



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

HADDAD Mohamed Abdelillah

KEBAZ Fatima Zohra

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet :

Synthèse et Caractérisation d'un nanocomposite

Alcool polyvinylique /Magh-Na⁺

Soutenu le : 26/06/2019

Devant le jury:

Dr. L . BENNABI	Présidente (MCB)	UNIV .Tiaret
Dr . B . DAHO	Examinateur (MMA)	UNIV .Tiaret
Dr. L . BOUHADJAR	Encadreur (MCB)	UNIV .Tiaret
Dr. H . AOUDIA	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciements

Avant tous, Nous remercions « ALLAH » tous puissant de nous avoir donné la force, le courage, la santé et la volonté pour pouvoir accomplir ce modeste travail.

Tous nos remerciements et reconnaissances à notre encadreur Mr.L. Bouhdjar et co-encadreur M^{elle}.H.Aoudia pour tous les conseils qu'ils ont pu nous fournir pendant toute la durée de ce mémoire. Nous le remercions également pour la grande confiance qu'ils nous ont toujours témoignée avec leur enthousiasme, leur dynamisme et leur investissement quotidien.

Aux membres du jury

Pour avoir accepté de lire et de juger ce mémoire, veuillez trouver ici l'expression de nos vifs Remerciements.

Nos plus vifs remerciements vont au Mr A. Larbi, Mr A. Hadidi techniciens du Laboratoire de chimie pour leur aide.

A tout le personnel des laboratoires de l'université Université Ibn Khaldoun. Pour leurs aides, leurs patiences et le réconfort qui nous toujours été réservé.

Nous présentons vifs remerciements et les assurent de nos profondes gratitude.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

Qui ont su me donner les ailes nécessaires pour réussir mon envol dans la vie, tout

En Sachant la peine qu'ils auraient le jour de me voir partir au loin.

En remerciement de ce beau geste, ce mémoire leur est dédié.

A mes frère et sœur.

A tous mes enseignants.

A toute ma famille et ma belle-famille,

A tous mes amis,

Pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté au cours de la rédaction de ce mémoire,

Trouvent Ici l'expression de mes sentiments les plus amicaux.

*A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma formation, la vie nous a
parfois*

*Séparés, mais qu'ils voient ici, le témoignage de toute ma reconnaissance et de
mon amitié.*

HADDAD M^{ed} Abdelillah



DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A Ma grand-mère que Dieu la protège

A Mes chers parents qui m'ont soutenu chaque instant de ma vie scolaire et universitaire

Mon époux pour son soutien et son encouragement

A Ma belle-mère et Mes belles sœurs et Mes frères

A mon oncle Mohamed

A toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers

A tous mes ami (e) et collègues.

Kebaz Fatima Zohra



Liste des abréviations

(Mn) : Poids moléculaire moyen en nombre.

ATG: l'analyse thermogravimétrique.

C : tenue thermique.

CEC : capacité d'échange cationique.

2D : Deux dimensions.

3D : Trois dimensions.

d : distance interfoliaire.

DEC : Analyse thermique différentielle.

DRX : diffraction de rayons X.

e : l'épaisseur.

FT-IR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Hc : chaleur de combustion.

HRR : Heat Rate Release.

Hrs : heure.

Magh-Na⁺ : Maghnite activé par Na⁺.

MMT : la montmorillonite.

MMT/OH : MMT modifiée par des sels organiques porteurs des groupements hydroxyle

MPa : La pression

PAN : poly acrylonitrile.

Pds: poids.

PET : polyéthylène téréphtalate.

PMMA : poly (méthylméthacrylate).

PP : polypropylène.

PVA : poly (alcool vinylique).

PVA : poly (alcool vinylique)

PVAc : poly acétate de vinyle.

R : performance mécanique.

S : hautes propriétés mécaniques.

Tg : température de transition vitreuse.

tr/mn : une tourne par minute.

ϵ : l'allongement relatif

Liste des tableaux

Tableau 1 : Variations dans les proportion des phases cristallines α et γ du Nylon 6, dues à l'introduction de la montmorillonite organophile à différents taux ⁽²⁹⁾	16
Tableau 2 : proprietes mecanique de nanocomposites a matrice polypropylene et polypropylene greffe d'anhydride maleique (PP-g-AM) contenant divers pourcentages montmorillonite organophile (OMMT)	18
Tableau 3 : La classifacation des phyllosilicates	22
Tableau 4 : Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux	24
Tableau 5 : Regroupe les pics et les vibrations du PVA/Mag-Na ⁺ 15%	35

Liste des figures

Figure 1 : schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire	12
Figure 2 : Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère '	14
Figure 3 : Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et des nanocomposites contenant: 1% (b), 3 % (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile	16
Figure 4 : Structure élémentaire de feuillet d'argile	22
Figure 5 : structure de la kaolinite	23
Figure 6 : Structure des smectites	24
Figure 7 : Solubilité en fonction du degré d'hydrolyse aux températures de dissolution de 20 et 40 °C.....	28
Figure 8 : schéma réactionnel de synthèse de PVA.....	29
Figure 9 : Spectre IRTF de PVA pur	33
Figure 10 : Spectre IRTF de la Mag-Na ⁺	34
Figure 11 : Spectre IRTF de PVA/Mag-Na ⁺ (15%).....	34
Figure 12 : Diffractogrammes PVA pur et des nanocomposites PVA /MMT- Na ⁺	37
Figure 13 : représente analyse thermique différentielle PVA pur et MMT-Na ⁺ (5%,10%,15% et 20%)	37

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur les matériaux composites.....	2
I.1 Définition d'un composite	2
I.2 Classification des matériaux composites.....	3
I.2.1 Classification suivant la nature des constituants ou composants.....	3
I.2.2 Classification suivant la forme des constituants	4
I.2.3 Les renforts	4
I.2.4 Les différents types de renforts.....	5
I.2.5 Les principales fibres	7
I.2.6 Interface matrice/renfort	9
I.2.7 Avantages et limitations des composites	10
II. Définition d'un nanocomposite polymère.....	10
II.1 Procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile	11
II.1.1 Polymérisation in-situ	11
II.1.2 Mélange en solution.....	12
II.1.3 La voie fondue	13
II.2 Morphologie des nanocomposites et caractérisation	13
II.3 Propriétés des nanocomposites.....	15
II.3.1 Influence de la nanocharge sur la cristallisation	15
II.3.2 Influence de la nanocharge sur la température de transition vitreuse.....	16
II.4 Propriétés mécaniques	17
II.5 Propriétés thermiques	19
II.6 Applications des nanocomposites.....	20
III. Les argiles.....	20
III.1 Introduction	20
III.2 Généralités sur les argiles	21
III.3 Domaine d'étude.....	21
III.4 Structure des minéraux argileux	22
III.5 Classification des minéraux argileux.....	23
III.6 La capacité d'échange cationique.....	25
III.7 La surface spécifique	25
III.8 Application de l'argile	26

PARTIE EXPERIMENTALE

<i>IV. Généralité sur les PVA.....</i>	<i>27</i>
IV.1 Détails sur la structure et les propriétés de la PVA	27
IV.2 Applications biomédicales et pharmaceutiques du PVA.....	30
IV.3 Synthèse des nanocomposites PVA/Maghnite-Na ⁺	30
<i>V. Mode de préparation</i>	<i>31</i>
V.1 La Première étape : préparation de la Manganite échangée par Mag-Na ⁺	31
V.2 La deuxième étape : Insertion de la PVA dans Mag-Na ⁺	31
<i>VI. Caractérisation des nanocomposites PVA/Mag-Na⁺</i>	<i>32</i>
VI.1 Analyse IRTF	32
VI.2 Analyse par diffraction de rayons X :	36
VI.3 Analyse thermique différentielle (DEC).....	37
<i>Conclusion générale</i>	<i>39</i>

Introduction générale

Introduction générale

A l'heure actuelle, nous vivons dans un environnement de matière plastique puisque nous les trouvons sous forme de biens de consommation, dans tous les domaines de notre vie quotidienne. Ces applications nécessitent d'associer les matrices polymères avec un ou plusieurs autres composants (fibres, renforts particuliers, argiles, polymère de nature différente,...) pour avoir des matériaux hybrides à propriétés modifiées, voire même améliorées⁽¹⁾.

Dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer les polyoléfinés, essentiellement le polyéthylène et polypropylène, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis de propriétés mécaniques. Afin de répondre à la course incessante vers l'accroissement des propriétés de ces matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherche ont été explorées. L'incorporation de renforts tel le talc, l'argile, le carbonate de calcium ou le noir de carbone dans ces matrices de grande diffusion est la solution la plus courante. Une autre voie est l'utilisation de renforts manufacturés, telles les fibres de verre, de carbone etc⁽²⁾.

Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques, comme la montmorillonite, en tant que charges. On est ainsi passé d'une taille micrométrique, avec les charges dites traditionnelles, à une taille nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de "nanocomposites". Les premiers travaux de recherches effectués sur les nanocomposites ont mis en évidence le large potentiel d'applications industrielles que pouvaient offrir ces matériaux et ce pour de très faibles pourcentages de charges contrairement à ce qui était connu jusqu'alors. L'amélioration des propriétés tient, notamment, à l'augmentation du module, à la tenue au feu ou l'imperméabilité de ces matériaux.^{(3),(4)} .

⁽¹⁾A. E. G. MERDAS. *Utilisation du Tissu de Fibre de Carbone (TFC) dans la réparation et le renforcement des poutres en béton armé. Thèse Doctorat. Constantine : Université Des Frères Mentouri, 2005, 135 p*

⁽²⁾M. W. LERTWIMOLNUN. *Réalisation de nanocomposites PP/Argile par extrusion Bivis. Thèse Doctorat. Paris : École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 245 p.*

⁽³⁾N. T. DINTCHEVA, F. P. LA MANTIA, V. MALATESTA. *Effect of different dispersing additives on the morphology and the properties of polyethylene-based nanocomposite films. Express Polymer Letters, 2011, Vol. 5, pp. 923–935.*

⁽⁴⁾S. B. KIM, N. H. YI, H. Y. KIM, J. H. J. KIM, Y. C. SONG. *Material and structural performance evaluation of recycled PET fiber reinforced concrete. Cement & Concrete Composites, 2010, Vol. 32, pp. 232–240.*

Introduction générale

A l'heure actuelle, nous vivons dans un environnement de matière plastique puisque nous les trouvons sous forme de biens de consommation, dans tous les domaines de notre vie quotidienne. Ces applications nécessitent d'associer les matrices polymères avec un ou plusieurs autres composants (fibres, renforts particuliers, argiles, polymère de nature différente,...) pour avoir des matériaux hybrides à propriétés modifiées, voire même améliorées⁽¹⁾.

Dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer les polyoléfinés, essentiellement le polyéthylène et polypropylène, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis de propriétés mécaniques. Afin de répondre à la course incessante vers l'accroissement des propriétés de ces matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherche ont été explorées. L'incorporation de renforts tel le talc, l'argile, le carbonate de calcium ou le noir de carbone dans ces matrices de grande diffusion est la solution la plus courante. Une autre voie est l'utilisation de renforts manufacturés, telles les fibres de verre, de carbone etc⁽²⁾.

Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques, comme la montmorillonite, en tant que charges. On est ainsi passé d'une taille micrométrique, avec les charges dites traditionnelles, à une taille nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de "nanocomposites". Les premiers travaux de recherches effectués sur les nanocomposites ont mis en évidence le large potentiel d'applications industrielles que pouvaient offrir ces matériaux et ce pour de très faibles pourcentages de charges contrairement à ce qui était connu jusqu'alors. L'amélioration des propriétés tient, notamment, à l'augmentation du module, à la tenue au feu ou l'imperméabilité de ces matériaux.^{(3),(4)}

⁽¹⁾A. E. G. MERDAS. *Utilisation du Tissu de Fibre de Carbone (TFC) dans la réparation et le renforcement des poutres en béton armé. Thèse Doctorat. Constantine : Université Des Frères Mentouri, 2005, 135 p*

⁽²⁾M. W. LERTWIMOLNUN. *Réalisation de nanocomposites PP/Argile par extrusion Bivis. Thèse Doctorat. Paris : École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006, 245 p.*

⁽³⁾N. T. DINTCHEVA, F. P. LA MANTIA, V. MALATESTA. *Effect of different dispersing additives on the morphology and the properties of polyethylene-based nanocomposite films. Express Polymer Letters, 2011, Vol. 5, pp. 923–935.*

⁽⁴⁾S. B. KIM, N. H. YI, H.Y. KIM, J. H. J. KIM, Y. C. SONG. *Material and structural performance evaluation of recycled PET fiber reinforced concrete. Cement & Concrete Composites, 2010, Vol. 32, pp. 232–240.*

I. Généralités sur les matériaux composites

Les polymères sont recherchés pour leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques ou encore optiques, électriques... Cependant, au moment de la conception de l'objet, on se rend souvent compte que les propriétés du polymère seul sont insuffisantes. En effet, la technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques; c'est pourquoi, depuis un certain nombre d'années, on cherche à obtenir des matériaux combinant différentes propriétés : les matériaux composites ⁽⁵⁾.

Les composites peuvent offrir des solutions alternatives pour la réalisation de constructions mécaniquement exigeantes, et innovantes dans le cadre du développement durable. De nos jours, l'usage des matériaux composites dans différents domaines technologiques (microélectronique, aéronautique, transports...) croît de plus en plus⁽⁶⁾.

I.1 Définition d'un composite

Les matériaux composites sont généralement des matériaux solides, constitués à l'échelle microscopique par l'association de deux ou plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires. Cette association leur confère, à l'échelle macroscopique, un ensemble de propriétés physiques, que chacun des constituants pris isolément ne possède pas. Ces propriétés sont liées aux propriétés des matériaux qui les constituent, à leur distribution géométrique et à leurs interactions mutuelles ⁽⁵⁾.

Un matériau composite consiste, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différents, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant.

⁽⁵⁾ P. JACQUINET. Utilisation des matériaux composites. Paris : Hermès, 1991, pagination multiple.

⁽⁶⁾ Z. MASSOT. Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche : Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux. Thèse Doctorat. Toulouse : Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004, 278 p.

Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamenteuse, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice joue le rôle de liant afin de protéger le renfort de l'environnement, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée interface. Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope (dont les propriétés mécaniques dépendent de la direction)⁽⁷⁾.

I.2 Classification des matériaux composites

Les propriétés du matériau composite dépendront de la nature, de la texture et de la forme du renfort, de sa quantité introduite, de la qualité de l'interface matrice/renfort et enfin du procédé de mise en œuvre. On peut donc imaginer une infinité de combinaisons matrice/charge qui permettraient d'obtenir des matériaux composites. Ces différentes configurations dépendent de l'utilisation finale du matériau et du procédé de mise en œuvre⁽⁸⁾. Les composites peuvent être classés selon la forme ou la nature des composants :

I.2.1 Classification suivant la nature des constituants ou composants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites peuvent être classés en composites à : matrice organique (ou plastique qui se divise en thermoplastiques et thermodurcissables), métallique ou minérale. Divers renforts sont associés à ces matrices. Actuellement, seuls certains couples d'associations possèdent un usage industriel, d'autres font l'objet de développement dans les laboratoires de recherche. Les composites à matrice organique sont utilisés dans le domaine où les températures ne dépassent pas 300°C, alors que les composites à matrices métalliques ou minérales sont utilisés au-delà : jusqu'à 600°C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000°C pour une matrice céramique. Les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur renforcement (le plus souvent par des fibres courtes) confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température^{(7),(9)}.

⁽⁷⁾B. RINGUETTE. *Matériaux composites à base de fibres de chanvre*. Mémoire de maître ès sciences. Québec : Université de Laval, 2011, 126 p.

⁽⁸⁾A. BOUDENNE. *Étude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère*. Thèse Doctorat. Créteil : Université Paris XII – Val de Marne, 2003, 196 p.

I.2.2 Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes: les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules.

a. Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibre si le renfort est sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues (fibres longues), soit sous forme de fibres discontinues (fibres courtes)^{(7),(9)}.

b. Composites à particules

Un matériau composite est dit à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, etc. Le choix de l'association matrice/particules dépend des propriétés souhaitées du composite^{(7),(9)}.

On distingue également deux types de composites qui s'adressent à des marchés différents :

- Les matériaux composites dits de “grande diffusion” dont les propriétés mécaniques sont plus faibles mais d'un coût compatible avec une production en grande série;
- les matériaux composites dits “hautes performances”, présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce sont les plus employés en aéronautique et dans le spatial⁽¹⁰⁾.

I.2.3 Les renforts

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques, elle permet aussi de faciliter la mise en œuvre et de réduire le coût de

⁽⁹⁾ J. M. BERTHELOT. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. 4ème édition. Paris : TEC & DOC - Lavoisier, 2005, pagination multiple.

⁽¹⁰⁾ M. REYNE. *Composites : Aspects économiques*. In : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. AM 5002, 1998, pp. 1–6.

fabrication d'un matériau. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges que l'on rencontre le plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. Afin de profiter pleinement de l'effet renforçant des charges de fort module, il convient d'augmenter les interactions entre le renfort et la matrice. Cela passe soit par un traitement de surface du renfort, tel l'ensimage des fibres de verre, soit par l'ajout d'un tiers agent, appelé agent compatibilisant, qui va favoriser le couplage fibre/matrice⁽²⁾.

I.2.4 Les différents types de renforts

Différentes natures de charges peuvent être utilisées. On distingue trois grandes familles :
-Les charges minérales : telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques.

→ **Les charges métalliques** : qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou d'améliorer leur comportement thermique.

→ **Les charges organiques** : (souvent des polymères) sont, la plupart du temps, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau. Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type

→ **Les charges particulières** qui se divisent en deux sous-familles :

- **Les charges renforçantes** qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
- **Les charges inertes** qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.

- **Les charges fibreuses** utilisées uniquement pour l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères⁽⁶⁾.

a. Les charges particulières renforçantes

Elles sont constituées de très fines particules (sphères, écailles, paillettes, ...) qui, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice, permettent de répartir les contraintes dans la masse du composite. Dans ce type de charge, les plus utilisées sont les billes de verre, creuses ou non, de diamètre compris entre 10 et 150 μm . N'étant pas poreuses, elles n'absorbent pas la matrice et permettent donc de ne pas trop faire augmenter la viscosité; elles améliorent la résistance aux contraintes de flexion et de compression, la dureté superficielle et permettent aussi de diminuer la masse volumique du mélange. Elles ont la faculté d'augmenter les propriétés électriques des matériaux, mais aussi d'améliorer la rigidité mécanique et touchent les propriétés physico-chimiques en permettant au matériau d'avoir une meilleure tenue aux agents chimiques ⁽⁵⁾.

b. Les charges particulières inertes

De part leur faible coût, leur rôle essentiel est de réduire le prix de revient du matériau. Elles permettent aussi d'améliorer la mise en œuvre et certaines propriétés telles que la dureté et la résistance à la rupture. Ce type de charge regroupe surtout les matières minérales telles que : les silices, les kaolins (silicates d'aluminium hydratés), le carbonate de calcium, la craie qui permet de diminuer le prix de revient des mélanges, le talc qui confère aussi aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux acides ^{(5),(9)}.

c. Les renforts fibreux

Les fibres de renforcement des matériaux composites proviennent de deux origines.

- Les fibres minérales: fibre de verre, de carbone, céramique.
- Les fibres organiques.

Les qualités importantes recherchées lors de l'introduction de fibres dans une matrice sont en premier lieu un module de Young et une résistance à la rupture élevée, tous deux reliés à la légèreté du matériau.

Actuellement, les composites à fibres synthétiques entrent, pratiquement, dans tous les domaines d'applications possibles, tels que le bâtiment et les transports : aérien, routier, ferroviaire ^{(5),(9)} .

I.2.5 Les principales fibres

Les fibres les plus souvent rencontrées dans les composites sont les suivantes :

a. Fibre de verre

La connaissance des matériaux composites fibreux à matrice de polymères est initialement basée sur des études des composites à fibres de verre. Ces fibres sont très répandues dans des applications basses performances ainsi que des applications hautes performances telles que les réservoirs de propulseurs de fusée. Leurs avantages incluent prix compétitif, disponibilité, et résistance élevée. La fibre de verre la plus importante et la moins chère est la fibre de verre E. En modifiant la composition, on produit des verres C (tenue thermique), R (performance mécanique) ou S (hautes propriétés mécaniques).

Le mélange des constituants, silice, alumine, chaux, est fondue à 1200°C puis passe dans une filière en platine, et les filaments sont étirés avant refroidissement à un diamètre de 5 à 13 microns à une vitesse de 60 mètre /seconde. A partir de ces filaments élémentaires, on constitue les différents renforts. Le verre est protégé par ensimage qui assure également une bonne liaison verre/résine. A cause de leur rigidité relativement faible, les fibres de verre sont progressivement remplacées par les fibres aramides ou les fibres de carbone dans les applications haute performances^{(11),(12)}.

⁽¹¹⁾ C. BATHIAS. *Matériaux composites*. 2^{ème} édition. Paris : L'usine nouvelle-DUNOD, 2005, pagination multiple.

⁽¹²⁾ D. GUILLON. Fibres de verre de renforcement. In : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 2 110, 1995, pp. 1-15.

b. Fibre de carbone :

Les fibres de carbone sont obtenues par décomposition thermique non oxydante d'un fil de matière organique appelé précurseur, qui généralement, est une fibre acrylique (polyacrylonitrile PAN). Selon les conditions de traitement et de température, on obtient des fibres à haute ténacité ou à haut module auxquelles on fait subir une oxydation superficielle afin d'améliorer la liaison carbone/résine ⁽¹³⁾.

Actuellement, les fibres de carbone sont le renfort le plus répandu pour les matériaux composites à hautes performances. Deux avantages principaux de ces fibres sont leur fabrication plus adaptée à la production à grande échelle que d'autres fibres hautes performances et leurs excellentes propriétés mécaniques plus facilement transférables aux matériaux composites. Leur prix reste, toutefois, prohibitif pour les produits courants ^{(14),(15)}.

c. Fibre d'aramide :

C'est une fibre de structure organique réalisée à partir de matériaux thermoplastiques de type polyamides aromatiques. La matière de base fondue est filée, étirée mécaniquement, traitée thermiquement, et reçoit un apprêt de surface. Ensuite, les filaments sont groupés en mèches. C'est sous l'appellation commerciale de kevlar que Du Pont de Nemours propose ce type de fibre, également fabriquée par Akzo sous les références Arenka ou Twaron. Ces fibres possèdent une résistance élevée et une rigidité considérablement supérieure à celle des fibres de verre. La tolérance aux dommages est très bonne également. Leurs désavantages incluent une résistance en compression inférieure à celle des fibres de carbone et une adhésion relativement faible aux matrices ^{(16),(17)}.

⁽¹³⁾ D. GAY. *Matériaux composites*. 5^{ème} édition révisée. Paris : Hermes-Science-Lavoisier, 2005, pagination multiple.

⁽¹⁴⁾ F. FOURNE. *Synthetic fibers: Machines and equipment, manufacture, properties*. Munich: Hanser Publishers, 1998, pagination multiple.

⁽¹⁵⁾ J. LUYCKX. *Fibres de carbone*. In : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 2 210, 1994, pp. 1-15.

⁽¹⁶⁾ R. PINZELLI. *Fibres aramides pour matériaux composites*. In : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, Paris : Techniques de l'Ingénieur, Vol. A 3 985, 1995, pp. 1-12.

⁽¹⁷⁾ V. GABARA, J. D. HARTZLER, K. S. LEE, D. J. RODINI and H.H. YANG. *Aramid fibers*. In: Handbook of fiber

d. Fibre de bore :

C'est un gros filament formé d'une âme de tungstène ou de carbone revêtue d'une couche de bore de 40 microns. La couche de bore est souvent protégée par un dépôt de carbure de bore de 4 microns. De prix très élevé, cette fibre est réservée à des applications impliquant des conditions très sévères d'emploi ⁽⁵⁾.

e. Autres natures de fibres :

Polyamide 6-6, polyester saturé (polyéthylène téréphtalate PET), carbure de silicium ⁽⁵⁾.

I.2.6 Interface matrice/renfort

Les performances d'un composite sont conditionnées par les propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs et dépendent également très étroitement de l'adhésion, donc des interactions échangées entre le renfort et la matrice. Les paramètres responsables de l'adhésion sont nombreux et ont des origines très différentes, ils se répartissent en trois classes :

- Ceux concernant le renfort (nature et composition du renfort, influence du taux et de la taille du renfort).
- Ceux concernant la matrice.
- et enfin ceux relatifs à l'interface (épaisseur, forces interfaciales renfort/matrice, mouillabilité du renfort par la matrice, influence des impuretés). La nature de l'adhésion fibre/matrice inclut le verrouillage mécanique, l'attraction électrostatique, l'enchevêtrement moléculaire, et la réaction chimique.

L'interphase est constituée de la surface de contact (interface) fibre/matrice ainsi que de la région d'un volume fini prolongée dans la matrice. Elle peut être considérée comme un constituant du composite car elle possède des propriétés chimiques, physiques, et mécaniques différentes de celles de la fibre et de la matrice. L'interphase assure la liaison fibre/matrice et permet le transfert des contraintes de l'une à l'autre sans déplacement relatif. Cependant,

chemistry, international fiber science and technology series. 3rd édition. New York: Menachem Lewin Inc., 2007, p. 975-1025.

l'hypothèse que l'interphase n'a pas d'épaisseur est souvent faite pour faciliter l'analyse micromécanique des composites ⁽¹⁸⁾.

I.2.7 Avantages et limitations des composites

L'usage des matériaux composites ne cesse de croître dans différents domaines : automobile, naval, pétrolier, aéronautique et aérospatial. En effet, ces matériaux présentent de nombreux avantages :

- ✓ Importantes rigidités et résistances spécifiques afin de concevoir des structures hautes performances tout en réalisant des gains de masse par rapport aux solutions métalliques précédentes;
- ✓ Faible sensibilité à la fatigue;
- ✓ Faible sensibilité à la corrosion;
- ✓ Possibilité de réaliser des structures de formes complexes 'one shot' réduisant ainsi les coûts d'assemblage;
- ✓ Possibilité de dimensionner les structures 'au juste besoin' avec des propriétés élevées uniquement dans les axes de chargement;
- ✓ Possibilité de fabriquer des matériaux avec des propriétés particulières. Toutefois, certains désavantages sont associés aux matériaux composites :
- ✓ Coût important du passage matériau métallique à matériau composite, prenant en compte le coût matériau (des constituants) et le coût associé au procédé de fabrication;
- ✓ Faible tenue à l'impact pour les stratifiés d'unidirectionnels ou de tissés 2D, ce qui constitue en revanche l'atout majeur des tissés 3D;
- ✓ Sensibilité à l'environnement des matrices organiques entraînant une perte de propriétés mécaniques notables après vieillissement thermique ou hydrique; Faible conductivité électrique des composites à matrice organique ^{(9),(18)}.

(18) P. PROMBUT. Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels. *Thèse Doctorat. Toulouse : Université Toulouse III Paul Sabatier, 2007, 318 p.*

II. Définition d'un nanocomposite polymère

Le terme nanocomposite fait référence au matériau composé au moins de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique⁽¹⁹⁾. Les polymères nanocomposites sont constitués d'une dispersion de nanofeuillets, le plus souvent des argiles, dans une matrice polymère. Les dimensions de ces feuillets individuels sont de l'ordre du nanomètre en épaisseur et de plusieurs dizaines de nanomètres en dimensions latérales, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1000 m².g⁻¹) et un très grand facteur de forme ($L/e > 100$, L et e étant respectivement la longueur et l'épaisseur). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur leurs propriétés puisque les interactions entre phases prennent alors le pas sur la constitution chimique pour régir les caractéristiques physiques du matériau et ce, pour quelques pour cent de charges seulement. Les principaux enjeux de l'élaboration des nanocomposites concernent l'exfoliation des charges, leur dispersion dans la matrice et enfin, la maîtrise de l'interaction charge-polymère⁽²⁰⁾.

II.1 Procédés d'élaboration des nanocomposites polymère/argile

Les propriétés des nanocomposites dépendront du procédé de mise en œuvre utilisé. Plusieurs stratégies d'élaboration de ces matériaux peuvent être utilisées, les trois modes de mise en œuvre les plus communes sont : la polymérisation in situ, la voie solvant et la voie fondue.

II.1.1 Polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire par la polymérisation de ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de montmorillonite (MMT). Son principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile (figure.1). L'argile organophile est tout d'abord gonflée dans une solution de monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange

⁽¹⁹⁾ H. C. ASHTON. *The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media*. In: R. K. GUPTA, E. KENNEL, K. J. Kim. *Polymer Nanocomposites Handbook*. New York: CRC Press - Taylor and Francis Group, 2010, pp. 22-44.

⁽²⁰⁾ N. CÉLINI. *Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère*. These Doctorat. Maine (Le Mans) : Université du Maine, 2004, 215 p.

cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère. Lorsque la polymérisation des monomères se produit, les chaînes du polymère en croissance écartent les feuillets, participant ainsi à leur dispersion de manière individuelle ^{(20),(21)}.

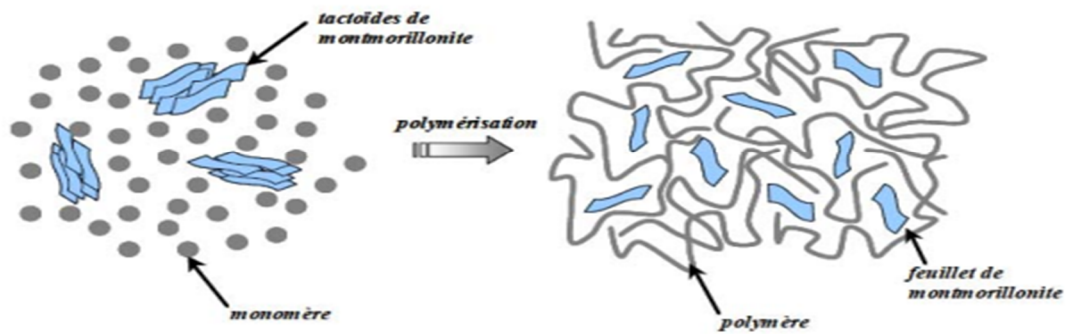


Figure 1 : schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire ⁽²²⁾

Récemment, Jin et al⁽²³⁾ ont développé une méthode d'exfoliation in-situ durant la polymérisation de l'éthylène en fixant un catalyseur de Ziegler-Natta à base de titane, le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$), sur la surface de la montmorillonite. La MMT est modifiée par des sels organiques porteurs des groupements hydroxyle (MMT/OH), car ces groupements offrent plus de sites pour le greffage du catalyseur dans les feuillets d'argile. Puis, cette argile (MMT /OH) est mise en solution avec le catalyseur.

II.1.2 Mélange en solution

Le principe d'élaboration, Un solvant adéquat disperse aisément les feuillets d'argile sur lesquels le polymère inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles (qui permettent d'employer l'eau comme solvant) comme le poly (alcool vinylique), la poly(vinylpyrrolidone) et l'acide polyacrylique ⁽²²⁾.

⁽²¹⁾ M. J. VITORINO. Polymérisation de l'Isoprène par catalyse terres rares en présence de dérivés inorganiques : Accès à des nouveaux élastomères composites. *These Doctorat. Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille, 2010, 225 p.*

⁽²²⁾ S. HIBON. Elaboration de formulation polyuréthane/nonocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des produits finaux. *These Doctorat. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2006, 201 p*

⁽²³⁾ Y. H. JIN, H. J. PARK, S. S. IM, S. KWAK. Polyethylene/clay nanocomposite by in- situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene *Macromol. Rapid. Commun. 2002, Vol. 23, pp. 135-140.*

II.1.3 La voie fondue

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu, elle s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois possède une haute viscosité.

C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère/nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à tout type de mélangeurs ou de disperseurs. Pour certaines applications, des extrudeuses ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges⁽²²⁾.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel. Or, elle requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile, qui peut conduire à une lente pénétration des chaînes polymériques entre les feuillets de l'argile⁽²⁰⁾.

II.2 Morphologie et caractérisation des nanocomposites

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes (figure.2)⁽²⁴⁾.

⁽²⁴⁾ N. OUIS. Synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert, Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-maghnite. *Thèse Doctorat. Oran : Université d'Oran ES-Senia, 2009, 199 p.*

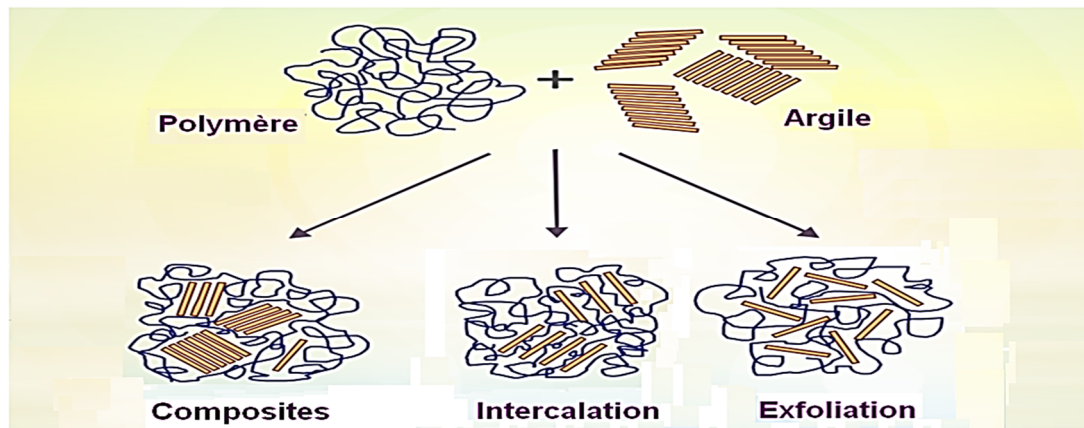


Figure 2 : Différents états de dispersion d'une argile dans un polymère ^{(25),(26)}

a. Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (figure.2) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

b. La deuxième structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (figure.2). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. L'expansion finie des feuillets de l'argile organophile dans la matrice polymère donne un décalage du pic de diffraction vers des distances plus élevées, ce qui prouve que l'espace interfoliaire a été élargi mais que les feuillets ne se sont pas individualisés et restent organisés. Plus le pic est fin, plus le système est ordonné.

c. Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (figure.2). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cela entraîne la disparition du pic de diffraction des rayons X caractéristique de l'espacement régulier des feuillets. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice

⁽²⁵⁾ B. FRIEDERICH. Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement. *Thèse Doctorat. Metz: Université Paul Verlaine de Metz, 2011, 202 p.*

⁽²⁶⁾ V. OJIJO, S. S. RAY. Nano-biocomposites based on synthetic aliphatic polyesters and nanoclay. *Progress in Materials Science, 2014, Vol. 62, pp. 1-57.*

polymère^{(27),(28)}. Dans beaucoup de cas, des structures intercalée et exfoliée coexistent dans la matrice polymère, elles sont dites structures mixtes.

II.3 Propriétés des nanocomposites

L'utilisation des argiles lamellaires en tant que charges dans des matrices polymères a suscité une attention particulière. En effet, le haut facteur de forme ainsi que la forte surface spécifique développée par ces argiles permettent d'obtenir une amélioration significative des propriétés de la matrice, et ce pour de très faibles taux de charge (seulement de 1 à 5 % en masse)⁽²¹⁾.

II.3.1 Influence de la nanocharge sur la cristallisation

Dans le cas des polymères thermoplastiques semi-cristallins, le phyllosilicate lamellaire peut avoir un effet sur la cristallinité. Il peut favoriser l'apparition de nouvelles formes cristallines, modifier les processus de nucléation et de croissance ou les dimensions des cristallites et ainsi modifier les propriétés de la matrice.

Les valeurs du tableau 1, extraites des résultats de Lincoln et al⁽²⁹⁾, mettent bien en évidence la quantité croissante de forme γ lorsque le pourcentage de montmorillonite dans le nanocomposite augmente. La présence des feuillets de montmorillonite au sein de la matrice polyamide perturbe la mobilité des chaînes polymères et les contraintes à s'orienter au voisinage de la surface, générant la forme cristalline γ . Ces résultats sont aussi en accord avec ceux de Liu et al⁽³⁰⁾.

⁽²⁷⁾ S. PAVLIDOU, C. D. PAPASPYRIDES. A review on polymer—layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008, Vol. 33, pp. 1119-1198.

⁽²⁸⁾ S. S. RAY, M. OKAMOTO. Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003, Vol. 28, pp. 1539-1641.

⁽²⁹⁾ D. M. LINCOLN, R. D. VAIA, Z. G. WANG, B. S. HSIAO, R. KRISHNAMOORTI. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/ montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 2001, Vol. 42, pp. 9975-9985.

⁽³⁰⁾ X. LIU, Q. WU. Non - isothermal crystallization behaviors of polyamide 6 / clay nanocomposites. *European polymer journal*, 2000, Vol. 38, pp. 1383-1389.

Tableau 1 : Variations dans les proportions des phases cristallines α et γ du Nylon 6, dues à l'introduction de la montmorillonite organophile à différents taux ⁽²⁹⁾.

Taux de MMT organophile dans le Nylon 6 (%)	Taux de cristallinité à température ambiante (%)		
	Forme α	Forme γ	Total
0	38.1	0	38.1
2	17.9	10.7	28.6
5	9.7	24.5	34.2

En ce qui concerne le rôle de la montmorillonite sur la cristallisation des polyoléfines, Liu et al⁽³¹⁾ ont noté que la montmorillonite joue un rôle d'agent nucléant lors de la cristallisation

du polypropylène. Ils déduisent cet effet après l'augmentation de la température de cristallisation du PP par suite à l'addition de seulement 1% de montmorillonite, comme le montre la figure.3, mais ils n'ont constaté aucune modification de la structure cristalline.

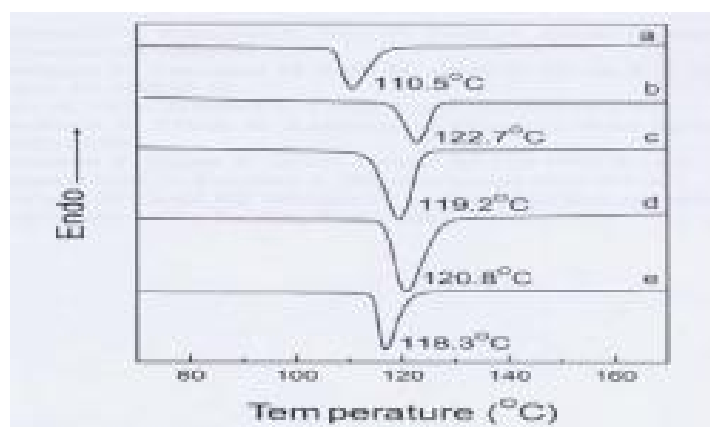


Figure 3 : Température de cristallisation du polypropylène non chargé (a) et des nanocomposites contenant: 1% (b), 3% (c), 5% (d) et 7% (e) de montmorillonite organophile ⁽³²⁾.

⁽³¹⁾ X. LIU, Q. WU. PP/Clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 2001, Vol. 42, pp. 10013-10019.

⁽³²⁾ R. A. VAIA, H. ISHII, E. P. GIANNELIS. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 1993, Vol. 5, pp. 1694-1696.

II.3.2 Influence de la nanocharge sur la température de transition vitreuse

La présence des nanofeuillets peut également affecter la température de transition vitreuse (T_g) des polymères. Les effets d'argiles lamellaires sur la température de transition vitreuse sont généralement attribués à une influence de la charge sur la mobilité des chaînes. Vaia et al⁽³²⁾. ont réalisé des nanocomposites à matrice polystyrène par intercalation de polymère fondu et ont obtenu des nanocomposites intercalés et des composites conventionnels. Ils ont observé que la température de transition vitreuse des composites conventionnels n'est pas affectée par la présence de l'argile organophile, mais celle du nanocomposite intercalé n'apparaît plus dans la gamme de températures balayées. Ils attribuent cette absence de température de transition vitreuse à la mobilité très restreinte des chaînes de polymère lorsqu'elles sont confinées dans l'espace inter foliaire.

En revanche, il a été observé pour les nanocomposites exfoliés à matrice polybenzoxazine, une augmentation de T_g d'environ 20°C, avec l'introduction des nanocharges et ce quel que soit le taux de nanofeuillets incorporé. Cette variation a été attribuée aux fortes interactions feuillets/matrice, qui provoquent des restrictions aux mouvements des segments de chaînes aux interfaces⁽³³⁾. Par ailleurs, Tabtiantet al⁽³⁴⁾. ont constaté que la T_g du nanocomposite exfolié à matrice en poly (méthylméthacrylate) (PMMA) a augmenté de 18°C par rapport à la matrice pure et de 10°C relativement au nanocomposite intercalé.

II.4 Propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young, qui caractérise la rigidité des matériaux et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation et le facteur de forme élevé des feuillets sont les facteurs permettant cette amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young.

⁽³³⁾ T. AGAG, T. TAKEICHI. Polybenzoxazine-montmorillonite hybrid nanocomposites: Synthesis and characterization. *Polymer*, 2000, Vol. 41, pp. 7083-7090.

⁽³⁴⁾ A. TABTING, S. LUMLONG, R. A. VENABLES. The influence of preparation method upon the structure and relaxation Characteristics of poly (methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *European polymer journal*, 2000, Vol. 36, pp. 2559-2568.

La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions particules d'argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par de l'anhydride maléique^{(35),(36)}

Ainsi, l'incorporation d'une montmorillonite organophile à la matrice polypropylène peut permettre d'augmenter le module, mais la contrainte à rupture est diminuée en raison du manque d'adhésion entre la charge et la matrice. Par contre, dans une matrice polypropylène greffé anhydride maléique (agent de couplage favorisant l'adhésion charge/matrice) dont les propriétés mécaniques sont plus faibles que celles du polypropylène, l'effet de la montmorillonite organophile sur la contrainte à rupture est positif en raison de la meilleure adhésion charge/matrice, comme on peut le constater dans le tableau.2⁽³⁷⁾. En ce qui concerne l'allongement à la rupture des thermoplastiques et la résistance aux chocs, l'ajout d'argile a plutôt tendance à les diminuer⁽³⁷⁾.

Tableau 2 : propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polypropylène et polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-AM) contenant divers pourcentages de montmorillonite

Echantillon	Module (Mpa)	Contrainte maximale en traction (Mpa)
Polypropylène (PP)	780	32.5

⁽³⁶⁾ A. ILLAIK. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / Hydroxydes Houbles Lamellaires (HDL). Thèse Doctorat. Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008, 165 p.

⁽³⁷⁾ N. HASEGAWA, M. OKAMOTO, M. KATO, A. USUKI. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrid based on modified polypropylene and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, Vol. 78, pp. 1918-1922

PP + OrgMMT(4,4% en pds)	830	31.9
PP greffé anhydride maléique (PPgAM)	429	21.1
PPgAM + orgMMT (3.8% en pds)	707	24.7
PPgAM + orgMMT (5.3% en pds)	797	24.9

organophile (OMMT) ⁽³⁸⁾

II.5 Propriétés thermiques

Les principales améliorations recherchées après l'incorporation de silicates lamellaires à des polymères sont l'amélioration de la stabilité thermique et de la tenue au feu.

a. La stabilité thermique

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, 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 sa stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère⁽³⁸⁾. L'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein⁽³⁹⁾ dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse). Cette étude a montré que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de ces matériaux indique que les nanocomposites à matrice PMMA linéaire ou réticulé possèdent une température de décomposition de 40°C à 50°C supérieure à celle du PMMA pur. L'amélioration de la stabilité thermique des polymères est attribuée à l'effet barrière induit par les feuillets d'argile exfoliés qui ralentissent à la fois l'incorporation de l'oxygène de l'air dans le matériau et la diffusion des gaz de décomposition vers l'extérieur (produits volatils générés lors de la décomposition du matériau). La combustion devient ainsi plus difficile ⁽²⁶⁾.

⁽³⁸⁾ P. MENEGHETTI, S. QUTUBUDDIN. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites.

Thermochimica Acta, 2006, Vol. 442, pp. 74-77.

⁽³⁹⁾ A. BLUMSTEIN. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay- polymer complex. *Journal of Polymer Science: Part A*, 1965, Vol. 3, pp. 2653-2664.

b. Propriétés de résistance au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques, notamment dans les domaines du bâtiment et du transport. L'addition de produits anti-feu halogénés classiques représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, un intérêt considérable a été accordé à ce type de matériaux⁽⁴⁰⁾.

Le cône calorimètre est la méthode la plus employée pour évaluer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (H_c) et la production de monoxyde de carbone et de fumée. Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre le plus significatif de la résistance au feu^{(26),(37)}.

II.6 Applications des nanocomposites

Par rapport aux matériaux composites classiques, les nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécanique, thermique et électrique (au feu, à l'eau et aux gaz), ces performances leur ouvrent grandement plusieurs applications industrielles possibles. Les nanocomposites sont notamment utilisés dans l'industrie automobile où leurs performances mécaniques sont exploitées afin de remplacer certaines pièces composites, permettant ainsi une réduction du poids des véhicules (réservoir d'essence, pare-chocs,...), dans l'aérospatial (panneaux ignifuges...), l'électricité et électronique (composants électriques, circuits électroniques), l'emballage alimentaire (bouteilles pour boissons carbonatés...), la construction de bâtiment, le textiles, etc^{(26),(41)}.

⁽⁴⁰⁾ P. KILIARIS, C. D. PAPASPYRIDES. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 2010, Vol. 35, pp. 902-958.

⁽⁴¹⁾ A. SALMI. Synthèse et propriétés de matériaux nanocomposites à renforts graphitiques et cellulosiques. Thèse Doctorat. *Bama : Université El Hadj Lakhdar*, 2008, 152 p.

III. Les argiles

III.1 Introduction

En tant que matière brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et des impuretés cristallines. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent pour des propriétés hydrophiles⁽⁴²⁾.

III.2 Généralités sur les argiles

L'argile est une matière première d'origine volcanique. Ce matériau naturel contient des phyllosilicates (silicates en feuillets) est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage.

L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et des quantités négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de sodium (Na) et de potassium (K)

Le caractère argileux est lié à quatre types de critère⁽⁴³⁾ :

1. Division: les minéraux doivent se présenter à l'état de très petites tailles inférieures à 2 ppm.
2. Faciès: leur particule dissymétrique à tendance lamellaire peut glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides en particulier de l'eau.
3. Dispersion: ces espèces doivent pouvoir constituer la suspension colloïdale plus ou moins stable avec l'eau, les propriétés inter-faciales doivent donc jouer un grand rôle.
4. Constitution chimique: Les argiles sont généralement des silicates, ils sont toujours accompagnés d'impuretés⁽⁴⁴⁾, elles sont en conséquence constituées par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que:

- Les oxydes et les hydroxydes de silicium

⁽⁴²⁾ Caillers, S. Henin, S. Rautureau, M. *Minéralogie des argiles, Tomes I, 2eme édition masson et cie, (1982).*

⁽⁴³⁾ Baize D, « *Guide des analyses en pédologie. INRA* », (2000).

⁽⁴⁴⁾ Aderonke, A A. Idowu, O A. Olugbenga, S B. *Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Applied Water Science. (2017). 7. 543-568.*

- Minéraux ferrifères
- Carbonates
- Les oxydes et les hydroxydes d'aluminium
- Matières organiques.

III.3 Domaine d'étude

Selon sa variété, l'argile est un minéral très utile. En jouant sur sa capacité de modelage une fois fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

III.4 Structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées d'une succession de feuillets incorporés aux-mêmes d'un empilement de :

- Couche tétraédrique: composé principalement de silice (SiO_4), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre⁽⁴⁵⁾.
- Couche octaédrique: constitue principalement d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_6$ dont l'oxygène ou les groupes hydroxyles occupent les sommets d'octaèdre et l'aluminium occupe le centre.
- Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau⁽⁴⁶⁾.

⁽⁴⁵⁾ Jozja, N. « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, France, 2003

⁽⁴⁶⁾ Calvet, R. *Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces*, Dunod, Paris, 2003.

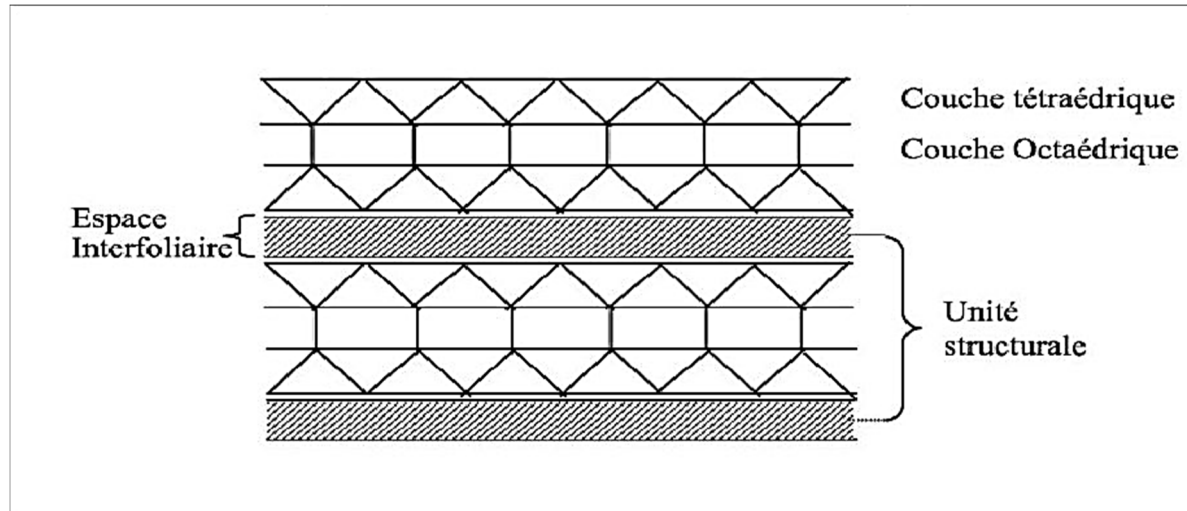


Figure 4 : Structure élémentaire de feuillet d'argile⁽⁴⁶⁾

III.5 Classification des minéraux argileux

Il est possible de classer les minéraux argileux selon plusieurs critères :

- Le nombre de couches octaèdre et tétraèdre dans le feuillet élémentaire.
- La distance entre deux feuillets dans les conditions normales.
- La variabilité de la distance inter-foliaire sous l'effet des traitements variés.

Les argiles sont classées en trois grandes classes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

■ Groupe minéraux à 7 Å ou 1 : 1 (T-O)

Leur feuillet est composé d'une couche de cations tétraédriques et une autre couche de cations octaédriques, le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite (Figure 5)

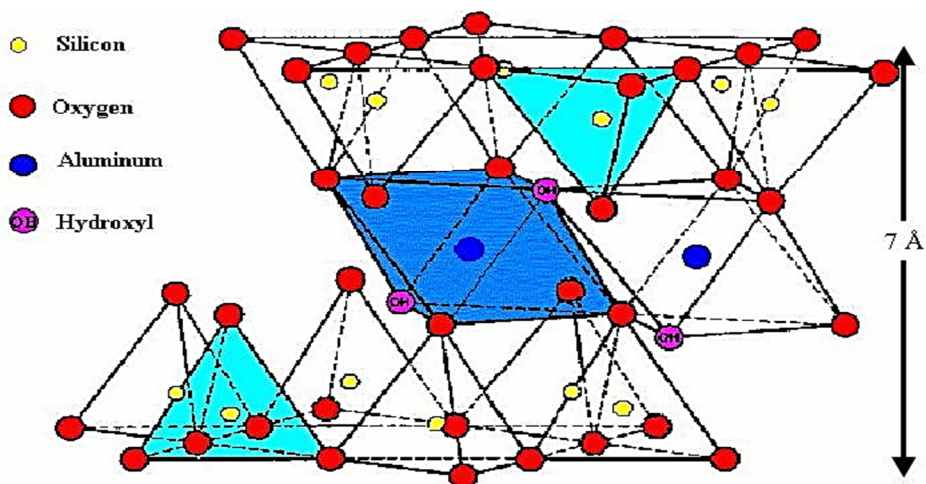


Figure 5 : structure de la kaolinite

■ Groupe minéraux à 10 Å° ou 2 :1 (T-O-T)

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est du à la présence d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, parmi ces minéraux il y'a les smectites et les illites.

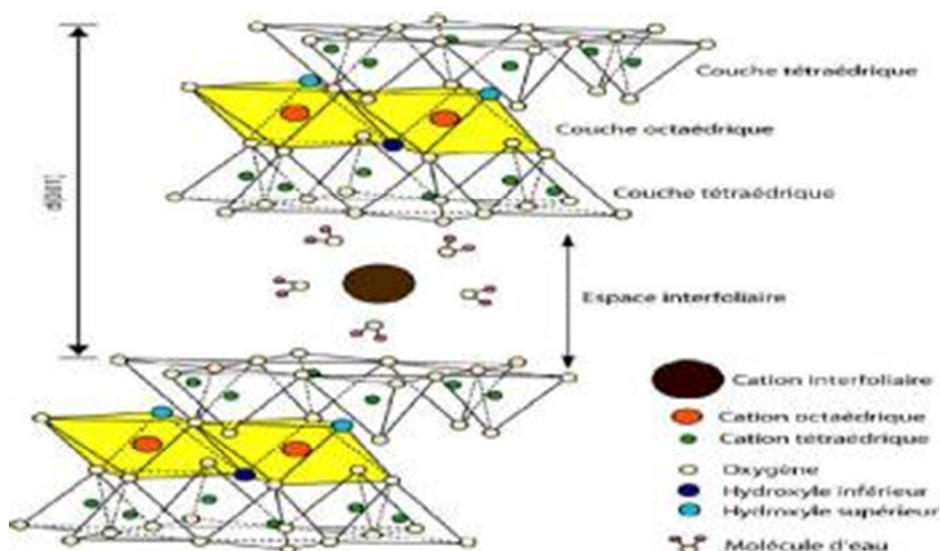


Figure 6 : Structure des smectites

■ Groupe minéraux à 14 Å° ou 2 :1 :1 (T-O-T-O)

Ce sont les argiles les plus complexes et on les rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y'a chlorites.

Le tableau suivant résume la classification des argiles:

Tableau 3 : La classification des phyllosilicates⁽⁴⁷⁾

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1 : 1	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite Kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites Dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_1, 67Mg_0, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$
Smectites trioctaédriques		saponite	$Mg_3(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$	
2 : 1	Vermiculites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al, Fe \dots)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Micas Dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg, Fe \dots)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

III.6 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents ou divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg) qu'ont la possibilité d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ($mEq/100g$)⁽⁴⁸⁾. Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillet. Il existe différentes méthodes pour mesurer la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{+2} , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire.

⁽⁴⁷⁾ Bakhti, A M. Saïd, O. Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite. *Water Quality Research Journal of*

Canada. (2005). 40. 177 - 183.

⁽⁴⁸⁾ Azzouz, F. Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen. 2006.

Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée⁽⁴⁹⁾. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

III.7 La surface spécifique

La taille fine des particules d'argiles leur donne une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles

est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente⁽⁵⁰⁾. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. Selon Elsinger et al⁽⁵⁰⁾.

Tableau 4 : Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux⁽⁵¹⁾

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface locale (m ² /g)	C.E.C (mEq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Montmorillonite	750-800	80	880	50-150
Chlorite		100-175	100-175	10-40

III.8 Application de l'argile

- Tuiles et briques
- Poteries
- Cosmétique et de médicaments
- Ciment

⁽⁴⁹⁾ Akcay, G. Akcay, M. Yurdakoc, K. The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *J. Colloid and Interface Sci.* (2006). 296. 428-433.

⁽⁵⁰⁾ Elsinger, E. Peaver, D. Clay minerals for petroleum geologist and engineers, Short course Notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA,

⁽⁵¹⁾ Yurdakoc, M. Akcay, M. Tonbul, Y. Ok, F. Yurdakoc, K. Microporous and Mesoporous Materials. (2008). 111,211.

IV. Généralité sur les PVA

En raison de ses caractéristiques telles que sa biocompatibilité, ses propriétés adhésives, sa résistance aux solvants et sa capacité à diminuer la tension de surface en solution, le poly (alcool vinylique) (PVA) est un polymère d'un grand intérêt industriel. Il trouve ses applications dans de nombreux domaines, en particulier les domaines pharmaceutiques et biomédicales, la papeterie, l'industrie textile, les cosmétiques ou encore comme émulsifiants et dispersants.

La nature cristalline du PVA est très intéressante particulièrement dans le domaine des hydrogels qui sont largement utilisés dans la chirurgie. Le PVA est un biomatériau prometteur dans l'imitation des tissus, la culture de cellules vasculaires et l'implantation vasculaire.

Le PVA peut, d'autre part, former un film régulier, autour d'un moule, il peut être, ainsi, utilisé comme agent de démoulage ou comme bouche-pores. Il possède également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il résiste aux huiles et aux graisses. Le PVA résiste aux flexions et peut servir de barrière aux arômes et même aux gaz tels que l'oxygène.

Les mélanges PVA qui ont été développés avec des propriétés améliorées pour des applications spécifiques seront également discutés brièvement dans ce chapitre.

IV.1 Détails sur la structure et les propriétés de la PVA

Le PVA a une structure chimique relativement simple avec un groupe hydroxyle. A la différence des autres polymères vinyliques, qui se forment à partir de leur monomère correspondant, le PVA est obtenu par hydrolyse ou alcoololyse du poly (acétate de vinyle)

(PVAc). Ceci est dû au fait que son monomère, l'alcool vinylique, est moins stable que sa forme tautomère, l'éthanal ou acétaldéhyde. La réaction d'hydrolyse n'est jamais complète, ce qui donne des polymères avec un certain degré d'hydrolyse qui dépend du temps de réaction. Essentiellement, le PVA est toujours un copolymère de PVA et de PVAc. Les qualités de PVA commerciaux sont disponibles avec des taux d'hydrolyse élevés (supérieurs à 98,5%). Le degré d'hydrolyse a un effet sur les propriétés chimiques, la solubilité et la cristallisabilité du PVA⁽⁵²⁾. Chaque domaine d'utilisations nécessite, ainsi, des sortes d'alcool polyvinylique à un certain degré d'hydrolyse (d'hydrolyse).

Les degrés d'hydrolyse et de polymérisation affectent la solubilité du PVA dans l'eau⁽⁵³⁾. En effet, il a été montré que les catégories PVA à haut degré d'hydrolyse, supérieur à 95%, ont une faible solubilité dans l'eau. La figure 1 montre la solubilité d'un échantillon de PVA avec un poids moléculaire moyen en nombre de $\overline{Mn} = 77\ 000$ en fonction du degré d'hydrolyse à des températures de dissolution de 20 et 40 °C. Les groupes acétate hydrophobes résiduels affaiblissent la liaison hydrogène intra- et intermoléculaire des groupes hydroxyle adjacents. La température doit être élevée, bien au-dessus de 70 °C, pour que la dissolution se produise. La présence de groupes acétate affecte également la capacité du PVA à cristalliser lors du traitement thermique. Les catégories PVA contenant de hauts degrés d'hydrolyse sont plus difficiles à cristalliser.

⁽⁵²⁾ Tubbs PK (1966) *J Polym Sci A1* 4 :623

⁽⁵³⁾ Finch CA (1973) *Poly(vinyl alcohol) :properties and applications*. Wiley, New York

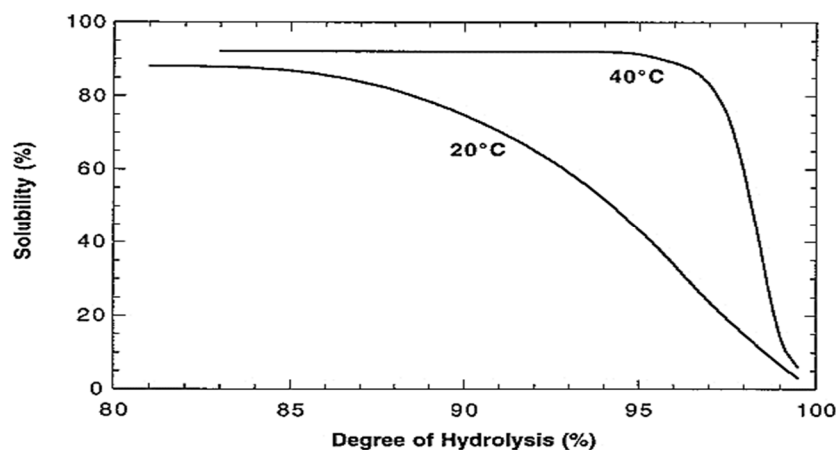


Figure 7 : Solubilité en fonction du degré d'hydrolyse aux températures de dissolution de 20 et 40 °C

Le PVA est produit par polymérisation radicalaire du PVAc et hydrolyse subséquente de celui-ci, résultant en une répartition de masse moléculaire assez large. Un indice de polydispersité de 2 à 2,5 est commun à la plupart des grades commerciaux. Cependant, les indices de polydispersité de 5 ne sont pas rares. La distribution du poids moléculaire est une caractéristique importante du PVA car elle affecte bon nombre de ses propriétés, y compris la cristallisabilité, l'adhérence, la résistance mécanique et la diffusivité.

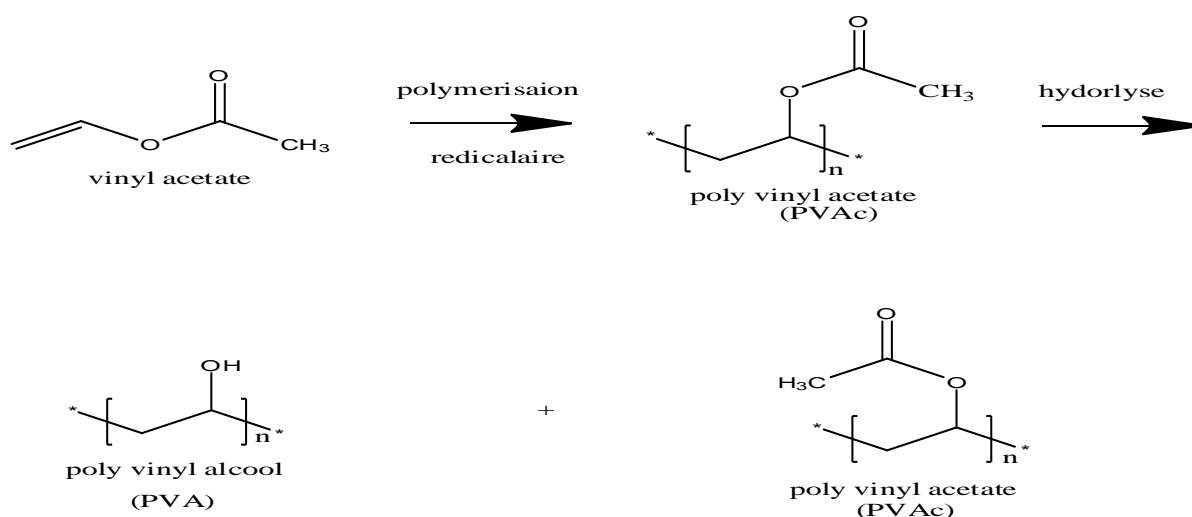


Figure 8 : schéma réactionnel de synthèse de PVA

IV.2 Applications biomédicales et pharmaceutiques du PVA

Les produits à base de PVA offrent une multitude de possibilités d'applications dans les domaines biomédicales et pharmaceutiques⁽⁵⁴⁾. Les hydrogels PVA présentent certains avantages qui en font d'excellents candidats aux biomatériaux. Certains de ces avantages incluent leurs caractéristiques non toxiques, non cancérogènes et bioadhésives, ainsi que leur facilité de traitement. Le PVA a une structure chimique simple et des modifications sont possibles par des réactions chimiques simples. En outre, les gels de PVA présentent un degré élevé de gonflement dans l'eau (ou fluides biologiques) et une nature caoutchouteuse et élastique. En raison de ces propriétés, le PVA est capable de simuler des tissus naturels et peut être facilement accepté par le corps humain (biocompatible). Les gels PVA sont utilisés dans la fabrication de lentilles de contact, d'implants, de cartilage articulaire, de peau artificielle, du pancréas artificiel, de médicaments à libération contrôlée, dans la culture cellulaire, le remplacement des tissus mous et comme doublure pour les cœurs artificiels. De plus, ils ont des applications potentielles pour la fabrication de cathéters, de membranes d'hémodialyse, etc.

IV.3 Synthèse des nanocomposites PVA/Maghnite-Na⁺

Parmi les quatre stratégies utilisées pour préparer des nanocomposites, nous avons opté pour la préparation de nanocomposite par mélange de nanocharges (argile) et polymère en solution, quelquefois appelée exfoliation/adsorption, et qui a tendance à favoriser la formation de structures exfoliées. En effet, ce monde basé sur la dispersion du polymère dans l'argile puis son mélange permet une meilleure dispersion de l'argile dans le nanocomposite obtenu.

⁽⁵⁴⁾ Tanigami T, Yano K, Yamaura K, Matsuzawa S (1995) *Polymer* 36 :2941

V. Mode de préparation

Le procédé, utilisé pour la préparation des nanocomposites PVA-argile modifiée, est basé sur des travaux antérieurs décrits dans la littérature⁽⁵⁵⁾.

Différents nanocomposites PVA/Manganite-Na⁺ (PVA/Mag) ont été préparés en utilisant diverses quantités d'argile modifiées par NaCl correspondant à 5, 10, 15 et 20 % en poids par rapport à la quantité initiale de PVA.

V.1 La Première étape : préparation de la Manganite échangée par Mag-Na⁺

L'argile est traitée avec une solution 1M de chlorure de sodium (0.25M) sous agitation, pendant 24h. Le mélange se filtre par centrifugation à 3500tr/mn. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une argile monoionique. L'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à la disparition des chlorures, testée par l'AgNO₃, elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

V.2 La deuxième étape : Insertion de la PVA dans Mag-Na⁺

Dans quatre béchers qui portent des quantités différentes de Mag-Na⁺ (5, 10, 15 et 20% en masse par rapport à la masse du PVA), on ajoute un volume de 25 ml d'eau distillée. Le mélange est laissé sous agitation pendant 10 min puis transféré dans un bain ultrasonique et laissé 2 heures pour assurer une bonne dispersion de la Mag-Na⁺. Ensuite le PVA est ajouté aux quatre béchers est laissé sous agitation ultrasonique durant 1 heure, le mélange par la suite est maintenu dans un four à 90°C puis sous agitation ultrasonique durant 24 heures.

Les nanocomposites ainsi obtenus sont passés par une série de caractérisations telles que FT-IR, DRX et DSC.

⁽⁵⁵⁾ *K.E.Strawhecker and E.Manias Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na montmorillonite Nanocomposite*
*Nanocomposites Chem. Mater.*2000,12,2943-2949

Les quantités de PVA utiliser	Les quantités de PVA utiliser
0.3g	6g
0.6g	6g
0.9g	6g
1.2g	6g

VI. Caractérisation des nanocomposites PVA/Mag-Na⁺

VI.1 Analyse IRTF

Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les nanocomposites et confirmer ainsi la présence de l'argile modifiée dans les composites finaux.

Les spectres IRTF de PVA, Mag-Na⁺, et Nanocomposites PVA/Mag-Na⁺ sont représentés, respectivement, sur les Figures 9, 10 et 11. La position des pics ainsi que les modes de vibrations associés sont regroupés dans le tableau 1.

Nous présentons à titre d'exemple dans la Figure 11 le spectre IRTF de l'un des nanocomposites préparés (15% de Mag-Na⁺), comparé aux produits de départ :

Les bandes de vibration caractéristique du PVA sont observées à 3386 cm⁻¹ (étirement -OH), 2944 cm⁻¹ (étirement -CH), 1098 cm⁻¹ (étirement en C-O) et 1645 cm⁻¹ (étirement C=O) due à des groupes d'acétate qui sont encore présents dans le PVA. Les pics caractéristiques de vibration de Mag-Na⁺ apparaissent à 3450 cm⁻¹ (étirement SiO-H), 1035 cm⁻¹ (étirement Si-O)

et 521 cm⁻¹ (flexion Al-O). Les pics d'étirement -OH de PVA à 3385 cm⁻¹ et la liaison SiO-H de Mag-Na⁺ à 3450 cm⁻¹ sont fusionnés et déplacés à 3397 cm⁻¹ dans le cas de PVA/Mag-Na⁺. La bande de C=O de PVA à 1645 cm⁻¹ est décalée à 1643 cm⁻¹.

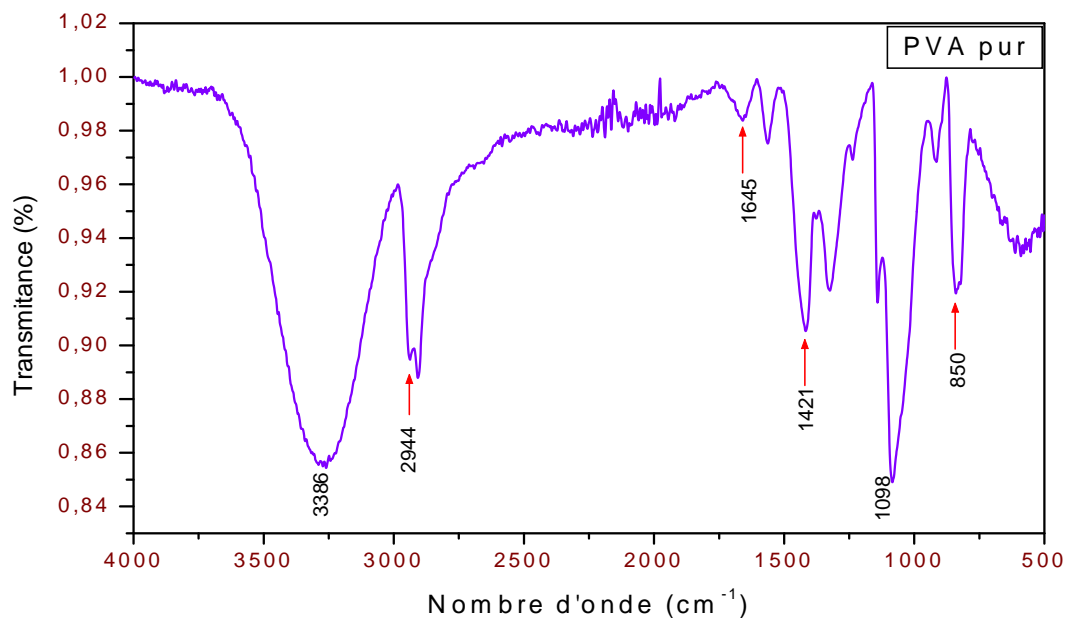


Figure 9 : Spectre IRTF de PVA pur

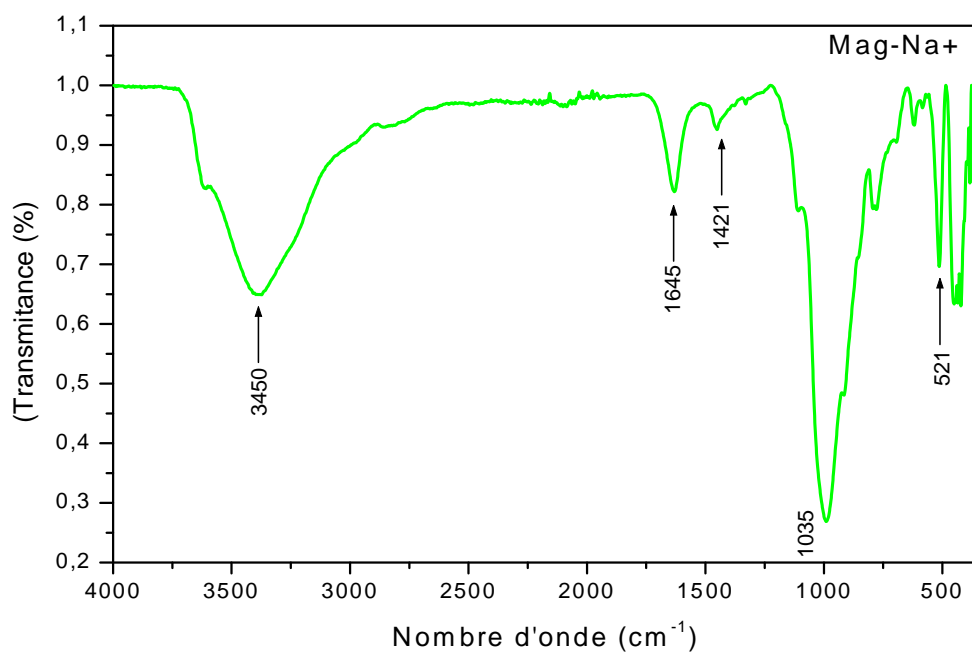


Figure 10 : Spectre IRTF de la Mag-Na⁺

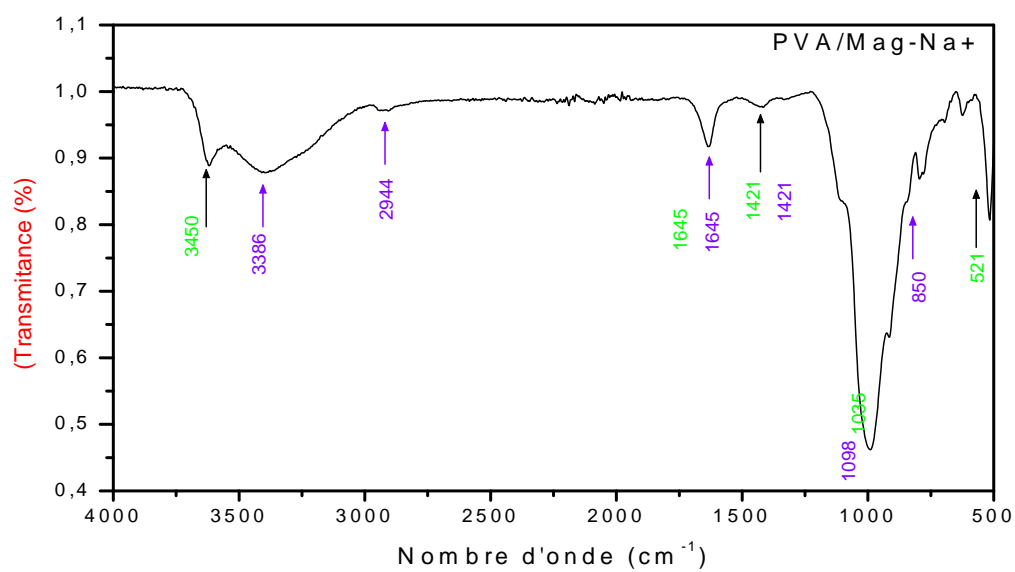


Figure 11 : Spectre IRTF de PVA/Mag-Na⁺(15%)

Tableau 5 : Regroupe les pics et les vibrations du PVA/Mag-Na⁺ 15%

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3386	étirement –OH
2944	étirement –CH
1098	étirement C-O
1645	étirement C =O
3450	étirement SiO-H
521	flexion Al-O
1035	étirement Si-O
521	flexion Al-O
3397	fusionnement –OH PVA et SiO-H Mag
1643	C =O décalée
3396	étirement OH

VI.2 Analyse par diffraction de rayons X :

L'analyse des différents échantillons de matériau composite par la diffraction des rayons X (XRD) nous a permis d'établir l'effet de la quantité du renfort 15% de Magh-Na⁺ par rapport à la quantité de PVA) sur la structure des composites formés.

Les résultats représentées dans la figure 12 font apparaitre les pics caractéristiques suivantes :

Un pic caractéristique à la structure cristalline de la maghnite activée par le sodium se situe à $2\theta = 7.45$ ($d=12.21 \text{ \AA}$).

Le pic à $2\theta = 19.57 \text{ \AA}$ correspond à la structure cristalline du PVA.

Le pic à $2\theta = 5.37$ avec de distance de 17.53 \AA est attribué aux différent cristaux de matériau composite qui contient de quantité de renfort de 15%.

Ces résultats montrent clairement l'intercalation de PVA entre les feuilles de la maghnite activé.

1111441414

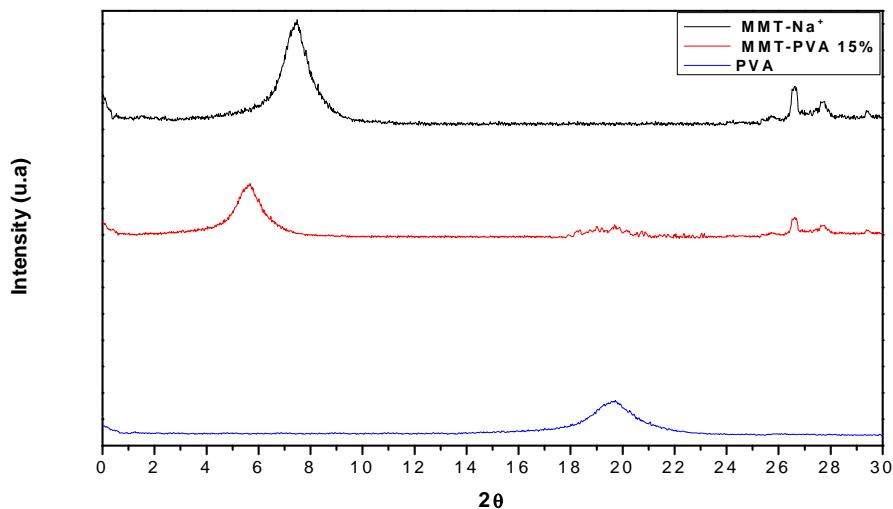


Figure 12 : Diffractogrammes PVA pur et des nanocomposites PVA /MMT- Na^+

VI.3 Analyse thermique différentielle (DEC)

L'analyse thermique différentielle DSC du matériau composite effectué dans un intervalle de température entre 0-300 °C avec une vitesse 10°C /min sous atmosphère inerte a fourni un thermogramme (fig 13) caractérisé par les phénomènes suivants :

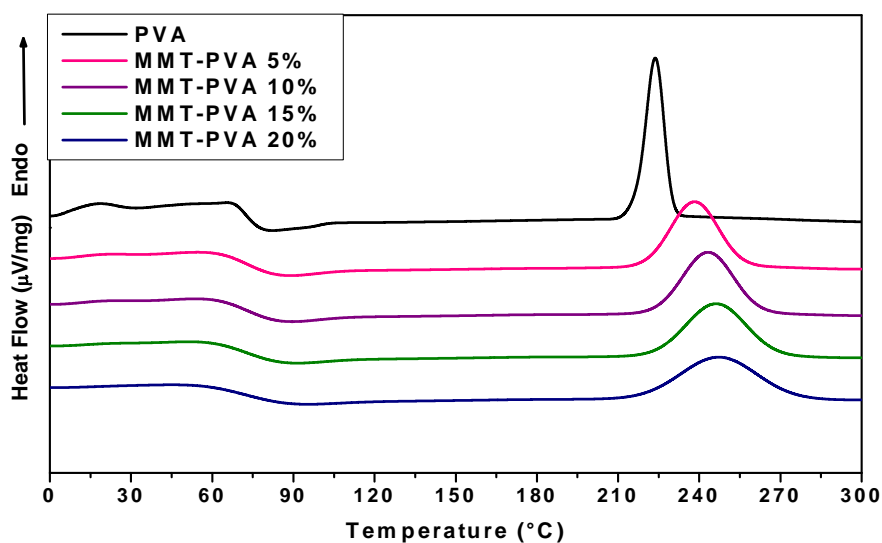


Figure 13 : Analyse thermique différentielle PVA pur et MMT- Na^+ (5%,10%,15% et 20%)

Les températures vitreuses des différents matériaux T_{g1} Onset = 58.43 (°C), T_{g2} Onset = 59.70 (°C), T_{g3} Onset = 60.14 (°C), T_{g4} Onset = 61.03 (°C) et T_{g5} Onset = 61.87 (°C), montrent que la température vitreuse déplace vers la grande température, ceci est peut-être dû au effet du renfort MMT qui influe sur le mouvement des chaines entrainant une augmentation des températures.

Le même phénomène se répète avec la fusion du matériau qui varie de T_f PVA Onset = 223.66 (°C) et pour nanocomposite MMT/PVA 20 T_f Onset = 247.08 (°C).

L'ensemble des résultats de cette analyse nous permet de conclure que l'utilisation de la MMT-Na⁺ comme renfort améliore les propriétés thermiques du PVA.

Conclusion générale

Notre travail porte sur la synthèse et caractérisation de nanocomposite (PVA /Magh-Na⁺) obtenu par intercalation du PVA dans la montmorillonite.

En premier temps, nous avons réalisés un échange cationique de la maghnite avec une solution de NaCl. En second lieu nous avons synthétisé le nanocomposite PVA /Magh-Na, pour cela nous avons utilisé un mélange de différents pourcentages Magh-Na⁺ (5, 10, 15 et 20%) en masse par rapport à la masse de PVA, cette opération a pour but d'étudier l'influence des interactions PVA/Magh-Na⁺ sur les propriétés thermiques.

Afin d'identifier le nanocomposite PVA/Magh-Na⁺, nous avons employé différentes méthodes de caractérisation à savoir FT-IR, DRX et DSC.

Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de la maghnite-Na⁺ améliore clairement la stabilité thermique des nanocomposites obtenus par rapport au polymère pure. Cela est attribué aux interactions entre les chaînes polymériques et les sites actifs de la maghnite. L'effet de renforcement de l'argile au polymère a été confirmé par la croissance de la rigidité de matériau nanocomposite.