.C. Painter.** Macromolecules, 24, 5630-5638, 1991.
- [21]: **Utracki,** « Introduction to polymer blends, chapter 2 », Polymer blends handbook. Vol. 1, P. 12, 2002.
- [22]: **S.W. Kuo.** Polymer , 49, 4420–4426, 2008.
- [23]: **L. Zhu, M. Jiang, L. Liu, H. Zhou, L. Fan, Y. Zhang, J.** Macromol. Sci. Phys. B37, 6, 805–826, 1998.
- [24]: **Y. He, B. Zhu, Y. Inoue,** Prog. Polym. Sci, 29, 1021–1051, 2004.
- [25]: **H.R. Motzer, P.C. Painter, M.M. Coleman.** Macromolecules, 34, 8388–8389, 2001.
- [26]: **N. Abdellaoui, S. Djadoun, J.** Appl. Polym. Sci, 98, 658–664, 2005.
- [27]: **S. Viswanathan, M.D. Dadmun, J.** Polym. Sci. Part B: Polym. Phys, 42, 1010–1022, 2004.
- [28]: **J.M.G. Cowie, M.D. Fernandez, M.J. Fernandez and I.J. McEwen,** Polymer, 33, 2745, 1992.
- [29]: **W.H. Jo, C.A. Cruz and D.R. Paul.** Polym. Sci., Part B, Polym. Phys, 27, 1057, 1989.
- [30]: **P. Musto, L. Wu, W.J. MacKnight and F.E. Karasz,** Polymer, 32, 1991.
- [31]: **M.M. Coleman, J.F. Graf and P.C. Painter,** Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, 1991.
- [32]: **J. Mercier,** « Traité des matériaux, Chimie des polymères », presses polytechniques et universitaires romandes Lausanne, 101, 12, 1996.
- [33]: **G. ten Brinke, F.E. Karasz and W.J. MacKnight.** Macromolecules, 16, 1827, 1983.
- [34]: **T. Shiomi, W.J. MacKnight and F.E. Karasz.** Macromolecules, 19, 2274, 1986.

[35]: **P. Sheldonr**, Composite Polymeric Materials, Applied Science Publisher, London, 1982.

[36]: **M. Alexandre, P.Dubois**. Mater. Sci. Eng, 28, 1-63, 2000.

[37]: **D. Burgentzle**, thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.

[38]: **S. Djadoun, F. E. Karasz, A. S. Hadj Hamou**. Thermochemica Acta, 282, 399-410, 1996.

[39]: **G.R. Brannock, J.W. Barlow and D.R. Paul**, Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. 28, 871, 1990.

# Partie théorique

# CHAPITRE I

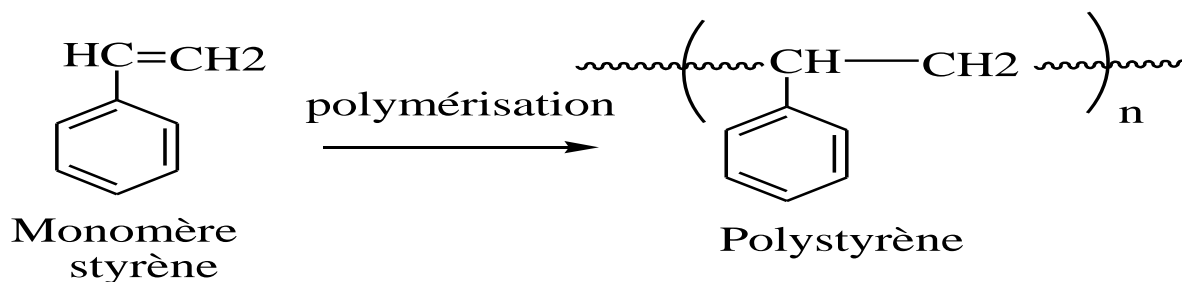
## *GÉNÉRALITÉS SUR LES* *POLYMÈRES*

## I. Matériaux polymères

### I.1. Définition des polymères

Un polymère est un composé de masse moléculaire élevée formé à partir de petites molécules appelées monomères (les alcènes dans ce cas), il est donc constitué par la répétition  $n$  fois du motif « monomère » [1].

A titre d'exemple le polystyrène (PS), c'est un thermoplastique, dur, cassant et transparent. Parmi les plastiques industriels usuels, c'est un produit de très grande diffusion offrant un vaste champ d'application. Le PS est solide à 20°C et pâteux à 120°C. Le PS est généralement inflammable et combustible, la dégradation thermique commence à partir de 350°C. Il a une densité entre 1,03 et 1,05 g/cm<sup>3</sup>, et il est soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques (solvant) [2].



Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester).

Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. Si ce degré est élevé, on parle de hauts polymères par contre s'il est faible, le composé est une oligomère [3].

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [4].

**a) Thermoplastiques**

Un thermoplastique, à température ordinaire, est un solide compact et dur, mais sous l'effet de la chaleur il se ramollit, s'assouplit et peut être moulé. Par refroidissement, il redevient dur et compact et conserve la nouvelle forme qui lui a été donné.

**b) Thermodurcissables**

Les Thermodurcissables ou thermodurs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles.

**c) Elastomères**

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères.

**I.2. Structure des polymères**

Il existe trois types de polymères selon leurs structures.

**❖ Polymères linéaires(ou monodimensionnels)**

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns aux autres par des liaisons chimiques [3]. On distingue deux classes principales :

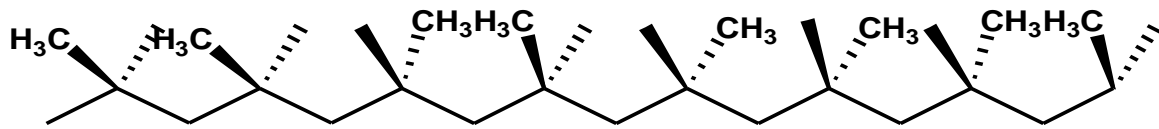
**a) Homopolymères**

Les homopolymères sont des polymères qui possèdent qu'une seule unité monomère dans les chaînes. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés.

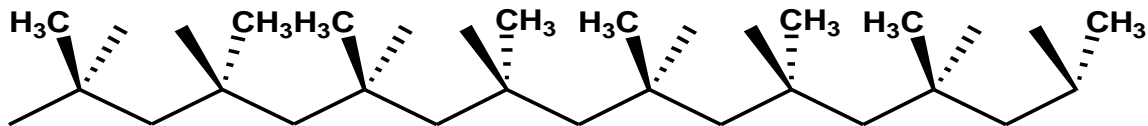




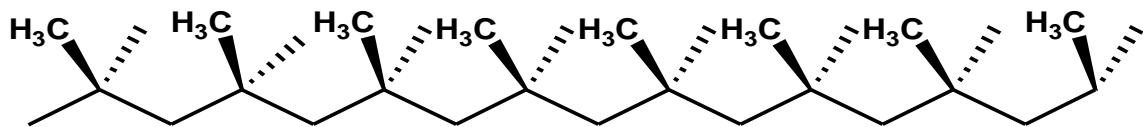
Selon la disposition des groupements latéraux le long de la chaîne on distingue les homopolymères atactiques, syndiotactiques et isotactiques, on prend exemple de PP.



*Polypropylène atactique*



*Polypropylène syndiotactique*



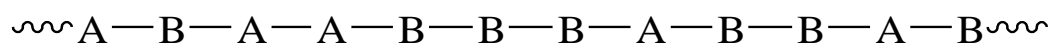
*Polypropylène isotactique*

Les polymères isotactiques et syndiotactiques ont des chaînes ordonnées et bien arrangées. Ils sont alors dits « cristallins ». Par contre dans le cas des polymères atactiques les chaînes ne sont pas ordonnées, ils sont appelés polymères « amorphes ».

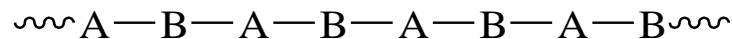
### b) Copolymères

Un copolymère est un composé macromoléculaire constitué de deux ou plusieurs monomères de nature différente. Selon la disposition relative des motifs A et B le long de la chaîne, on distingue :

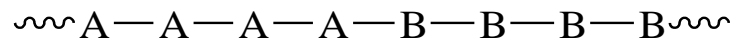
Le plus souvent les motifs monomères constitutifs se trouvent répartis au hasard le long de la chaîne ; ces copolymères sont appelés copolymères statiques.



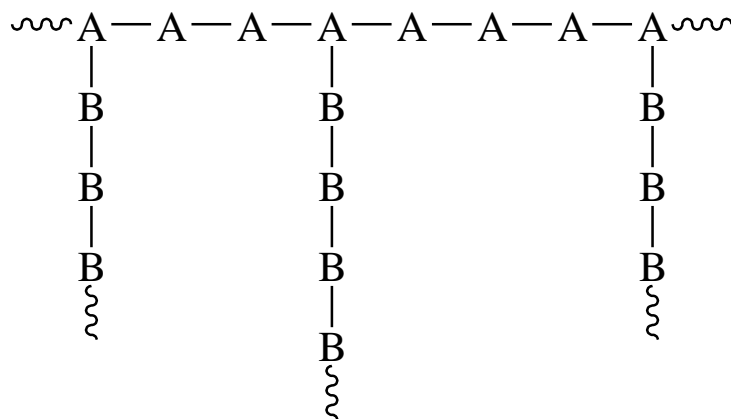
Mais il est possible d'obtenir des copolymères où la répartition des motifs monomères est plus régulière, soit qu'il s'agisse de copolymères alternés.



Soit de copolymères séquencés linéaires (à bloc), où les motifs A et B sont groupés en séquences plus au moins longues.



Certains copolymères qualifiés de greffés (copolymères séquencés greffés) comportent une chaîne principale correspondant à un motif monomère A, sur laquelle sont greffées des chaînes d'un second monomère B.



#### ❖ *Polymères ramifiés (ou bidimensionnels)*

Les molécules ramifiées sont des molécules linéaires comportant des branches latérales attachées au squelette principal, ce sont les ramifications. Dans ce cas, le monomère comporte plus de deux extrémités; les polymères formés de monomères présentant des ramifications [4].

#### ❖ *Polymères tridimensionnels*

Ce sont des polymères où les chaînes sont liées entre elles par des ponts (liaisons) de réticulation pour former un réseau tridimensionnel; ils sont insolubles

dans les solvants et ils sont infusibles; ils présentent environ 30% des polymères industriels [5].

### I.3. Synthèse des polymères

La polymérisation est définie comme étant l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux mécanismes entièrement différents pour la formation des polymères : la polymérisation en chaîne et la polycondensation [3].

#### I.3.1. Polymérisation en chaîne

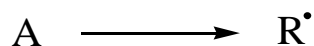
Les réactions de polymérisation en chaîne résultent de la formation des centres actifs  $A^*$  qui fixent successivement de nombreuses molécules de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire. Pour une telle réaction, on peut distinguer plusieurs stades dans la formation d'une macromolécule : la réaction d'amorçage, dans laquelle se forment les centres actifs, la réaction de propagation ou de croissance de la macromolécule, et éventuellement des réactions de terminaison diverses.

##### ❖ Polymérisation radicalaire

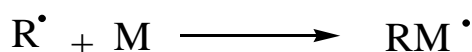
Les polymérisations radicalaires, pour lesquelles les centres actifs sont des radicaux libres qui se fixent sur l'un des carbones de la double liaison du monomère, le radical se reformant sur le carbone voisin.

**Amorçage** : nommée également *initiation*, elle comprend deux réactions successives :

- ✓ La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.

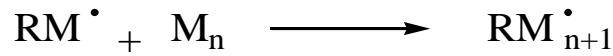


- ✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.

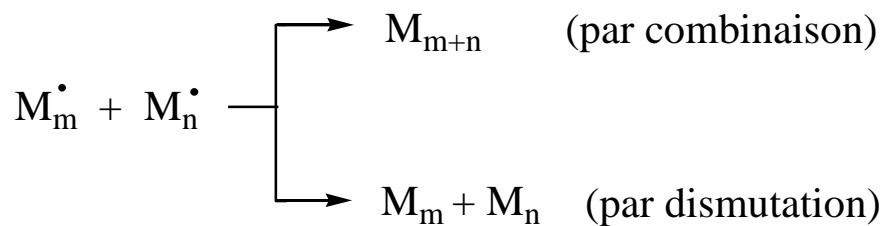


**Propagation** : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et

ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison.

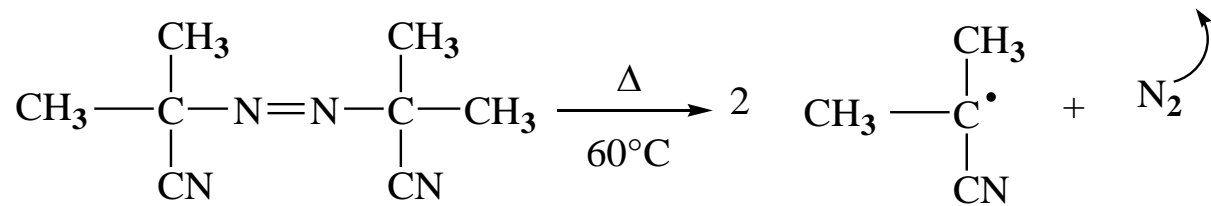


**Terminaison** : La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.).

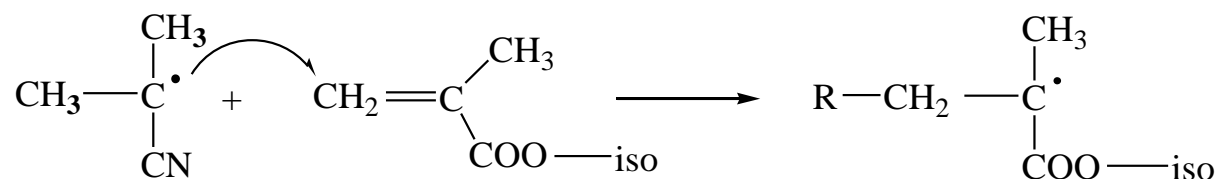


**Exemple** : polymérisation radicalaire du méthacrylate d'isobutyle.

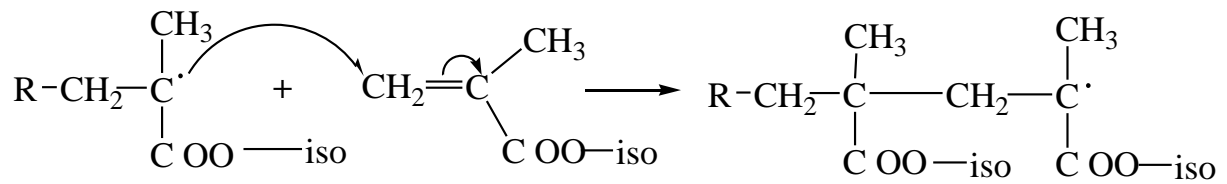
• **Phase d'amorçage** : formation des radicaux libres.



AIBN: azobisisobutyronitrile.

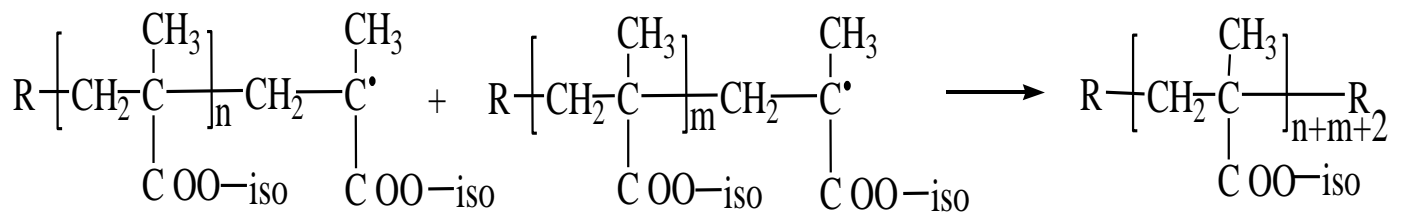


## • Phase de propagation

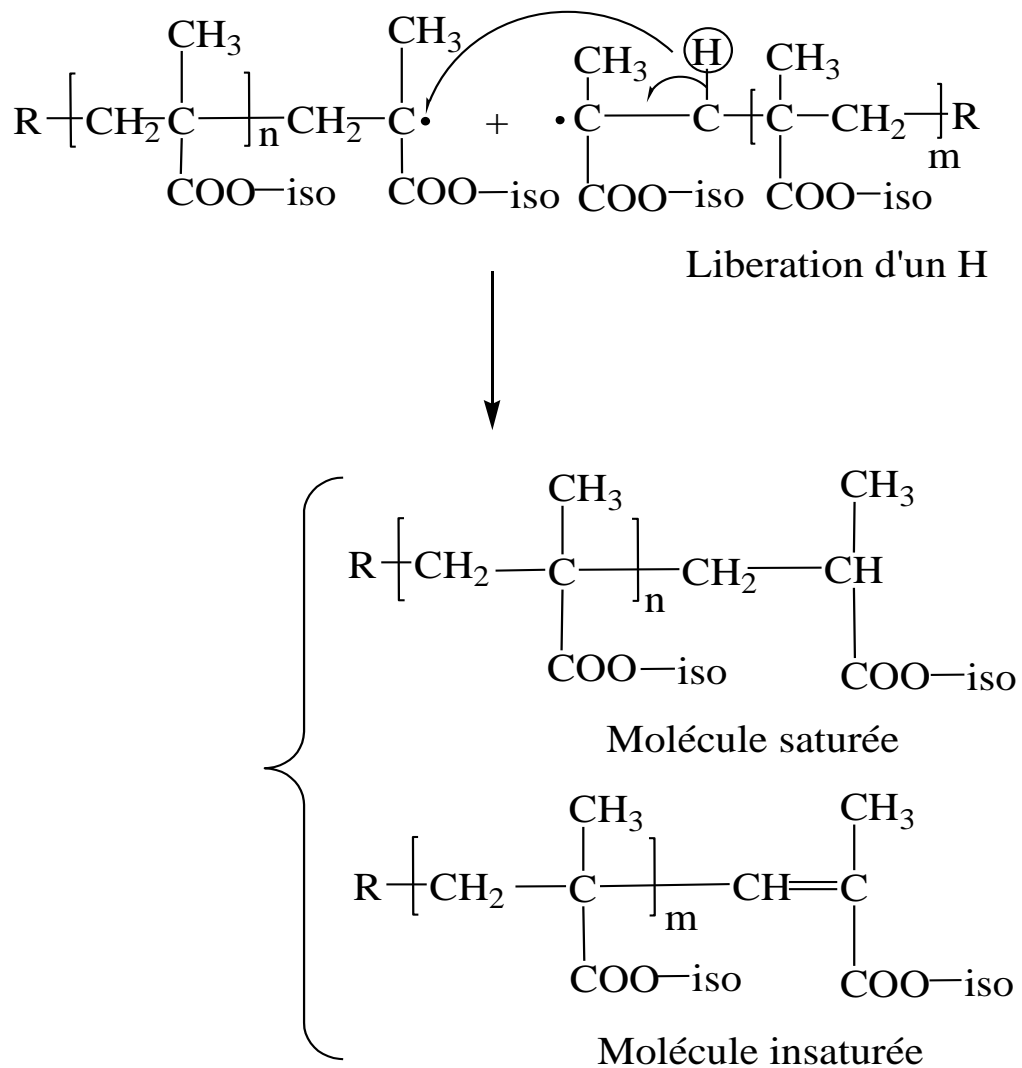


## • Phase de terminaison

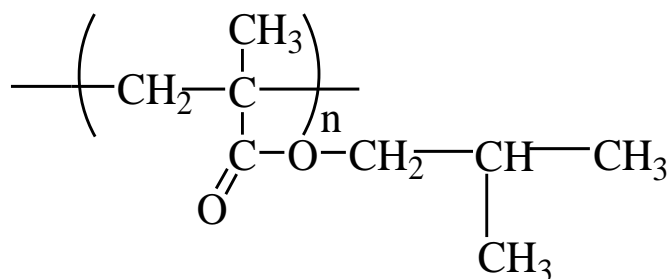
## ✓ Par combinaison



## ✓ Par dismutation



**Polyméthacrylate d'isobutyle :**



### ❖ Polymérisation ionique

- *polymérisation anionique*

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre ion  $\text{Me}^+$ , chargé positivement et souvent métallique.

La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame...) [6,7].

- *La polymérisation cationique*

La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre ion chargé négativement.

Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques  $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ .
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène) [6,7].

### I.3.2. Polycondensation

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles. La réaction se

produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule. Trois types de réaction de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Polymérisation par recombinaison des radicaux [8].

#### **I.4. Techniques de polymérisation**

Quel que soit le type de polymérisation auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon quatre techniques principales : polymérisation en solution, en masse, en suspension et en émulsion [7].

##### ✓ **Polymérisation en solution**

L'utilisation d'un solvant dans lequel le monomère, le polymère et l'initiateur sont solubles, permet d'absorber la chaleur dégagée pendant la réaction.

Cette méthode donne les polymères de bonne homogénéité du point de vue degré de polymérisation elle reste toutefois peu utilisée vu les difficultés d'élimination du solvant et le coût de son recyclage.

##### ✓ **Polymérisation en masse**

Elle se fait en absence de tout agent dispersant du monomères et ne met en jeu que celui-ci et l'amorceur. Elle est dite homogène ou hétérogène selon que le polymère est soluble (cas de styrène) ou non (cas du chlorure de vinyle) dans le monomère.

Cependant, cette technique se heurte à un inconvénient majeur qui est celui de contrôle de la température puisque la chaleur dégagée par la réaction ne peut pas être absorbée par un agent dispersant tel que le solvant par exemple.

##### ✓ **Polymérisation en émulsion**



Ce type de polymérisation a connu un essor important dans l'industrie car, plus de la facilité du travail qui lui est associé, il permet d'obtenir des polymères de masse moléculaires élevées avec une grande vitesse de polymérisation.

Le monomère doit être insoluble (ou très peu soluble) dans l'eau et l'amorceur soluble dans l'eau.

### ✓ **Polymérisation en suspension**

Le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes de 10 $\mu$ m à 5 $\mu$ m par agitation rapide dans une phase aqueuse qui est ensuite additionné d'un agent stabilisé qui empêche les gouttelettes de se regrouper.

L'amorceur utilisé doit être soluble dans le monomère et non pas dans l'eau.

Chaque particule réagit en système isolé, dans lequel se produit une polymérisation en masse. La dispersion dans l'eau élimine les problèmes liés à la viscosité du milieu réactionnel et à l'évacuation de la chaleur de la réaction.

Ce procédé de synthèse est appliqué au système ainsi qu'au chlorure de vinyle et à l'acétate de vinyle.

Tableau I : Comparaison des techniques de polymérisation [7].

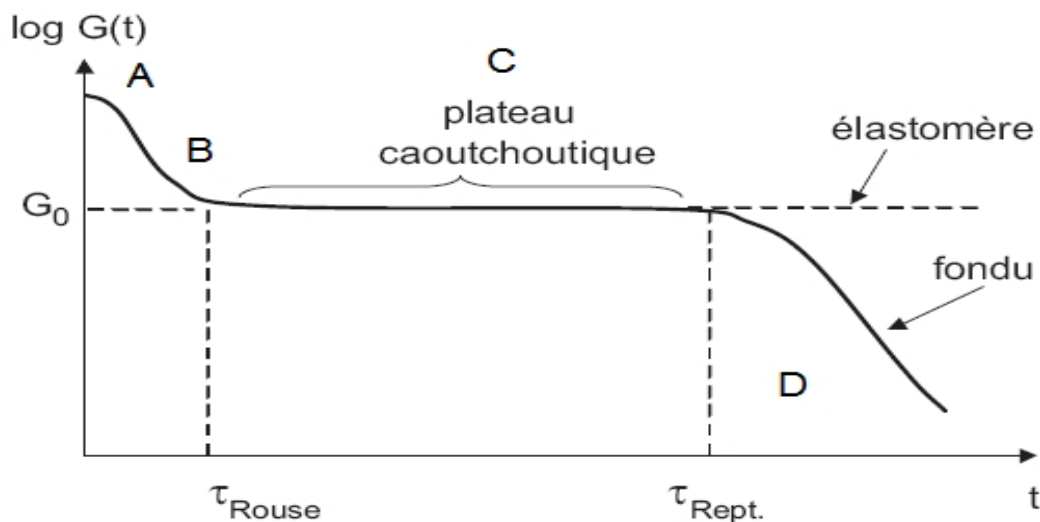
Techniques	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	- Polymère contenant un minimum d'impuretés.	- Difficulté de contrôle des échanges de chaleur. - Difficulté de contrôle du degré de polymérisation et distribution large des masses moléculaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	- Contrôle aisé du dégagement thermique.	- Difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. - Equipements complexes et onéreux pour la récupération et la purification du solvant.
Polymérisation en suspension	- Contrôle aisé du dégagement thermique. - Séparation aise du polymère. Pureté du polymère.	- Contrôle critique de l'agitation. - Réaction relativement lente.
Polymérisation en émulsion	Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé, avec une distribution étroite. - Contrôle aisé du dégagement thermique.	- Contamination du polymère par l'émulsifiant ou l'agent de coagulation, coloration variables du polymère. - Contrôle critique de l'agitation.

## I.5. Généralités sur le comportement mécanique d'un polymère

Un polymère fondu qui subit une sollicitation mécanique possède une réponse viscoélastique étendue sur une large gamme de temps. Cette réponse viscoélastique est le reflet des mouvements moléculaires au sein des chaînes macromoléculaires. Les mouvements aux temps plus courts que celui de la sollicitation auront une contribution visqueuse. Ceux aux temps plus longs, s'il en existe, auront une contribution élastique. La nature de ces mouvements est fortement liée aux caractéristiques de la chaîne polymère [8].

La **figure 1** montre l'évolution théorique du module viscoélastique  $G$  d'un polymère pour de faibles déformations en fonction du temps à température constante. Dans un domaine de déformation inférieure à 10%, le module élastique est considéré comme linéaire. A partir de cette courbe nous distinguerons différentes zones :

- Zone A : état vitreux
- Zone B : le module chute
- Zone C : état caoutchoutique
- Zone D : le polymère s'écoule.



**Figure 1** : Evolution du module élastique  $G$  en fonction du temps [9].

## **Références bibliographiques**

- [1]: **René Milcent**, « Chimie Organique Stéréochimie, entités réactives et réactions », EDP Sciences, France, 2007.
- [2]: **P. Heim, O. De Linarès, L. Hym**, « Polystyrène et copolymères de styrène », Techniques de l'ingénieur, AM 3340, p 11,12.
- [3]: **G. Champetier**, «Chimie macromoléculaire, tome I», Edition Hermann, France, 1970.
- [4]: **J. Gossot**, « Les matières plastiques, fabrication, technologie », Edition DUNOD, France, 1982.
- [5]: **J. Bost**, « Matières plastiques II, Technique plasturgie », technique et documentation, 1982.
- [6]: **A. Guyot**, Polymérisation, Techniques de l'ingénieur, J 5 830, p 26.
- [7]: **M. Fontanille, J. Vairon**, Polymérisation, Techniques de l'ingénieur, AM 3040.
- [8]: **E. Marechal**, Polycondensation et polyaddition, Techniques de l'ingénieur, A M 3 042.
- [9]: **P. Combette, I. Ernoult**, « Physique des polymères - Tome 2 : Propriétés », Collection enseignement des sciences, Edition Hermann, 2006.

# CHAPITRE II

## *GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOCOMPOSITES*

## **II. Nanocomposites**

### **II.1. Définition des nanocomposites**

Le terme nanocomposite fait référence à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique [10]. Les polymères nanocomposites sont réalisés en dispersant en général, de faibles quantités de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère [11,12].

De nombreux nanocomposites polymériques sont élaborés à partir des nanoparticules. Ces charges sont classées suivant leur forme d'où on peut distinguer trois types de nanoparticules :

1 - Les nanoparticules isodimensionnelles lorsque les trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules de silice sphérique.

2- Les nanoparticules tubulaires lorsque deux dimensions sont nanométriques comme les nanotubes de carbone.

3- Les nanoparticules lamellaires lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires, ses dimensions latérales variant de 0,1 à quelques microns [12].

Plusieurs études montrent l'avantage de l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères. En effet, l'ajout d'une faible quantité de nanocharge permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques [13-15], thermiques [16,17], électriques [18] ou magnétiques [19,20], et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

### **II.2. Matrice**

Dans un matériau nanocomposite, le terme matrice désigne la matière solide qui entoure les renforts pour former une masse compacte. 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 [21].

## II.3. renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il peut se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes ou fibres continues en fonction de l'application envisagée. Les fibres possèdent généralement une bonne résistance à la traction mais une faible résistance à la compression.

Les différents renforts disponibles sont :

- Les fibres de carbone ;
- Les fibres de verre ;
- Les fibres de bore, carbonate de calcium, noir de carbone ;
- Le carbure de silicium ;
- La silice, le mica, kevlar ;
- Les argiles [21].

### II.3.1. Charges minérales de type phyllosilicates

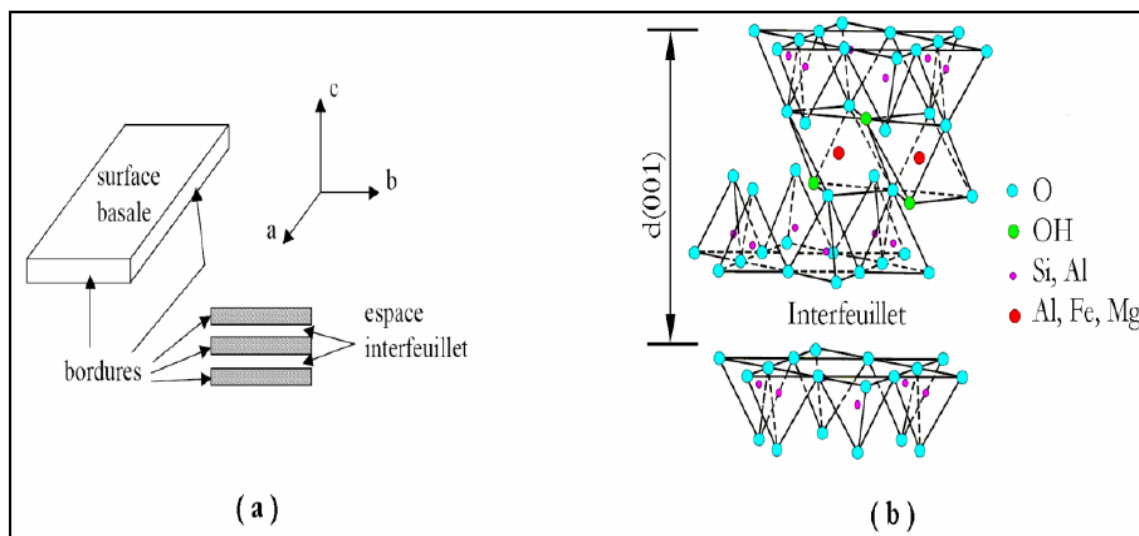
Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicatés formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels d'où l'appellation de silicates lamellaires [22].

Depuis plusieurs années, du fait du regain d'intérêt pour la protection de l'environnement, l'argile est de plus en plus utilisée dans les domaines de la dépollution et de l'industrie nucléaire [23-26].

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches Tétraédriques (T) et Octaédriques (O)

- La famille 1 :1 où (T : O) : formée de l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Kaolinite).
  - La famille 1 :2 :1 où (T :O :T) la structure est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche T renversée par rapport à la première (illites, smectites).
  - La famille 2 :1 :1 où (T-O-T-O) : formée par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et une interfoliaire constituée par une couche octaédrique (chlorite) [22].
- ✓ **Exemple de phyllosilicates : la Montmorillonite (MMT)**

Les montmorillonites appartiennent à la famille des smectiques dioctaédriques qui se présentent sous forme de particules souples anisotropes (**figure 2**). Elles possèdent en plus de leur facteur de forme exceptionnel ( $L/e$  compris entre 100 et 1000), les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de nanocomposites à matrice polymère [21, 22, 27].



**Figure 2 :** **a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillet. **b)** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite [28].

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Les différents objets caractéristiques de cette structure multi-échelle sont présentés en **figure 3**.

#### • Le feuillet

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Le feuillet est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre de  $\mu\text{m}$  et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformable.



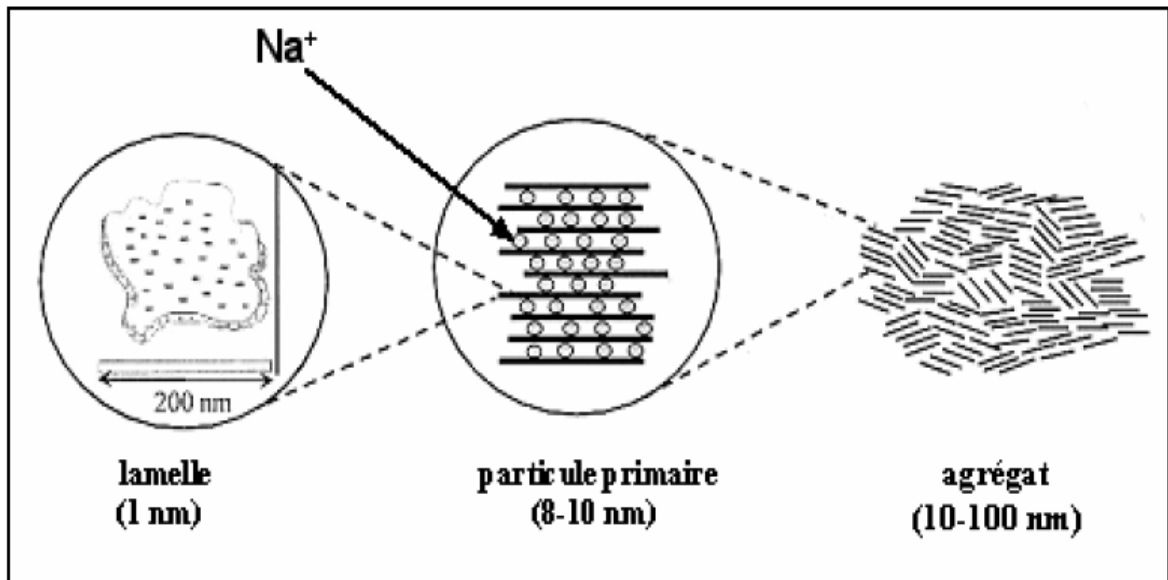
- **La particule primaire**

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 à 10 nm.

- **L'agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ .

Cette structure multi échelle développe différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement.



**Figure 3** : Structure multi-échelle de la montmorillonite [17].

A l'état naturel, la montmorillonite est hydrophile. Cet état est lié d'une part, à la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre d'ions compensateurs hydrophiles et d'autre part, à la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats [10].

## II.4. Préparation des Nanocomposites

#### **II.4.1. Polymérisation in-situ**

Elle consiste à mélanger des molécules des monomères et des feuillets d'argile. Lorsque la polymérisation des monomères se produit, les chaînes de polymères en croissance écartent les feuillets, participant ainsi à la dispersion des feuillets phyllosilicates de manière individuelle [30].

#### **II.4.2. Mélange en solution**

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse. L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère. Enfin, le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères apolaires ou faiblement polaires.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène, en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal inconvénient de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles [29].

#### **II.4.3. Mise en œuvre par voie fondu**

Cette fois, la dispersion et l'exfoliation sont obtenues par un travail mécanique de cisaillement : le polymère à l'état fondu s'intercale entre les feuillets par interdiffusion dans les espaces interfoliaires et permet alors la séparation des nanocharges. Ainsi, en jouant sur le profil de vis d'une extrudeuse, c'est-à-dire sur le cisaillement appliqué à la matière, les dispersions obtenues se différencient significativement [29].

Cette technique de mise en œuvre par voie fondu est très intéressante puisqu'elle permet facilement de produire industriellement de larges variétés de formulations.

### **II.5. Propriétés des nanocomposites polymère/argile**

---

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel elles sont dispersées [22].

### **II.5.1. Propriétés mécaniques**

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration.

### **II.5.2. Stabilité thermique**

La température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère.

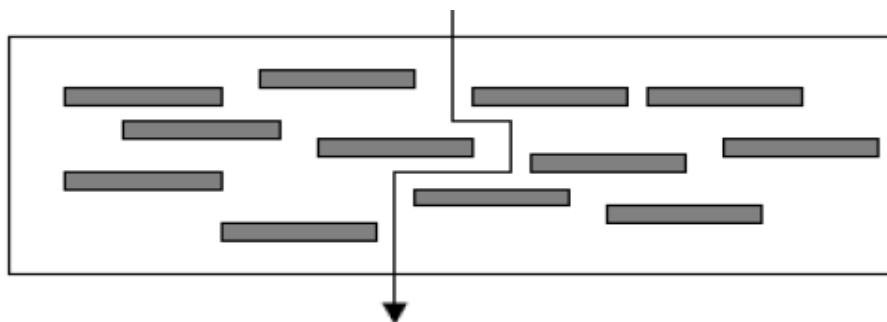
### **II.5.3. Propriétés au feu**

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO<sub>2</sub>.

Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile.

### **II.5.4. Propriétés barrières au gaz**

L'amélioration des propriétés barrières d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère (**figure 4**). Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.



**Figure 4 :** Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite [22].

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telles l'augmentation de la biodégradabilité, de la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs [30].

## II.6. Morphologies des nanocomposites polymères à renfort argileux

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuilletts élémentaires dans une matrice polymère selon les techniques de préparation. Celles-ci peuvent conduire à des nanocomposites dont l'état de dispersion de la nanocharge est différent comme indiqué en **figure 5**. Les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir la morphologie ou l'état de dispersion des nanocomposites sont décrites [29].

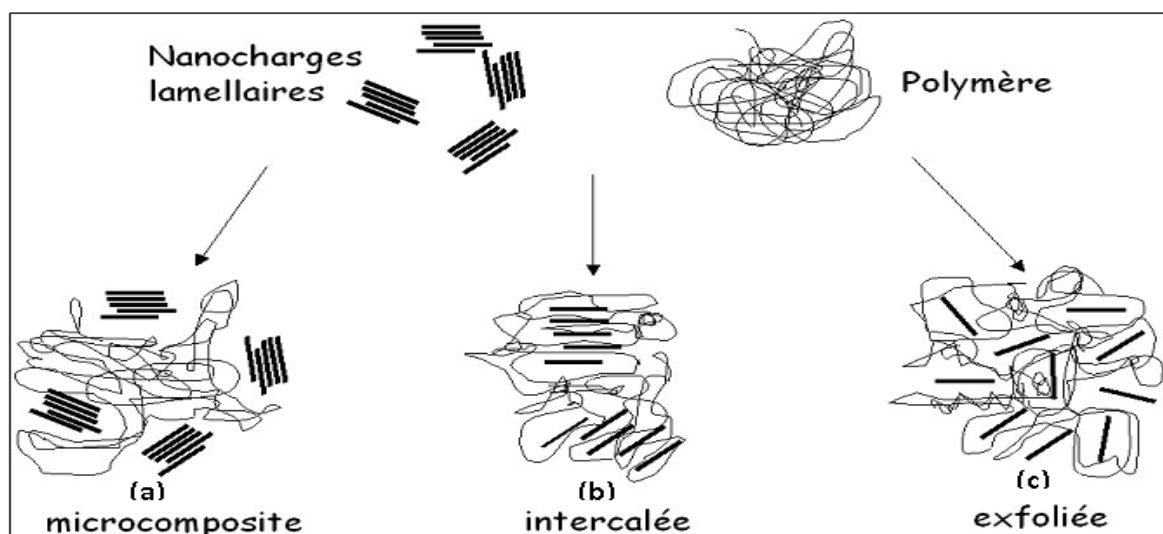
**Alexandre et Dubois [31]** ont défini un système comme « intercalé » quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes polymères ont pénétré dans l'espace entre les feuilletts. Ceci conduit à une augmentation de la distance inter lamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée.

Le système est dit « exfolié » ou « délaminé » lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuilletts. Se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère.

Enfin, on définit le système comme « immiscible » ou « microcomposite » lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés.

Toutefois, d'autres types de morphologies existent comme dans le cas « d'exfoliation partielle » et qui résulte de la combinaison des structures intercalés et exfoliés.

En outre, il existe également la notion de morphologie « intercalée désordonnée » et de morphologie « exfoliée ordonnée ». La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique.



**Figure 5** : Représentation des différentes morphologies des nanocomposites [32].

### II.6.1. *Microcomposite traditionnel*

La morphologie correspond à une structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats, le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets (**figure 5.a**).

### II.6.2. *Nanocomposite intercalé*

Dans ce système la matrice polymère pénètre à l'intérieure des galeries. L'argile gardant néanmoins une organisation rassemblant plusieurs feuillets (**figure 5.b**).

### **II.6.3. Nanocomposite exfolié**

Lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de l'interface est concernée (**figure 5.c**).

Cependant il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite, ces morphologies peuvent coexister au sein d'une même matrice [32].

## **II.7. Exemples d'applications des nanocomposites polymères**

Dans ce paragraphe, nous citerons quelques usages actuels de nanocomposites, c'est à dire de matrices polymères chargées par des nanoparticules. Ces matériaux permettent en effet aujourd'hui d'envisager de nombreuses applications dans des domaines très variés [28].

- Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs);
- Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels);
- Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance);
- En électricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés);
- Dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules).

- [10]: **M. Alexandre, P. Dubois.** Mater, 28, 1-63, 2000.
- [11]: **S. S Ray, M. Okamoto.** Prog. Polym, 28, 1517-1538, 2003.
- [12]: **Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, Paul D. R. J.** Nanoscience Nanotech, 5, 1574-1592, 2005.
- [13]: **A. Okada, A. Usuki.** Materials Science and Engineering, C3, 109-115, 1995.
- [14]: **E. Reynaud, T. Jouen, Gauthier C.** Polymer, 42, pp. 8759-8768, 2001.
- [15]: **F. Yang, G. L. Nelson.** Journal of Applied Polymer Science, 91, 3844-3850, 2004.
- [16]: **J. W. Gilman.** Applied Clay Science, 15, 31-49, 1999.
- [17]: **Wang S., Hu Y., Zong R.** Applied Clay Science, 25, 49-55, 2004.
- [18]: **W. Zheng, S-C. Wong, Sue H-J.** Polymer, 73, 6767-6773, 2002.
- [19]: **Y. A. Barnakov, B. L. Scott., V. Golub.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 1005-1010, 2004.
- [20]: **M. Wan, J. Fan.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36, 2749-2755, 1998.
- [21]: **D. Dupuis, O. Mathieu, S. Boucard, S. Jeol, J. Duchet-runeau,** « nanocomposites à nanocharge », Technique d'ingénieur AM 3223-1.
- [22]: **S. Boucard,** thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2004.
- [23]: **Alba M. D., Alvero R., Becerro A. I., Castro M. A., Munoz-Paez A., Trillo j. M.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 133, 34-38, 1997.
- [24]: **Dumat. C, Staunton. S. J.** Environ. Radioact, 46, 187-200, 1999.
- [25]: **Gonzalez-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Del rey-Bueno F., Urena-Amate m. D., Fernandez-Perez.** J. Environ. Qual, 29, 1316-1322, 2000.
- [26]: **Neerdael B., De Craem m.** Acta Geologica of Hungary, 43, 115-134, 2000.
- [27]: **D. Dupuis, O. Mathieu, S. Boucard, S. Jeol, J. Duchet-Rumeau,** « Nanocomposites à nanocharge lamellaires », Technique de L'ingénieur, Réf. AM 3223.

[28]: **A Benchabane**, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, P 9, 2006.

[29]: **R. A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannels**. Chem. Mater, 5, 1694-1696, 1993.

[30]: **J Solomon, S Almusallam, F Seefeldt, A Somwangthanaroj, P Varadan**. Macromolecules, 34, 1864–1872, 2001.

[31]: **M. Alexandre, P.Dubois**. Mater, 28, 1-63, 2000.

[32]: **M. Zanetti, S. Lomakina, G. Camino** Macromol. Mater, 279, 1-9, 2000.



# CHAPITRE III

**GÉNÉRALITÉS SUR LA**  
**MISCIBILITÉ DES MÉLANGES**  
**DE POLYMÈRES**

### **III. Miscibilité**

L'élaboration des matériaux originaux avec un large éventail de propriétés en mélangeant des polymères est toujours intéressant [33-38]. La miscibilité d'un mélange de polymère est une propriété très importante et souhaitable dans l'élaboration de nouveaux matériaux de polymère avec les propriétés optimales. La miscibilité de la plupart des paires rapportées de polymères, principalement dû à la contribution des interactions spécifiques suffisantes qui se sont produites entre elles, la miscibilité des polymères est devenue un domaine de recherche important dans de nombreux laboratoires industriels et académiques [39-43].

#### **III.1. Importance des mélanges de polymères**

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermiques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc, économiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont :

- Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher.
- Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées.
- Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.
- Recyclage des rebuts industriels [44].

#### **III.2. Types des mélanges de polymères**

Selon la présence ou l'absence d'interaction, un mélange de polymères peut être miscible, non miscible ou compatible [45].

##### **III.2.1. Mélange miscible**

C'est un mélange de polymères qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi de la température de fusion de chacune.

### III.2.2. Mélange non miscible

Il s'agit d'un mélange mécanique de deux polymères non miscible, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés finales.

### III.2.3. Mélange compatible

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu, avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie.

## III.3. Méthodes de mélangeage

La préparation des mélanges de polymérisation peut être conduite de différentes façons par :

- Mélange mécanique ;
- Dissolution dans un cosolvant suivie soit d'une formation de feuille par coulée, d'une lyophilisation ou d'un séchage par atomisation ;
- Mélange de poudres fines ;
- Utilisation de monomère(s) comme solvant de l'autre composant du mélange puis polymérisation de tous les monomères comme dans la fabrication de PSE [46].

## III.4. Compatibilisation

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles dans le but de :

- Diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion (moulage)
- Stabiliser la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de la mise en œuvre du mélange
- Augmenter l'adhésion interfaciale entre phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange [47].

### ❖ Méthodes de compatibilisation

Les deux méthodes de compatibilisation les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères non miscible sont :

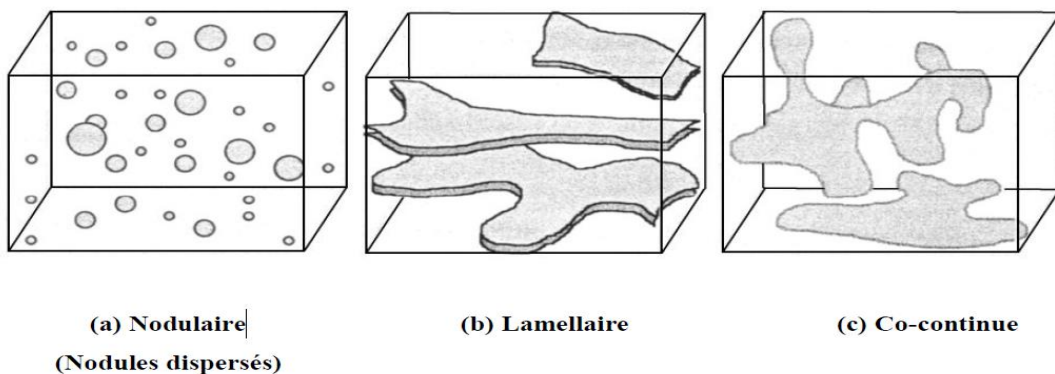
- La formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les espèces réactives des phases au cours de la préparation du mélange ;
- L'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptée, susceptibles d'interagir avec chacune des phases.

### I.3.5. Morphologie des mélanges de polymères

La morphologie des mélanges de polymères dépend de la répartition des phases, de leurs tailles, ou encore de leurs aspects. Il faut noter que cette dernière évolue continûment en fonction des proportions du mélange [48].

Dans le cas des mélanges immiscibles après mise en œuvre à l'état fondu, trois types de morphologie peuvent être distingués :

- Les morphologies à phases dispersées où les domaines de matériaux sont distribués de manière quelconque et sous formes diverses.
- Les morphologies à phases stratifiées lamellaires où les deux domaines de matériaux sont organisés de manière continue dans deux dimensions.
- Les morphologies à phases co-continues où les deux domaines de matériaux sont distribués de manière continue et s'interpénètrent.



**Figure 6** : Principaux types de morphologie des mélanges de polymères [48].

La morphologie des systèmes non miscibles dépend de :

- ✓ Paramètres d'interaction entre le polymère A et le polymère B ;
- ✓ La technique de mélange ;
- ✓ La température de mélange ;
- ✓ Le rapport de la viscosité des phases à mélanger  $\eta_A/\eta_B$  ;
- ✓ La présence éventuelle d'agents compatibilisant.

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des mélanges de polymères aux propriétés intéressantes, est la non miscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Il est donc essentiel de cerner le phénomène de démixtion.

D'un point de vue fondamental, les théories les mieux établies concernent les mélanges composés de deux polymères [44].

### III.6. Miscibilité des mélanges de polymères

#### ❖ Notion de miscibilité thermodynamique

Pour étudier la miscibilité, on fait appel généralement à la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir :

- ✓ Si un mélange de composition fixée peut être miscible à une température donnée selon la température et la composition des mélanges.
- ✓ Les propriétés interfaciales (adhésion) : la tension interfaciale entre les différents constituants des mélanges jouera un rôle sur la dispersion moléculaire, les morphologies des mélanges et l'adhésion entre les phases [49].

Les espèces chimiques en général, et les espèces polymères en particulier, sont le plus souvent non miscibles "spontanément". D'après le second principe de la thermodynamique, l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$  qui s'exprime par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

Où  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement les enthalpies et entropie de mélange.

La condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un mélange soit miscible est que  $\Delta G_m$  soit négatif ( $\Delta G_m < 0$ ). A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases dès lors que  $\Delta G_m$  est positif.

L'approche thermodynamique la plus largement utilisée pour exprimer  $\Delta G_m$  est la théorie de réseau de Flory-Huggins selon laquelle l'enthalpie libre  $\Delta G_m$  par site, dans le cas d'un mélange binaire de constituants isomoléculaires, est donnée par :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1}{N_1} * \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} * \ln \varphi_2 + x_{12}(T) \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2$$

Avec **R** : constante des gaz parfaits

**T** : température absolue

**$\varphi_1, \varphi_2$**  : fractions volumiques du constituant 1 et 2.

**$N_1, N_2$** : définis à partir des volumes molaires  $V_1$  et  $V_2$  des constituants 1 et 2 et du volume de référence  $V_R$

**$x_{12}$**  : paramètre d'interaction binaire [50].

#### ❖ Critères de miscibilité

Toute étude de la miscibilité d'un mélange de polymères va finalement permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes :

- Les polymères sont non miscibles quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée
- Les polymères sont miscibles en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables
- Les polymères sont partiellement miscibles, si le mélange est miscible pour certains proportions et non miscible pour d'autres [51].

### III.7. Phénomène de transition vitreuse

Suivant leurs conditions chimiques, leurs structures amorphes et leurs dimensions, les macromolécules présentent une température bien spécifique c'est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

A cette température, les polymères passent de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. A l'échelle moléculaire, les segments des chaînes polymériques se balancent en avant et en arrière puis tournent, ils sont dotés d'un mouvement segmentaire à longue distance.

A l'état vitreux ( $T < T_g$ ), les mouvements des segments de chaînes ne sont pas totalement interdites ; ils sont seulement fortement ralentis, le polymère souple devient dur et fragile [52].

- [33]: **J.V. Gasa, R.A. Weiss, M.T. Shaw, J. Membr. Sci.**, 320, 215–223, 2008.
- [34]: **A. Habi, S. Djadoun.** *Thermochim. Acta*, 469, 1–7, 2008.
- [35]: **X.F. Luo, X. Hu, X.Y. Zhao, S.H. Goh, X.D. Li.** *Polymer*, 44, 5285–5291, 2008.
- [36]: **J.A. Lima, M.I. Felisberti.** *Eur. Polym. J.* 44, 1140–1148, 2008.
- [37]: **L. Goitisoló, J.J. Eguiazabal, J. Nazabal.** *Eur. Polym. J.*, 44, 1978–1987, 2008.
- [38]: **S.W. Kuo.** *Polymer*, 49, 4420–4426, 2008.
- [39]: **L. Zhu, M. Jiang, L. Liu, H. Zhou, L. Fan, Y. Zhang.** *J. Macromol. Sci. Phys. B37*, 6, 805–826, 1998.
- [40]: **Y. He, B. Zhu, Y. Inoue.** *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1021–1051, 2004.
- [41]: **H.R. Motzer, P.C. Painter, M.M. Coleman.** *Macromolecules*, 34, 8388–8389, 2001.
- [42]: **N. Abdellaoui, S. Djadoun, J. Appl. Polym. Sci.** 98, 658–664, 2005.
- [43]: **S. Viswanathan, M.D. Dadmun, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 42, 1010–1022, 2004.
- [44]: **Olabisi O, Robeson LM.** *Polymer–polymer miscibility.* Academic Press Inc, 1979.
- [45]: **S. Datta and D.J.Lohse,** «polymeric compatibilizers». *Uses and Benefits in polymer blends.* New York, 1996.
- [46]: **M. Fontanille, Y. Gnanou,** *Structure morphologique des polymères,* Techniques de l'ingénieur, Am3038.
- [47]: **Xanthos. M, Dagli. S.** *Polymer engineering and science*, 80, 790-797, 2001.
- [48]: **Michel Fontanille, Yves Gnanou,** «structure moléculaire et morphologie des polymères ». *Technique de l'ingénieur, traité plastiques et composites.* A3 042, P. 1-27, 1994.
- [49]: **Boumerdassi. K, Serier. A, Timhadjelt. L.** *Journal of nanostructured polymers and nanocomposites*, 5, 25-29, 2009.



[50]: **Flory. P. J**, «Principles of polymer chemistry», Cornell University Press, p 672, 1953.

[51]: **Hallary.J.L, Monnerie. L**, «Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires mélange de polymères », Eds GFP, Strasbourg (France), 1986.

[52]: **M. Fantanille, Y. Gnanou**, « chimie et physico-chimie des polymères », Edition Dunod, paris, p47, 2002.

# Partie expérimentale

# CHAPITRE I

## **MATÉRIAUX ET MÉTHODES**



Le tableau suivant représente quelques caractéristiques du polymère PIBMA.

**Tableau II** : Caractéristiques du polymère PIBMA [2].

Polymère	Tg ° C	$\bar{M}_n$ (kg. mol <sup>-1</sup> )	$I_p = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	Degree de polymerization n
PIBMA	56	144.5	1.68	1020

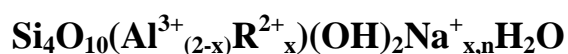
### I.1.2. Nanocharges

#### ✓ Bentonite

La bentonite utilisée dans cette étude est fournie par BENTAL de Maghnia. Elle est constituée essentiellement de la montmorillonite MMT, est commercialisée et caractérisée par bentonite Company of Alegria [3].

Les constituants principaux de la bentonite sont très divers, le plus dominant est la montmorillonite ainsi que d'autre comme la silice (SiO<sub>2</sub>), l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la chaux (CaO), la magnésie (MgO), l'eau (H<sub>2</sub>O) et quelques impuretés tels que le quartz, le feldspath, le mica, ...etc.

La formule chimique de la montmorillonite est la suivante :



Avec :  $\text{R}^{2+}$  : constituée principalement du magnésium.

CE : cations échangeables.

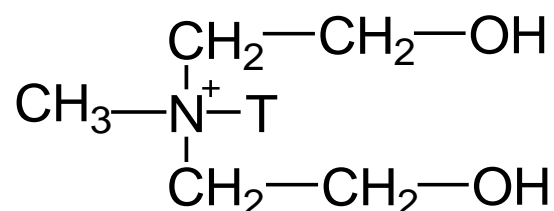
**Tableau III** : Composition en % de la Bentonite.

Composition	Pourcentage %
SiO <sub>2</sub>	55 – 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 – 18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 – 3
Na <sub>2</sub> O	1 – 3
CaO	1 – 5
K <sub>2</sub> O	0.76 - 1.75
MgO	2 – 3

✓ **Cloisite 30B**

La nanocharge utilisée pour l'élaboration des nanocomposites est une montmorillonite organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (USA). Elle est connue sous le nom de Cloisite30B (notée CL30B). Selon le fabricant, le traitement de surface effectué pour cette argile est plus adapté aux polymères ayant un caractère hydrophile.

La Cloisite30B est une montmorillonite modifiée par des ions de méthyle, bis-2-hydroxyethyle tallow, dont la structure est schématisée sur la figure ci-dessous :



Les caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le tableau IV.

**Tableau IV** : Caractéristiques principale de la Cloisite 30B.

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C(mEc/100g)	90
Distance interfoliaire (A°)	18
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ pour 50% de volume)	6
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,66-1,98
Taux d'humidité (% en poids)	< 2%
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	750

### I.1. 3. Tétrahydrofurane THF

Le tétrahydrofurane (THF) est un composé organique sous forme liquide transparent et volatil avec une odeur comme un étheré ou acétone; et il est miscible dans l'eau et la plupart des dissolvants organiques, de formule brute ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ). Le THF utilisé est de marque BIOCHEM Chemopharma de masse molaire de 72,11g/mol et de pureté de 99,5%. Il a été utilisé sans purification préalable.

### I.1.4. Nanocomposites PIBMA/OBT et PIBMA/C30B

Les nanocomposites PIBMA/OBT, PIBMA/Cloisite 30B ont été synthétisé dans les mêmes conditions que le PIBMA, avec l'ajout de la charge dans la solution avant l'ajout de l'amorceur [1].

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau V.

**Tableau V** : Conditions opératoires de la préparation des nanocomposites.

Polymère	Monomère (g)	Argile (g)	AIBN (g)	Solvant	Précipitant	Temps (min)	T (°C)
PIBMA sans charge	44,3	2,2172	0,0443	THF	n-Heptane	150	60
PIBMA/C30B	44,3	2,2172	0,0443	THF	n-Heptane	150	60
PIBMA/OBT 2%	44,3	2,2172	0,0443	THF	n-Heptane	150	60
PIBMA/OBT 5%	44,3	2,2172	0,0443	THF	n-Heptane	150	60

### I.1.5. Styène-co-acide acrylique

Le copolymère de type styène-co-acide acrylique a été synthétisé au niveau de laboratoire de chimie organique industrielle [4], par voie radicalaire, en solution en présence de peroxyde de benzoyle comme agent amorceur à une température de 65°C.

Des quantités appropriées de solvant tétrahydrofurane (THF), peroxyde de benzoyle (1/1000) et des deux monomères ont été introduites dans un ballon tricol de 500 ml muni d'une arrivée d'argon et d'un réfrigérant pour condensé les vapeurs.

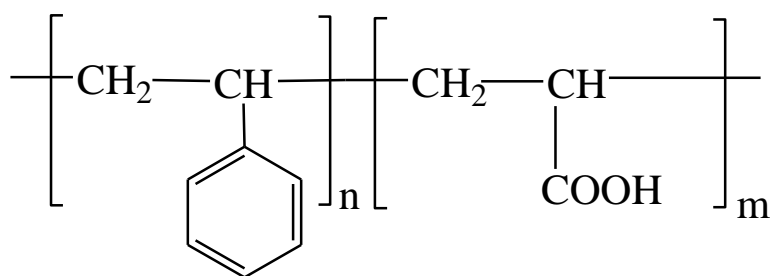
Après barbotage d'argon pendant une vingtaine de minutes, le ballon est introduit dans un bain thermostaté à 65°C durant un temps déterminé.

La solution est ensuite ramenée à la température ambiante par refroidissement rapide sous eau courante.

Les copolymères sont ensuite récupérés par précipitation dans n-heptane distillé, sous agitation. Le polymère est enfin maintenu dans une étuve à une température de 35°C à 40°C pendant trois jours après séchage à l'air libre une nuit complète.

Les poly (styène-co-acide acrylique) sont purifiés par reprécipitation utilisant le THF comme solvant et le n-heptane non solvant pur. Le copolymère obtenu à l'aspect blanc.





styrène-co-acide acrylique

Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau VI

**Tableau VI :** Conditions opératoires de la préparation du copolymère SAA.

Polymère	Styrène	Acide acrylique	Solvant THF (ml)	Précipitant	PB (g)	Temps (h)	Masse obtenu (g)
SAA	70	30	50	Heptane	0,1	4	8,735

Le tableau VII représente quelques caractéristiques du polymère SAA.

**Tableau VII :** Caractéristiques du polymère SAA.

Échantillon	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^{-4}$ g/mol)	$\bar{M}_w$ ( $\times 10^{-4}$ g/mol)	$I_p = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{D}P$	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )
SAA30	2,47	4,27	1,73	800	152

### I.1.6. Préparations des films

Les mélanges de polymères de différentes compositions ont été préparés niveau de laboratoire de chimie organique industrielle par dissolution dans le THF (4 ml). Les solutions ainsi obtenues ont été versées sur des plaques, et séchées à l'aire libre pendant 24h. Une fois le solvant évaporé des films ont été récupérés et séchés à l'étuve à  $T = 65^{\circ}C$  pendant 48H.

Les tableaux VIII-1, VIII-2 et VIII-3 regroupent les masses initiales de chaque constituant dans les différents mélanges.

**Tableau VIII-1 :** Fractions et masses des échantillons.

SAA/PIBMA/OBT 2%	PIBMA/OBT 2% (mg)	SAA (mg)	THF (ml)
70/30	140	60	4
50/50	100	100	4
30/70	60	140	4

**Tableau VIII-2:** Fractions et masses des échantillons.

PIBMA/OBT 5% /SAA	PIBMA/OBT 5% (mg)	SAA (mg)	THF (ml)
70/30	140	60	4
50/50	100	100	4
30/70	60	140	4

**Tableau VIII-3:** Fractions et masses des échantillons.

PIBMA/C30B /SAA	PIBMA/C30B (mg)	SAA (mg)	THF (ml)
70/30	233.33	100	4
50/50	100	100	4
30/70	42.86	100	4

## I.2. Méthodes

### I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). Selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles, La méthode utilisée dans notre cas est la méthode des films [5].

Cette analyse a pour origine un phénomène de diffusion d'un faisceau par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phase entre eux, ces relations peuvent être destructives ou constructives suivant les directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés sont définies par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

Avec :

$d_{hkl}$  : La distance entre les plans cristallographiques (hkl)

$\theta$  : L'angle entre le faisceau incident et le plan cristallin (hkl)

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en utilisant un appareil de type «*PANalytical Expert-Pro*» équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur utilisant une raie  $K\alpha_1$  de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha_1}=1.5405 \text{ \AA}$ , avec une source de rayons X de cuivre Cu alimentée par un courant de 40 kV et une intensité de 30 mA.

### I.2.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie.

Le microscope électronique à balayage est un appareil voué à l'imagerie haute résolution. Le faisceau d'électrons est focalisé via un jeu de lentilles sur la surface de l'échantillon en un spot très fin. Un jeu de bobines permet de déplacer le faisceau de façon à balayer toute la surface de l'échantillon. Pour faire de l'imagerie électronique, l'échantillon

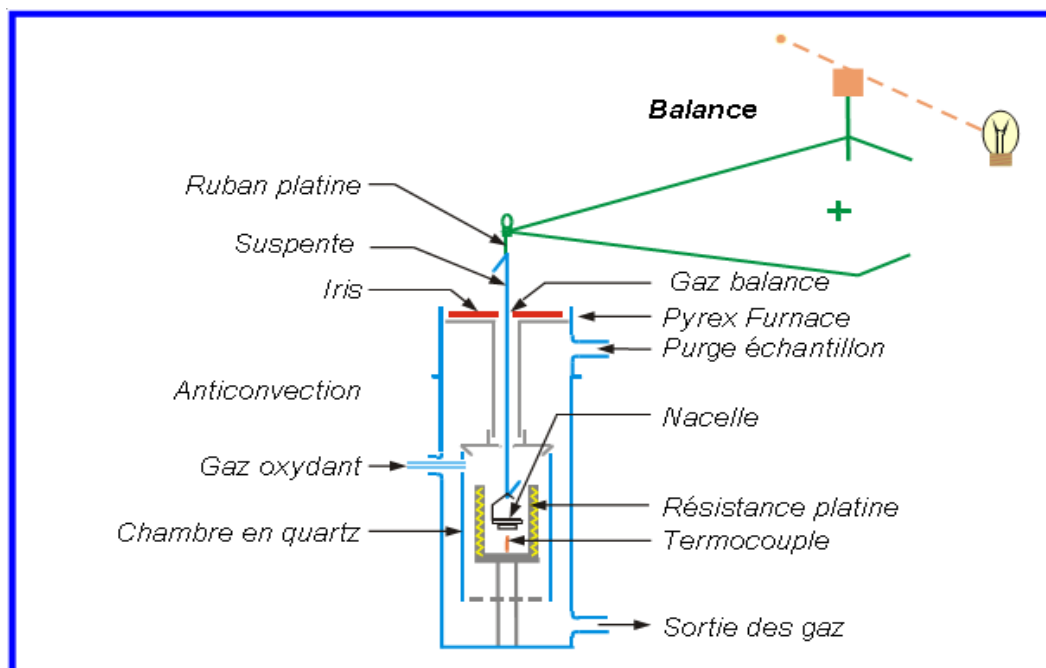
est balayé ligne par ligne selon une matrice rectangulaire. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon produit trois types de signaux secondaires : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X. La détection des deux types d'électrons permet de reconstituer simultanément des images électroniques différentes. La détection des électrons secondaires permettra d'obtenir des informations sur la topographie (relief) de l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés permettra quant à elle d'obtenir des informations sur la variabilité qualitative de l'échantillon [6].

L'homopolymère PIBMA et le copolymère SAA ainsi que leurs mélanges de différentes compositions préparés sous forme de films ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à l'aide d'un appareil de type JEOL JSM 6460 LV, sous courant d'azote.

Les films ont été préalablement trempés dans l'azote liquide pendant 5 minutes avant d'être fracturés en deux. La surface de la cryofracture a ensuite été pulvérisée avec un mélange Au/Pd sous courant d'azote.

#### **I.2.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)**

La thermogravimétrie est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlée, dans une atmosphère contrôlée. Les pertes de masse mesurées sont attribuées, soit à des réactions (polycondensation), soit à la dégradation thermique du matériau, qui se traduit par l'émission de substances volatiles (eau, CO<sub>2</sub>). Cette technique permet d'évaluer la quantité de solvant résiduel présent dans un matériau, les températures de décomposition et de dégradation [7].



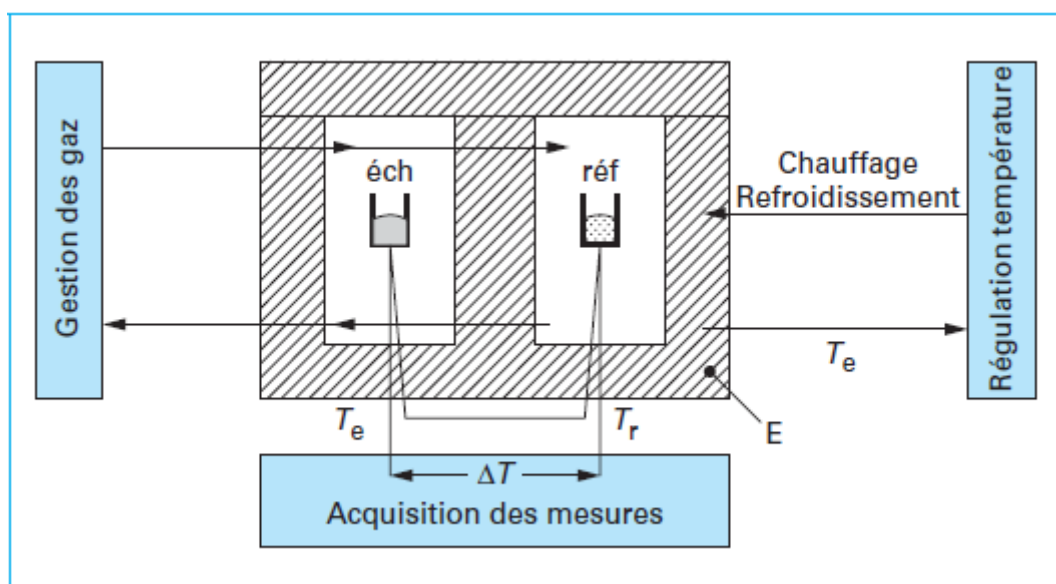
**Figure 7** : Principe de mesure de la thermogravimétrie [7].

L'homopolymère PIBMA et le copolymère SAA ainsi que leurs mélanges de différentes compositions préparés sous forme de films ont été caractérisés par Analyse Thermogravimétrique ATG sous courant d'azote, avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  à l'aide d'un appareil de type TA instrument Q50.

### II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel DSC est une technique très utilisée dans la caractérisation des matériaux polymères. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (la température de transition vitreuse, température de fusion et de cristallisation) des matériaux macromoléculaires. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou capacité calorifique  $C_p$  au cours de la transition vitreuse.

Le principe de la DSC est de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon (E) et la référence (R) inerte, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement tout en maintenant leurs températures égales. Ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours de la manipulation, une variation du flux est observée par un pic sur le thermogramme [8].



**Figure 8** : Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle [8].

L'appareil utilisé est de type METTLER TOLEDO DSC 822<sup>e</sup>.

Les échantillons (environ 15mg) ont été analysés avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

### I.2.5. La spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF est une méthode d'analyse de la composition moléculaire basée sur l'interaction onde-matière. Les informations issues de la spectroscopie IRTF se présentent sous forme de spectres d'absorption. Cette technique a initialement constitué un outil très puissant dont dispose les chimistes pour identifier et caractériser la structure de nombreux composés organiques et inorganiques [9,10].

Le domaine de l'infrarouge (4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) est celui des transitions dont les énergies varient de 2 à 12 Kcal/mol. Ces énergies sont suffisantes pour exciter les liaisons covalentes et les faire passer d'un état vibrationnel à un autre.

Les spectres en infrarouge peuvent être utilisés pour identifier des composés purs ou pour détecter et identifier des impuretés. Ils sont enregistrés soit en absorbance(A) soit en pourcentage de transmittance (T).

L'analyse par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier a été effectuée à l'aide d'un appareil de type IRRAFINITY-1 shimadzu, à température ambiante, avec un nombre de scan 60 et une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons ont été préparés sous forme de films étalés sur des pastilles de KBr. Après évaporation du solvant à température ambiante, les échantillons sont maintenus sous vide pendant 48 heures à une température de  $65^{\circ}\text{C}$ .

## **Références bibliographiques**

- [1]: **A. Assia**, mémoire DEUA, Université A. Mira, Bejaia, 2009.
- [2]: **Junjie Chen, S. H. Goh, S. Y. Lee and K. S. Siow**, App. Poly. Sci, 56, 767, 16 Mai 1995.
- [3]: **G. Alliprandi**, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques éléments ceramurgie et de technologie », édition Septima, 1989.
- [4]: **N. Benghanem, L. Kelloud**, mémoire DEUA, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2008.
- [5]: **J. Despujols**, « Spectrométrie d'émission des rayons X », Techniques de l'Ingénieur, P2695, 2000.
- [6]: **J. L. Daudon**, « Thermogravimétrie », Technique de l'ingénieur, P 1260, 2001.
- [7]: **B. Wunderlich**. Springer Berlin Heidelberg, 23, 629, 2005.
- [8]: **J. Grenet, B. Legendre**, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », Technique de l'ingénieur, P 1 205, 2010.
- [9]: **Griffiths, P. R. Haseth, J. A.** Scie, 16, 704, 2007.
- [10]: **M. Chavanne, A. Jullin**, « chimie organique expérimentale », P 357, 391, 392, Edition Belin, Paris, 1986.



# CHAPITRE II

## **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

## II.1. Morphologie

### II.1.1. Etude DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour évaluer l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère.

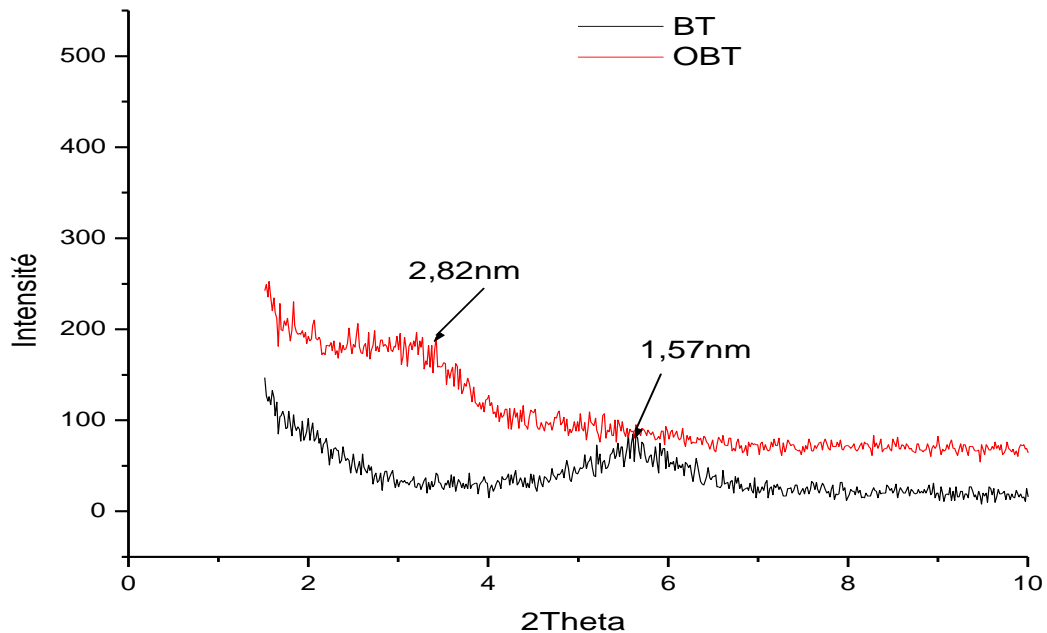
#### II.1.1.1. Caractérisation des nanocomposites

##### a. Nanocomposite PIBMA/ OBT

Le **figure 9** représente les spectres de diffraction des rayons X de la bentonite pure BT, et de la bentonite modifié OBT.

La bentonite pure BT présente un pic de diffraction à  $2\theta = 5,62^\circ$  correspond à une distance interfoliaire  $d = 1.57$  nm.

En présence de surfactant (HDA), le pic de diffraction est déplacé vers les angles les plus petits ( $2\theta = 3,13^\circ$ ) traduisant une augmentation de la distance interfoliaire ( $d = 2.82$ ).



**Figure 9:** Diffragrammes RX de la bentonite pur BT et modifiée OBT.

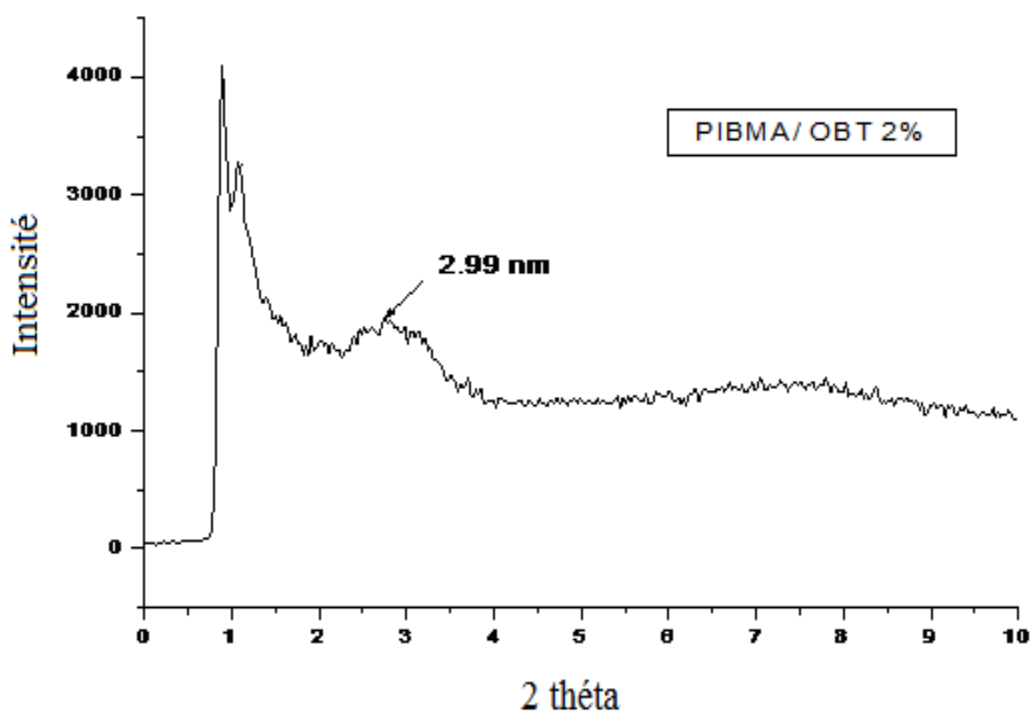
les figures 10 et 11 représentent les spectres de diffraction des rayons X du nanocomposite PIBMA/OBT 2% et du nanocomposite PIBMA/OBT 5% respectivement.

Le spectre de diffraction du nanocomposite PIBMA/ OBT 2% présente un pic localisé à  $2\theta = 2,94^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire égale à 2,99nm.

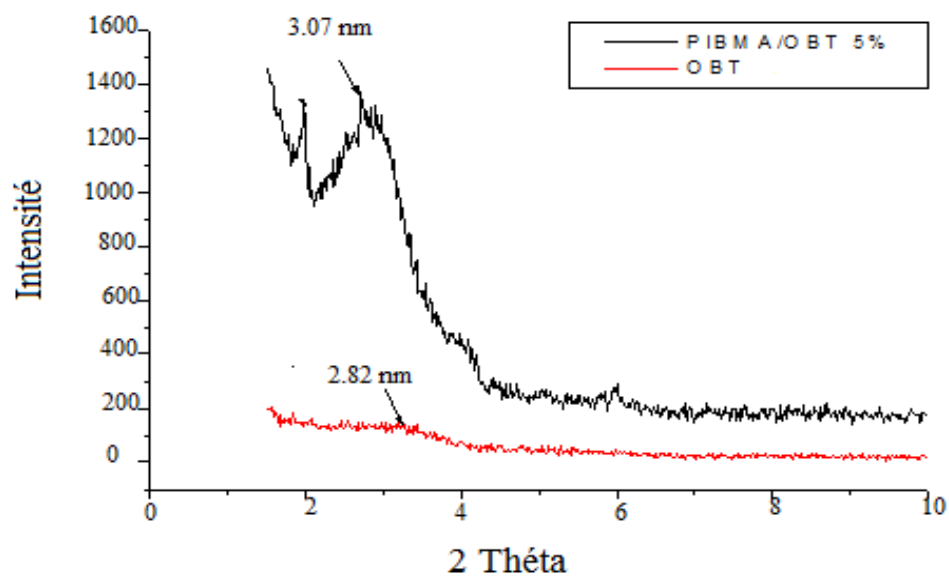
Lorsque la composition de OBT passe de 2 à 5%, le pic de diffraction est déplacé vers les angles les plus petits ( $2\theta = 2.88^\circ$ ) donnant une distance interfoliaire plus grande ( $d=3,07\text{nm}$ ).

L'apparition de pics dans le spectre DRX du nanocomposite confirme la présence de la benetonite dans la matrice polymère.

L'augmentation de la distance interfoliaire de 2.82 nm à 2.99 nm pour le nanocomposite PIBMA/OBT2% et de 2,82 à 3,07 nm pour le nanocomposite PIBMA/OBT5% est une indication de l'intercalation des chaînes polymériques entre les feuillets de l'argile.



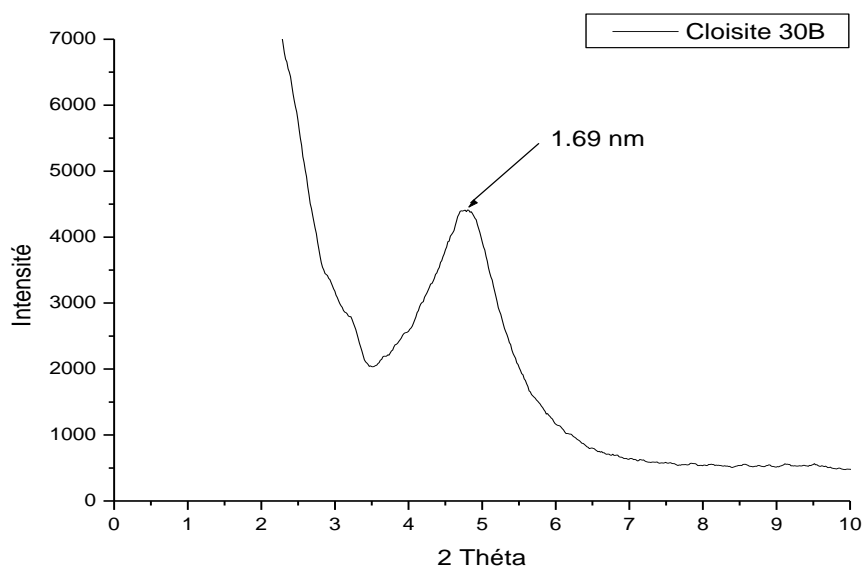
**Figure 10:** Diffragrammes RX de nanocomposite PIBMA/ OBT 2%.



**Figure 11:** Diffragrammes RX de nanocomposite PIBMA/ OBT 5%.

### b. Nanocomposite PIBMA/C30B

Le graphe de la cloisite 30B est présenté dans la **figure 12** présente un pic large à  $2\theta = 5,20^\circ$  qui indique que la distance entre deux feuillets de silicate est environ 1,69 nm. Ce résultat est en accord avec celui rapportée dans la littérature [1].

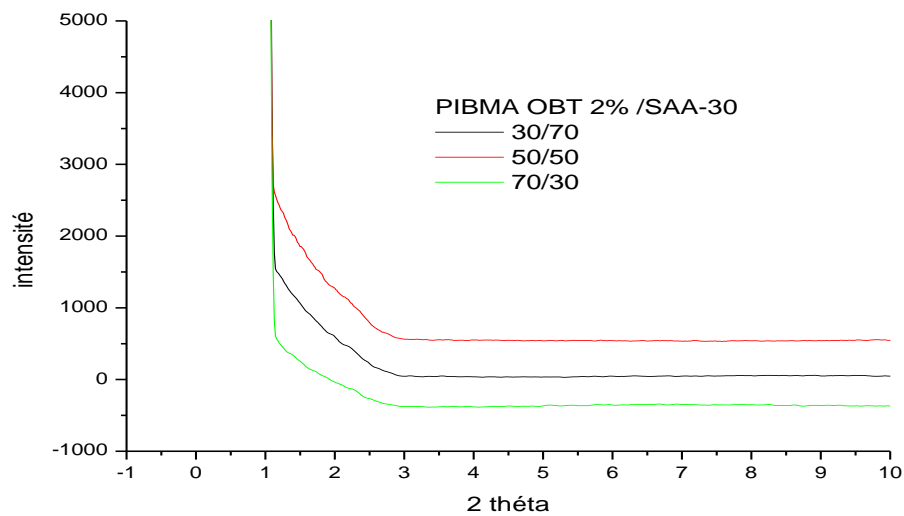


**Figure 12:** Diffragramme RX de cloisite 30B.

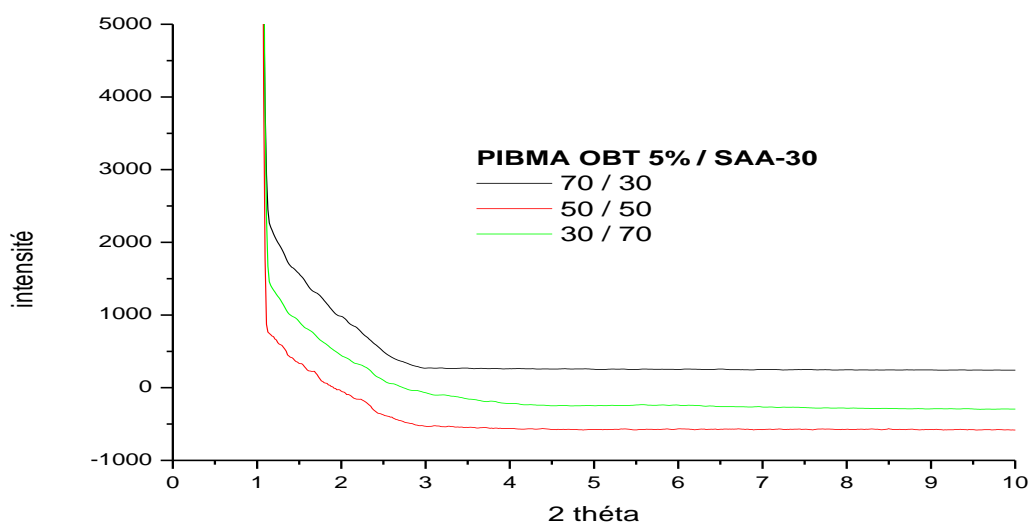
### II.1.1.2. Caractérisation des nanoblends

#### a) Système PIBMA/OBT /SAA

Les **figures 14 et 15** illustrent les diffragrammes des blends PIBMA/OBT /SAA à 2% et 5 % de OBT respectivement; Nous constatons l'absence du pic caractéristique de l'OBT pour toutes les proportions du PIBMA/OBT 2%/SAA ainsi du PIBMA/OBT 5%/SAA. Traduisant l'exfoliation de la charge OBT dans les blends.



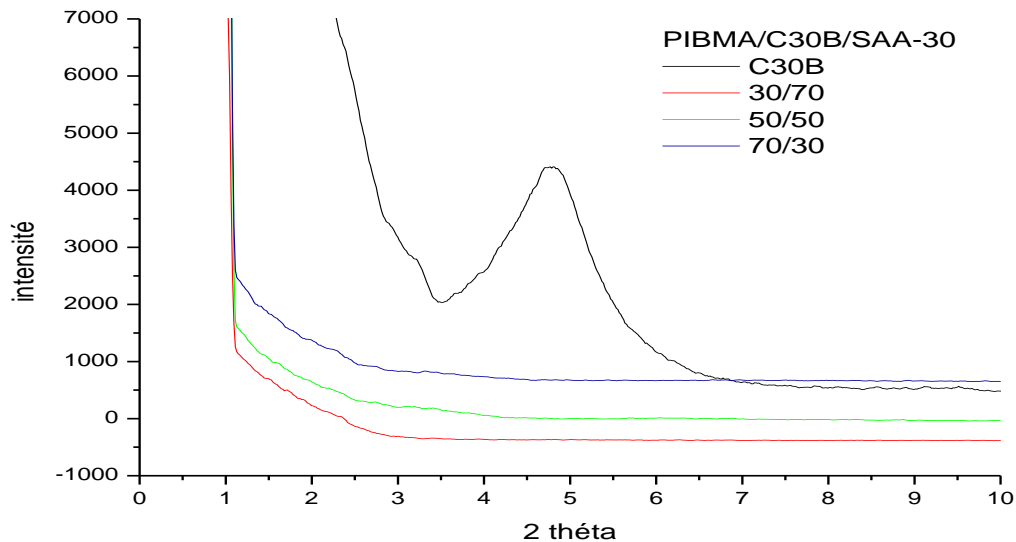
**Figure 13:** Diffragramme RX du blend PIBMA/OBT 2%/SAA avec toutes les fractions.



**Figure 14:** Diffragramme RX de blend PIBMA-OBT 5% /SAA avec toutes les fractions.

**b) Système PIBMA/C 30B/SAA**

La **figure 13** présente les diffragrammes du système PIBMA/C30B/ SAA à différentes compositions. Nous observons une disparition de pic caractéristique de C30B; cette disparition est attribuée à l'exfoliation du silicate dans le blend.



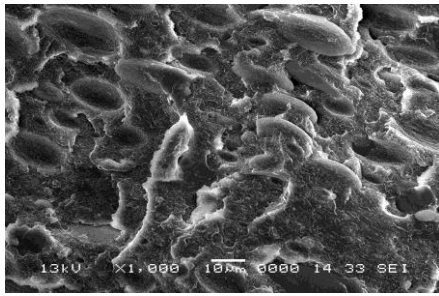
**Figure 15:** Diffragramme RX de blend PIBMA/C30B/SAA avec toutes les fractions.

**II.1.2. Etude par MEB**

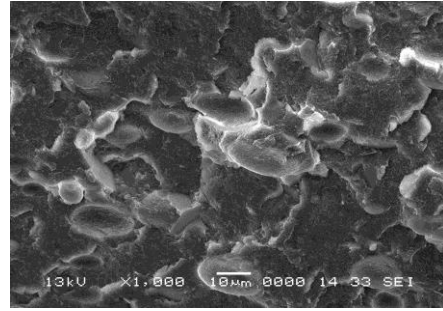
La microscopie électronique à balayage est utilisée dans le but de visualiser les surfaces de cryofracture des différents mélanges binaires préparés sous forme de films [2-4].

**a) Système PIBMA/OBT2% /SAA**

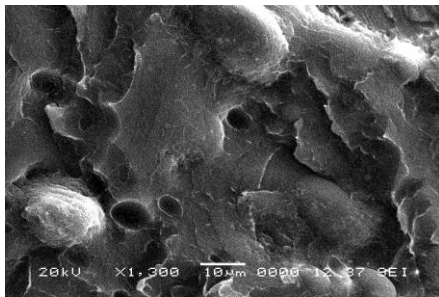
La **figure 16** représentant les micrographies de la surface de cryofracture du mélange PIBMA/OBT2% /SAA à différents rapports, montre qu'en absence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène, ces dernières présentent une morphologie hétérogène assimilée à une mer (matrice) qui caractérise une phase attribuée au polymère majoritaire, dans laquelle sont éparpillées des nodules de tailles appréciables représentant la deuxième phase de polymère, et des cavités qui sont le résultat du vide laissé par les nodules qui sont détachés de la matrice. Ceci est une évidence de l'immiscibilité du mélange PIBMA/OBT2% /SAA en toutes proportions.



A- 70/30



B- 50/50



C- 30/70

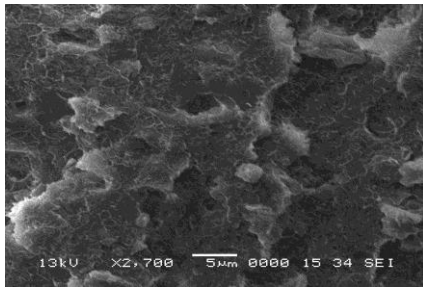
**Figure 16:** Micrographie de cryofracture du mélange PIBMA/OBT 2% /SAA 70/30 (A) 50/50 (B) et 30/70 (C) (films).

#### b) Système PIBMA/OBT5% /SAA

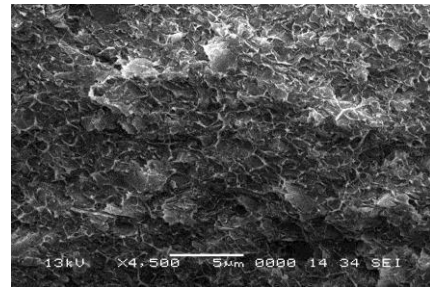
En augmentant la proportion de la charge OBT de 2% à 5% en poids ; Nous remarquons une amélioration de la morphologie du mélange PIBMA/OBT /SAA **figure 17**.

La **figure 17-A** illustre la micrographie de la surface de cryofracture du mélange PIBMA/OBT5% /SAA de rapport 70/30, elle présente une surface hétérogène mais avec très peu de nodules et de cavités, de taille moyen de 2µm; de même une surface hétérogène est observée pour la composition 50/50 mais en absence de nodules et de cavités; Par contre, en augmentant la fraction du SAA à 70%, nous observons une surface homogène sans nodules.

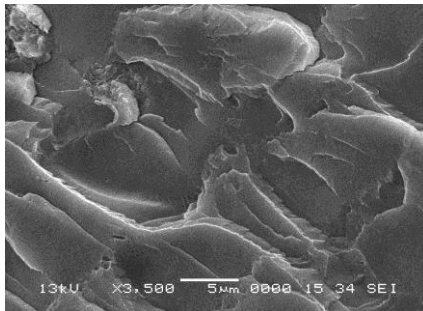
L'augmentant de la proportion de la charge OBT de 2% à 5% en poids nous a permis de réduire la taille et le nombre de nodules et de cavités, et donc d'améliorer la miscibilité du système PIBMA/OBT 5% /SAA à la composition 30/70. Le système PIBMA/OBT 5% /SAA est partiellement miscible.



A- 70/30



B- 50/50



C-30/70

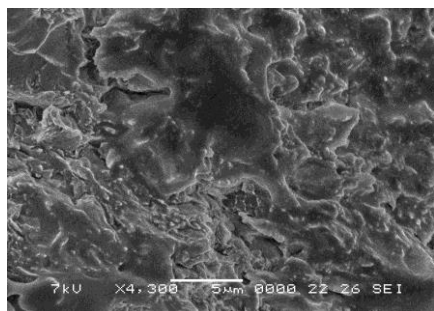
**Figure 17:** Micrographie de cryofracture du mélange PIBMA/OBT 5% /SAA 70/30 (A) 50/50 (B) et 30/70 (C) (films).

### c) Système PIBMA/C 30B/SAA

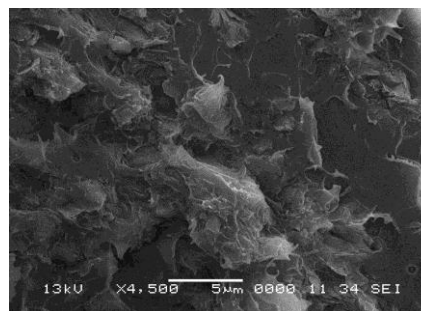
L'introduction de 5 % de C30B au sein des chaînes du PIBMA mélangées à celles du SAA-30 (PIBMA/C30B/SAA) à différents rapports, a généré une certaine quantité d'interactions spécifiques améliorant ainsi leur miscibilité puisque'on constate sur la **figure 18-A** représentant la surface de fracture du mélange du rapport 50/50, une diminution des diamètres des nodules dilués dans la matrice, mais une surface qui n'est pas complètement homogène.

Une morphologie plus homogène est observée pour le mélange PIBMA/C30B/SAA de composition 30/70 **figure 18-B**.





A- 50/50



B-30/70

**Figure 18:** Micrographie de cryofracture du mélange PIBMA/C 30B 5% /SAA 50/50 (A) et 30/70 (B) (films).

## II.2. Propriétés thermiques

### II.2.1. Etude de la stabilité thermique par ATG

Une étude par Analyse Thermogravimétrique ATG du l'homopolymère PIBMA et du copolymère SAA et de leurs mélanges de différentes compositions, sous forme de films étalés à partir de solutions polymériques utilisant le THF comme solvant, a été menée afin d'examiner l'effet des nanocharges sur leur stabilité thermique.

La dégradation thermique des matériaux se traduit par l'émission de substances volatiles : eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des macromolécules organiques ou solvant résiduel, l'étude des variations de masse accompagnant ces modifications de structure (thermogravimétrie) apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation [5].

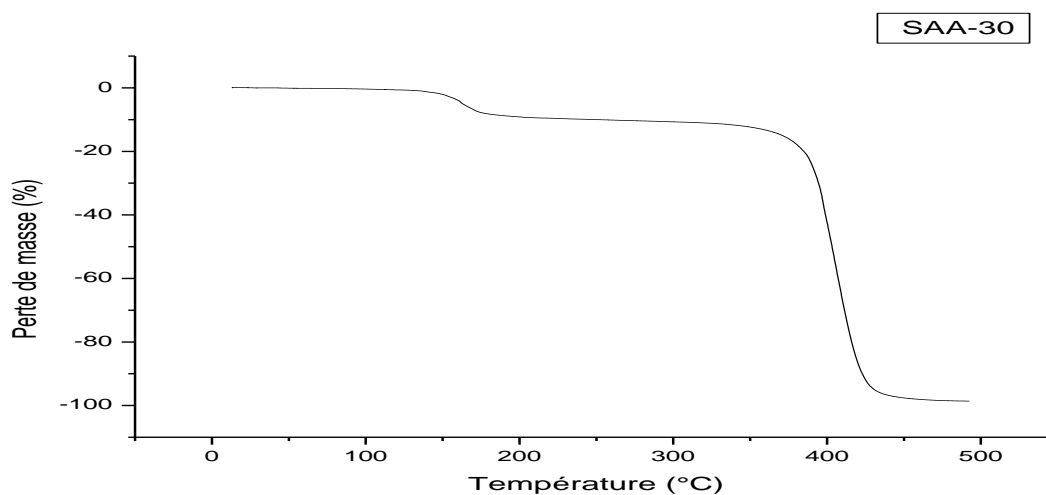
#### ❖ Copolymère SAA-30

La **figure 19** représente le thermogramme ATG du copolymère SAA.

Le processus de dégradation du copolymère SAA se fait en deux étapes [6] :

- ✓ la première se produisant entre 113 et 224 °C est associée à une perte de masse en eau. Cette dernière est attribuée d'une part, à une rétention d'eau par les groupements hydrophiles du constituant acide acrylique et d'autre part, à une éventuelle formation d'anhydrides cycliques et linéaires.

- ✓ Dans la deuxième étape, nous observons une chute brutale de la variation de la perte de masse à partir de 380 °C. Avec l'élévation de la température, les autoassociations vont se rompre au profit de la formation d'anhydrides, d'abord intrachânes puis interchânes, suivi d'une décarboxylation avant la rupture des chaînes polymériques.



**Figure 19:** Variation de la perte de masse en fonction de la température de copolymère SAA.

#### ❖ Homopolymère PIBMA

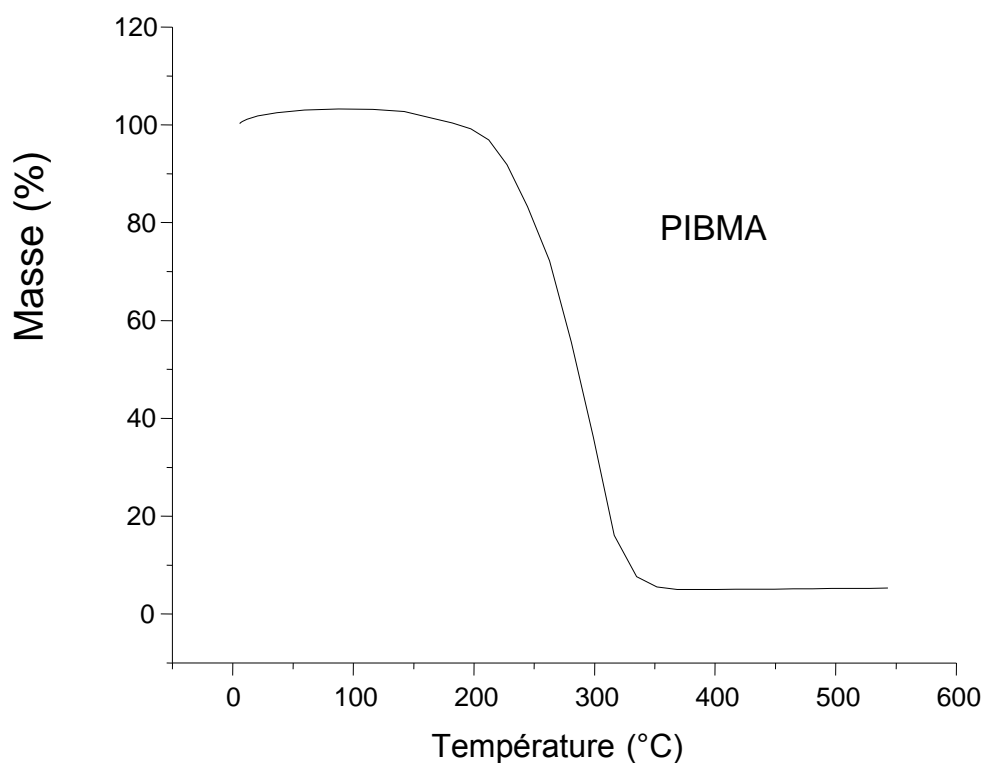
Les poly méthacrylates ont fait l'objet de plusieurs études, tant leur applications sont nombreuses. **Grant** et **Grassie** ont étudié la dégradation du méthacrylate de tertio-butyle et ont constaté que trois réactions distinctes ont lieu : dépolymérisation donnant le monomère, décomposition de l'ester en isobutène et acide méthacrylique et une libération d'eau provenant de l'acide méthacrylique généré par la décomposition de l'ester pour donner des anhydrides [6].

Les investigations sur la dégradation des polyméthacrylates n'ont pas cessé. **Betini** et **coll** [7] ont montré que les poly méthacrylate de n-alkyle avec des groupements alkyles ayant une longue chaîne donnent majoritairement des oléfines et de l'acide méthacrylique, contrairement au méthacrylate de méthyle dont la dégradation ne donne essentiellement que le monomère.

La **figure 20** illustre la perte de masse en fonction de la température de l'homopolymère PIBMA. Nous constatons que la dégradation se déroule en une seule étape. Nous distinguons trois domaines de température différents.

- 1) Le **1<sup>er</sup> domaine** de 0°C à 210°C correspond à la zone de stabilité du polymère où la masse reste constante.
- 2) Le **2<sup>ème</sup> domaine** de 210°C à 360°C correspond à la chute brutale de la masse de l'échantillon.
- 3) Le **3<sup>ème</sup> domaine** de 360°C à 550°C correspond à une dégradation totale du polymère PIBMA.

La masse résiduelle du polymère après la dégradation complète est de 2.4%. la température de dégradation totale pour l'homopolymère PIBMA se situe à environ 350°C.



**Figure 20:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du l'homopolymère PIBMA.

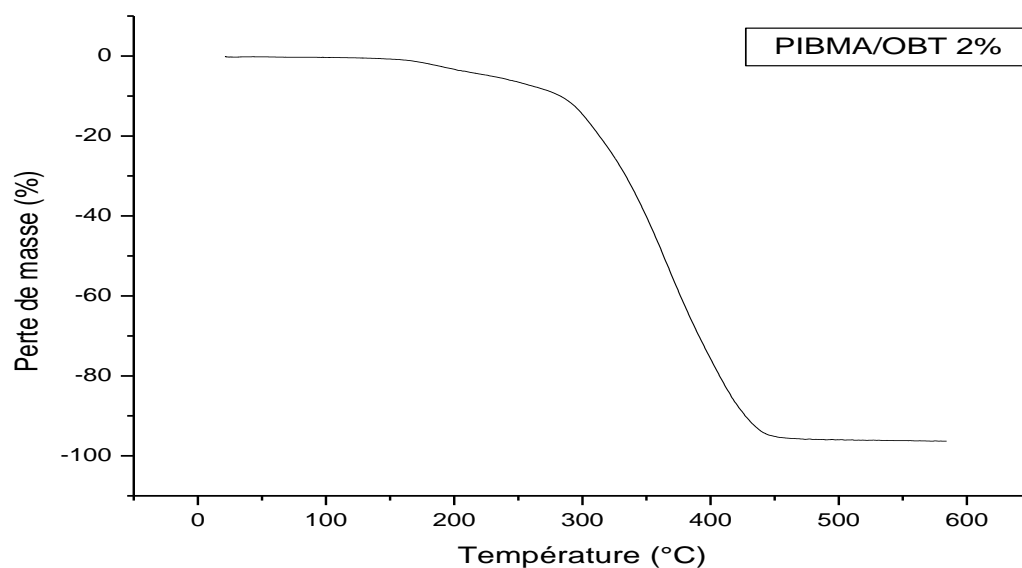
## ❖ Etudes des différents nanocomposites

## a) PIBMA/OBT

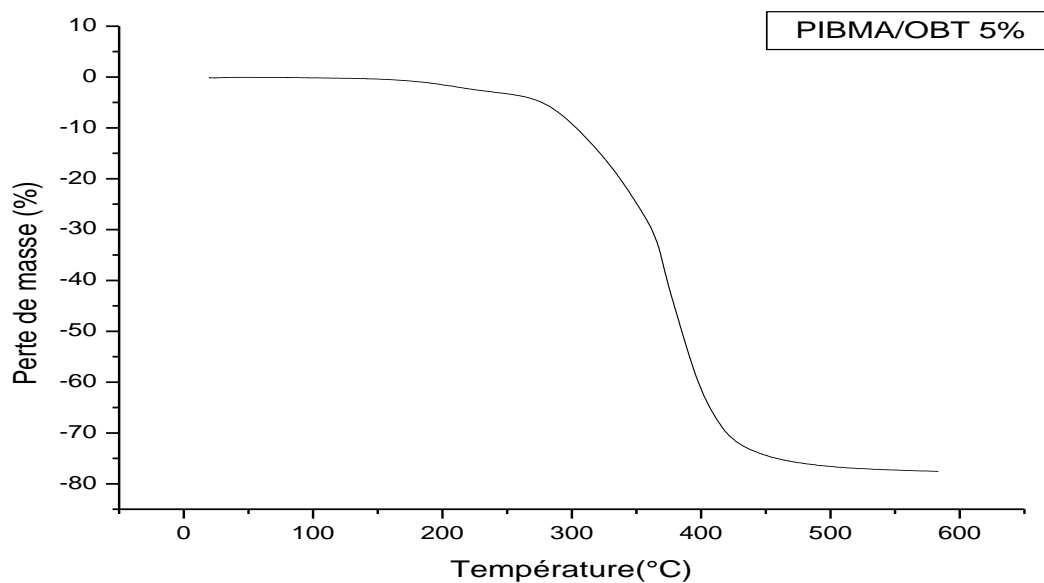
Les figures 21 et 22 illustrent les thermogrammes ATG du nanocomposite PIBMA/OBT 2% et du nanocomposite PIBMA/OBT 5% respectivement.

L'introduction de 2 % en poids de la charge OBT au sein de la matrice PIBMA a permis d'améliorer la stabilité thermique de ce dernier. En effet, la température de dégradation totale passe de 350 à 475°C. Par ailleurs, le résidu passe de 2% à 4%. Ce résultat confirme l'amélioration de la stabilité thermique du PIBMA par après ajout de 2% de charge OBT.

L'augmentation de 2 à 5% de charge OBT a permis d'améliorer d'avantage la stabilité thermique du PIBMA. En effet, une perte de masse moins importante est observée dans le domaine de température 150-300 °C d'une part, et un résidu de 24% plus important d'autre part.



**Figure 21:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du nanocomposite PIBMA/OBT 2%.

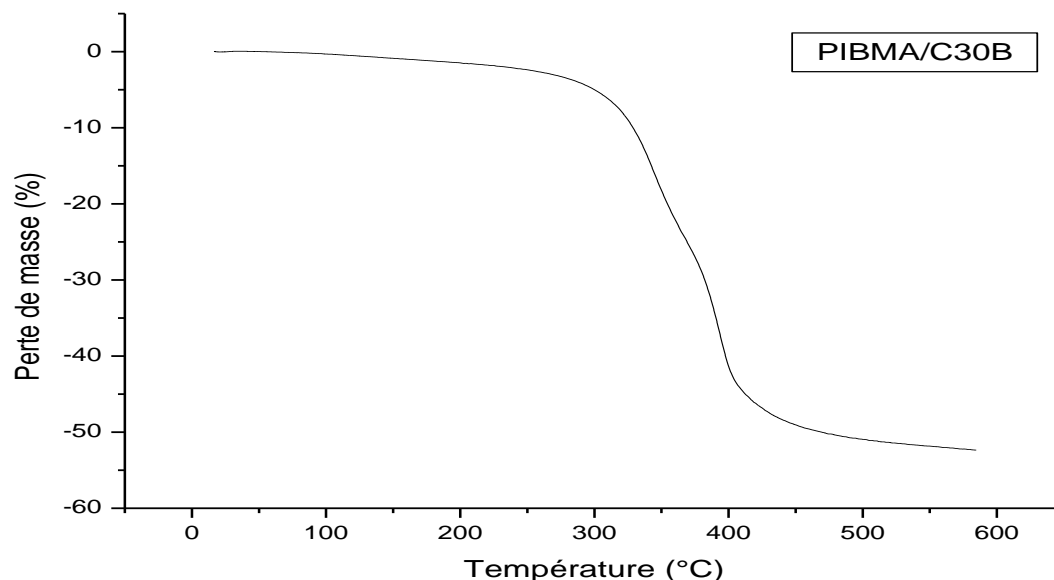


**Figure 22:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du nanocomposite PIBMA/OBT 5%.

#### b) PIBMA/ C30B

L'incorporation de 5% de Cloisite 30B dans la matrice PIBMA a apporté une amélioration considérable de la stabilité thermique du PIBMA, comme illustré sur la **figure 23**.

Par ailleurs, le résidu du nanocomposite PIBMA/ Cloisite 30B après sa dégradation complète est nettement plus important (49%) que celui des nanocomposites PIBMA/OBT.



**Figure 23:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du nanocomposite PIBMA/C30B.

#### ❖ Etude de la dégradation des mélanges

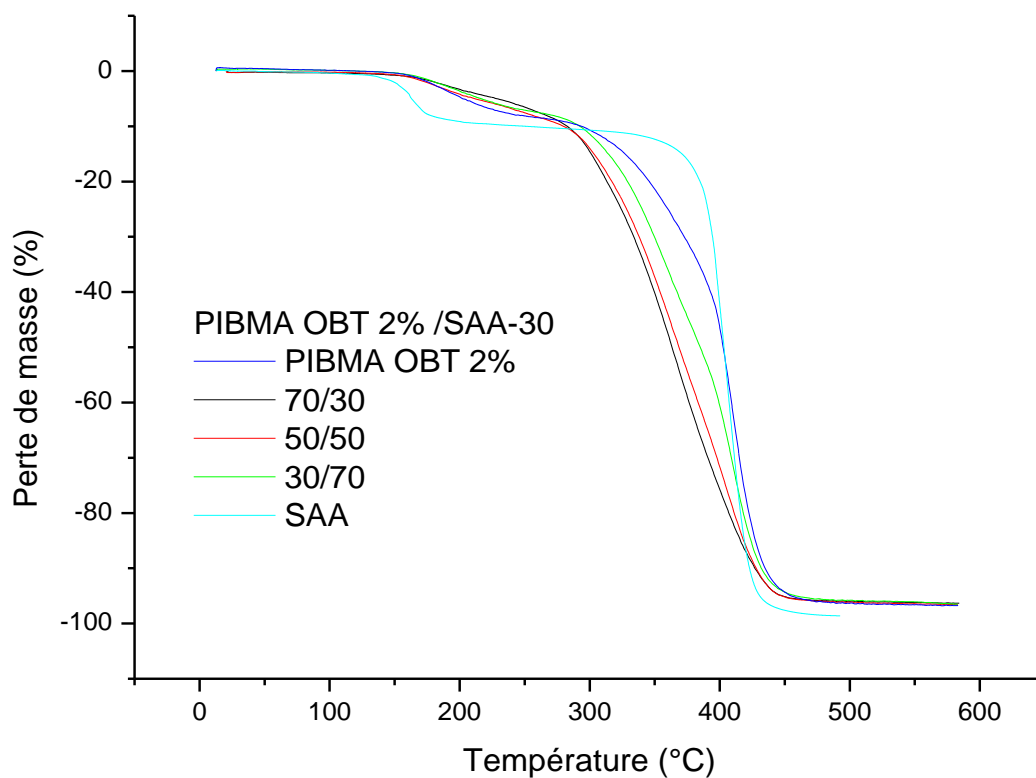
Une étude comparative du système PIBMA/SAA avec les charges (OBT 2%, OBT 5%, C30B) a été menée afin d'étudier l'effet du groupement OH de l'acide acrylique. A cet effet, les mélanges de différents rapports, préparés dans le THF, ont été caractérisés.

##### a. Etudes des blends PIBMA OBT 2% /SAA

La **figure 24** illustre les thermogrammes du nanocomposite PIBMA/OBT 2%, du copolymère SAA et de leurs mélanges à différentes compositions.

Les mélanges se dégradent selon un processus à deux étapes ; Il apparaît que les mélanges restent stables jusqu'à une température de 150°C à partir de laquelle on enregistre une perte de masse d'environ 8 % dans le domaine 150-280°C quelle que soit la composition, attribuée d'une part à une élimination d'eau adsorbée (humidité) par les groupements hydrophiles de l'acide acrylique et d'autre part à une perte d'eau provenant d'une éventuelle formation d'anhydrides intramoléculaires et intermoléculaires. Ensuite, une perte de masse d'environ 12% est observée dans le domaine 280-320 °C attribuée à une décomposition des anhydrides produisant du CO et du CO<sub>2</sub> (décarboxylation).

Une chute brutale de la perte de masse du copolymère est observée à partir de 320°C, suivi de la dégradation principale des chaînes polymériques produisant différents composés éthyléniques.



**Figure 24:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du PIBMA/OBT 2%, SAA-30 et de leurs mélanges de différentes compositions.

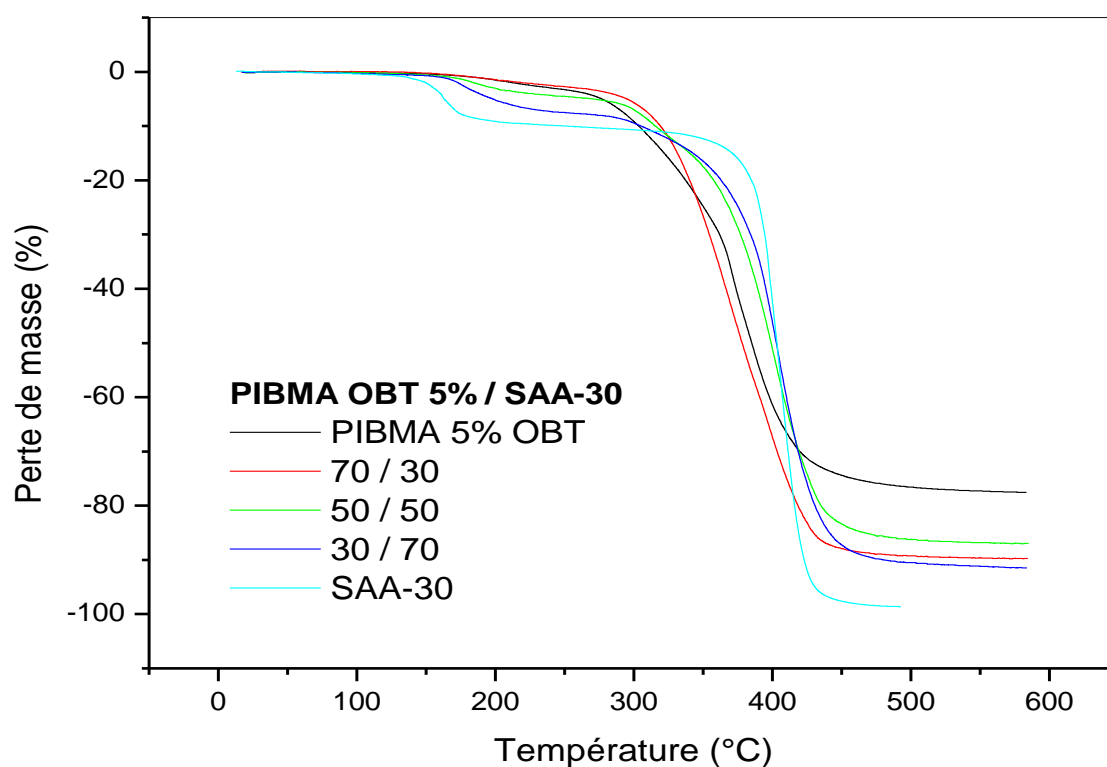
**Tableau IX:** Valeurs des résidus du système PIBMA/OBT 2%/SAA.

Composition	Résidu à 550 °C (%)
100/0	4
70/30	4
50/50	5
30/70	5

**b. Etudes des blends PIBMA OBT 5% /SAA**

En augmentant le pourcentage de la charge OBT de 2 à 5% en poids au sein de l'homopolymère PIBMA, nous remarquons une meilleure stabilité thermique des mélanges PIBMA-OBT/SAA **figure 25**.

La dégradation des mélanges de différentes compositions se fait en deux étapes principalement, sauf pour l'excès d'homopolymère PIBMA où l'on observe une dégradation en une seule étape. Le domaine de température de la première étape correspondant à une perte de masse due à l'eau adsorbée par les groupements hydrophiles et éventuellement à la formation d'anhydrides, et d'autant plus réduit que la composition en copolymère basique PIBMA est élevée. Notons que le maximum de la bande se déplace vers les températures les plus élevées au fur et à mesure que la composition en constituant acide augmente.



**Figure 25:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du PIBMA/OBT 5%, du SAA-30 et de leurs mélanges de différentes compositions.

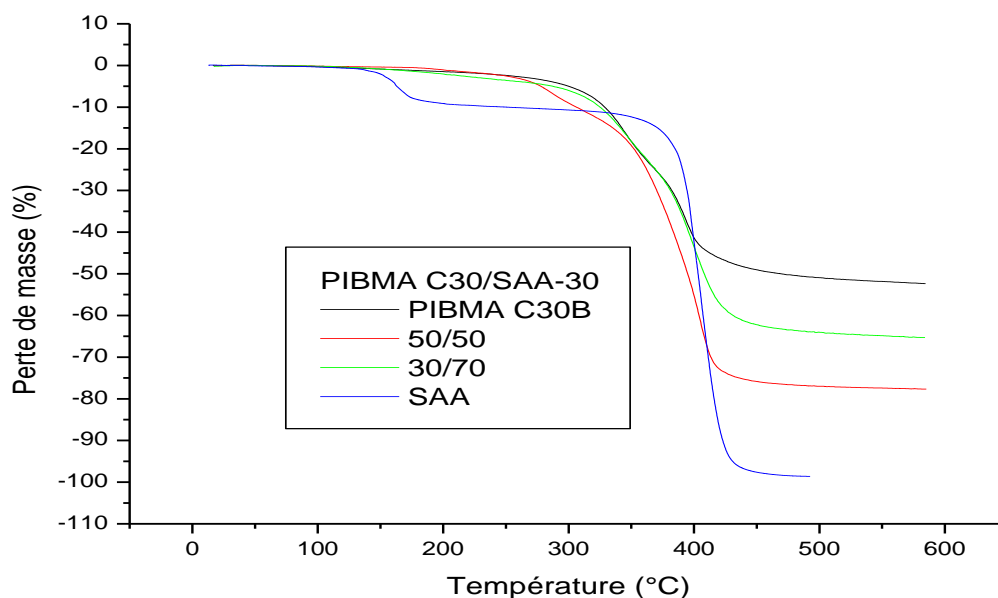


**Tableau X:** Valeurs des résidus du système PIBMA/OBT5%/SAA.

Composition	Résidu à 550 °C (%)
100/0	24
70/30	9
50/50	14
30/70	11

### c. Etudes des blends PIBMA/C30B /SAA

La **figure 26** représente la perte de masse en % en fonction de la température du système PIBMA-C30B/SAA montre que les mélanges, de différents compositions restent stable jusqu'à 135 °C où l'on note une perte de masse qui augmente au fur et à mesure que la composition en nanocomposite PIBMA/C30B augmente. Un palier, qui varie selon la composition, est observé pour chaque mélange avant qu'une chute brutale de la perte de masse ne se produise. Notons que ce palier est d'autant plus réduit que la composition en nanocomposite PIBMA/C30B est élevée.



**Figure 26:** Variation de la perte de masse en fonction de la température du PIBMA/C30B, SAA-30 et de leurs mélanges de différentes compositions.

**Tableau XI:** Valeurs des résidus du système PIBMA/C30B/SAA.

Composition	Résidu à 550 °C (%)
100/0	49
50/50	23
30/70	34

### II.2.2. Etude des mélanges par DSC

Nous avons utilisé l'analyse enthalpique (calorimétrique) différentielle DSC, une technique largement utilisée dans l'étude des mélanges de polymères, afin de déterminer leurs températures de transition vitreuse notées  $T_g$  [8-17].

Il est bien connu qu'un mélange de deux polymères est miscible s'il présente une seule température de transition vitreuse  $T_g$  pour peu que la différence entre les deux  $T_g$  soit suffisante (20°C environ) afin d'éviter le recouvrement des deux transitions, donnant ainsi un matériau homogène. Le mélange est dit immiscible dans le cas contraire et le matériau obtenu serait alors hétérogène [2].

#### ❖ Etude des différents nanocomposites

##### a) PIBMA/OBT

Les **figures 27 et 28** ci-dessous illustrent les thermogrammes de DSC de l'homopolymère PIBMA et des nanocomposites PIBMA/OBT contenant 2 et 5% de bentonite modifiée OBT. Il apparaît clairement que la température de transition vitreuse  $T_g$  de l'homopolymère, située à 57°C, est affectée par l'ajout de la bentonite modifiée. En effet, celle-ci passe à 61 °C avec 2% en OBT et à 62.13°C en ajoutant 5 % de bentonite modifiée OBT.

Ce résultat montre bien que la charge minérale joue le rôle d'agent de renfort pour la matrice polymère.

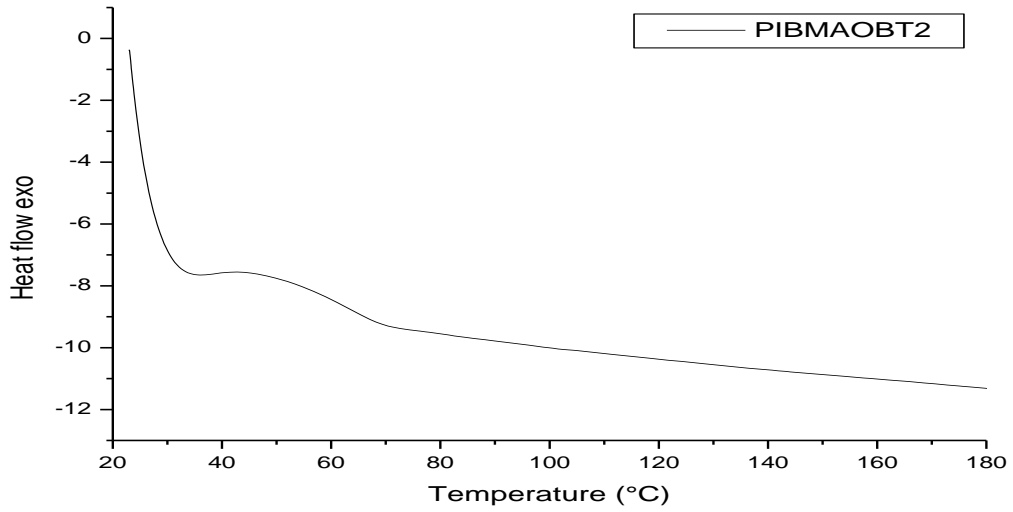


Figure 27: Thermogramme de DSC du nanocomposite PIBMA/OBT 2%.

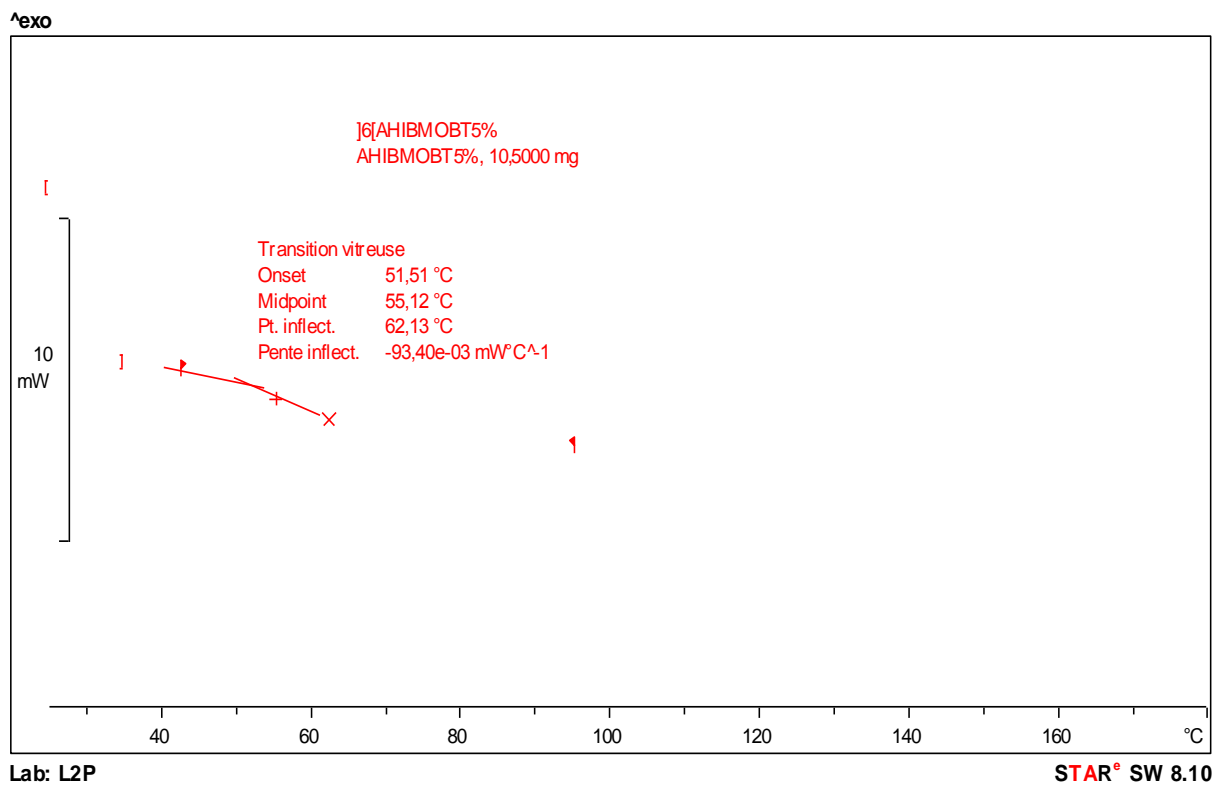
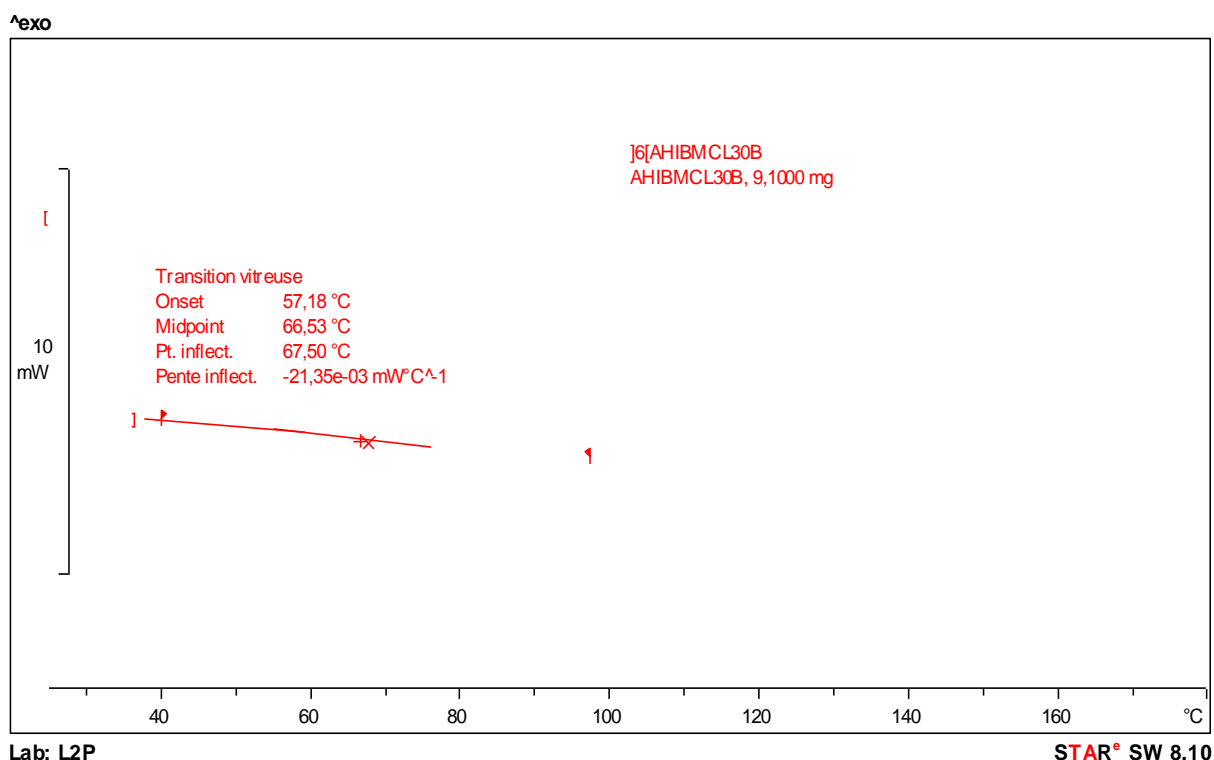


Figure 28: Thermogramme de DSC du nanocomposite PIBMA/OBT 5%.

**b) PIBMA/C30B**

L'utilisation d'une autre charge, constituée elle aussi essentiellement de montmorillonite, à savoir la cloisite 30B produit le même effet sur la température de transition vitreuse du nanocomposite PIBMA/C30B. Elle passe de 57 à 67.50°C, soit 10°C de plus que l'homopolymère PIBMA **figure 29**. Cette augmentation de Tg observée avec les deux argiles est attribuée essentiellement aux interactions entre les feuillets de l'argile et la matrice polymère.



**Figure 29:** Thermogramme de DSC du nanocomposite PIBMA/C30B.

**❖ Etude des mélanges PIBMA/SAA**

Ils ont montré dans une étude précédente [2,18-26] que les mélanges du polyméthacrylate d'isobutyle (PIBMA) avec les copolymères de type styrène-co-acide acrylique (SAA) sont immiscibles en toutes proportions, par l'observation de deux températures de transition vitreuse propres à chacun des constituants du mélange.

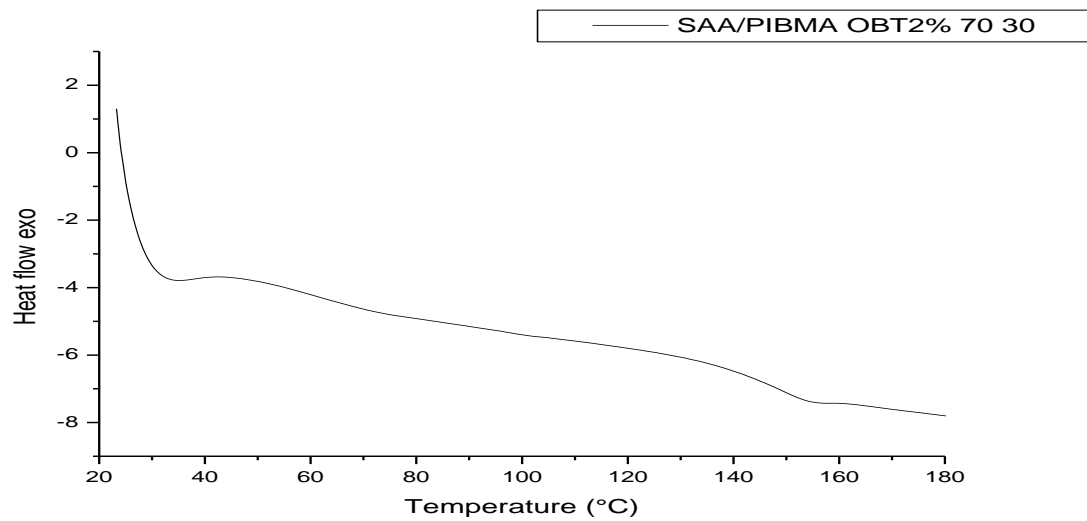
L'immiscibilité du mélange due à l'effet stérique qui provoque l'absence des interactions fortes entre les groupes carboxyliques et les groupes ester du PIBMA [18,26].

**a. Système PIBMA/OBT2%/SAA**

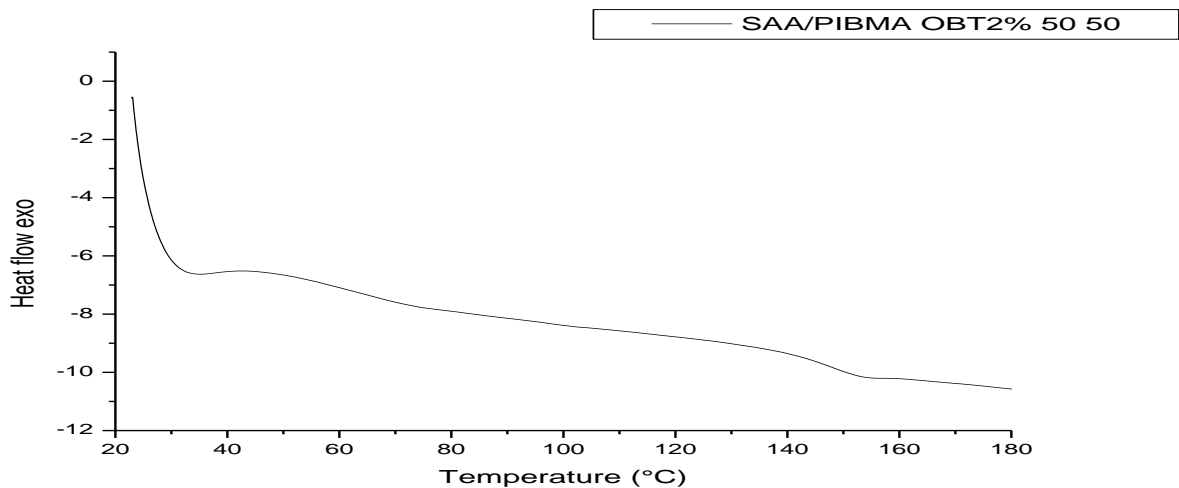
Les **figures 30, 31 et 32** représentent les thermogrammes de DSC des mélanges PIBMA-OBT2%/SAA-30 de différents rapports.

Les thermogrammes des différents mélanges montrent deux températures de transition vitreuse propres aux deux constituants du mélange, confirmant leur immiscibilité.

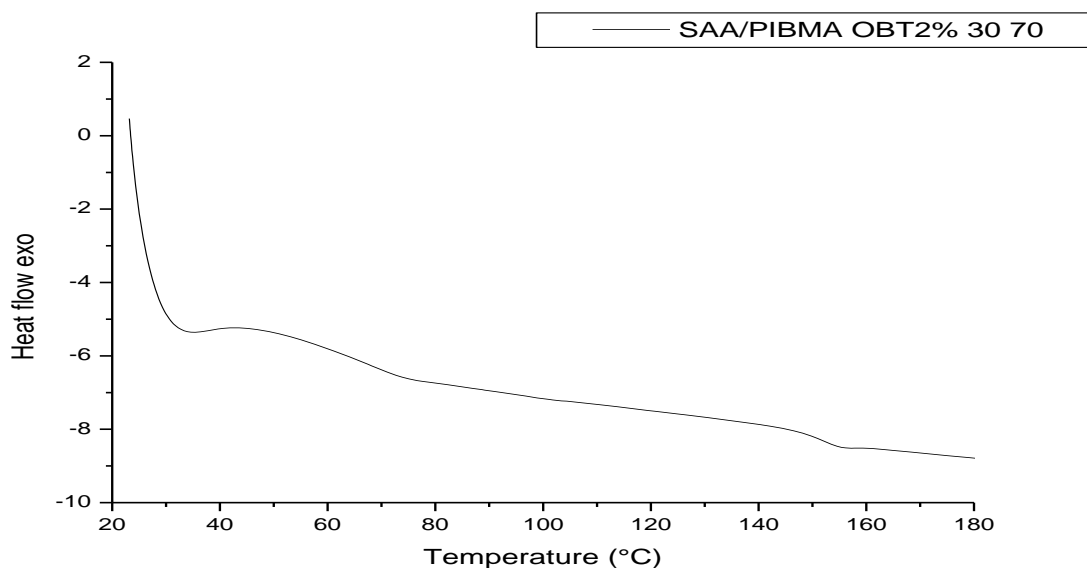
Par ailleurs Ces résultats corroborent ceux obtenus par MEB.



**Figure 30:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 2%/SAA de proportion (70/30).



**Figure 31:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 2%/SAA de proportion (50/50).



**Figure 32:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 2%/SAA de proportion (30/70).

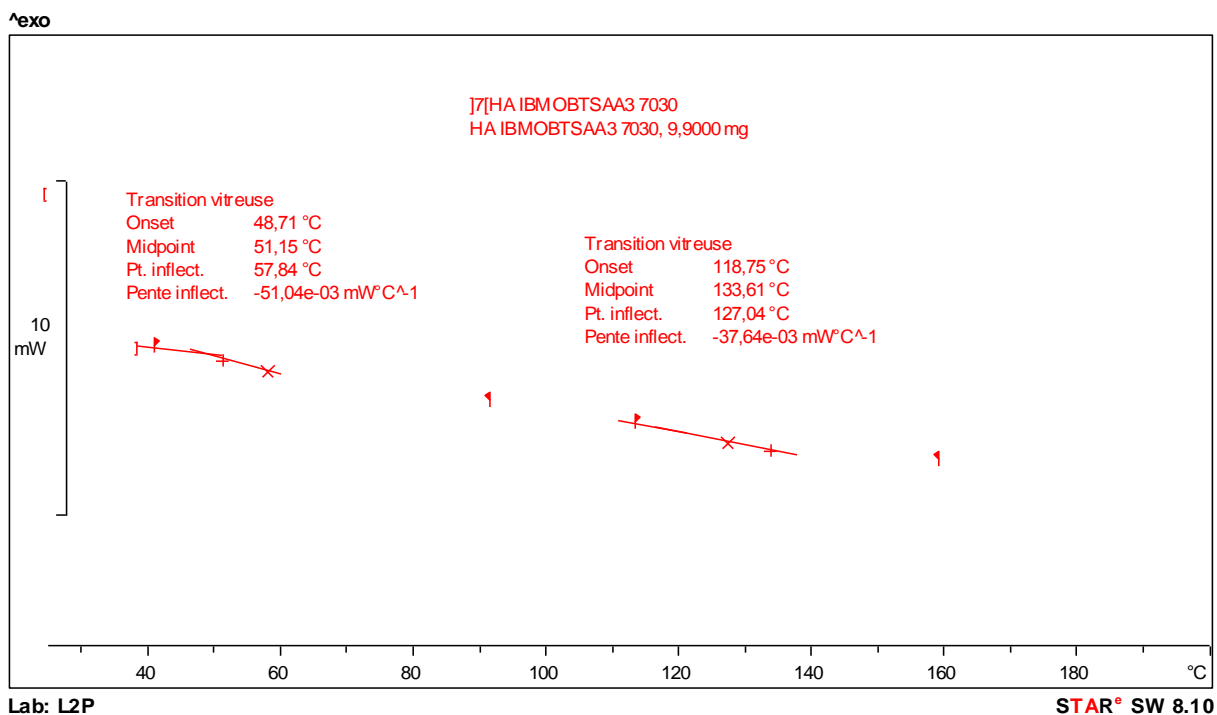
**Tableau XII:** Tableau récapitulatif de températures de transition vitreuse de système PIBMA/OBT 2%/SAA.

Mélange	Tg (°C) par DSC
SAA	154.02
PIBMA/OBT2%	61
PIBMA/OBT2%/SAA : 70/30	Tg1 (150.05) Tg2 (63)
PIBMA/OBT2%/SAA : 50/50	Tg1 (146) Tg2 (63)
PIBMA/OBT2%/SAA : 30/70	Tg1 (146) Tg2 (60.05)

#### b. Système PIBMA/OBT5%/SAA

Les **figures 33, 34 et 35** représentent les thermogrammes de DSC des mélanges PIBMA/OBT5%/SAA-30 de rapports (70/30, 50/50 et 30/70). Deux températures de transition vitreuse sont apparues pour les mélanges 70/30 et 50/50 traduisant leur immiscibilité, alors que le mélange de composition 30/70 donne une seule Tg mettant en évidence la miscibilité de ce système pour cette composition.

Par ailleurs, nous remarquons qu'au fur et à mesure que la composition en copolymère SAA augmente dans le mélange, les deux températures de transition vitreuse se rapprochent traduisant une tendance vers la miscibilité. Ce résultat serait dû à la présence d'interactions de type liaison hydrogène de plus en plus fortes entre les groupements OH de la bentonite et les groupements carbonyles de l'acide acrylique. Ces résultats corroborent ceux obtenus par MEB.



**Figure 33:** Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 5%/SAA de proportion (70/30).

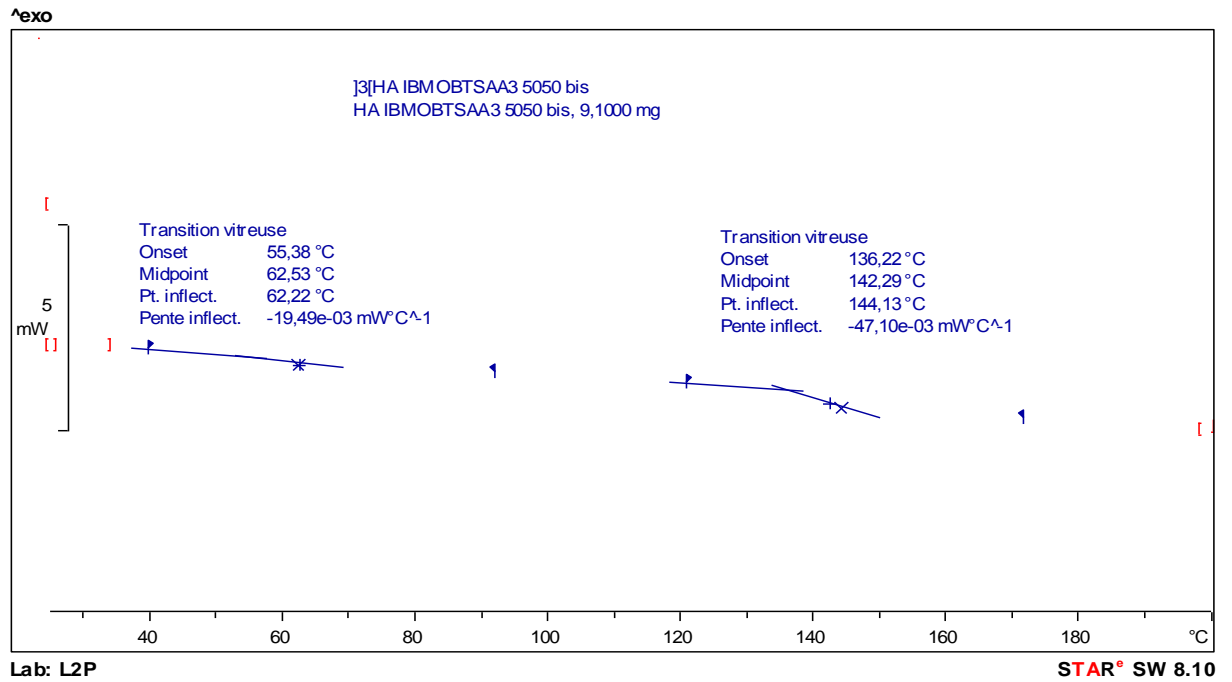


Figure 34: Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 5%/SAA de proportion (50/50).

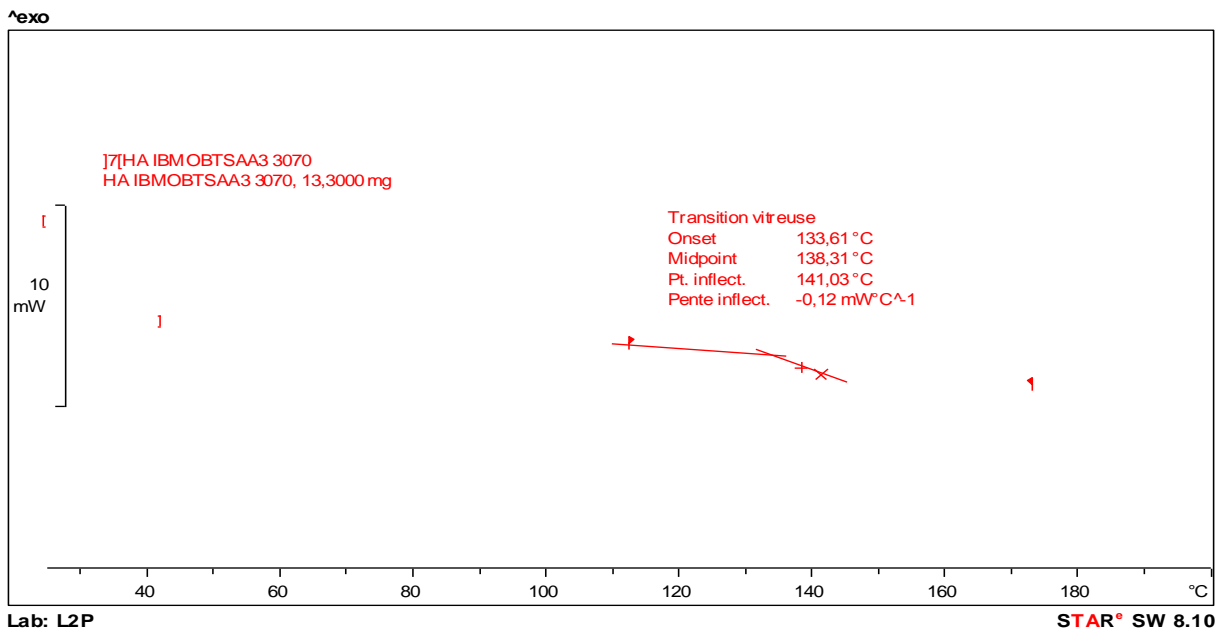


Figure 35: Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/OBT 5%/SAA de proportion (30/70).



**Tableau XIII:** Tableau récapitulatif de températures de transition vitreuse de système PIBMA/OBT 5%/SAA.

Mélange	Tg (°C) par DSC
SAA	154.02
PIBMA/ OBT5%	62.13
PIBMA/ OBT5%/SAA : 70/30	Tg1 (127.04) Tg2 (57.84)
PIBMA/ OBT5%/SAA : 50/50	Tg1 (144.13) Tg2 (62.22)
PIBMA/ OBT5%/SAA : 30/70	138.31

### c. Système PIBMA/C30B/SAA

Les **figures (36-39)** illustrent les thermogrammes de DSC du nanocomposite PIBMA/C30B et du copolymère SAA et de leurs mélanges de compositions (70/30, 50/50 et 30/70) respectivement. Deux températures de transition vitreuse sont apparues pour les mélanges 70/30 et 50/50 traduisant leur immiscibilité, alors que le mélange de composition 30/70 donne une seule Tg mettant en évidence la miscibilité de ce système pour cette composition.

Par ailleurs, nous remarquons qu'au fur et à mesure que la composition en copolymère SAA augmente dans le mélange, les deux températures de transition vitreuse se rapprochent traduisant une tendance vers la miscibilité. Ce résultat serait dû à la présence d'interactions de type liaison hydrogène de plus en plus fortes entre les groupements OH de la C30B et les groupements carbonyles de l'acide acrylique. Ces résultats corroborent ceux obtenus par MEB

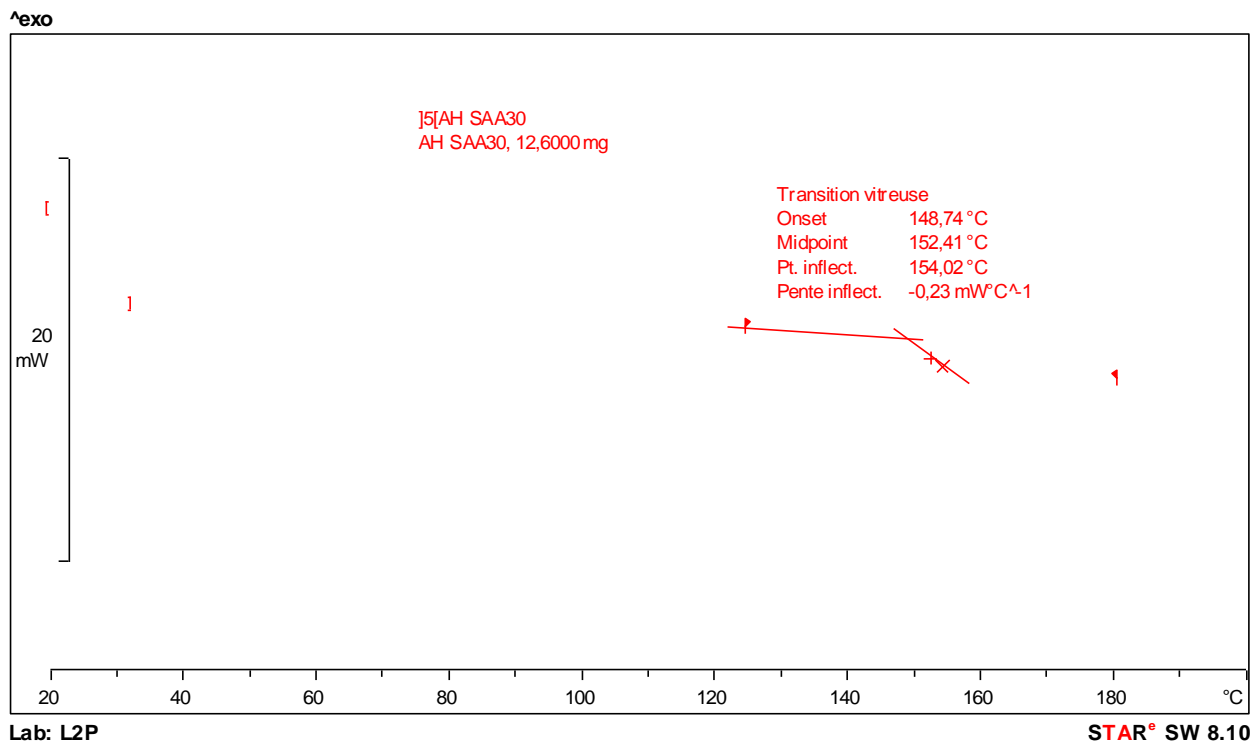


Figure 36 : Thermogramme de DSC du copolymère SAA.

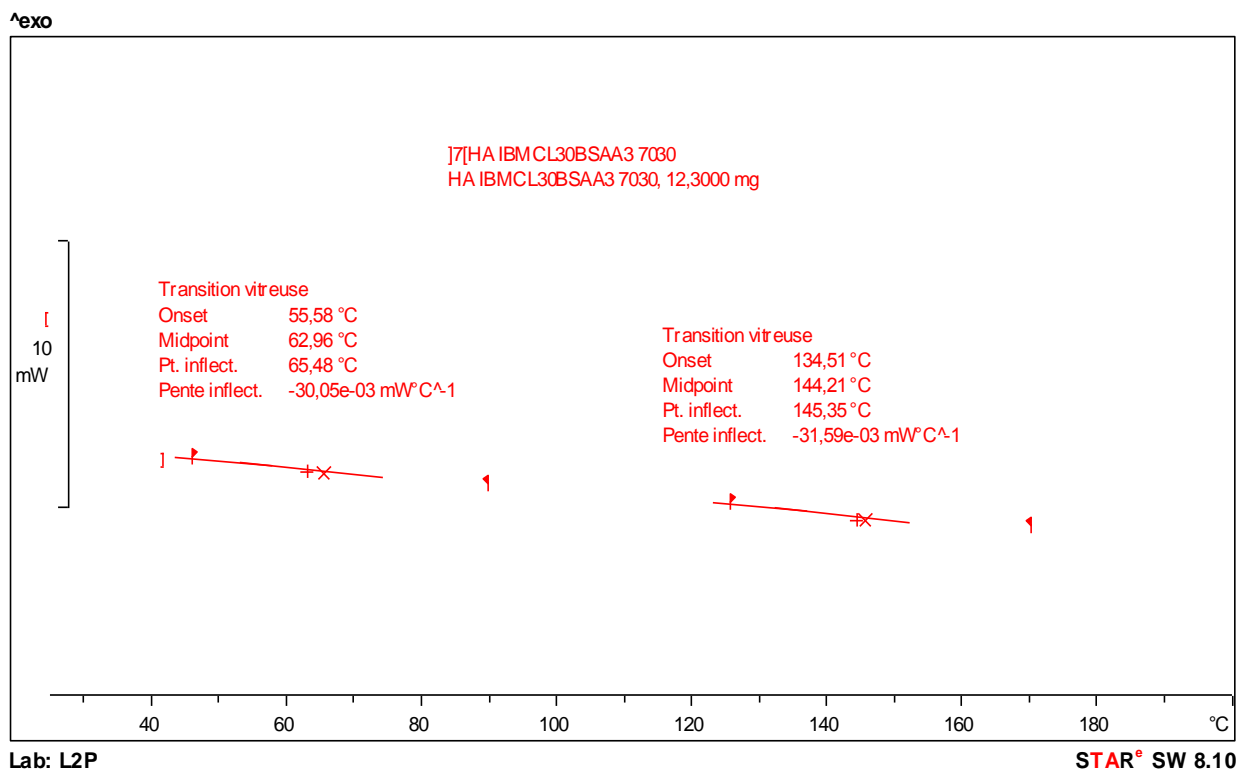


Figure 37: Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/C30B/SAA de proportion (70/30).

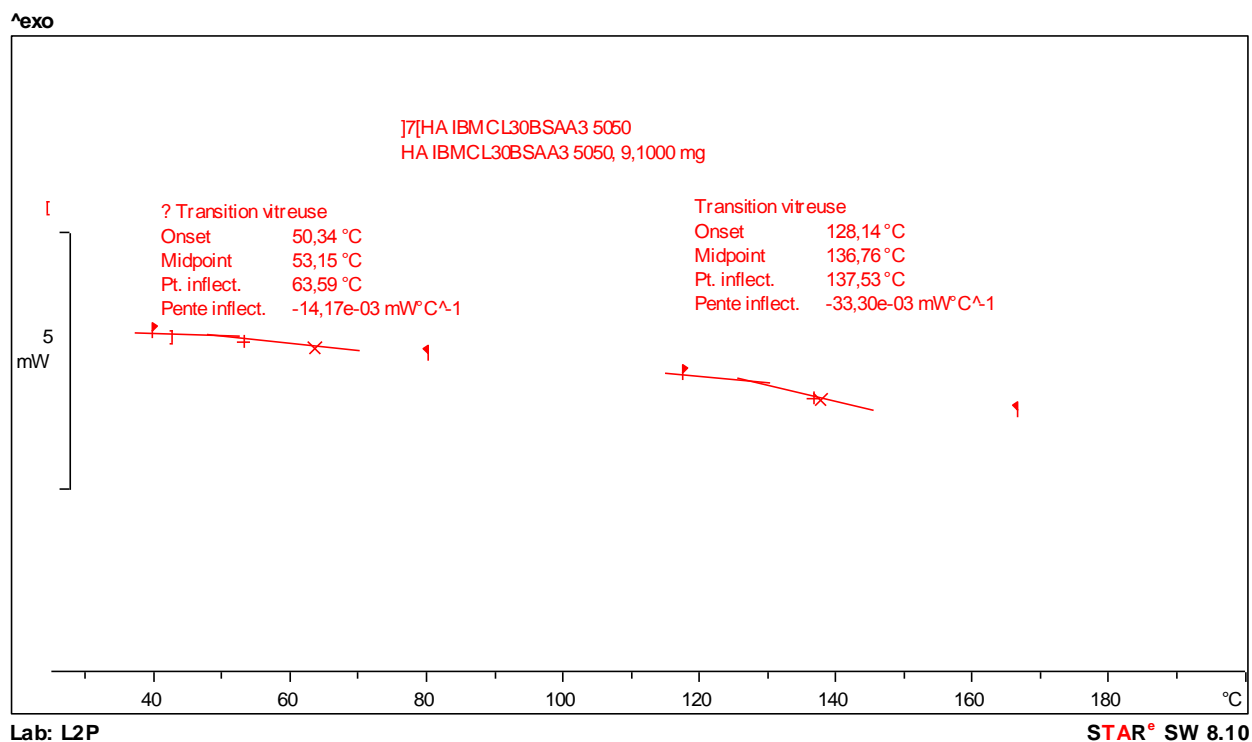


Figure 38: Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/C30B/SAA de proportion (50/50).

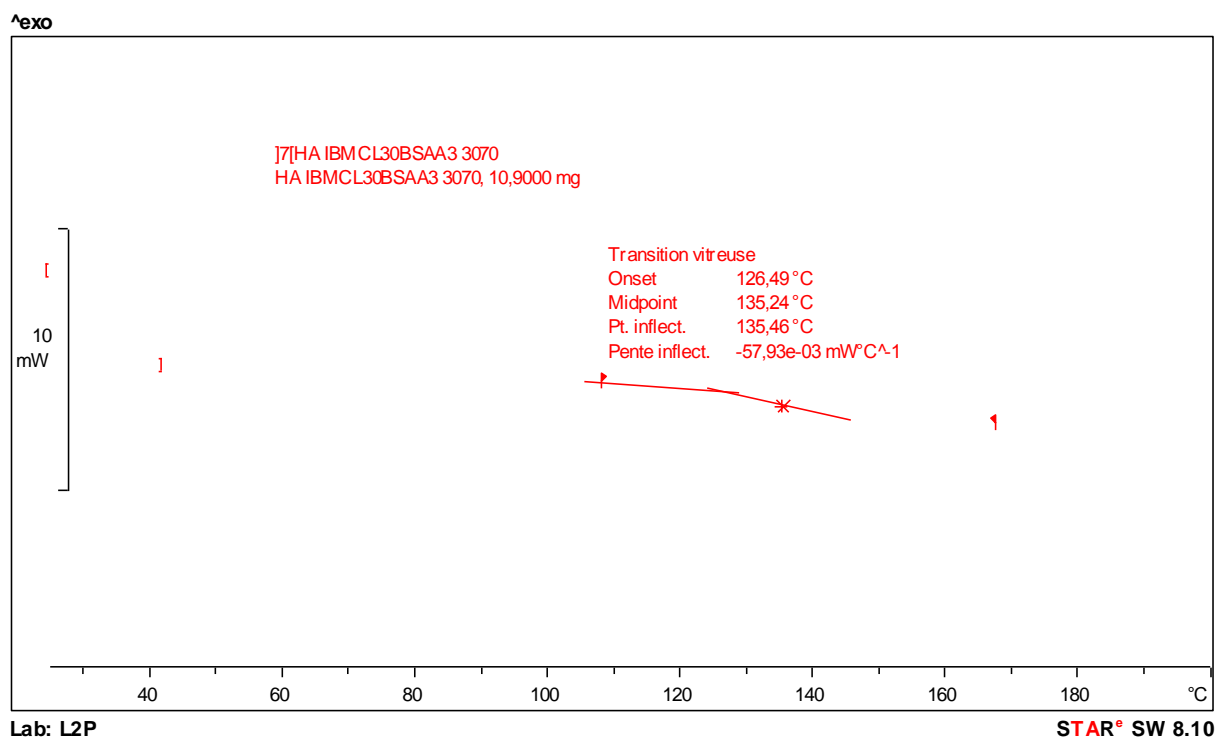


Figure 39: Thermogramme de DSC du mélange PIBMA/C30B/SAA de proportion (30/70).

**Tableau XIV:** Tableau récapitulatif de températures de transition vitreuse de système PIBMA-C30B/SAA.

Mélange	Tg (°C) par DSC
SAA	154.02
PIBMA/C30B	67.50
PIBMA/C30B/SAA : 70/30	Tg1 (145.35) Tg2 (65.48)
PIBMA/C30B/SAA : 50/50	Tg1 (137.53) Tg2 (63.59)
PIBMA/C30B/SAA : 30/70	135.46

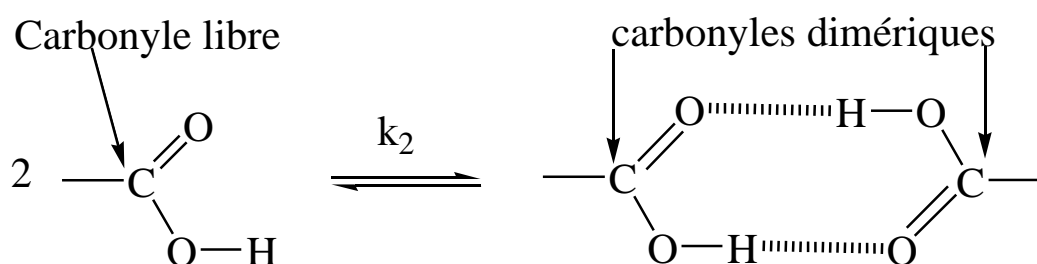
### II.3. Etude des mélanges par FTIR

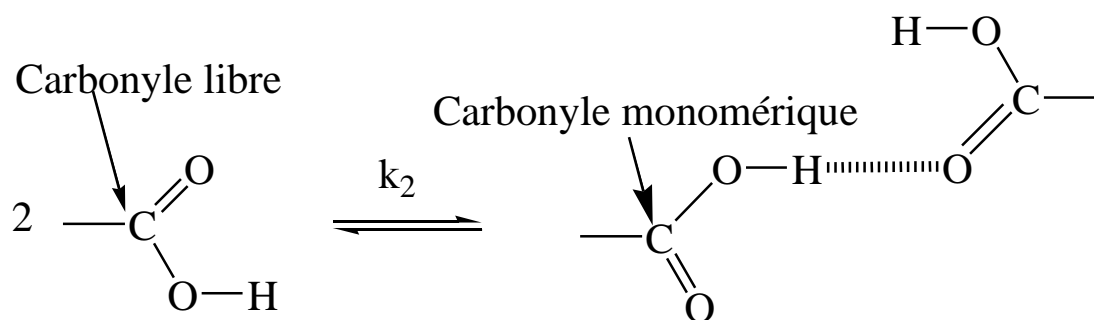
La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier a été utilisée afin d'examiner qualitativement les interactions spécifiques de type liaison hydrogène susceptibles de se développer entre le groupement carbonyle du PIBMA et le groupement hydroxyle du SAA; en comparant les spectres des constituants purs à celui de leur mélange [3, 27, 28].

#### II.3.1. Interactions au sein du copolymère SAA

Le copolymère SAA 30 contient dans sa structure chimique à la fois un donneur et un accepteur de protons. L'auto association hydroxyle-carbonyle peut se faire d'une manière inter et intrachaine.

Dans le domaine de vibration C=O des carbonyles, le copolymère SAA 30 est caractérisé par deux bandes, une bande centrée à  $1704\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation C=O du copolymère SAA associé sous forme des dimères, une autre bande aux environs de  $1742\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation des carbonyles libres c-à-d qui ne sont pas engagés dans l'autoassociation hydroxyle-carbonyle.





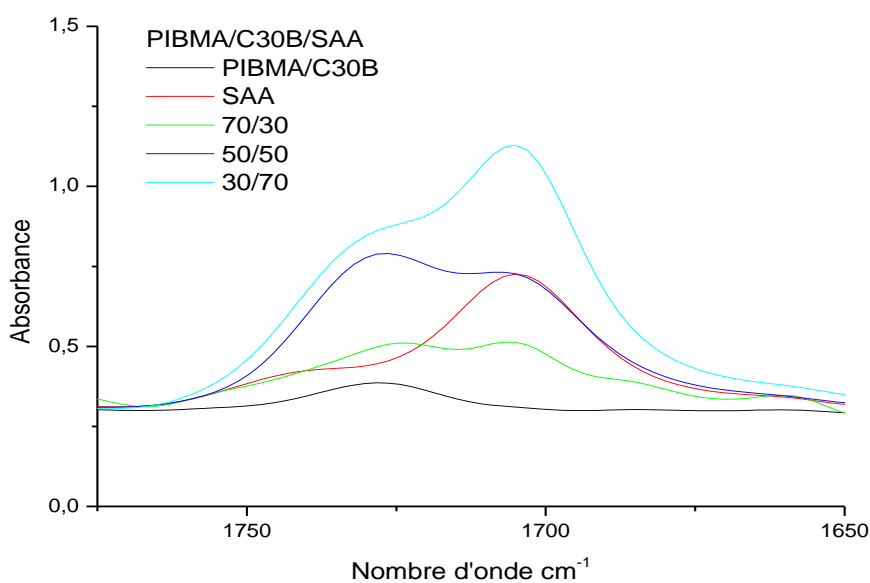
### II.3.2. Etude du système PIBMA/nanocharge/SAA

En tenant compte de la structure chimique du copolymère SAA et du l'homopolymère PIBMA, nous nous sommes intéressés particulièrement au domaine des carbonyles [1760-1650  $\text{cm}^{-1}$ ].

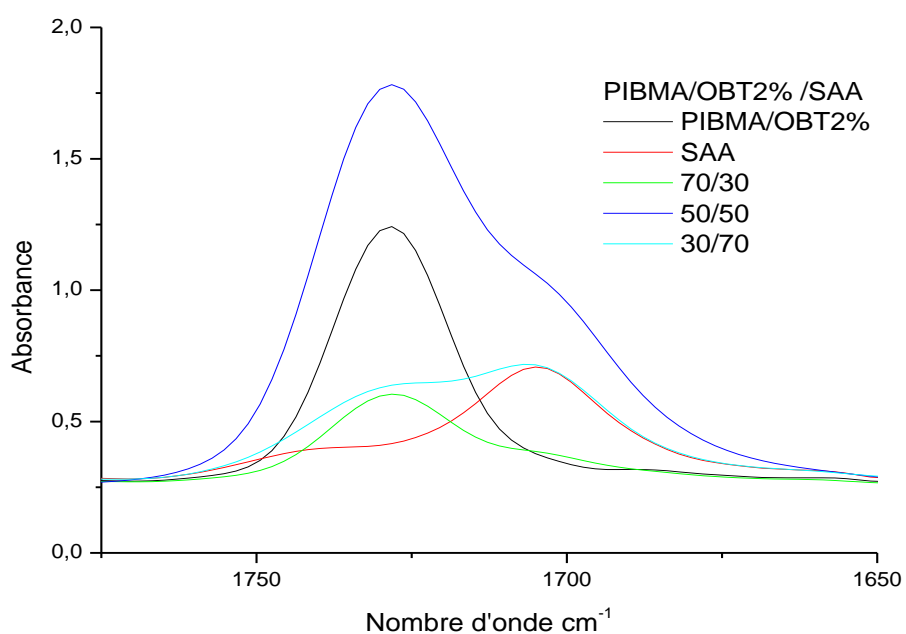
La **figure 40** regroupe les spectres FTIR des mélanges PIBMA/C30B/SAA-30 dans le domaine des carbonyles. Le copolymère SAA-30 présente deux bandes situées à 1742  $\text{cm}^{-1}$  et 1704  $\text{cm}^{-1}$  relatives respectivement aux vibrations d'élongation de la fonction carbonyle C=O des acides libres et auto associés du comonomère acide acrylique.

L'addition du nanocomposite PIBMA/C30B au SAA-30 affecte sensiblement les bandes de ce dernier. En effet, la bande des dimères diminue avec l'augmentation de la composition du nanocomposite PIBMA/C30. Quant à la bande des monomériques, elle est totalement atténuée. Ces observations ne s'expliquent que par le fait que les autos associations acide carboxylique-acide carboxylique sont rompues au profit de l'interaction de type liaison hydrogène entre les groupements acide du SAA-30 et OH du C30B qui est difficile à mettre en évidence à cause du recouvrement des bandes des groupements carbonyles de l'AA et du PIBMA.

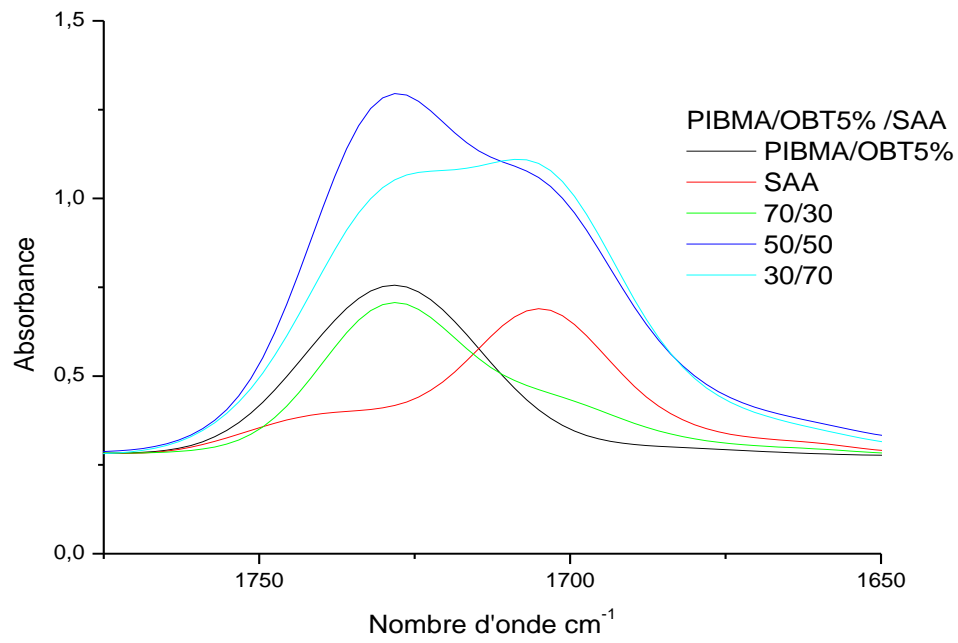
Les mêmes observations sont à signaler dans les mélanges PIBMA/OBT/SAA contenant 2 et 5 % en poids de OBT. (**Figures 41- 42**)



**Figure 40 :** Spectres FTIR du système PIBMA/C30B/SAA sous forme de films dans le domaine des carbonyles.



**Figure 41 :** Spectres FTIR du système PIBMA/OBT 2%/SAA sous forme de films dans le domaine des carbonyles.



**Figure 42 :** Spectres FTIR du système PIBMA/OBT 5%/SAA sous forme de films dans le domaine des carbonyles.

## **Références Bibliographiques**

- [1]: **M. Harnandezavila**, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [2]: **A. Habi**, Thèse Doctorat, Faculté de chimie, USTHB, Alger, 2008.
- [3]: **F. Metref**, Thèse Doctorat, Faculté de chimie, USTHB, Alger, 2006.
- [4]: **S.S. Ray, M. Bousmina**, *Macromol. Rapid commun*, 26,1639, 2005.
- [5]: **D. Burgentzle**, Thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [6]: **D.H. Grant, N. Graissie**. *Polymer*, 1, 2, 125, 1960.
- [7]: **Fabio Bertini, G. Audisio, V.V. Zuev**. *Polym. Degrad. Stab*, 89, 233, 2005.
- [8]: **E. Karavas, E. Georgarakis, D. Bikiaris**. *Eur. Polym. J.*, 64, 119, 2006.
- [9]: **J. Kratochvil, A. Sikora, J. Labsky, R. Puffe**. *Eur. Polym. J.*, 41, 1681, 2005.
- [10]: **S. Zheng, K. Nie, Q. Guoc**. *Thermochimica Acta*, 419, 267, 2004.
- [11]: **S. Zeng, Y. Mi**. *Polymer*, 44, 1067, 2003.
- [12]: **W. P. Hsu**, *Appl. Polym. Sci.*, 83, 1425, 2002.
- [13]: **K. K. Chee**. *Polymer* 31, 1711, 1990.
- [14]: **Y. Al-Saigh and P. Chen**. *Macromolecules* 24, 3788, 1990.
- [15]: **G. dipaola-Baranyi**. *Polym. Prep. ACS DIV. Polym.Chem.* 21, 214, 1980.
- [16]: **A. C. Su and J. R. Fried**. *ACS Symp. Serv.* 391, 155, 1989.
- [17]: **Z. Y. Al-Saigh and P. Munk**. *Macromolecules* 17, 803, 1984.
- [18]: **S. Djadoun, Frank E. Karasz, Assia Siham Hadj Hamou b**. *Thermochimica Acta*, 282/283 399-410, 1996.
- [19]: **Feraz F, Hadj Hamou AS, Djadoun S**. *Eur Polym*, 31, 665, 1995.
- [20]: **Musto P, Karasz FE, Mac Knight WJ**. *Macromolecules*, 24, 4762, 1991.



- [21]: Lichkus AM, Painter PC, Coleman MM. *Macromolecules*, 21, 2636, 1998.
- [22]: Cesteros LC, Meaurio E, Katime I. *Macromolecules*, 26, 2323, 1993.
- [23]: Sato T, Endo M, Shiomi T, Imai K. *Polymer*, 37, 2131, 1996.
- [24]: Chai Z, Sun R, Li S, Karasz FE. *Macromolecules*, 28, 2297, 1992.
- [25]: Ten Brinke G, Karasz FE, Mac Knight WJ. *Macromolecules*, 16, 1827, 1983.
- [26]: Brannock GR, Barlow JW, Paul DR. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 8, 871, 1990.
- [27]: M.M. Coleman, P.C. Painter P.C, Technomic Publishing; 1991.
- [28]: Tuncer C- aykaraa,\_, S- erife S- irin Alaslana, Metin Gürü , Hatice Bodugö, Olgun Gü venci, , *Radiation Physics and Chemistry*, 2006.

Conclusion

## **Conclusion**

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des mélanges PIBMA/SAA chargés par les nanocharges C30B et OBT dans le but d'étudier l'influence de ces dernières sur les propriétés morphologiques et thermiques des mélanges.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons tirer les principales conclusions suivantes :

Les résultats de l'analyse par diffraction des Rayons-X (DRX) nous ont permis d'évaluer l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère.

Les résultats obtenus par DRX montrent que les mélanges PIBMA/C30B/SAA, PIBMA/OBT2%/SAA et PIBMA/OBT5%/SAA en toutes proportions ne présentent aucun pic de diffraction signifiant la formation de nanocomposites exfoliés.

L'étude de la morphologie des mélanges par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer :

- Une morphologie hétérogène avec des nodules de tailles appréciables et des cavités pour les mélanges PIBMA/OBT2%/SAA à différentes compositions. Ceci est une évidence de leur immiscibilité.
- L'augmentation de la composition en OBT de 2 à 5% en poids dans le nanocomposite PIBMA/OBT a permis d'améliorer la miscibilité des mélanges PIBMA/OBT/SAA, particulièrement pour le mélange contenant 70% en copolymère SAA.

Les mêmes résultats sont à signaler lorsque la cloisite 30B, à 5%, en poids, est utilisée comme nanocharge.

Les résultats obtenus par ATG montrent que l'incorporation des nanocharges a permis d'améliorer la stabilité thermique des mélanges PIBMA/SAA.

Les résultats de l'analyse Enthalpique Différentielle (DSC) nous a permis de confirmer les résultats obtenus par MEB et de déterminer les températures de transition vitreuse du copolymère SAA, des nanocomposites (PIBMA/C30B, PIBMA/OBT2%, PIBMA/OBT5%) et de leurs mélanges de différentes proportions.

Les résultats obtenus montrent que :

- Les Tg des nanocomposites (PIBMA/C30B, PIBMA/OBT2% et PIBMA/OBT5%) sont supérieures à celles de leur homologue homopolymère PIBMA.
- Deux températures de transition vitreuse sont apparues pour le mélange PIBMA/OBT2%/SAA en toutes proportions, propres aux deux constituants du mélange traduisant leur immiscibilité.
- Deux Tg sont apparus pour les mélanges PIBMA/C30B/SAA et PIBMA/OBT2%/SAA pour les proportions 70/30 et 50/50 et une seule Tg pour la proportion 30/70 traduisant leur tendance vers la miscibilité.

L'étude par spectroscopie IRTF a montré que l'addition des nanocharges (PIBMA/C30B, PIBMA/OBT2% et PIBMA/OBT5%) au copolymère SAA-30 affecte sensiblement les bandes de ce dernier.

## ***Résumé***

### ***Effet des nanocharges sur la miscibilité du mélange PIBMA/SAA connu non miscible***

Présenté par : M<sup>elle</sup> AIT MERZEG Sabrina et M<sup>elle</sup> DJOUDI Keltoum

***Laboratoire de chimie organique industrielle, Faculté de Technologie, Université Abderrahmane MIRA, Bejaia.***

Ce travail porte essentiellement sur l'étude de la morphologie et du comportement thermique de mélanges binaires de polymères.

Des films du mélange PIBMA/nanocharges /SAA à différents rapports ont été préparés par la dissolution dans le THF.

Les nanocomposites PIBMA/C30B, PIBMA/OBT (2% et 5%), et les mélanges de polymères PIBMA/nanocharges /SAA à différents rapports ont été caractérisés par la méthode de diffraction des rayons X (DRX), l'absence de pics caractéristique des nanocharges dans les diffractogrammes des blends est une indication de l'exfoliation de la nanocharge dans la matrice polymère.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de constater que les différents mélanges PIBMA/OBT2%/SAA à différentes compositions ont une morphologie hétérogène traduisant leur immiscibilité, et une morphologie plus homogène des mélanges (PIBMA/OBT5%/SAA, PIBMA/C30B/SAA).

Les résultats obtenus par ATG montrent que l'incorporation des nanocharges a permis d'améliorer la stabilité thermique du mélange PIBMA/SAA.

L'apparition de deux températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) pour toutes les proportions de système PIBMA/OBT2%/SAA est une évidence de leur immiscibilité.

L'apparition d'une seule température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) pour la composition 30/70 des deux mélanges (PIBMA/OBT5%/SAA, PIBMA/C30B/SAA) se traduit par une miscibilité partielle.