

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

**Thème**

Synthèse, caractérisation et étude de la biodégradation du PMMA et des nanocomposites PMMA/C30B.

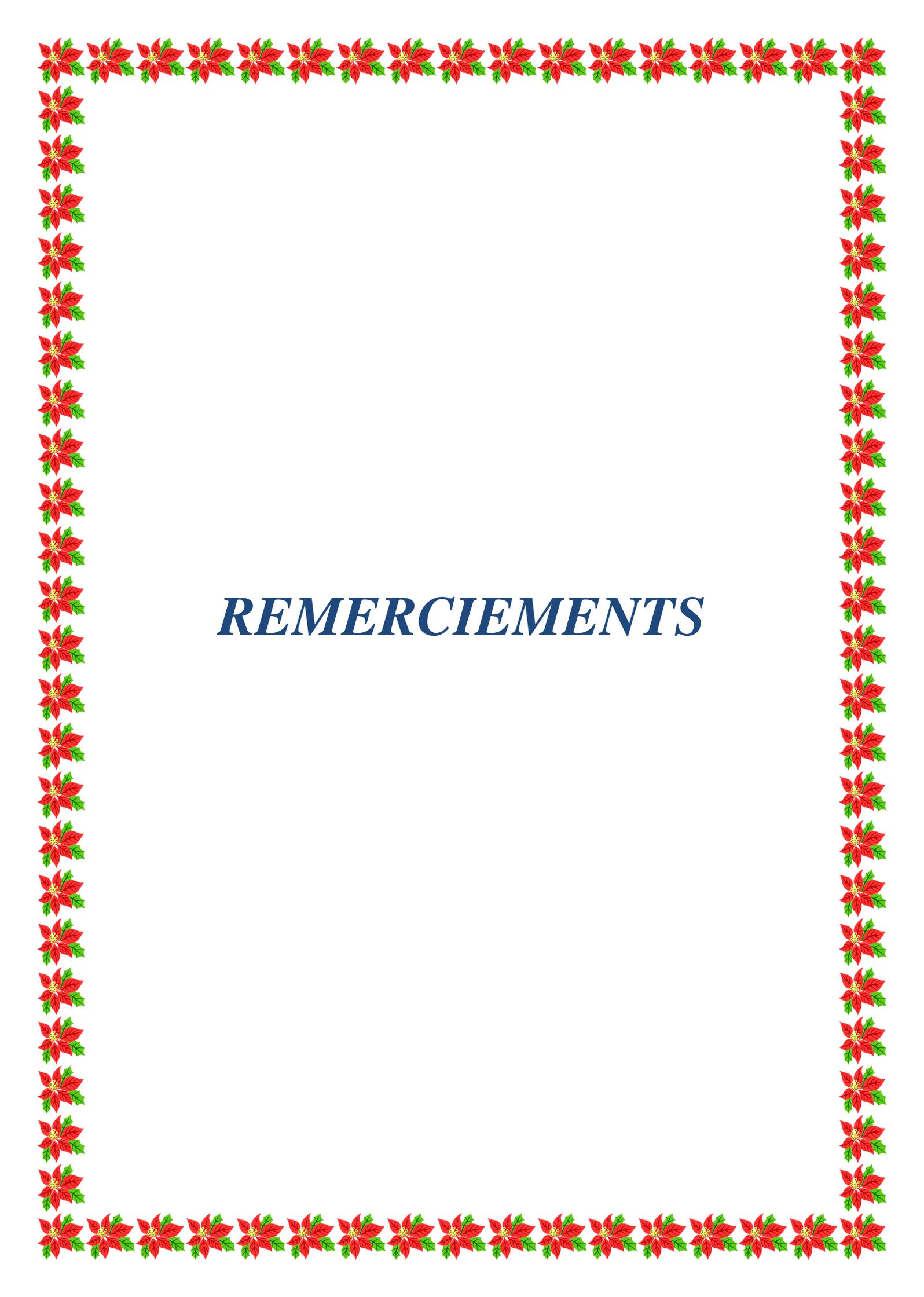
Présenté par :

- SLIMANI Ahlam
- YAHIAOUI Rachel

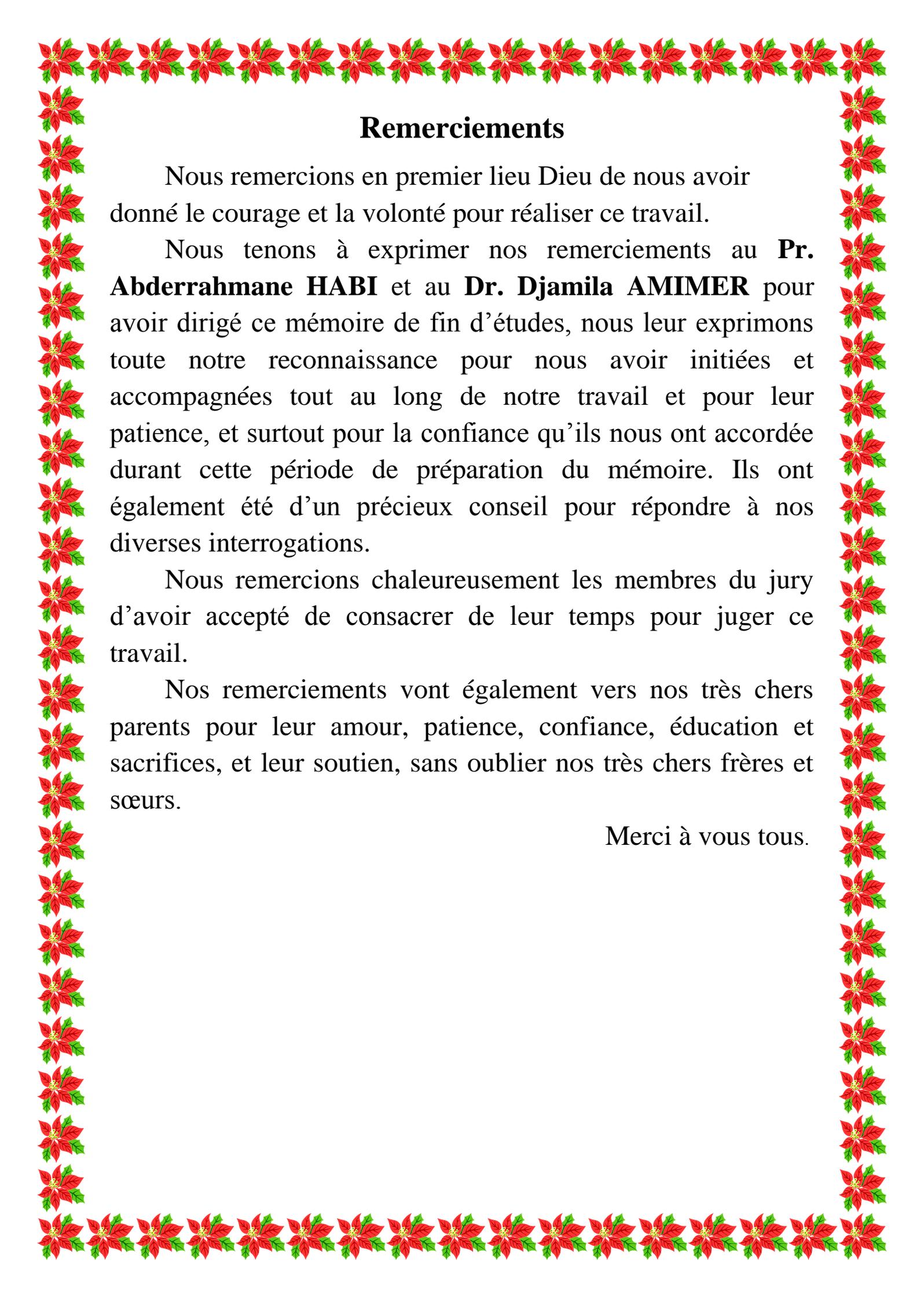
Jury :

Présidente : Lynda ZAIDI	MCB	UAMB
Examinatrice : Zakia BOUARICHE	MAA	UAMB
Promotrice : Djamila AMIMER	MCB	UAMB
Co-promoteur : Abderrahmane HABI	Professeur	UAMB

Promotion 2019-2020



***REMERCIEMENTS***



## Remerciements

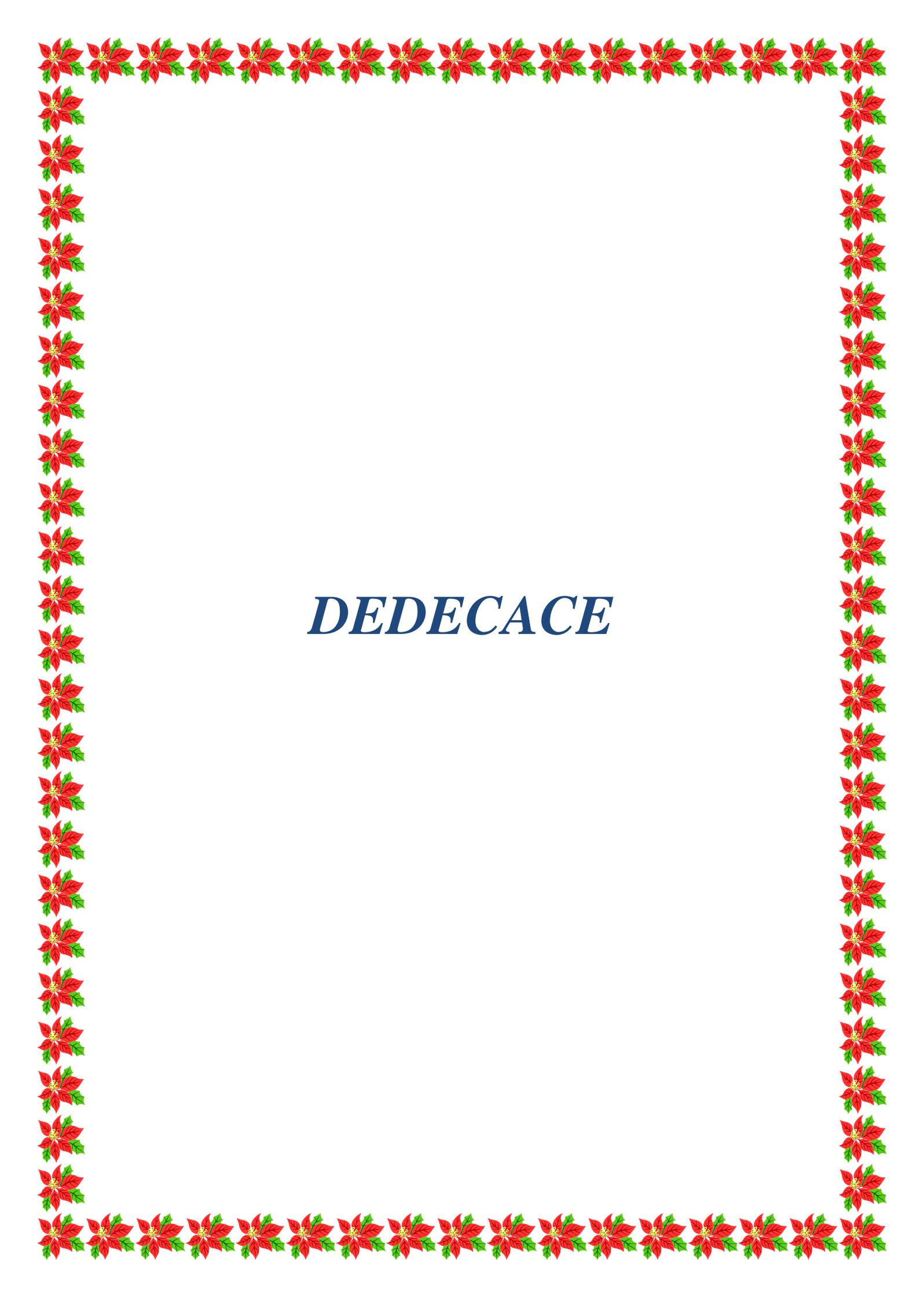
Nous remercions en premier lieu Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements au **Pr. Abderrahmane HABI** et au **Dr. Djamila AMIMER** pour avoir dirigé ce mémoire de fin d'études, nous leur exprimons toute notre reconnaissance pour nous avoir initiées et accompagnées tout au long de notre travail et pour leur patience, et surtout pour la confiance qu'ils nous ont accordée durant cette période de préparation du mémoire. Ils ont également été d'un précieux conseil pour répondre à nos diverses interrogations.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté de consacrer de leur temps pour juger ce travail.

Nos remerciements vont également vers nos très chers parents pour leur amour, patience, confiance, éducation et sacrifices, et leur soutien, sans oublier nos très chers frères et sœurs.

Merci à vous tous.



*DEDECACE*



## « DEDICACE »

*Je dédie ce mémoire A mes très chers parents:*

*Ma mère **NOIARA***

*Mon père **ABDELHAMID***

*Pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer*

*A mon cher mari **Adel***

*Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.*

*A mes frères et mes sœurs*

***Nassima, Faouzi, Nassim, Wassila, Hania et Abderrahim.***

*A mes bons frères et mes belles sœurs*

***Khaled, Said, Soufian, Sissa et Ghania.***

*A mes petits anges*

***Maroua, Rayen, Amire, Djana, Hamza, Mamou, Dadi, Ahmed, Ayoub, Yani et Eline.***

*A ma chère binôme **YAHIAOUI Rachel**, j'espère que la vie lui réserve le meilleur*

*Spéciale dédicace à mes chères amies **Nawel ET Liticia.***

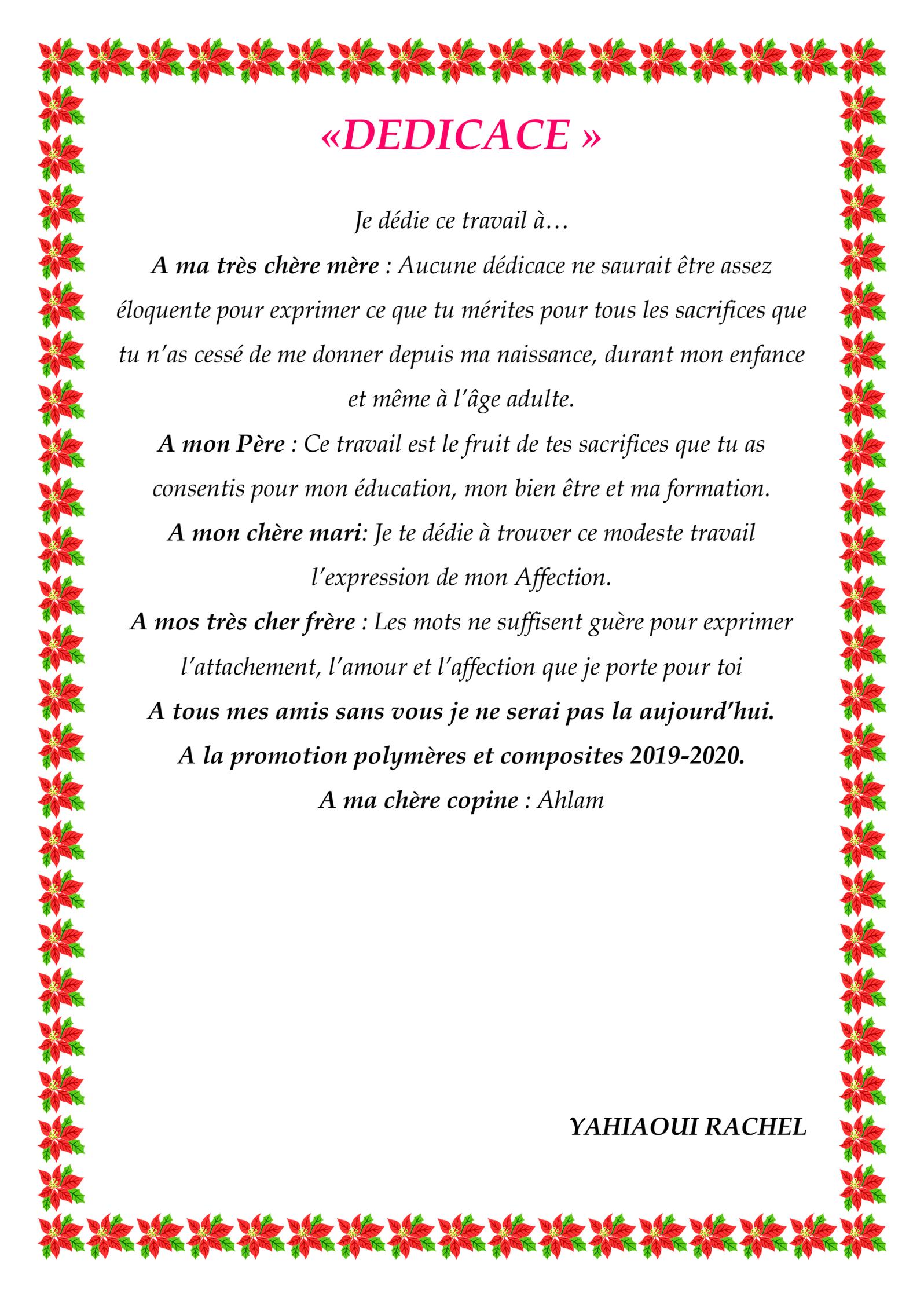
*A mes camarades pour son aide, son*

*Soutien tout au long de réalisation de ce travail*

*A qui je témoigne toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements*

*A tout le groupe de Génie des polymères 2020*

**SLIMANI AHLAM**



## «*DEDICACE*»

*Je dédie ce travail à...*

*A ma très chère mère : Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

*A mon Père : Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation, mon bien être et ma formation.*

*A mon chère mari: Je te dédie à trouver ce modeste travail l'expression de mon Affection.*

*A mos très cher frère : Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour toi*

*A tous mes amis sans vous je ne serai pas la aujourd'hui.*

*A la promotion polymères et composites 2019-2020.*

*A ma chère copine : Ahlam*

**YAHIAOUI RACHEL**

# ***SOMMAIRE***

# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)</b>	
<b>I.1 Les polymères biodégradables.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1 Classes des polymères biodégradables .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2 Biodégradations des polymères .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2 Les polymères non biodégradables.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3 Polyméthacrylate de méthyle.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1 Préparation de polyméthacrylate de méthyle.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1.1 Polymérisation .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.2 Mise en forme du matériau.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2.1 Production du monomère.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.2.2 Formule chimique.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.3 Propriétés du PMMA.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.3.1 Propriétés physiques.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.3.2 Propriétés électriques.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3.3.3 Propriétés chimiques.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3.3.4 Propriétés mécaniques.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3.3.5 Propriétés thermiques.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.3.6 Propriétés optiques.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.4 Dégradation du PMMA.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.5 Utilisation du PMMA.....</b>	<b>13</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Chapitre II : Nanocomposites</b>	
<b>II.1 Définition.....</b>	<b>16</b>
<b>II.2 Les nanocharges .....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.1 Les renforts lamellaires inorganiques de type Montmorillonite .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1.1 Structure de la montmorillonite .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1.1.1 Charge du feuillet .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2.1.1.2 Hydratation de l'argile et gonflement cristallin .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2.1.2 Modifications des phyllosilicates (montmorillonite) .....</b>	<b>22</b>
<b>II.2.1.2.1 Echange cationique .....</b>	<b>23</b>

II. 2. 1. 2. 2 Autres procédés de modification .....	23
II. 2. 2 Nanocharge de type Cloisite 30B .....	24
II.3 Différents morphologies des nanocomposites .....	26
II.3.1 Méthode d'élaboration des nanocomposites .....	28
II.3.1.1 Polymérisation in situ.....	28
II.3.1.2 Dispersion en solution.....	29
II.3.1.3 Dispersion en milieu fondu.....	29
II.4 Classification des nanocomposites.....	30
II.4.1 Suivant les différents types de renforts ou charge.....	30
II.4.1.1 Suivant la matrice.....	30
II.5 Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.....	31
II.6 Morphologies et structures des nanocomposites .....	31
II.7 Propriétés et applications des nanocomposites .....	32
II.7.1 Comportements mécaniques .....	32
II.7.2 Propriétés de barrière chimique.....	32
II.7.3 Stabilité thermique.....	33
II.7.4 Retardement au feu .....	33
II.7.5 Amélioration de la conductivité électrique .....	33
II.7.6 Optique et optoélectronique .....	33
II.7.7 Applications biomédicales .....	34
Références bibliographiques	

## **Chapitre III: Synthèse bibliographique**

III.1 Structure et morphologie.....	38
III.2 Propriétés thermiques .....	43
III.3 Propriétés mécaniques.....	47
III. 4. Étude de la biodégradation.....	49
Références bibliographiques	
<b>Conclusion.....</b>	<b>59</b>

## Liste des abréviations

1D	: Une dimension
2D	: Deux dimensions
3D	: Trois dimensions
AA-MMT	: Montmorillonite modifiée avec alkylammonium
AP-MMT	: Montmorillonite modifiée avec alkylphosphonium
ATG	: Analyse thermogravimétrique
CA	: Acétate de cellulose
CAP	: Phtalate d'acétate de cellulose
CEC	: Capacité d'échange cationique
CTAB	: Cetyltriméthylammonium du bromure
$d_{001}$	: Distance interfoliaire
DRX	: Diffraction des rayons x
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage
DP	: La poly-dispersion
EPC	: Composite de polymérisation ex situ
EPC <sub>30</sub>	: Les composites ex situ pendant 30 jours
EPC <sub>60</sub>	: Les composites ex situ pendant 60 jours
GPC	: Chromatographie par perméation de gel
HAP	: Hydroxyapatite
IPC	: Composite de polymérisation in situ
IPC <sub>30</sub>	: Les composites in situ pendant 30 jours
MCC	: Cellulose micro / nano cristalline
MMT	: Montmorillonite
M-MMT– CTAB	: MMT organomodifié par CTAB
MMT – CTAB	: MMT organophile non modifié par CTAB
$M_w$	: Poids moléculaire moyen
MAM	: Méthacrylate de méthyle
OMMT	: Montmorillonite organomodifié
P <sub>30</sub>	: Le polymère pur pendant 30 jours

P <sub>60</sub>	: Le polymère pur pendant 60 jours
PHA	: Polyhydroxyalcanoate
PLA	: Acide polylactique
PE	: Polyéthylène
PVC	: Polychlorure de vinyle
PS	: Polystyrène
PMMA	: Polyméthacrylate de méthyle
PHBV	: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
PHB	: Le poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate)
PEA	: Polyesteramide
PCL	: Polycaprolactones
PC	: Polycarbonate
SAA-MMT	: AA-MMT modifiée par un agent de couplage du silane
SAP-MMT	: AP-MMT modifiée par un agent de couplage du silane
TEM	: Microscope électronique a transmission
TPO	: Baguettes de protections
T <sub>g</sub>	: Température de transition vitreuse
UV	: Ultra-violet

## Liste des figures

### Chapitre I : Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

**Figure I.1 :** Classement des polymères biodégradables.

**Figure I.2 :** Mécanisme d'obtention de MMA.

**Figure I.3 :** Dépolymérisation du PMMA en monomères.

### Chapitre II : Nanocomposites

**Figure II.1:** Les trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions.

**Figure II.2:** Organisation multi-échelle de la Montmorillonite.

**Figure II.3:** Représentation schématique de la structure cristalline des phyllosilicates 2 :1(montmorillonite).

**Figure II.4:** Localisation de l'eau dans les particules argileuses : (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline (capillaire) sous forme d'hydroxyle.

**Figure II.5:** Hydratation de l'argile au niveau de l'espace interfoliaire d 1 à 3 couches d'eau.

**Figure II.6:** Modification chimique d'une argile.

**Figure II.7 :** Structure de l'ion modificateur ammonium quaternaire methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl de la Cloisite 30B, où la chaîne tallow est composée de 65% de chaînes en C18, de 30% de chaînes en C16, et de 5% de chaînes en C14.

**Figure II.8 :** Spectres de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B comparée avec une argile naturelle de type montmorillonite Na<sup>+</sup>.

**Figure II.9:** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites.

**Figure II.10:** Schéma d'un microcomposite.

**Figure II.11:** Schéma d'une morphologie intercalée.

**Figure II.12 :** Schéma d'une morphologie exfoliée.

**Figure II.13:** Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ.

**Figure II.14:** Elaboration de nanocomposites par voie solvant.

**Figure II.15:** Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu.

**Figure II.16:** Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites.

### **Chapitre III: Synthèse bibliographique**

**Figure III.1 :** Modèles XRD de nanocomposites PMMA / argile (5% en poids) préparés avec (a) M-MMT – CTAB, (b) MMT – CTAB, et (c) MMT.

**Figure III.2 :** Micrographie TEM de composites PMMA / MMT contenant 1% en poids (a, b) et 5% en poids (c, d) d'organo-MMT.

**Figure III.3 :** Modèles DRX du MMT original, du MMT modifié et du nanocomposite PMMA /MMT :(a) un MMT original, (b) MMT modifié, (c) nanocomposite PMMA/MMT.

**Figure III.4 :** Image TEM du nanocomposite PMMA / MMT.

**Figure III.5 :** Micrographies TEM de nanocomposites PMMA / OMMT contenant 1% en poids d'AA-MMT (a), 1% en poids d'AP-MMT (b), 3% en poids d'AA-MMT (c) et 5% en poids d'AA -MMT (d).

**Figure III.6 :** Scans ATG(a) et DATG (b) de nanocomposites PMMA / Cloisite 15A à diverses fractions pondérales d'argile. La vitesse de chauffage est de 10 ° C / min.

**Figure III.7 :** Scans TGA (a) et DTGA (b) de PMMA et PMMA/nanocomposites avec divers OMMT. La quantité d'argile est de 1% en poids, et la vitesse de chauffage est de 10 ° C / min.

**Figure III.8 :** Perte en masse en fonction de temps de biodégradation par des bactéries (*B. cereus*) des nanocomposites (a) PMMA (S0), (b) PMMA / MMT (2,5% p / v) (S2.5), (c) PMMA / MMT (5% p / v) (S5), (d) PMMA / MMT (10% p / v) (S10) et (e) PMMA / MMT (15% p / v) (S15).

**Figure III.9 :** Dégradation par dégagement de CO<sub>2</sub> par des bactéries (*B. cereus*) de (a) PMMA (S0), (b) PMMA / MMT (2,5% p / v) (S2.5), (c) PMMA / MMT (5% p / v) (S5), (d) PMMA / MMT (10% p / v) (S10) et (e) PMMA / MMT (15% p / v) (S15) nanocomposites.

**Figure III.10 :** L'absorption d'eau en tant que gain de poids de (a) PMMA (S0), (b) PMMA / MMT (2,5% p / v) (S2.5), (c) PMMA / MMT (5% p / v) (S5), (d) PMMA / MMT (10% p / v) (S10) et (e) PMMA / MMT (15% p / v) (S15) nanocomposites.

**Figure III.11 :** Biodégradation des composites PMMA / amidon.

**Figure III.12 :** Absorption d'eau par les mélanges PMMA – CA.

**Figure III.13 :** Absorption d'eau par les mélanges PMMA-CAP.

**Figure III.14 :** (a) Changement de poids moléculaire moyen en masse ( $M_w$ ) en fonction de temps de biodégradation, (b) la poly-dispersion (PD) en fonction de temps de la biodégradation.

**Figure III.15 :** Micrographies MEB de films nanocomposites PMMA / cellulose avant biodégradation et après 30 et 60 jours de biodégradation.

**Figure III.16 :** Thermogrammes DSC des films (a) vierge PMMA, (b) IPC et (c) EPC avant et après biodégradation.

## **Liste des tableaux**

### **Chapitre II : Nanocomposites**

**Tableau II.1** Energies de surface des montmorillonites déterminées par ascension capillaire.

**Tableau II.2** Caractéristiques principales de la Cloisite 30B.

### **Chapitre III: Synthèse bibliographique**

**Tableau III.1** Structure chimique des modificateurs organiques des différents cloisites utilisés, ainsi que leur capacité d'échange cationique et le  $d_{001}$  Espacement mesuré à partir de DRX.

**Tableau III.2** Propriétés des nanocomposites PMMA / argile.

**Tableau III.3** Propriétés mécaniques des différents nanocomposites et PMMA pur.

**Tableau III.4** Valeurs de la résistance à la traction, de la déformation à la rupture et du module de Young en traction pour le PMMA et tous les nanocomposites PMMA / OMMT étudiés.

# ***INTRODUCTION***

## **INTRODUCTION**

Les polymères synthétiques et leurs diverses applications ne cessent d'affecter quotidiennement notre vie moderne à tel point que notre monde actuel est devenu difficilement concevable sans eux. Bien que l'utilisation des polymères soit très ancienne, leur reconnaissance en tant que tels est relativement récente [1].

Les matériaux polymères, appelés plus communément « plastiques » tel que polyéthylène, polypropylène polyméthacrylate de méthyle..., sont largement présents dans de très nombreux domaines d'application en raison de leur compétitivité sur les plans fonctionnels (large gamme de propriétés) et économique.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui est une matière plastique inventée au XVIIIe siècle, est un thermoplastique issu du monomère méthacrylate de méthyle (MAM). Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est de la famille des polyacryliques et méthacryliques des esters [2], qui se polymérise à l'aide de radicaux libres qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne, ou par polymérisation anionique à l'aide d'amorceurs nucléophiles de types carbanions. Il peut être modifié de plusieurs manières et ses grands renforts par des argiles. Il est largement utilisé dans les nombreux secteurs industriels comme cadrans, la médecine, l'optique et électronique.

Le PMMA possède plusieurs propriétés souhaitables, notamment propriété optique exceptionnelle (peut être envisagé comme remplaçant du verre avec une transparence qui peut dépasser 95 % qui est très largement utilisé dans l'industrie de bâtiment), bonne résistance aux intempéries, haute résistance et excellente stabilité dimensionnelle. Ainsi que, il a une faible résistance à l'abrasion, il est assez fragile, brûle facilement et il n'est pas biodégradable. Pour augmenter sa résistance, sa stabilité thermique et le rendre biodégradable, les chercheurs ont essayé d'améliorer ses propriétés par le biais de nanorenforts. Ainsi, par interaction à l'état fondu et parmi les nanorenforts les plus réponsus, les plus compatibles avec notre polymère ont une bonne dispersion dans la matrice comme montmorillonite (pour un nanocomposite contenant 4,2 wt% montmorillonite, le module se double, la résistance augmente de plus de 50%, et la distorsion thermique de température augmente de 80 ° C). Plusieurs autres nanocomposites organiques et inorganiques ont été ajouter [2].

Les nanocomposites PMMA/nanocharge peut être préparé par polymérisation en masse in situ, en suspension en émulsion et intercalaire ou par élaboration par mélange de polymère PMMA/nanocharges.

Notre mémoire, se compose principalement de trois chapitres :

Le premier chapitre décrit la méthode de synthèse du PMMA, leurs différentes propriétés ainsi que leurs utilisations.

Le deuxième chapitre donne des généralités sur les nanocomposites, leurs différentes morphologies et propriétés ainsi que celles de la charge utilisée (montmorillonite).

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur les mélanges de polymères et de nanocomposites, décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour élaboration des mélanges polymériques et des nanocomposites. Egalement les techniques de caractérisations de ces derniers sont présentés. La fin de ce chapitre est consacrée à la discussion de résultats obtenus par différentes recherches.

En fin, le mémoire se termine par une conclusion générale.

**Références bibliographiques**

- [1] **Saad Moulay**, bref historique des polymères, l'actualité chimique, Décembre 1999.
- [2] **Xinyu Huang** and **William J. Brittain**, Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization, American Chemical Society, *Macromolecules* 2001, 34, 3255-3260.

# *CHAPITRE I*

## Chapitre I

### Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon que l'on choisit, comme base de classification, l'origine, le type d'architecture, la structure des motifs monomères, le type de polymérisation ou type de fin de vie de polymère.

Selon leur cycle de fin de vie, on peut classer les polymères en biodégradables comme PHA, PLA... et non biodégradables par exemple PE, PVC, PS, PMMA...

#### I.1 Les polymères biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux <sup>[1]</sup>.

##### I.1.1 Classes des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (**figure I.1**).

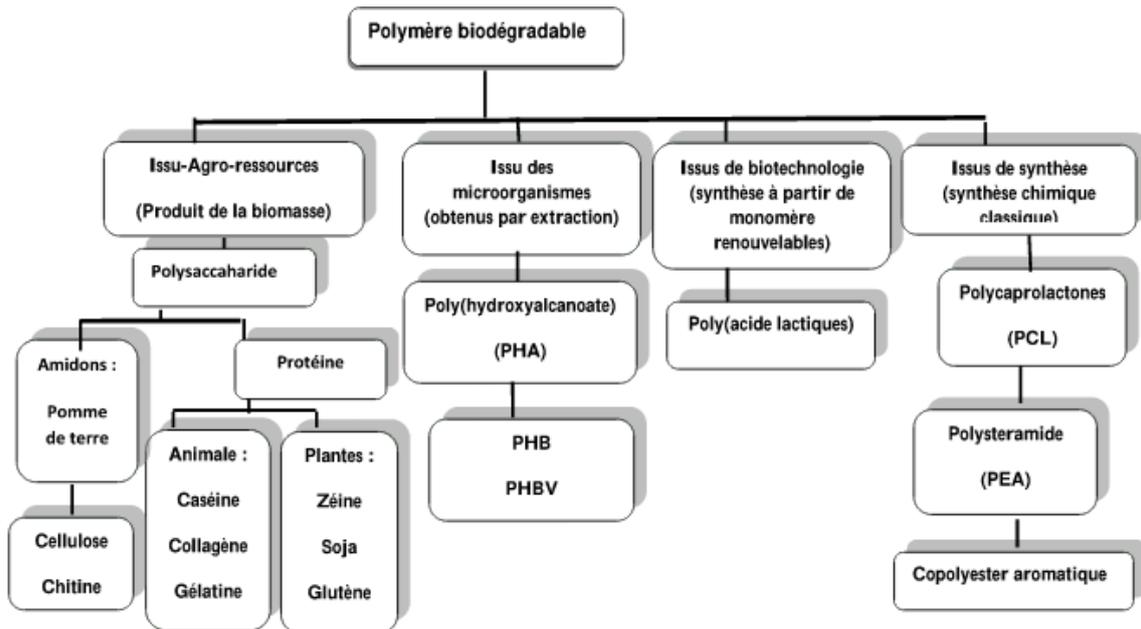


Figure I.1 : Classement des polymères biodégradables [2].

### I.1.2 Biodégradation des polymères

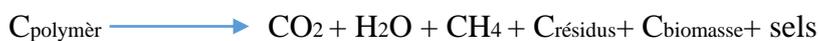
La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en  $H_2O$ ,  $CO_2$  et ou  $CH_4$ , une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique.

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

Conditions aérobiques :



Conditions anaérobiques :



Au cours de la dégradation d'un matériau, sa structure se simplifie progressivement. La biodégradation peut donc avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux.

Il existe trois éléments clés indispensable pour la biodégradation [3,4]: Les microorganismes, L'environnement, Le substrat.

## **I.2 Les polymères non biodégradables**

Les polymères non biodégradables peuvent être issus de ressources fossiles (PE, PS, PVC ...) ou de ressources renouvelables (Polyamide11, PE biosourcé, des PET biosourcé, des PA biosourcés, des PU biosourcés ...). Ils sont sensibles à leur environnement, suivant différents mécanismes de dégradation tel que la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation... [5].

## **I.3 Polyméthacrylate de méthyle**

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) appelé Plexiglas par la compagnie chimique RÖHN and HAAS est un polymère thermoplastique. Il est obtenu par polymérisation radicalaire à l'aide de radicaux libres qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne, ou par polymérisation anionique à l'aide d'amorceurs nucléophiles de types carbanions. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de types hydrogène et VAN DER WAALS [6].

### **I.3.1 Préparation du polyméthacrylate de méthyle**

#### **I.3.1.1 Polymérisation**

Le polyméthacrylate de méthyle a été synthétisé pour la première fois vers 1900 par le Docteur OTTO RÖHM en Allemagne et a été introduit à l'échelle industrielle aux Etats-Unis dans les années 1930. Il existe actuellement trois types de polymérisations : la polymérisation en suspension, en masse (plaques coulées, masse continu) et en solution [7].

##### **a) Polymérisation radicalaire en suspension**

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau et permet l'obtention de poudres ou de « perles ». C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau, mais qui est toujours utilisé par certaines sociétés ayant apporté des améliorations (réutilisation des eaux de filtration) [7].

**b) Polymérisation radicalaire en masse**

On distingue le procédé plaques coulées et le procédé masse continu.

➤ **Procédé plaques coulées:** La polymérisation se fait dans des moules qui reçoivent le sirop (monomère) avec les additifs nécessaires (catalyseur, agent anti-UV, colorants...). Entre deux plaques de verre servant de moule, on polymérise le monomère avec catalyseur en étuve. On obtient ainsi des plaques de dimensions (2 m × 3 m) et de 1 mm à 200 mm d'épaisseur ayant d'excellentes qualités optiques et de surface (celle du verre), sans orientation [7-9].

➤ **Procédé masse continu :** Ce procédé est l'un des plus utilisés. Les étapes sont les suivantes :

1. Préparation d'un mélange de MMA et de ses Co monomères et l'ajout d'amorceur et d'autres ingrédients.

2. Refroidissement de la solution entre  $-40\text{ °C}$  et  $-20\text{ °C}$  suivant le procédé.

3. Polymérisation en général dans un réacteur agité continu où le taux de conversion est amené entre 50 et 60%.

4. Dévolatilisation (une extrudeuse ou un dévolatiliseur flash) par réchauffage rapide de la solution vers  $210\text{ °C}$  et évaporation des monomères n'ayant pas réagi.

A la fin du procédé, on obtient des granulés. Les monomères évaporés sont condensés puis recyclés ou distillés pour alimenter le réacteur de mélange [7].

**c) Polymérisation radicalaire et anionique en solution**

➤ **Procédé continu en solution :** La polymérisation a lieu en solution dans un solvant du polymère, en général un solvant aromatique comme le toluène. La réaction est menée de façon continue avec un procédé masse (seules les températures de polymérisation sont différentes). La réaction des monomères est quasi complète. Seul le solvant est à recycler. La polymérisation radicalaire contrôlée en solution permet l'obtention de structure à bloc de type MABuM : poly (méthacrylique de méthyle) – bloc – poly (acrylate de butyle) – bloc – poly (méthacrylate de méthyle) [7].

➤ **Polymérisation anionique en solution :** La polymérisation a lieu également dans un solvant aromatique : la réaction est amorcée par des composés organiques du lithium contrôlée par des ligands également lithiés. Le polymère obtenu à un taux de syndiotacticité élevé ( $>70\%$ ). C'est le procédé de fabrication de copolymères à blocs poly (styrène)-bloc-polybutadiène-bloc-poly (méthacrylate de méthyle) (SBM)

développés par ARKEMA suite aux travaux dans les années 1990 de la société ORKEM [6-7].

### I.3.2 Mise en forme du matériau

Le polyméthacrylate de méthyle est le produit de polymérisation du méthacrylate de méthyle [10].

#### I.3.2.1 Production du monomère

Le méthacrylate de méthyle, ou MAM, est un liquide à température ordinaire qui bout au voisinage de 100 °C. C'est un monomère qui conduit au polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le méthacrylate de méthyle est un produit peu toxique ; le seuil olfactif de détection est voisin de 0,3 ppm (parties par million), les vapeurs peuvent être irritantes pour les yeux et les voies respiratoires et tout contact avec la peau doit être évité [10].

Le principe du procédé de production du méthacrylate de méthyle repose sur les réactions suivantes [10] :

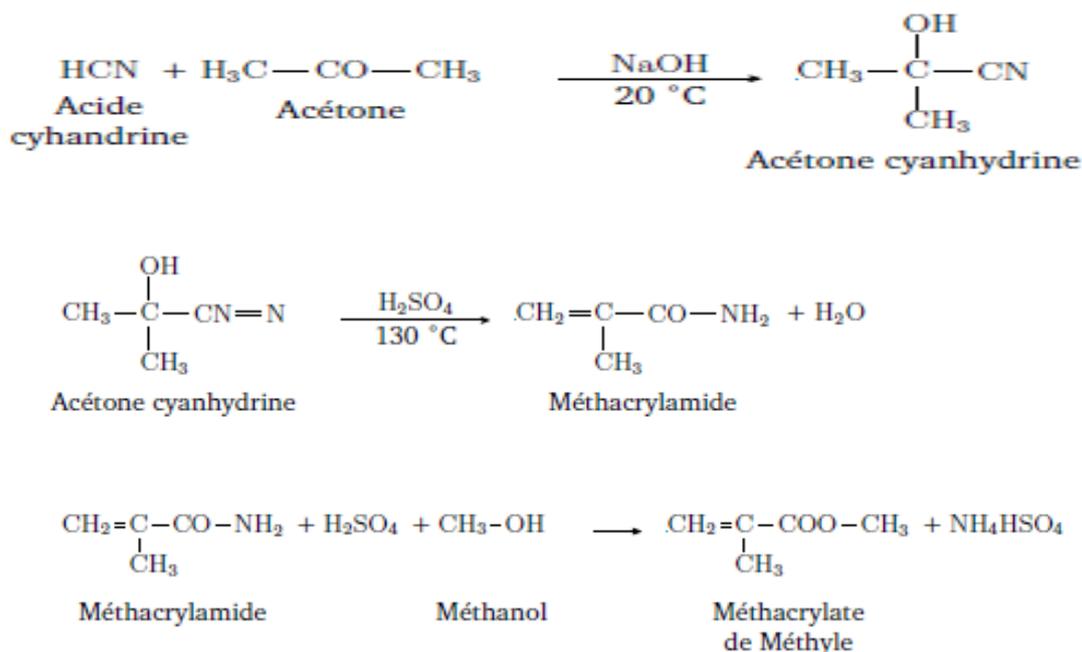
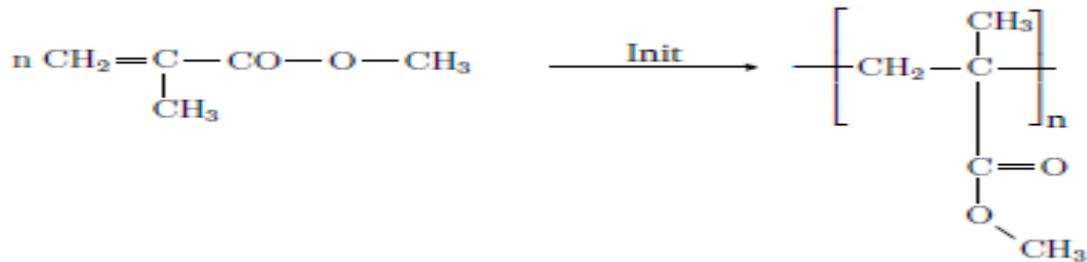


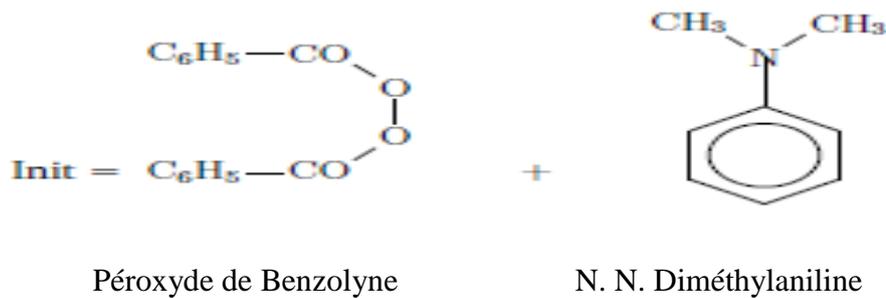
Figure I.2 : mécanisme d'obtention de MMA.

### I.3.2.2 Formule chimique

Le méthacrylate de méthyle sert essentiellement à produire le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). La réaction de polymérisation radicalaire est amorcée par des radicaux libres formés dans le milieu à partir de composés tel que le peroxyde de benzoyle dont la décomposition peut être accélérée par la présence de certains réducteurs tels que le N.N.diméthylaniline [10].



Avec initiateur est donné par l'association suivante :



### I.3.3 Propriétés du PMMA

#### I.3.3.1 Propriétés physiques

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

1. La densité est de 1,18 g/cm<sup>3</sup>.
2. La masse moléculaire moyenne est de 106 à 3.106 g/mole.
3. Son indice de réfraction est de 1,493.
4. Absorption d'eau à 20 °C est de :
  - (a) 0,25% après 24 h d'immersion ;
  - (b) 0,5% après 7 jours d'immersion.
5. Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable, dans le visible 380 à 780 nm, l'absorption de lumière n'atteint que 50% pour une épaisseur de 3 mm.
6. Le PMMA peut aisément se colorer y compris dans des teintes fumées pour vitrage.

7. Le PMMA a d'excellentes résistances aux agents atmosphériques [9, 11,12].

### I.3.3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques peuvent être nettement affectées par la reprise d'humidité. Le PMMA est électrostatique, ce qui peut nuire à sa présentation (attraction de poussière); on peut pallier cet inconvénient en utilisant des produits antistatiques lors de la mise en forme des produits finis.

Les propriétés électriques principales du PMMA sont résumées ci-dessous :

1. Rigidité diélectrique est de : 15 à 20 kV/mm;
2. Résistivité transversale est de : 10<sup>15</sup> à 10<sup>16</sup> cm;
3. Permittivité relative "r est de :
  - (a) 3, 0 à 4, 0 à 50 ou 60Hz.
  - (b) 3, 0 à 3, 5 à 1 kHz.
  - (c) 2, 7 à 3, 2 à 1MHz.
4. Facteur de pertes diélectriques tg est de :
  - (a) 4 · 10<sup>-2</sup> à 5 · 10<sup>-2</sup> à 50 ou 60Hz.
  - (b) 3 · 10<sup>-2</sup> à 5 · 10<sup>-2</sup> à 1 kHz.
  - (c) 2 · 10<sup>-2</sup> à 3 · 10<sup>-2</sup> à 1MHz [13-15].

### I.3.3.3 Propriétés chimiques

1. Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires
2. Jusqu'à 60 °C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion, le méthanol à 30, ...
3. Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème.
4. Les résistances aux intempéries sont très bonnes [9, 12, 16].

### I.3.3.4 Propriétés mécaniques

1. Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse varie de 110 à 135 °C selon les produits, c'est-à-dire qu'à température ambiante il sera dur, rigide, cassant avec un faible allongement.

2. Fluage : son fluage est assez limité. Au-delà des contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement (crazing). Ce phénomène est même accentué en présence d'agents agressifs (alcools, essences . . .).
3. Choc : la résistance au choc est relativement faible et le polymère est cassant.
4. Dureté : le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement.
5. Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 GPa.
6. Sa contrainte de rupture en traction est de 65 à 77 MPa.
7. Son module de flexion est de 2,28 à 3,32 GPa.
8. Sa contrainte de rupture en flexion 84 à 110 MPa.
9. Excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement [9,10, 12, 17, 18].

### I.3.3.5 Propriétés thermiques

1. Le PMMA est combustible et brûle lentement sans fumée excessive.
2. La température maximale d'utilisation est faible, inférieure à 80 °C.
3. La température de fusion est de 110 à 240 °C.
4. La température de transition vitreuse est 110 à 135 °C.
5. La température de résistance continue est de 85 °C.
6. La conductivité thermique : 0,19 W/mK.
7. Le coefficient de dilatation thermique :  $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [9, 10, 12].

### I.3.3.6 Propriétés optiques

1. L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42 °C, ce qui permet la réalisation de «conducteurs» de lumière, fibres optiques.
2. Son indice de réfraction (pour  $\lambda = 587,7 \text{ nm}$  hélium) est de 1,491 ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication optique.
3. La transparence : 92% de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm [9, 16].

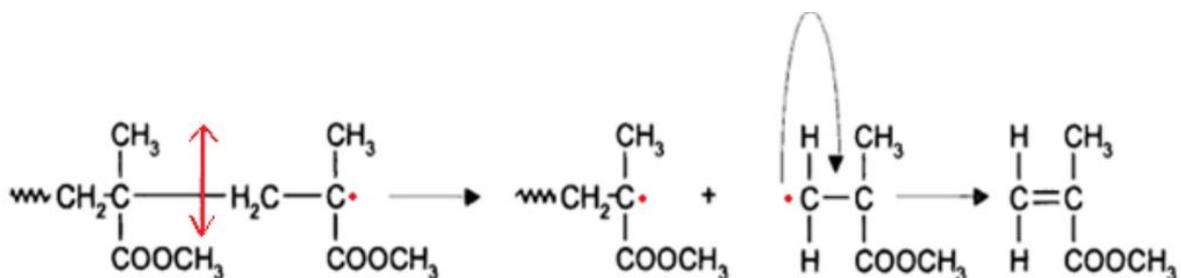
### I.3.4 Dégradation du PMMA

La dégradation thermique du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été étudiée de manière approfondie. Il est bien admis que le processus de dégradation est une réaction en chaîne radicale impliquant l'initiation, la propagation, le transfert et réactions de terminaison.

Dans le processus de dégradation, les facteurs ayant les effets observables sur le comportement de décomposition comprennent la masse moléculaire, la polydispersité [19], tacticité [20], et les dimensions de l'échantillon [21]. Les effets de la tacticité sur le comportement de dégradation du PMMA ont été étudiés par **KASHIWAGI et al.** [20], **JELLINEK et al.** [23] et **Chiamtore et al.** [21]. Les deux types de PMMA (PMMA isotactique et PMMA syndiotactique) ont des voies de décomposition et une énergie d'activation similaires. Le PMMA isotactique se décompose à une température légèrement inférieure et sur une gamme plus large, par rapport au PMMA syndiotactique. On a également signalé que le PMMA isotactique est plus sensible au rayonnement électronique, c'est-à-dire qu'il se dégrade plus facilement, que le PMMA syndiotactique [22].

Le PMMA présente, par rapport aux isolants électriques classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation. Une décharge qui se produit à la surface du polymère constitue un facteur de vieillissement dont les processus physico-chimique ne sont pas encore bien connus. Le PMMA est sujet d'une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MAM dans un intervalle de températures allant de 150 à 500 °C. Il a été monté que des facteurs tels que la tacticité, les groupements des bouts de chaînes, la concentration en comonomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation.

La rupture de liaison covalente C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de nouvelle chaîne de faible masse moléculaire tel que schématisé dans la **figure I.3**



**Figure I. 3:** Dépolymérisation du PMMA en monomères.

### I.3.5 Utilisation du PMMA

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [16] :

**A) Les applications industrielles :** Cadrons, hublots et capots de machines à laver, chaînes Hi-Fi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire.

**B) L'ameublement et décoration :** Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.

**C) Le sanitaire :** Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).

**D) Le bâtiment concernant tout particulièrement**

1. Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, pare-soleil, brise vent).

2. L'éclairage : dômes, coupes, voûtes, survitrage.

3. La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.

**D) Les loisirs :** Articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches . . .

**E) L'optique et l'électronique :** Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopes . . .

**F) L'électrotechnique :** Pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.

**G) La médecine :** Le PMMA a une bonne compatibilité avec le tissu humain :

1. Chirurgies cosmétiques pour réduire de manière permanente des rides.

2. Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.

**H) L'aéronautique :** Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions.

## Références bibliographiques

- [1] <http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/htdocs/Documents/Livademe.pdf>
- [2] **Schwach E., Avérous L.**; Starch-based biodegradable blends: morphology and Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch, *J. Macromol. Sci. Part C, Polym. Rev.*, C4: 231 -274, (2004)
- [3] **Van der Zee M.**, Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas, (1997)
- [4] **David K. P.**, Biodegradable Polymers, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, United Kingdom, (2006)
- [5] [http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training course](http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training%20course)
- [6] **S. Lafaye.** Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères solides. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg 1, France, 2002.
- [7] **M. Carrega and Collectif Dunod.** Matériaux polymères. Dunod, 2<sup>ème</sup> édition, 2007.
- [8] **J. Bost,** Matières plastiques. I. Chimie Applications, 2<sup>ème</sup> édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1985).
- [9] **J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, and M. Piperaud.** Précis Matières plastiques. AFNOR, 5<sup>ème</sup> édition, 1994.
- [10] **R. Perrin and J. P. Scharef.** Chimie industrielle. Editions Masson, Paris, 1995.
- [11] **C. Perrin.** Polyacryliques Poly (méthacrylate de méthyle). Techniques de L'Ingénieur, A 3350, 1981.
- [12] **J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, and M. Piperaud.** Précis Matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, Normalisation. Editions Nathan, Paris, 1996.
- [13] **A. Anton.** Matériaux isolants solides - caractéristiques électriques. Techniques de l'Ingénieur, D 2315, 2003.
- [14] Synthèse faite GAGGIONE SAS – Information issues du Précis de «MATIERE PLASTIQUE NATHAN», (2007).
- [15] **Kahina ISSAADI,** Études des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge, Université de Bretagne Sud Lorient, France (2015).
- [16] **M. Carrega.** Matériaux polymères. Editions Dunod, Paris, 2000.
- [17] **J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, and M. Piperaud.** Précis Matières plastiques, Structures-propriétés, Mise en œuvre, Normalisation. Editions Nathan, Paris, 1982.
- [18] **M. Reyne.** Les plastiques. Presses Universitaires de France, Paris, 1998.

[19] **Inaba A.; Kashiwagi T**, Calculation of thermal degradation initiated by random scission.I. Steady stat radical concentration. *Macromolecules*, 19: 2412 (1986).

[20] **Kashiwagi T.; Horil H.; Hatada K.; Kitayama T**, *Polym, Bull*, 21: 433 (1989).

[21] **Chiantore. O, M. P. Luda di Cortemiglia and Guaita, M**, Changes of Degree of Polymerisation in the Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate); Elsevier Science Publishers Ltd, England. Printed in Great Britain (1989).

[22] **Sharma, V. K.; Pethrich, R. A.; Affrossman, S**, *Polymer*, 23: 1732 (1982).

[23] **Jellinek H.H and Luh MD**; Thermal Degradation of Isotactic and Syndiotactic Poly (methyl methacrylate); *Journal of Physical Chemistry*; 70(11):3672 (1966).

# *CHAPITRE II*

## Chapitre II

### Nanocomposites

#### II.1 Définition

Les matériaux composites sont constitués de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède [1]. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "mésocomposite" soit plus approprié [2]. Dès lors, ils peuvent répondre aux cahiers des charges de nombreuses applications et leur utilisation ne fait que s'accroître au cours de ces dernières années. Les composites à base de polymères représentent la classe la plus importante de ces nouveaux types de matériaux de par les nombreux avantages que ces matrices organiques apportent, comme la facilité de mise en œuvre, leur faible coût, leur résistance à la corrosion et, leur atout majeur par rapport aux composés métalliques, leur faible poids. La formation du composite se fait par ajout de charges, généralement inorganiques, afin d'améliorer les performances du matériau polymère en terme de rigidité, de résistance au feu et dans certains cas de conductivité électriques. Ces charges sont généralement sous forme de fibres de diamètre supérieure à 1 micromètre. Cependant, l'efficacité des performances attendues par l'ajout de ces charges est à relier à la quantité de surface des interfaces et, pour certains cas, de la capacité de la charge à former un réseau tridimensionnel au sein de la matrice ce qui nécessite généralement, dans le cas de ces additifs microscopiques, une concentration importante en charge. Les propriétés de la matrice polymère en termes de processabilité s'en trouvent fortement affectées. Dès lors, depuis deux décennies, de nouvelles charges, aux dimensions nanoscopiques font leur apparition afin d'atteindre les mêmes niveaux de performances à des taux de charges bien inférieures. Leurs faibles dimensions permettent en effet d'augmenter les interfaces polymères-charges et de faciliter la création du réseau tridimensionnel [1]. En effet, l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés telles que mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques, et ainsi d'élargir leur domaine d'application [2]. En pratique, deux synergies extrêmes entre les nanocharges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains nanocomposites.

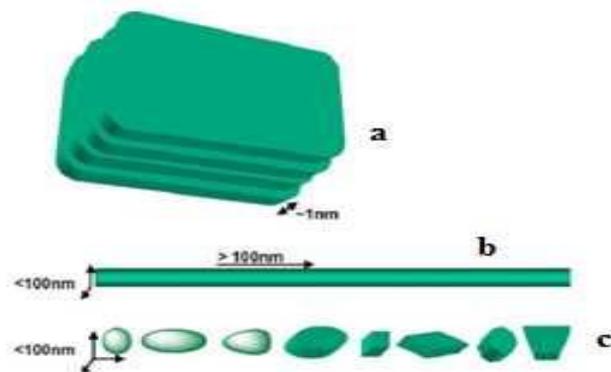
**Faible synergie ou interphase molle :** De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a une diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus

importante d'interactions Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.

**Forte synergie ou interphase rigide** : L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires à la surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase. Ainsi, de nombreux travaux ont montré une relation entre la diminution de la mobilité locale des chaînes macromoléculaires au voisinage de la charge et une augmentation de la résistance thermique des nanocomposites [3].

## II.2 Nanocharges

Généralement, il existe deux grandes classes de nanocharges : les nanocharges organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbone ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Les nanocharges inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles ou les silices cependant les plus utilisées actuellement sont les argiles comme le talk ou la montmorillonite [4]. Les nanocharges ont au moins une de leurs dimensions inférieure à 100nm et elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie (**figure II.1**)



**Figure II.1:** Les trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions [5].

➤ Nanocharges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet) (**Figure. II.1.a**):

Dans ce cas, une seule dimension est de l'ordre du nanomètre; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (la pointe) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

- Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres) (**Figure. II.1.b**):

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est largement plus grande ( $>100\text{nm}$ ), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskies de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De telles nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

- Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) (**Figure.II.1.c**):

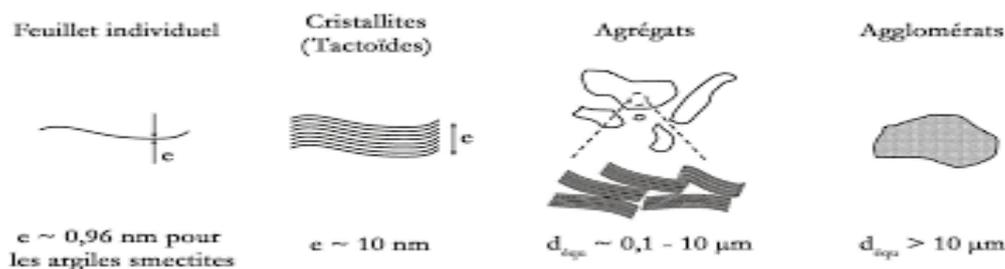
Les trois dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules iso dimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice). Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice [5].

## II.2.1 Renforts lamellaires inorganiques de type Montmorillonite

À ce jour, la montmorillonite (MMT) figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites à matrices polymères.

### II.2.1.1 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2:1) dont deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique. Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés : un plan, dit basal, est constitué uniquement d'ions  $\text{O}^{2-}$  où le deuxième plan, dit compact, est composé d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle: en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou en agrégat, (**Figure II.2**).

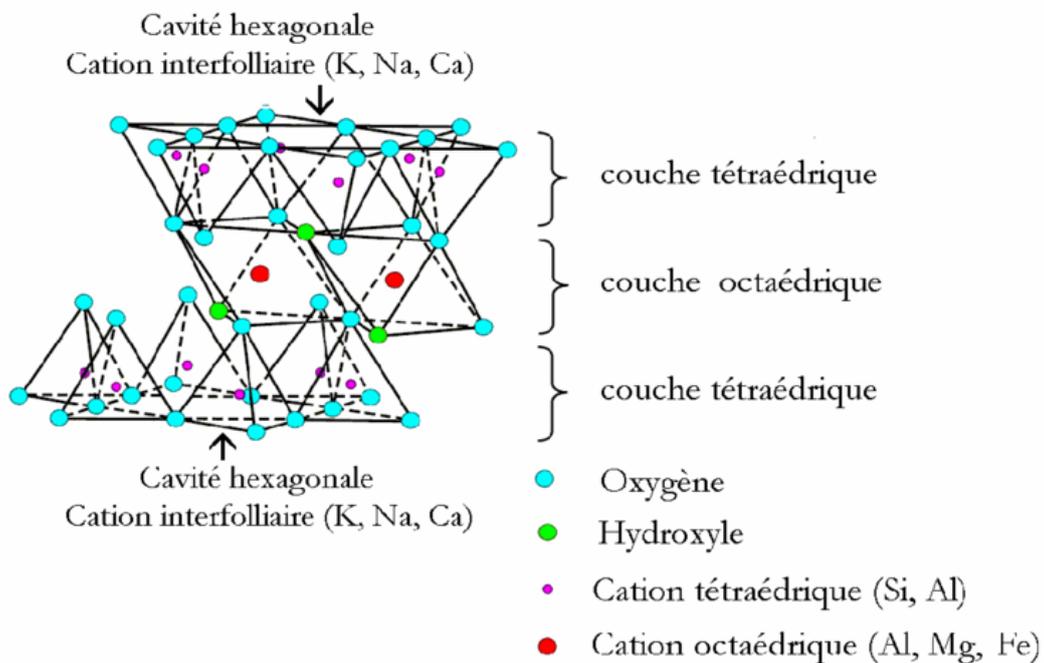


**Figure II.2:** Organisation multi-échelle de la Montmorillonite [6].

Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un petit cation, le plus souvent du silicium  $\text{Si}^{4+}$ . Les couches octaédriques sont formées de deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six  $\text{O}^{2-}$  et/ou  $\text{OH}^-$ , se place un cation (le plus souvent  $\text{Al}^{3+}$ ).

Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (Notée  $d_{001}$ ). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets.

L'épaisseur de l'ensemble des couches (tétraédrique et octaédrique) est de  $9.6\text{\AA}$  et l'association d'un espace interfoliaire avec ces couches donne la distance réticulaire (dspacing) calculée à partir de la fraction des rayons X (DRX).



**Figure II. 3:** Représentation schématique de la structure cristalline des phyllosilicates 2 :1(montmorillonite) [7].

L'espace inter-feuillets de l'argile, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par  $H_2O$  ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux.

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et est notée  $d_{001}$ .

La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg :  $\lambda = 2 d_{001} \sin\theta$  avec  $\theta$ : angle de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau des rayons X.

La Montmorillonite est la smectite la plus connue et la plus étudiée; sa structure est schématisée sur la figure précédente. Par ailleurs, la couche interfoliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T.O.T. sont principalement  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ . Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet. L'échange de ces cations interfoliaires représente environ 80% de la capacité globale d'une smectite tandis que la fixation des cations par les groupes de bords ne représente que 20% de cette capacité.

### II.2. 1. 1. 1 Charge du feuillet

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre Part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y aura apparition de groupes silanols ( $\text{Si-OH}$ ) ou aluminol ( $\text{Al-OH}$ ) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

-En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène  $\equiv\text{Si-OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O}$  (1)

-En couche octaédrique : - Capture d'un ion hydrogène  $\equiv\text{Al-OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al-OH}_2^+$  (2)

- Libération d'un ion hydrogène  $\equiv\text{Al-OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al-O}^- + \text{H}_2\text{O}$  (3)

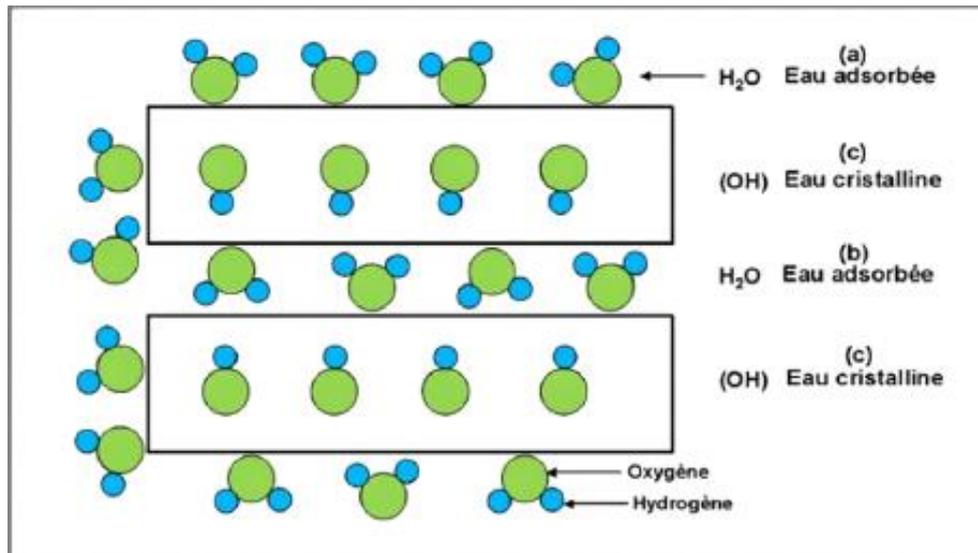
De plus, en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation [6]. **Stadler** et **Schindler** [8] ont étudié les valeurs de constantes d'équilibre des réactions régissant la spéciation de ces groupements silanols et aluminols sur une montmorillonite en fonction du pH et de la solution :

- pour des  $\text{pH} < 7$ , les groupements aluminols sont sous forme cationique ou neutre ; la forme anionique ne devenant significative que pour des pH basiques.

- les groupements silanols, en revanche, sont sous forme anionique pour des  $\text{pH} > 5$ .

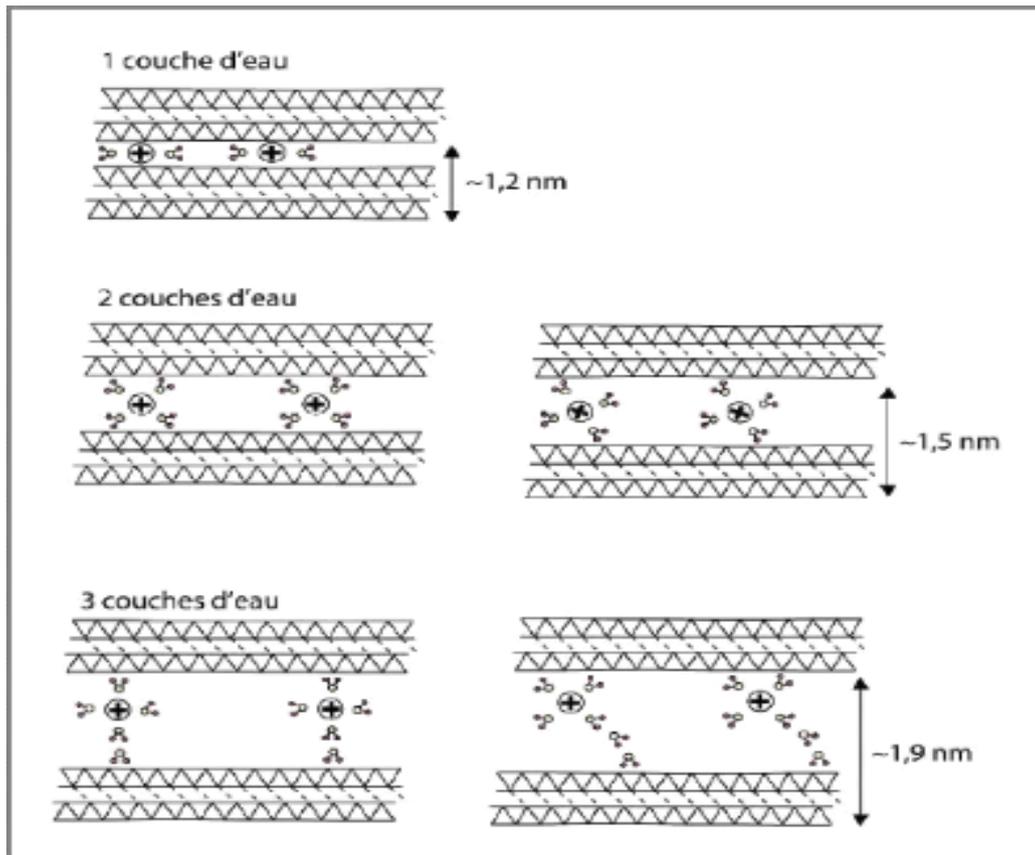
### II. 2. 1. 1. 2 Hydratation de l'argile et gonflement cristallin

L'argile est caractérisée, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par sa capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristallins sous forme d'hydroxyle ( $\text{OH}$ ) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (**figure II.4**).



**Figure II.4:** Localisation de l'eau dans les particules argileuses : (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline (capillaire) sous forme d'hydroxyle<sup>[6]</sup>.

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. A l'état sec, la cohésion des empilements des feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. La **figure II.5** schématise les différentes morphologies des smectites hydratées.



**Figure II.5:** Hydratation de l'argile au niveau de l'espace interfoliaire [6].

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30  $\mu\text{m}$ ), encore appelés agrégats.

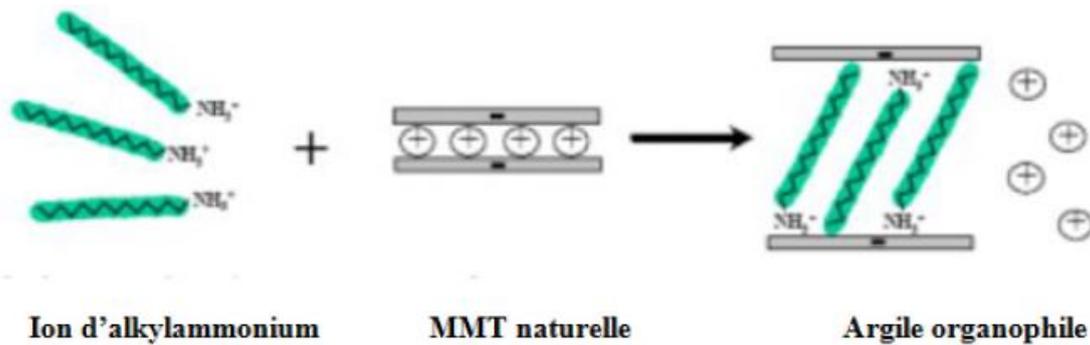
L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [6].

### II. 2. 1. 2 Modifications des phyllosilicates (montmorillonite)

La MMT naturelle à un caractère hydrophile, dans certains cas, sa modification est nécessaire pour obtenir une hydrophobique montmorillonite (OMMT) plus compatible avec les matrices organiques [9]. Il existe plusieurs méthodes de modification des montmorillonites, nous en exposerons ici quelques-unes.

### II. 2.1. 2. 1 Echange cationique

L'échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicates la plus répandue [10]. Ce procédé, appelé « organomodification », consiste à modifier les montmorillonites de façon à abaisser leur énergie de surface et donc à améliorer la mouillabilité. Les cations inorganiques ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) dans l'espace inter feuillettes sont alors échangés par des tensioactifs (appelés organomodifiants), généralement de type alkylammonium ou alkylphosphonium [11]. (**Figure II. 6**)



**Figure II. 6:** Modification chimique d'une argile [12].

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration à la fois de la dispersion dans un polymère et des propriétés finales du matériau, sont liées au type d'ion alkylammonium qui joue un rôle considérable dans l'échange cationique de l'argile inorganique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques (capables d'interagir avec les oxygénés de la surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène), portés par l'ion sont de grandes importances sur l'efficacité et la réussite de l'échange. Cependant, les alkylammonium quaternaires sont les cations les plus efficaces.

La propriété des montmorillonites qui se traduit par le gonflement en milieux aqueux, favorise l'échange entre les cations sodium ou calcium par les ions alkylammonium au niveau de l'espace interfoliaire. A l'issue de cet échange, une augmentation intéressante de la distance interlamellaire a lieu. Toutefois, le choix de la fonction portée par la chaîne alkyle est réalisé de sorte à ce qu'il y a des liaisons favorables entre la charge minérale et les chaînes de la matrice polymère [13].

### II. 2. 1. 2. 2 Autres procédés de modification

Les phyllosilicates peuvent également être greffés par des agents organosilanes, même si peu de travaux l'emploient pour les argiles smectiques. L'objectif de ce greffage est de créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. Ainsi après hydrolyse, les silanes devenus silanols peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour former des liaisons siloxane.

Il est également possible d'utiliser des polymères polaires. Le principe de cette méthode est d'utiliser les interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. En effet, l'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible [10].

Enfin, il est possible de compatibiliser la charge et la matrice en utilisant des copolymères à blocs comme l'ont fait **Fischer et al.** [14]. Ainsi, si le copolymère choisi possède un bloc compatible avec la matrice et un autre avec l'argile, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets dans la matrice [10].

## II. 2. 2 Nanocharge de type Cloisite 30B

La cloisite 30B est une montmorillonite naturelle et organophile qui appartient à un groupe de plusieurs types de Cloisites : Cloisite 6A, 15A, 20A, 10A, 25A produits par **Southern Clay Products** (USA). La différence entre ces types d'argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles, les ions ammonium dans les Cloisites 6A, 15A et 20 A sont peu polaires, tandis que les Cloisites 10A (qui comprend un groupement benzyle), 30B (qui présentent deux courts groupements hydroxyethyls) sont plus polaires. Les tensions superficielles mesurées par ascension capillaire déterminées par **Burgentzlé et al.** [15], le prouvent (**Tableau II.1**). Cette argile (30B) est connue pour être l'une des plus hydrophiles [16]. Pour obtenir une structure bien intercalée ou mieux exfoliée, la matrice et l'argile doivent interagir ensemble [17]. Plusieurs travaux ont montré une bonne pénétration des chaînes de polymère dans les galeries de la Cloisite 30B [18], qui présente un caractère ambivalent par ses fonctions alcool polaires et par sa chaîne alkyle organophile.

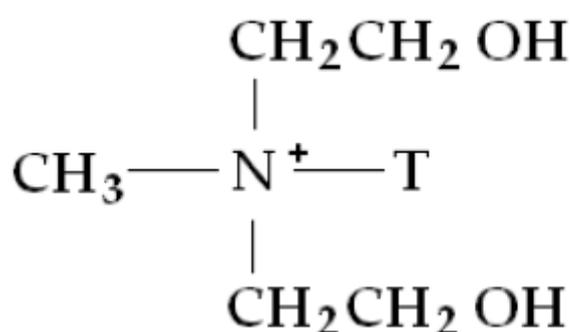
**Tableau II.1** Energies de surface des montmorillonites déterminées par ascension capillaire [15]

Type de Montmorillonite	$\gamma_{SV}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Montmorillonite non modifiée	44,0 ± 2
15A	25,4 ± 1
10A	30,0 ± 2
30B	34,5 ± 2

Les caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le **tableau II.2** et la structure de l'ion modifiant est schématisée sur la **figure II.7**:

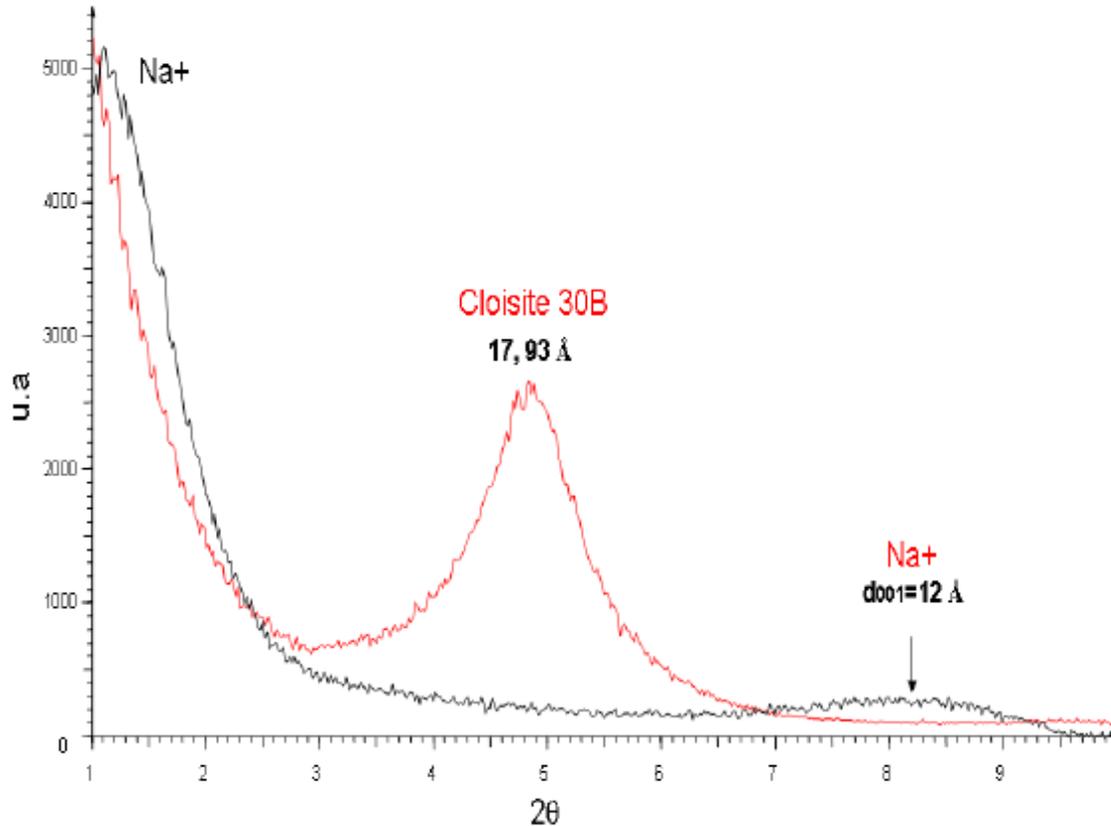
**Tableau II.2** Caractéristiques principales de la Cloisite 30B

Type	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl
C.E.C (mec/100g)	90
Distance interfoliaire (Å)	18
Granulométrie (µm pour 50% de volume)	6
Facteur de forme	600-1000
Densité de poudre (g/cm <sup>3</sup> )	1,66 – 1,98
Taux d'humidité (% en poids)	< 2%
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g]	750



**Figure II.7** : Structure de l'ion modificateur ammonium quaternaire methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl de la Cloisite 30B, où la chaîne tallow est composée de 65% de chaînes en C18, de 30% de chaînes en C16, et de 5% de chaînes en C14.

La **figure II.8** montre, par diffraction X aux grands angles, l'augmentation de la distance interfoliaire occasionnée par le traitement organophile par échange cationique de l'argile qui passe de 12Å pour l'argile sodique à 18 Å pour la Cloisite 30B.



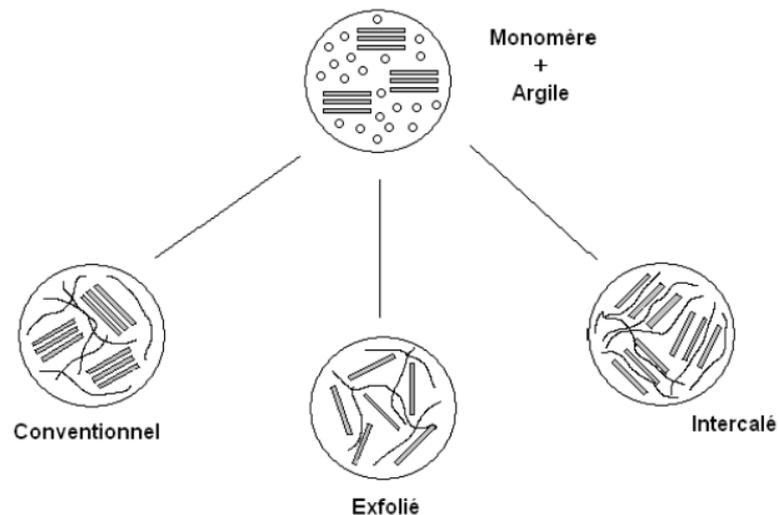
**Figure II.8 :** Spectres de diffraction des rayons X de la Cloisite 30B comparée avec une argile naturelle de type montmorillonite Na<sup>+</sup>.

### II.3 Différents morphologies des nanocomposites

L'un des soucis les plus récurrents lors de l'élaboration des nanocomposites est la formation d'agrégats. Les différents feuillets restent assemblés entre eux et ne permettent pas l'insertion de la résine.

Certains travaux utilisent le CO<sub>2</sub> à l'état critique pour casser ces agrégats et obtenir un état plus homogène malgré un chargement élevé.

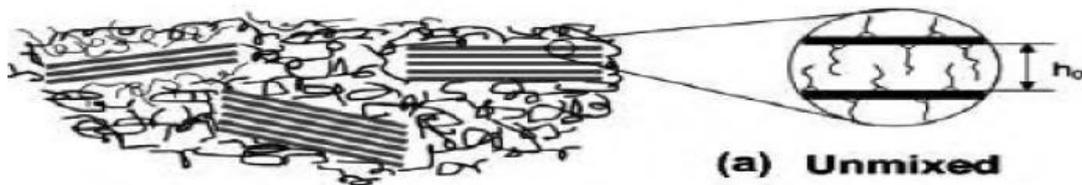
Dans le cas contraire, on distingue deux types de morphologies dans le cas des nanocomposites à base de nano-argiles : exfoliée ou intercalée [19,20].



**Figure II.9:** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites.

### a- Microcomposite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice pour l'argile. Les phases sont séparées, non miscibles ; le polymère et l'argile présentent une incompatibilité ou une très faible compatibilité ; cette catégorie ne présente pas de propriétés intéressantes par rapport à celles du polymère de départ [21, 22].

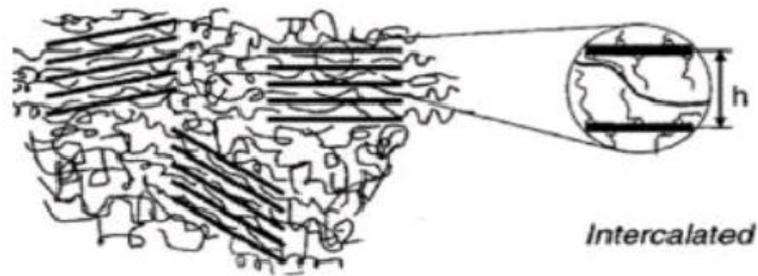


**Figure II. 10:** Schéma d'un microcomposite.

### b- Nanocomposite intercalé

Cette morphologie est une conséquence directe d'une capacité d'échanges cationiques élevée qui provoque une insertion des chaînes de polymères à travers les espaces créés entre les feuillets. Le produit final est un nanocomposite dont les propriétés sont proches de celles des céramiques.

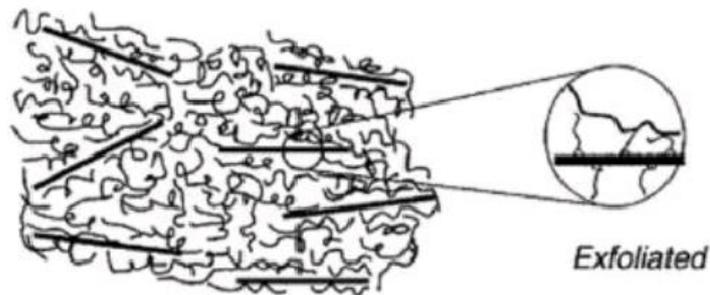
Malheureusement cette configuration est difficile à obtenir car, lors du processus de mélange, le cisaillement ou encore la polymérisation produite dans certains cas, sépare et éloigne les différents feuillets des nano-argiles [23, 24].



**Figure II.11:** Schéma d'une morphologie intercalée.

### c- Nanocomposite exfolié

La morphologie exfoliée (appelée aussi délaminée) reste la plus prisée car elle confère au nanocomposite de très bonnes propriétés mécaniques (**Figure II. 12**). La raison de ce succès vient de l'équilibre qu'elle assure entre stochasticité des charges minérales et bonne dispersion. Le résultat est une matrice très homogène. La synthèse de ce type de nanocomposite requiert un bon protocole de mélange (une polymérisation in-situ) avec les moyens adaptés pour mettre en place les principaux ingrédients (un nano-argile organomodifié + une résine compatible) pour la réussite d'une morphologie exfoliée [25, 26].



**Figure II.12 :** Schéma d'une morphologie exfoliée.

## II.3.1 Méthodes d'élaboration des nanocomposites

### II.3.1.1 Polymérisation in situ

Le monomère polymérisable est d'abord intercalé dans le phyllosilicate puis une technique adéquate de polymérisation est utilisée pour induire la polymérisation du monomère (**Figure II.13**). Cette méthode est très appropriée avec les polymères thermodurcissables [27,28].

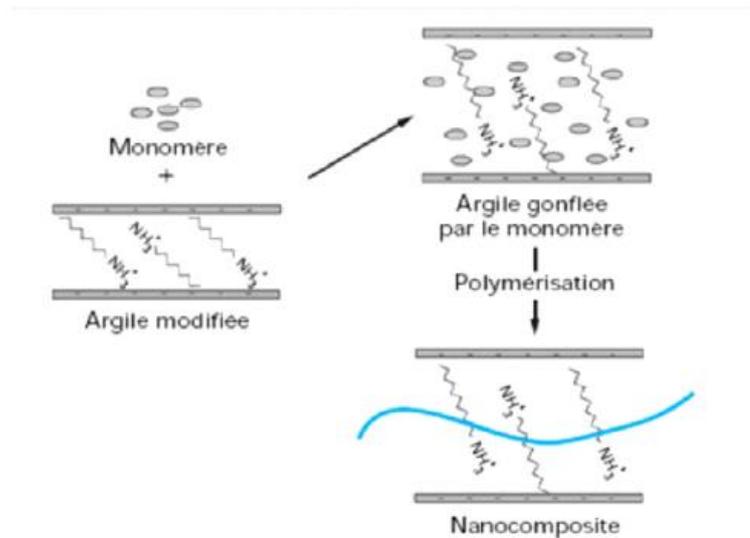


Figure II.13: Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ.

### II.3.1.2 Dispersion en solution

Dans ce type de mise en œuvre, le polymère et l’argile sont, respectivement, solubilisé et gonflée dans un solvant commun (Figure II.14). Les solvants couramment utilisés sont l’eau, l’acétone, le chloroforme, ou le toluène. Le polymère est alors adsorbé sur les feuillets délamérés de l’argile puis évaporé pour obtenir le nanocomposite. Cette synthèse a pour étape critique, l’évaporation du solvant [28]. L’avantage de cette méthode est qu’elle permet d’abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l’étape d’extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les nanocharges de s’agréger à nouveau [28,29].

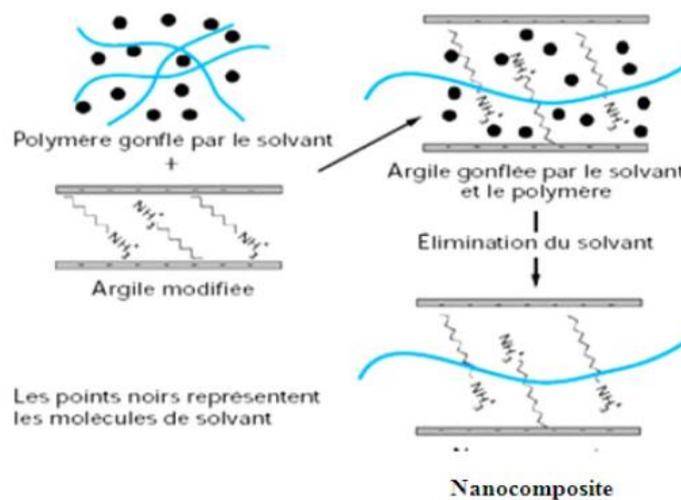
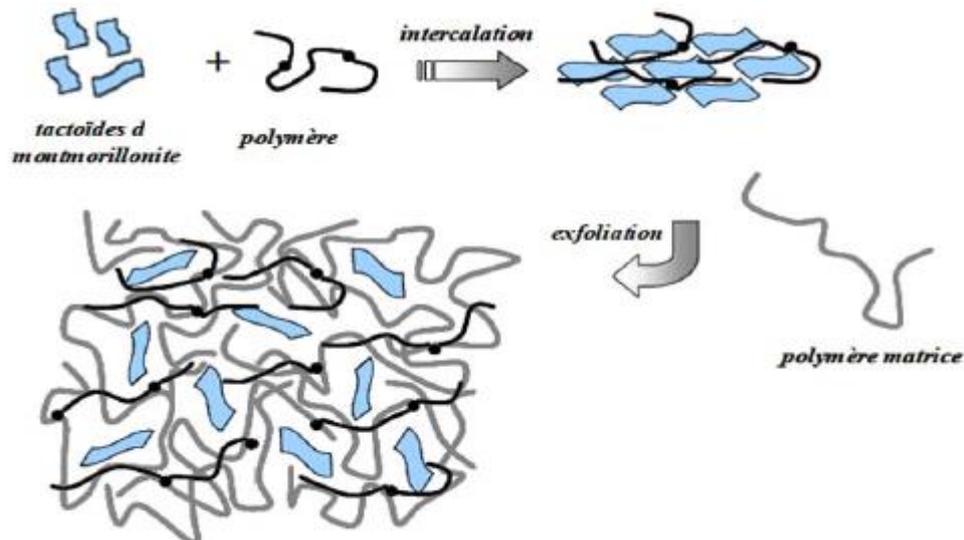


Figure II.14: Elaboration de nanocomposites par voie solvant.

### II.3.1.3 Dispersion en milieu fondu

Le mélange est fait soit par voie mécanique, soit par extrusion ou malaxage sur équipements de transformation des matières plastiques. L’ensemble polymère fondu-argile est ensuite refroidi à une

température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour obtenir le nanocomposite. Ce type de procédé présente un grand intérêt pour l'industrie car est compatible avec les techniques industrielles d'élaboration des plastiques telles que l'extrusion ou le calandrage [27, 30].



**Figure II.15:** Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu.

## II.4 Classification des nanocomposites

### II.4.1 Suivant les différents types de renforts ou charge

En général, divers nanocomposites existent en différentes tailles et formes et peuvent être classés principalement en trois catégories selon la géométrie de charge (renfort) utilisée [30].

**a-** nanocharges lamellaires / nanoargile (**1D**) sont des matériaux en couche généralement avec une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport d'aspect suivant leurs deux dimensions restantes d'au moins 25. Les charges 1D les plus populaires sont des silicates lamellaires, des argiles smectiques, hydroxydes doubles couches ainsi que des feuilles de graphène.

**b-** nanofibres ou des whiskers (**2D**) ont un diamètre inférieur à 100 nm et caractérisé par un rapport d'aspect d'au moins 100. Les nanotubes de carbone, des substrats nanocellulose, et ainsi de suite toutes entrent dans cette catégorie.

**c-** Les nanoparticules (**3D**) présentent des dimensions inférieures à 100 nm. Les nano 3D les plus connus sont des particules de silice, et d'oxydes métalliques.

#### II.4.1.1 Suivant la matrice

**a-** Les composites à matrice métallique, qui sont utilisés jusqu'à 600°C

**b-** Les composites à matrice céramique, utilisés jusqu'à 1000°C

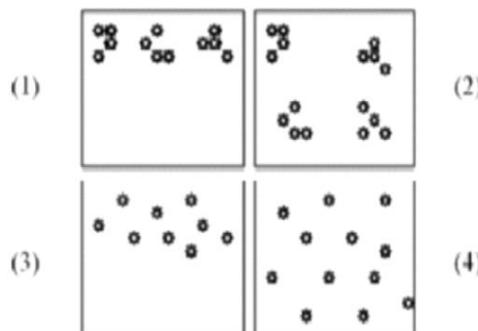
c- Les composites à matrice organique, utilisés entre 200 et 300°C ; ils sont aussi appelés nanocomposites à matrice polymère.

## II.5 Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposite<sup>[31,32]</sup>, et aussi pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère à l'état fondu<sup>[33]</sup>, par le suivi de la position, la forme et l'intensité des réflexions basal des couches silicates. La structure du nanocomposite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nanocomposite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des couches silicates. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large.

## II.6 Morphologies et structures des nanocomposites

Sans une bonne dispersion et distribution des nano-renforts, on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente aussi le risque d'agrégats créant des défauts et limitant ainsi les propriétés des matériaux<sup>[34]</sup>.



**Figure II.16:** Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites.

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

La dispersion (**figure II.16**) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts.

## II.7 Propriétés et applications des nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage [35].

### II.7.1 Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe, principalement en présence de charges lamellaires, une augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme [36]. Dans cette optique,

General Motors Corporation a utilisé pour fabriquer des marches pieds en 2002 et des baguettes de protections TPO sur la Chevrolet Impala (**modèle 2004**). Ces dernières sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules [37].

### II.7.2 Propriétés barrières

L'addition de faibles quantités d'argiles dans des matrices polymères peut augmenter sensiblement leurs propriétés barrières vis à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques.

Les balles de tennis Wilson à double noyau ont été les premières applications commerciales de revêtements nanocomposites appelés **Air D-Fense** (barrières vis-à-vis de l'air).

Des études réalisées par **De Bièvre** et **Nakamurad'UBE** Industries montrent une réduction significative de fuite de carburant grâce à un revêtement nanocomposite à base de polymère polyamide et de nanoparticules d'argile. Ce revêtement peut être appliqué dans les réservoirs d'essence, les tubes et les pièces utilisés dans le stockage et le transport du carburant [29].

### II.7.3 Stabilité thermique

L'ajout des charges minérales à la matrice polymère permet d'accroître sa stabilité thermique. Ainsi la température de dégradation thermique augmente, à titre d'exemple, de 85°C pour un polyamide 6 chargé avec 5% en poids d'argile. Ce nanocomposite a été utilisé par la firme Toyota comme « sous capot » de voiture. Le polydiméthylsiloxane présente aussi ce comportement : il se décompose, mais du fait de sa très faible perméabilité, empêche la sortie des volatiles issus de la décomposition. Est aussi dû à la diminution de mobilité des chaînes induites par la présence des feuilles au sein de la matrice.

Les nanocomposites polymères/argiles présentent, en général, des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité par rapport à leurs matrices. **Blumstein** fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée [38].

### II.7.4 Retardement au feu

L'introduction des charges silicates permet également d'améliorer le comportement au feu. Les phénomènes de décomposition et la perte de masse sont différents. Des couches de carbone, formées par combustion des charges, renforcent la surface du nanocomposite et l'objet conserve sa forme. Ces feuillets carbonisés constituent en effet une excellente barrière aux gaz et ralentissant le départ des produits volatiles. En outre, certains systèmes tel que la polycaprolactone chargés peuvent, en empêchant les produits de diffuser vers la flamme, cesser de brûler seuls si l'on enlève la source, contrairement aux plastiques classiques [39].

### II.7.5 Amélioration de la conductivité électrique

L'intégration de très faibles quantités de nanotubes de carbone ( $\leq 0,1$  % en poids) dans une matrice polymère peut améliorer de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique de la matrice tout en conservant ses propriétés intrinsèques telles que la transparence, une faible viscosité ainsi que ses propriétés mécaniques. Une grande variété d'applications utilise des composites à base de nanotubes de carbone comme la dissipation électrostatique, la peinture électrostatique et le blindage contre les interférences électromagnétiques [29].

### II.7.6 Optique et optoélectronique

Le Fraunhofer Institut a développé des matériaux polymères hybrides, les ORMOCERS (ORganically MOdified CERamicS), à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC) qui permettent d'obtenir facilement des réseaux de lentilles de diffraction ou de réfraction. D'autres

ORMOCERS hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage. Leur très bonne qualité optique permet de réaliser des guides d'ondes sur substrats souples dans des dispositifs optoélectroniques comprenant des transmetteurs et récepteurs pour les télécommunications, des commutateurs thermo-optiques et des coupleurs.

Des études récentes ont permis de développer des revêtements multicouches anti réflecteurs hybrides pour cavité de miroir laser. Ces revêtements polymère-oxyde de métaux de transition sont conducteurs. Ils présentent de bonnes propriétés de réflexion et un seuil de dégradation à très haut flux laser [29].

### II.7.7 Applications biomédicales

Les bio-nanocomposites à matrices polymères sont aussi en pleine expansion et nous donnerons un bref aperçu ici. Ces matériaux peuvent être constitués à partir de différents biopolymères (polysaccharides, polyesters aliphatiques ...) et de charges minérales telles que les couches de silicates (minéraux argileux), d'hydroxyapatite (HAP), de silice et d'autres oxydes métalliques. Les bio-nanocomposites à matrices polymères représentent un intérêt pour les technologies biomédicales telles que l'ingénierie des tissus, des os artificiels ou la thérapie génique. Actuellement, les recherches sur les bio-nanocomposites concernent également la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'antigènes pour tests immunologiques) et l'imagerie du petit animal. L'élément clé de l'imagerie du petit animal est basé sur une nouvelle génération de nanoparticules émettant dans une zone proche de l'infrarouge. Ces nanoparticules peuvent être optiquement excitées in vivo. Dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau. Pour finir, certains ORMOCERS biocompatibles qui présentent des propriétés similaires au système dentaire, c'est-à-dire, la dureté, l'élasticité et la dilatation thermique, sont utilisés comme des composites de remplissage pour les soins dentaires ces matériaux présentent une rétraction réduite, sont non toxiques et suffisamment opaques aux rayons X [29].

Ils sont faciles à utiliser par les dentistes car ils pénètrent facilement dans la cavité et durcissent rapidement sous l'effet des UV.

**Références bibliographiques**

- [1] **C. E. Bakis et al.** Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review. *Journal of Composites for Construction*, 6 : 73 (2002).
- [2] **Stéphane BIZET**, «Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylates», L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2004).
- [3] **Saliha CHAOUI**, «Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale», Université de FERHAT ABBAS, SETIF.
- [4] **CHIKH Amirouche & KASSA Amel**, Elaboration de nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B et étude des effets de l'hydrolyse sur leur structure, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa (2013).
- [5] **LASMI SOFIANE**, Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, Université SETIF-1 (2014).
- [6] **BENABID-ZOUAI Fatma-Zohra**, Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement, Université Ferhat ABBAS, SETIF-1(2015).
- [7] **Beyer G**, Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, *Plast Addit Compound*, 4(10): 22–7 (2002).
- [8] **M. Gautier**, Interaction entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans (1998).
- [9] **Guanzheng Zhuanga.; Zepeng Zhanga.; Hao Wua.; Haixu Zhanga.; Xiangming Zhangb.; Libing Liaoa**, Influence of the nonionic surfactants' nature on the structures and properties of organo-montmorillonites, Contents lists available at Science Direct *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 518: 116-123 (2017).
- [10] **Sécolène HIBON**, Etude des systèmes pu charges argile, INSA de Lyon (2006).
- [11] **P. Bordes**, «Etude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites», Université Louis Pasteur - Strasbourg I (2007).
- [12] **Kahina ISSAADI**, Études des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge, Université de Bretagne Sud Lorient, France (2015).
- [13] **H. Attayebi**, Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéospectroscopie, université Laval Québec (2011).
- [14] **Fischer H.R.; GIELGENS L.H.; KOSTER T.P.M.**, Nanocomposites from polymers and Layered Minerals, *Acta polym*, Vol.50, 122-126 (1999).

- [15] **BURGENTZLE D.**, Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires. Thèse Matériaux. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, p. 70.
- [16] **KUMAR S., JOG J. P., NATARAJAN U.**, Preparation and Characterization of polymethyl methacrylate-Clay Nanocomposite via Melt Intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties, *J. Appl. Polym. Sci*; 2003; Vol. 89, pp. 1186-1194.
- [17] **KRACALIK M., MIKESOVA J., PUFFR R., BALDRIAN J., THOMANN R., FREDRICH C.**, Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites, *Polymer. Bull*; 2007; Vol. 58, pp. 313-319.
- [18] **KIM Y., WHITE J. L.**, Melt-Intercalation Nanocomposites with Chlorinated polymers, *J. Appl. Polym. Sci*; 2003; Vol. 90, pp. 1581-1588.
- [19] **G. U. S. Survey**, A laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction [en ligne]. Disponible sur : <<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clay.htm>>. (Consulté le 16 avril 2013).
- [20] [archive.nrc-cnrc.gc.ca/fra/idp/imi/recherche/nanocomposites-polymeres.html](http://archive.nrc-cnrc.gc.ca/fra/idp/imi/recherche/nanocomposites-polymeres.html)
- [21] **Abdallah Illaïk** Thèse Doctorat/synthèse et caractérisation des nanocomposites polymères hydroxydes doubles lamellaires HDL.
- [22] **Mr. MRAH Lahouari**, Synthèses et caractérisations de Poly (oxyde de propylène) et Polystyrène / Montmorillonite Nanocomposites, Université d'Oran Es-Senia (2016).
- [23] **J. R. Ramanan, A. S. SILVA**, Shear response of layered silicate nanocomposites, *Journal of Chemical Physics*, **114**, 4968, (2001).
- [24] **Mathias L.J., Davis R.D., and Jarrett W.L.** Observation and crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid state nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*: 32: 7958–7960, (1999)
- [25] **Mounir Bouchaar**, CONCEPTION D'UN MONTAGE DE MICROFABRICATION POUR LES NANOCOMPOSITES À BASE DE RÉSINES THERMOPLASTIQUES, Université de MONTRÉAL (2011).
- [26] **Trystan Domenech**, thèse Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Paris Tech le 12 mars 2012.
- [27] **Masami Okamoto**, Polymer/Clay Nanocomposites, American Scientific Publishers, volume 8, 791–843, 2004.
- [28] **Ouahiba AIT AMRAOUI et Zahoua HAMMADOU**, Elaboration et caractérisation d'un Nanocomposite à Matrice Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), Université A. MIRA – BEJAIA(2017).

- [29] **Marcelo Hernandez Avila**, Etude de mélanges ternaires époxyde/pmma/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, université de Lyon, 2007.
- [30] **S.yoshimoto, F.Ohashi, T.Kameyama**; Journal of polymer Science: part B: polymer Physics, 2005, 43, 2705-2714.
- [31] **Biswas M, Ray S.S.**, Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites, Adv. Polym. Sci. 155, 167–221, (2001)
- [32] **Le Baron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ**. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. Appl. Clay. Sci. 15: 11–29, (1999)
- [33] **Vaia R.A., Giannelis E.P.** Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, Macromolecules, 30: 8000–9, (1997)
- [34] **Abdallah ILLAIK**, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES POLYMÈRES / HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL), UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL (29 septembre 2008).
- [35] **Chikhamirouche et kassaamel**, Effet de l'Hydrolyse sur la Structure Chimique des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B, mémoire de mastère II, université de Béjaia, **2013**.
- [36] **Rémi Waché**, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, Institut français de pétrole, Matériaux, **2002**.
- [37] [www.gm.com/company/gmability/adv\\_tech/100\\_news/nanocomposites012704.html](http://www.gm.com/company/gmability/adv_tech/100_news/nanocomposites012704.html).
- [38] **Blumstein, A.**, Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the Inserted polymer. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, **1965**, 3 (7): p.2665-2672.
- [39] Fiche technique: ingeo™ biopolymer 7001d de natureworkslc, nw7001d\_051112v1

# *CHAPITRE III*

## Chapitre III

### Synthèse bibliographique

Les matériaux nanocomposites constituent une nouvelle classe de polymères chargés où les dimensions des particules dispersées sont dans le domaine du nanomètre <sup>[1]</sup>. Les argiles sont de plus en plus utilisées comme renfort dans des matrices polymères. Ces composés lamellaires et en particulier ceux de la famille des smectites, sont constitués d'un empilement des feuillets comportant deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique.

La préparation de nanocomposites polymère/argile a été réalisée pour la première fois en 1961 lorsque Blumiste a réussi à polymériser des monomères vinyliques intercalés dans une argile de type montmorillonite <sup>[2]</sup>.

Les procédés de polymérisations des nanocomposites change d'une étude à une autre, ils se basent sur les propriétés et les méthodes de caractéristique à étudier et dans le cas de nanocomposites PMMA/MMT les techniques les plus utilisées sont : polymérisation en masse in situ, polymérisation en suspension in situ, polymérisation en émulsion in situ, polymérisation intercalative in situ.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour étudier la structure et la morphologie des matériaux préparés par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (TEM); la stabilité thermique des nanocomposites est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) et leur température de transition vitreuse mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ainsi que leur poids moléculaire moyen déterminé par chromatographie en perméation de gel (GPC) et les propriétés mécaniques à l'aide d'un dynamomètre.

#### III.1 Structure et morphologie

Dans certains cas la modification de Montmorillonite (MMT) naturel est nécessaire pour obtenir une OMMT plus compatible avec la matrice polymère. Les effets du type de modificateur de Montmorillonite (MMT) sur la cinétique de polymérisation, la morphologie et la structure du nanocomposite PMMA/MMT ont été étudiés par plusieurs chercheurs :

**Alexandros et al** <sup>[3]</sup> ont étudié différentes cloisites (citées dans le **tableau III.1**). Ils avaient trouvé que la présence d'OMMT améliore la cinétique de polymérisation. Il paraît que la présence de nanoparticules d'OMMT augmente la vitesse de polymérisation et diminue le temps de polymérisation pour obtenir un monomère spécifique conversion. En revanche, le Montmorillonite (MMT) non modifié (Cloisite Na<sup>+</sup>) semble agir très probablement comme un radical libre, réduisant la concentration des radicaux qui

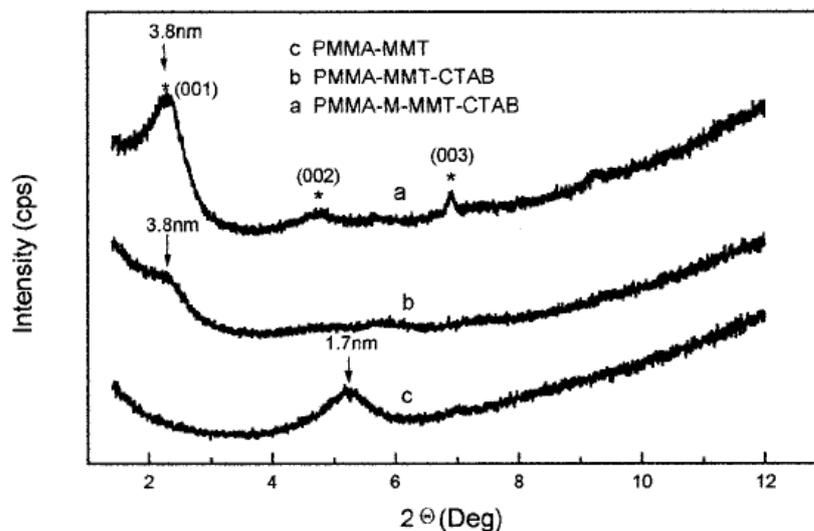
réduisent la vitesse de réaction. Dans l'ensemble, les meilleures performances sont trouvées pour les nanocomposites de PMMA avec Cloisite 25A.

**Tableau III.1** Structure chimique des modificateurs organiques des différentes cloisites utilisés, ainsi que leurs capacités d'échange cationique et le  $d_{001}$  mesuré par DRX [3].

Echantillon	Modificateur organique	CEC (meq/100g de charge)	$D_{001}$ (Å)
Cloisite Na <sup>+</sup>	Aucune	92	11.8
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{R}' \quad \text{Cl}^- \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90	17.9
Cloisite 25A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{SO}_4\text{CH}_3^- \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{CH}_2 \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	95	19.1
Cloisite 15A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{R} \quad \text{Cl}^- \\   \\ \text{R} \end{array}$	125	29.4

R et R' sont respectivement des radicaux hydrogéné soit (~ 65% C18, ~ 30% C16, ~ 5% C14).

D'autre part, **Tingxiu et al** [4] ont fait une étude sur la synthèse et caractérisation des nanocomposites de poly (méthacrylate de méthyle) / montmorillonite (MMT) préparés par polymérisation en masse in situ. Les résultats ont montré que l'agent de couplage silicone affectait la structure et les propriétés des matériaux hybrides. L'analyse DRX a montré que la dispersion de l'argile dans les nanocomposites avec du MMT organophile modifié à la silicone était plus ordonnée que celle des nanocomposites avec du MMT organophile non modifié.



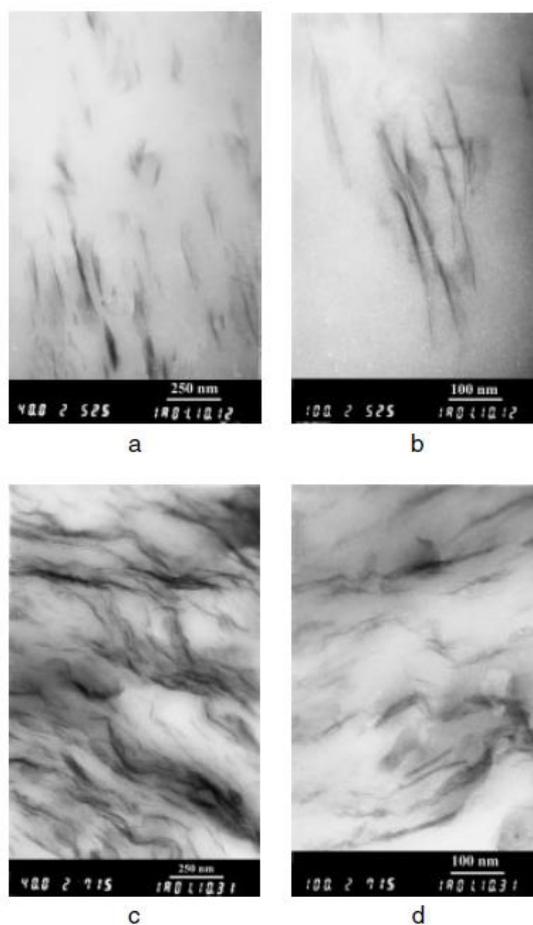
**Figure III.1** : Modèles DRX de nanocomposites PMMA / argile (5% en poids) préparés avec (a) M-MMT – CTAB, (b) MMT – CTAB, et (c) MMT [4].

La **figure III.1** montre les modèles DRX d'hybrides PMMA / argile avec 5% en poids de MMT. Il est évident que la chaîne de polymère s'intercale avec les MMT pour tous les échantillons. Comme montre la figure, l'espacement entre les couches de PMMA–MMT ( $d$  1,7 nm) n'a qu'une augmentation de 0,3 nm par rapport à de MMT vierge ( $d$  1,4 nm). Les hybrides du MMT organophile non modifié (MMT–CTAB) et Le MMT organophile (M-MMT – CTAB) ont tous un espacement de 3,8 nm, avec une augmentation de 1,6 et 1,4 nm par rapport au MMT organophile.

Cependant, pour l'hybride de nanocomposite PMMA – M-MMT – CTAB, les pics d'ordre supérieurs apparaissent correspondants à  $d_{(002)}$  et  $d_{(003)}$ , suggérant que l'intercalation de la chaîne polymère n'endommage pas la structure en couches de l'argile. En revanche, pour l'hybride PMMA – MMT – CTAB, l'absence de  $d_{(002)}$  et  $d_{(003)}$  et le petit reste d'épaule à  $2^\circ=2,4^\circ$  ( $d=3,8$  nm) indique que la structure de la couche est endommagée et une dispersion hautement désordonnée de la couche d'argile est obtenu.

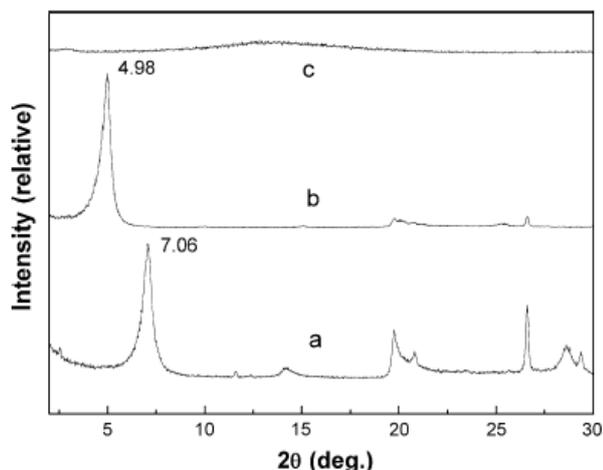
Le methacyloxypropyltriméthoxysilane (MPMETS) attaché à la surface de l'argile pourrait se polymériser avec de la montmorillonite (MMA) pendant la polymérisation. Le polymère fixé sur la surface empêche la couche de la structure d'être endommagé et la structure ordonnée est maintenu par rapport à celui du nanocomposite PMMA–MMT – CTAB.

Les nanocomposites PMMA / MMT était synthétisés par **Yan et al** [5] par polymérisation intercalaire in situ et caractérisés par la diffraction des rayons X grand angle, de la microscopie électronique à transmission. Les nanocomposites possèdent une structure partiellement exfoliée et partiellement intercalée, dans laquelle les couches de silicate sont exfoliées en particules secondaires nanométriques d'épaisseur inférieure à 20 nm et uniformément disperser dans la matrice polymère.



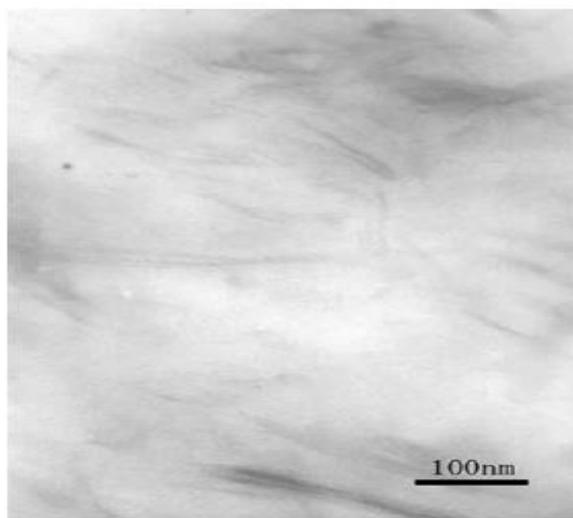
**Figure III.2** : Micrographie TEM de composites PMMA / MMT contenant 1% en poids (a, b) et 5% en poids (c, d) d'organo-MMT [5].

Dans une autre étude réalisée par **Junping et al** [6], des nanocomposites poly méthacrylate de méthyle (PMMA) / montmorillonite (MMT) ont été préparés par polymérisation en suspension in situ avec la dodécylamine utilisée comme modificateur du MMT. Les résultats indiquent qu'un nanocomposite exfolié était obtenu, et ces nanocomposites ont présenté une excellente biocompatibilité (**figure III.3, III.4**).



**Figure III.3 :** Modèles DRX du MMT original, du MMT modifié et du nanocomposite PMMA /MMT :(a) un MMT original, (b) MMT modifié, (c) nanocomposite PMMA/MMT [6].

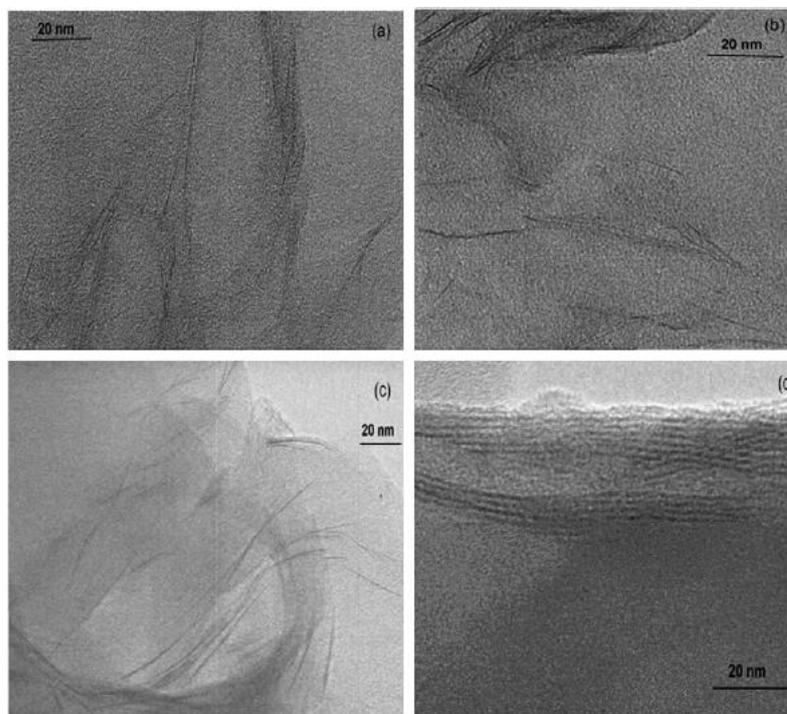
D'après ces résultats, il y a une augmentation entre les couche du MMT, et révèle de le modificateur a été intercalé entre les feuilles de MMT dans le cas de **b**. L'absence de pic dans les nanocomposites PMMA/MMT implique que la structure ordonnée des couche de MMT ont été détruit lorsque les moléculaires de PMMA se sont développées dans les couche de MMT.



**Figure III.4 :** Image TEM du nanocomposite PMMA / MMT [6].

D'après une étude d'**Alexandros et al** [7], une série d'argiles montmorillonites organomodifiées (OMMT) telles que les argiles modifiées intercalées montmorillonite avec des sels d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium (AA-MMT ou AP-MMT) et MMT double modifié avec des sels d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium et un agent de couplage du silane (SAA-MMT ou SAP-MMT) ont été préparés avec succès. L'effet de la quantité de nanocharges et du type de modificateur organique de l'OMMT sur les nanocomposites poly (méthyl méthacrylate) (PMMA) / montmorillonites organomodifiées (OMMT) synthétisés par polymérisation en masse in situ. Les caractéristiques structurales et morphologiques des

nanocomposites obtenus étaient étudiées, indiquant que l'exfoliation est plus susceptible de se produire en cas de nanocomposites avec de petites quantités d'AA-MMT et de SAA-MMT. Les résultats de l'étude cinétique ont montré que la présence d'AA-MMT améliore la cinétique de polymérisation, tandis que l'AP-MMT agit plutôt comme un ralentisseur de réaction.

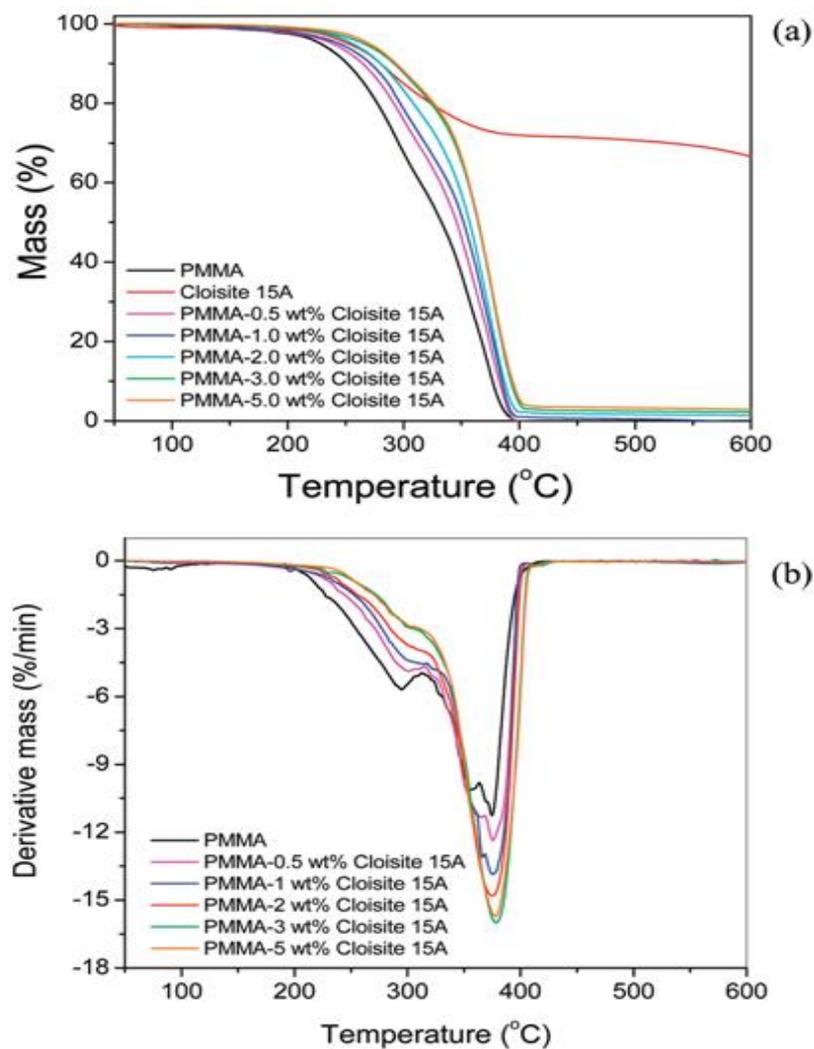


**Figure III.5:** Micrographies TEM de nanocomposites PMMA / OMMT contenant en poids 1% de AA-MMT (a), 1% de AP-MMT (b), 3% de AA-MMT (c) et 5% de AA -MMT (d) [7].

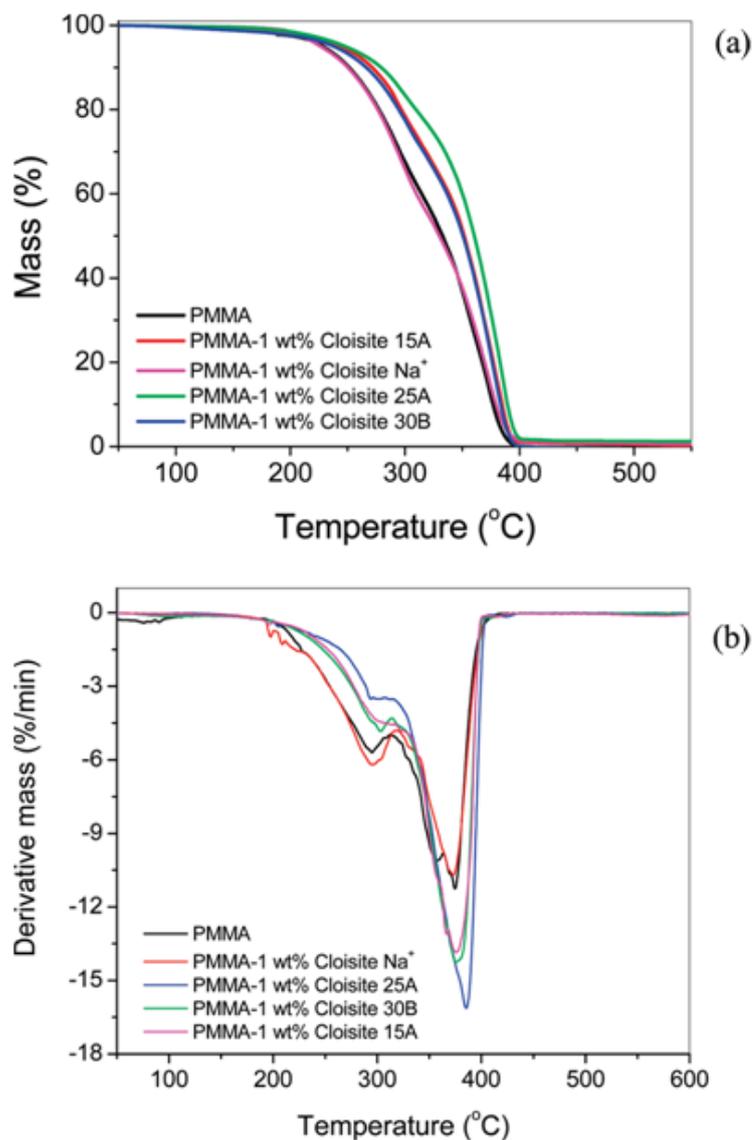
### III.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques de ces nanocomposites étaient étudiées par plusieurs chercheurs qui ont constaté que la stabilité thermique et la température de dégradation ont été améliorées, et la résistance à la traction, le module de Young et la résistance à la rupture peut être changée d'une manière déférente qui peut se baser sur le type de nanocharge et la quantité utilisé dans l'expérience ; et pour cela on vous montre quelques résultats de déférentes expériences.

D'après les résultats d'Alexanderos et al [3], les figures III.6 et III.7 montrent des courbes ATG utilisées pour déterminer la perte en masse (a) ou différentielle perte de masse (b) due à la dégradation thermique des nanocomposites. Plus précisément, l'effet de la quantité de Cloisite 15A qui est présentée sur les figures III.6 a et b, tandis que l'effet du type de montmorillonite (MMT) est représenté sur les figures III.7 a et b.



**Figure III.6 :** Scans ATG(a) et DATG (b) de nanocomposites PMMA / Cloisite 15A à diverses fractions pondérales d'argile. La vitesse de chauffage est de  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  [3].



**Figure III.7** : Scans TGA (a) et DTGA (b) de PMMA et PMMA/nanocomposites avec divers OMMT. La quantité d'argile est de 1% en poids, et la vitesse de chauffage est de 10 ° C / min [3].

D'après les deux figures, il est clair que la stabilité thermique des nanocomposites PMMA / MMT est sensiblement améliorée par rapport au PMMA pur, tel qu'il est exprimé par un déplacement de la courbe de dégradation vers des températures les plus élevées. L'origine de cette augmentation notable des températures de décomposition est attribuée à la capacité des couches de silicate pour libérer le gaz volatil produit par décomposition. En conséquence, la décomposition thermique commence à partir de la surface des nanocomposites, entraînant une augmentation de la teneur en organo-MMT et la formation d'une « couche de protection » par l'argile. Comme « modèle de barrière » peut fonctionner bien pour les polymères carbonneux, mais cela ne semble pas tenir pour polymères non carbonneux tels que PMMA ou PS. Selon la théorie de **Vyazovkin et al** [8], la dégradation du polymère commence et les radicaux nouvellement formé

sont nanoconfinés, permettant une variété de réactions. Au fur et à mesure que la dégradation progresse, les plaquettes d'argile, entraînées par une diminution d'énergie libre de surface, migrent progressivement vers la surface et forment la barrière qui a également été détectée expérimentalement.

Concernant le type de cloisite utilisé, on voit que l'ajout de la nature MMT (Cloisite Na<sup>+</sup>) n'offre aucune amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites avec toutes les températures caractéristiques approximativement égales à la valeur correspondante du PMMA pur. Ceci est en contraste avec les résultats de **Kumar et al** [9], où une amélioration significative de la stabilité thermique a été observée. La raison peut être la plus grande quantité de nanocharges utilisées par ces auteurs (c.-à-d., 10 wt %), par rapport au seul 1% en poids utilisé dans cette étude.

Il faut remarquer ici que la Cloisite 25A présentait également la meilleure caractéristique de dégradation thermique, quand était utilisé dans les nanocomposites à base de PMMA via l'intercalation dans les travaux de **Kumar et al** [9]. Finalement, concernant le résidu final, on a remarqué qu'il était de zéro dans le cas du PMMA pur et légèrement au-dessus de zéro avec le 0.5 % en poids de cloisite 15A. Le pourcentage de résidu à la fin de la dégradation de différentes quantités d'argile augmente avec la teneur en argile de la matrice, comme prévu dans une façon. Le résidu dans les nanocomposites Cloisite Na<sup>+</sup> était exactement la même chose avec la quantité initiale chargée, puisque cette argile n'a aucun modificateur organique pour se décomposer.

Les résultats de **Tingxiu et al** [4] ; montrent que pour les différents nanocomposites il y aura une seule température de transition vitreuse Tg mais elle change lorsque ils ont changé le modificateur de MMT. Le **tableau III.2** montre la valeur Tg de ces nanocomposites. On voit que la Tg des nanocomposites a une augmentation de 6 à 15 ° C par rapport à celle du PMMA pur. La Tg de PMMA – M-MMT – CTAB (Tg 106 ° C) est inférieure à celle des deux autres nanocomposites (MMT – CTAB et MMT) (Tg 111 et 115 ° C, respectivement). Cela peut être associé à la dispersion de la couche d'argile. La dispersion la plus désordonnée de la couche d'argile provoque l'augmentation plus élevée de la Tg. Pour les nanocomposites préparés avec M-MMT – CTAB, la structure des couches du MMT est conservée. Cependant, pour les deux autres nanocomposites, une structure désordonnée est obtenue.

**Tableau III.2** Propriétés des nanocomposites PMMA / argile [4].

Echantillon de nanocomposite	Tg (°C)	Température de début de dégradation	T pour 20% de perte en masse
PMMA pur	100	240	284
MMT	111	245	306
MMT-CTAB	115	356	362
M-MMT-CTAB	106	342	348

### III.3 Propriétés mécaniques

L'ajout de nanocharges dans la matrice polymère peut influencer sur les propriétés mécaniques comme elle peut les améliorer et pour cela, **Xiongwei et al** [10] ont étudié l'effet de quantité de charge ajoutée sur les propriétés mécaniques de nanocomposites. Des nanocomposites de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) / montmorillonite (MMT) ont été synthétisés par une technique simple d'un procédé de polymérisation en masse. D'après les résultats, les matériaux avaient d'excellentes propriétés mécaniques. La mesure des propriétés de traction des nanocomposites PMMA / MMT a indiqué que le module de traction a augmenté jusqu'à 1013 MPa avec l'ajout de 0,6% en poids de MMT, ce qui était environ 39% supérieur à celui du PMMA correspondant ; la résistance à la traction et la résistance aux chocs entaillés Charpy ont augmenté à 88 MPa et 12,9 kJ / cm<sup>2</sup>, respectivement. Comme le montrent les résultats mentionnés ci-dessus, les nanocomposites PMMA / MMT peuvent offrir de nouvelles technologies et des opportunités commerciales.

**Tableau III.3** Propriétés mécaniques des différents nanocomposites et PMMA pur [10].

	contenu en MMT (poids %)					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Résistance à la traction (MPa)	66	77	81	88	85	80
Module de traction (MPa)	730	810	913	1013	1051	1103
Allongement à la traction (%)	9.31	9.50	8.87	8.69	8.10	7.30
Résistance aux chocs Charpy (kJ / cm <sup>2</sup> )	8.42	9.70	10.45	12.86	12.06	11.55

Le module de traction a été amélioré par l'inclusion des couches MMT dans la matrice PMMA, accompagnée d'une augmentation de la résistance aux chocs. L'augmentation des propriétés mécaniques étaient presque uniquement dues à l'effet de renforcement des couches de MMT dispersées. À 0,6% de

charge MMT, les nanocomposites PMMA / MMT ont montré le meilleur équilibre des propriétés ce qui concerne le module, la résistance aux chocs.

**Alexanderos et al** <sup>[7]</sup> ont fait une comparaison entre les propriétés mécaniques de montmorillonites (MMT) naturelles et montmorillonites organomodifiées (OMMT) et leur résultat montrent que, l'effet des différents types d'OMMT sur les propriétés de traction comme la résistance à la traction, la déformation à la rupture et le module de traction a été étudié. Afin de faire une comparaison, des matériaux nanocomposites PMMA avec les argiles Cloisite 10A, 20A et 93A étaient également préparés. Les résultats de cette étude sont représentés dans le **tableau III.4**.

**Tableau III.4** Valeurs de la résistance à la traction, de la déformation à la rupture et du module de Young en traction pour le PMMA et tous les nanocomposites PMMA / OMMT étudiés <sup>[7]</sup>.

Echantillon	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module d'Young en traction (GPa)
PMMA	38.06 ± 2.05	4.03 ± 0.36	1.22 ± 0.08
PMMA-1 wt.% AA-MMT	27.13 ± 1.60	1.88 ± 0.10	1.61 ± 0.04
PMMA-1 wt.% SAA-MMT	29.04 ± 0.50	2.00 ± 0.13	1.61 ± 0.02
PMMA-1 wt.% AP-MMT	29.04 ± 0.50	2.00 ± 0.13	1.61 ± 0.02
PMMA-1 wt.% SAP-MMT	41.45 ± 0.54	4.34 ± 0.37	1.46 ± 0.07
PMMA-1 wt.% Cloisite 10A	25.55 ± 1.42	1.76 ± 0.09	1.54 ± 0.02
PMMA-1 wt.% Cloisite 20A	35.71 ± 2.16	2.71 ± 0.18	1.63 ± 0.02
PMMA-1 wt.% Cloisite 93A	41.04 ± 3.04	3.35 ± 0.32	1.54 ± 0.03

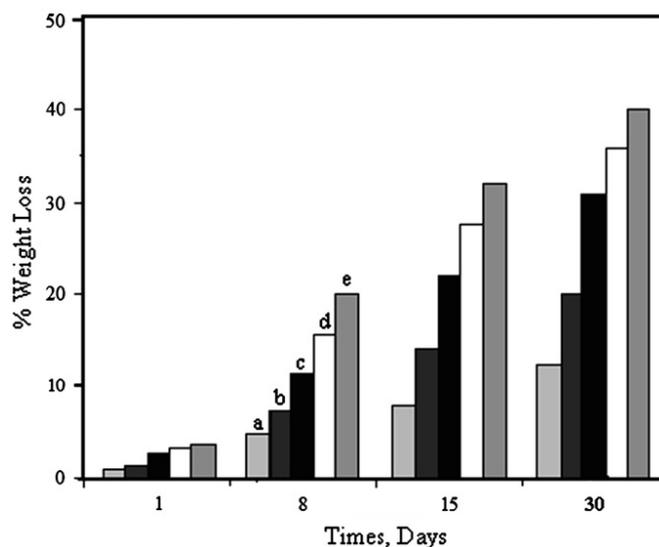
Il est évident que tous les nanocomposites présentait un module de Young à la traction plus élevé que le PMMA. L'amélioration du module est raisonnablement attribuée à la forte résistance exercée par la MMT contre la déformation plastique, ainsi que les effets à la résistance d'étirement du squelette orienté des chaînes polymères. Les valeurs les plus élevées du module de traction du nanocomposites obtenus avec AA-MMT, SAA-MMT et la cloisite 20A pourrait être attribuée à la meilleure compatibilité de ces types OMMT avec la phase organique, a également été confirmé par les structures exfoliées observées pour les nanocomposites avec AA-MMT et SAA-MMT.

La résistance à la traction n'a augmenté que pour les nanocomposites contenant AP-MMT, SAP-MMT et Cloisite 93A. D'autre part, la déformation à la rupture, qui est un indicateur de résistance, généralement détériorée pour presque tous les PMMA nanocomposites. L'un des facteurs qui contribuent aux pertes de résistance aux chocs sont le degré d'exfoliation d'argile en nanocomposites. Les tactoïdes de certaines plaquettes non exfoliées d'OMMT peuvent agir comme des concentrateurs de stress contribuant ainsi à la perte d'impact <sup>[11]</sup>. En outre, les valeurs de contrainte et de déformation à la rupture inférieures aux nanocomposites avec AA-MMT, SAA-MMT et Cloisite 20A comparés au PMMA pur qui a montré que, bien que l'exfoliation de l'argile avec le polymère peut augmenter la rigidité de l'hybride système, l'adhésion interfaciale entre l'argile organique et les molécules de PMMA qui ne sont pas assez fortes pour supporter de grandes déformations. En conséquence, les nanocomposites sont échoués tôt et la résistance à la traction a également diminué. Comme il est connu dans la littérature, la contrainte de rupture des nanocomposites peut augmenter ou diminuer selon la nature du polymère, du modificateur organique dans l'argile et la méthode de préparation. **Liaw et al** <sup>[12]</sup> ont observé que l'ajout d'argile peut améliorer efficacement du module de traction pour les nanocomposites PMMA préparés par mélange en fusion, mais au coût d'une réduction de la résistance et de la déformation. Dans les nanocomposites PMMA / OMMT préparés par **Sun et Chen** <sup>[13]</sup>, les résultats ont une augmentation de 27% du module de traction avec 14% de perte de résistance à la traction par rapport au PMMA vierge quand 1% en poids d'argile a été ajouté. **Tiwari et Natarajan** <sup>[14]</sup> ont constaté que contrairement au comportement du module, la contrainte de rupture n'a pas de corrélation positive avec le niveau d'intercalation pour les nanocomposites PMMA-argile préparés par mélange à l'état fondu. **Noh et Lee** <sup>[15]</sup> ont observé que la contrainte à la charge maximale a été diminuée pour les nanocomposites PS /l'argile par rapport au polymère vierge, cependant, Le module de Young a augmenté. . D'après ces résultats, on constate que les systèmes exfoliés ont une résistance à la traction plus élevée que les autres systèmes <sup>[11]</sup>.

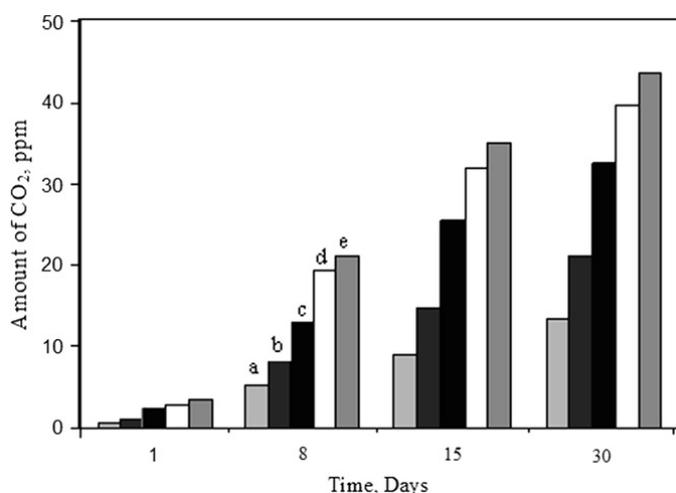
#### III.4 Étude de la biodégradation

L'application de ressources renouvelables à la place de ressources non renouvelables dans la matrice polymère non seulement réduit largement le coût des produits, mais il est également bon pour notre environnement.

D'après **Prafulla al** <sup>[16]</sup>, le test de biodégradation des nanocomposites PMMA/MMT a été réalisée, comme le montre les (**figure III.8 et 9**).



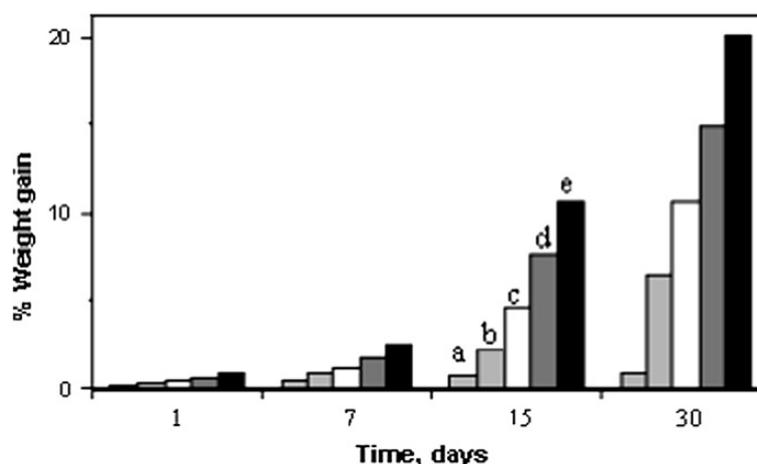
**Figure III.8 :** Perte en masse en fonction de temps de biodégradation par des bactéries (*B. cereus*) des nanocomposites (a) PMMA (S0), (b) PMMA / MMT (2,5% p / v) (S2.5), (c) PMMA / MMT (5% p / v) (S5), (d) PMMA / MMT (10% p / v) (S10) et (e) PMMA / MMT (15% p / v) (S15) [16].



**Figure III.9 :** Dégradation par dégagement de CO<sub>2</sub> par des bactéries (*B. cereus*) de (a) PMMA (S0), (b) PMMA / MMT (2,5% p / v) (S2.5), (c) PMMA / MMT (5% p / v) (S5), (d) PMMA / MMT (10% p / v) (S10) et (e) PMMA / MMT (15% p / v) (S15) nanocomposites [16].

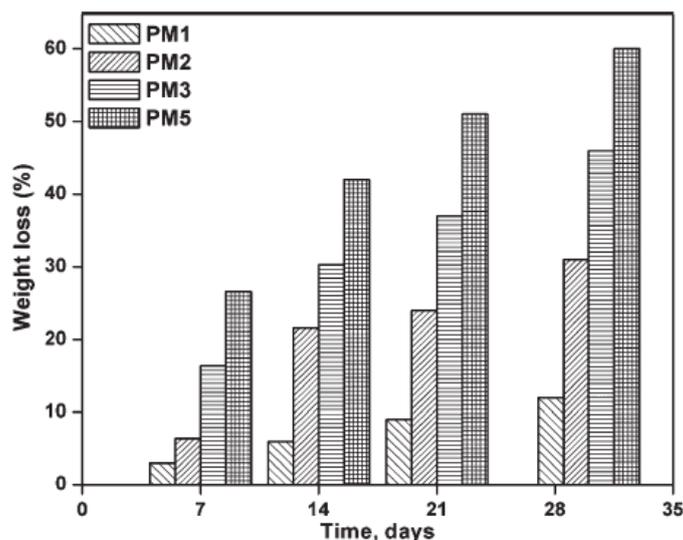
Les données de perte de poids de la **figure III.8** ont révélé que le nanocomposite PMMA / MMT s'est dégradé sous l'influence de (*B. cereus*) à un rythme plus rapide que le PMMA. La valeur de dégradation était la plus faible dans le cas du PMMA en raison de sa nature hydrophobe. En raison de la nature hydrophile du MMT, l'absorption d'eau et la croissance des micro-organismes ont été augmentées dans le nanocomposite PMMA / MMT.

Le taux d'absorption d'eau du PMMA et des nanocomposites PMMA / MMT est montré sur la **figure III.10** pour justifier les données de biodégradabilité. Là encore, le taux de dégradation a également été mesuré en calculant la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée du milieu de culture à des moments différents. Les résultats de la **figure III.9** ont montré une tendance similaire de dégradation présentant une plus grande biodégradabilité du nanocomposite que les autres échantillons. En comparant les deux, la méthode de pertes de poids et la méthode de rejet de CO<sub>2</sub> pour l'étude de la dégradation du nanocomposite, il a déduit que le taux de dégradation du nanocomposite PMMA / MMT était équivalent dans les deux méthodes et il a en outre été conclu que le nanocomposite était de nature biodégradable.



**Figure III.10** : L'absorption d'eau en tant que gain de poids de (a) PMMA (S0), (b) PMMA / MMT (2,5% p / v) (S2.5), (c) PMMA / MMT (5% p / v) (S5), (d) PMMA / MMT (10% p / v) (S10) et (e) PMMA / MMT (15% p / v) (S15) nanocomposites [16].

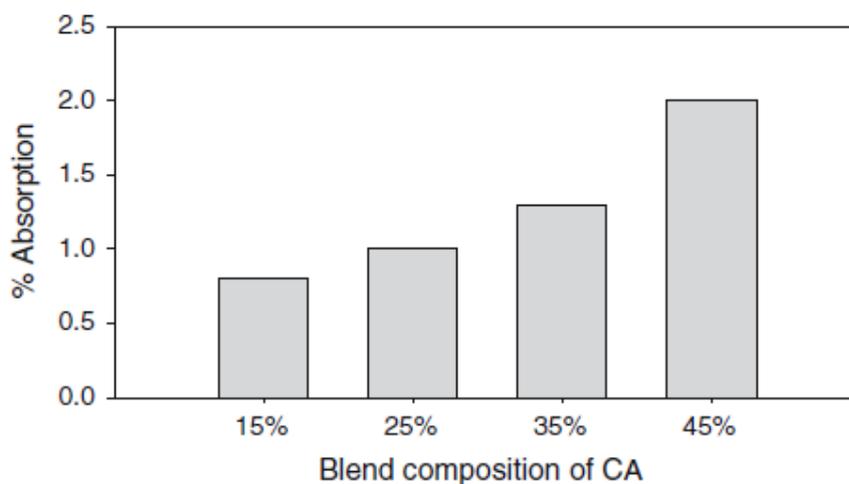
Une autre étude de la biodégradation des composites PMMA / amidon par **Sudhir et al** [17] a été comparé au PMMA vierge dans une étude pendant 1 mois. La dégradation a été étudiée par le calcul de pourcentage de perte en poids dans les boues activées (**figure III.11**).



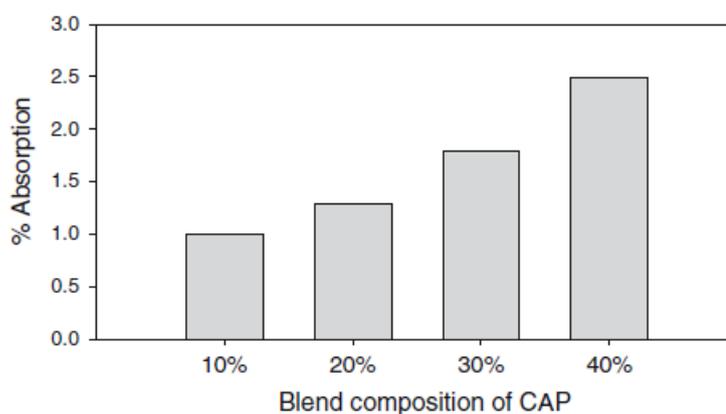
**Figure III.11** : Biodégradation des composites PMMA / amidon <sup>[17]</sup>.

Il a été constaté que le pourcentage de perte de poids en composites a augmenté avec l'augmentation du pourcentage d'amidon. La biodégradation des composites ainsi que des PMMA vierges a encore augmenté avec l'augmentation de la durée avec la boue active. C'était intéressant d'observer que, la biodégradation des composites avec 4% d'amidon après 30 jours était environ 20 fois plus que celle de l'échantillon vierge juste après 7 jours.

Les observations de la présente étude faite par **D. Krishna et al** <sup>[18]</sup> montrent que Acétate de cellulose/ Phtalate d'acétate de cellulose (CA / CAP) forme des mélanges miscibles avec le PMMA dans toute la gamme de composition. La miscibilité du système peut être dû à la formation d'une liaison hydrogène entre le groupe carbonyle du PMMA et le libre groupe hydroxyle de CA / CAP. Les tests de biodégradation réalisés sur des films de CA / CAP – PMMA ont montré que les mélanges sont biodégradables. Les résultats de tous les tests d'enfouissement dans le sol (une dégradation de l'ordre d'environ 0,5 à 2,5%), dégradation enzymatique (la dégradation observée était d'environ 0,8–4,0% pour divers mélanges), la dégradation des boues activée (la dégradation 0,9 à 4,2%), dégradation dans la solution tampon (la dégradation a été trouvée comprise entre 0,7 et 3,2% pour divers compositions de mélanges) suivie des tests d'absorption d'eau qui ont indiqué que les mélanges de polymère sont tous biodégradables et la biodégradabilité augmente avec l'augmentation de la teneur en CAP dans le polymère naturel modifié, en accord avec les prévisions et les anticipations. Une teneur encore plus élevée en CA / CAP dans le mélange de polymères (plus de 45%) peut certainement augmenter la biodégradabilité mais en même temps peut diminuer d'autres propriétés utiles du PMMA.



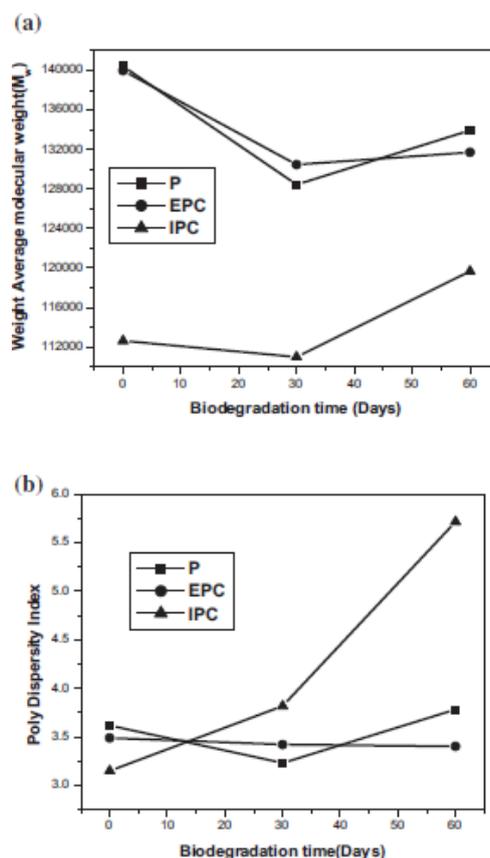
**Figure III.12 :** Absorption d'eau par les mélanges PMMA – CA.



**Figure III.13 :** Absorption d'eau par les mélanges PMMA-CAP.

D'autre part dans l'étude de **Sonakshi et al** [19], les PMMA, les composites in situ (IPC) et les composites ex situ (EPC) ont été préparés et leur comportement de biodégradation a été étudié en compostage de l'environnement. Les composites in situ (IPC) ont montré la perte de poids le plus élevé dans un environnement de compost aérobie. Jusqu'à 20 jours, une forte augmentation de la perte en poids s'est produite suivie d'un court décalage et encore après cela, une deuxième phase de dégradation s'est produite. Poids moléculaire moyen (Mw) a donné une idée sur la nature des chaînes dégradées des molécules de polymère lors de la biodégradation. Initialement, les fragments de poids moléculaire inférieur se sont formés résultant en une diminution du poids moléculaire moyen et il était plus prononcé dans le polymère pur pendant 30 jours (P30) et les composites ex situ pendant 30 jours (EPC30). Dans les composites in situ pendant 30 jours (IPC30), la baisse de poids était bien inférieure à celui des P30 et EPC30, mais l'augmentation de la poly-dispersion (PD) était beaucoup plus élevée. Après 60 jours, contrairement au polymère pur pendant 60 jours (P60) et Les composites ex situ pendant 60 jours (EPC60), la PD de les composites in situ pendant 60 jours (IPC60) a augmenté remarquablement indiquant clairement

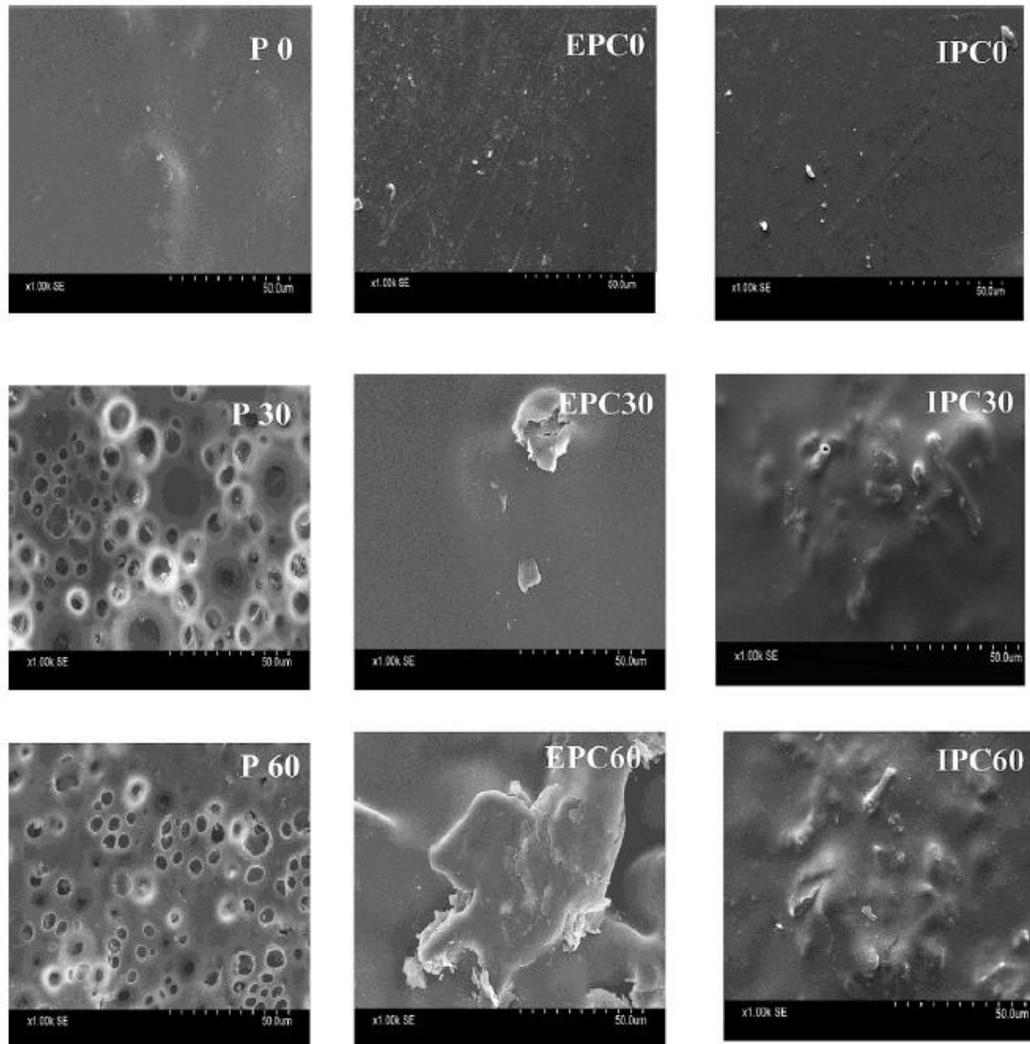
fragmentation des molécules. Le Mw d'IPC60 a également montré une tendance à la hausse qui peut être attribuée à l'utilisation efficace de petits fragments par les micro-organismes. Mais dans P60 et EPC60, les valeurs de PD sont restées presque les mêmes et il n'y avait pas de changement des masses molaires moyenne en poids Mw.



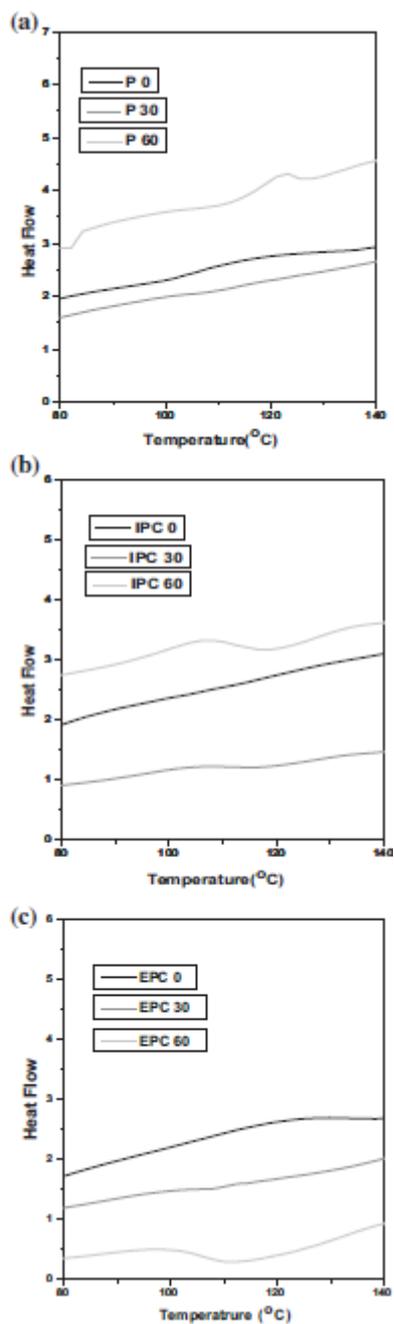
**Figure III.14 :**(a) Changement de poids moléculaire moyen en masse (Mw) en fonction de temps de biodégradation, (b) la poly-dispersion (PD) en fonction de temps de la biodégradation.

Ces résultats sont nécessaires du fait que la fragmentation de la chaîne était plus prédominante dans l'IPC que celle observée en EPC bien que les deux contenaient la même quantité de la charge de cellulose micro / nano cristalline (MCC). La morphologie de la surface ondulée du biodégradé des échantillons, observés à partir du SEM, ont montré le modèle de biodégradation par des micro-organismes. Les courbes DSC ont révélé un large pic endothermique dans les échantillons IPC60 et EPC60 confirmant la dégradation des longues chaînes en plus petites, les plus importantes étant cas de l'IPC60.

Ainsi, l'incorporation de charges cellulosiques dans une matrice synthétique comme le PMMA par polymérisation in situ est un moyen efficace de les rendre écologiques et en partie dégradables. Cependant, si des modifications de surface appropriées des charges cellulosiques sont faites pour introduire une certaine liaison chimique entre la cellulose et les molécules de PMMA, une dégradation et une perte en poids plus élevées seront attendues.



**Figure III.15 :** Micrographies MEB de films nanocomposites PMMA / cellulose avant biodégradation et après 30 et 60 jours de biodégradation.



**Figure III.16 :** Thermogrammes DSC des films (a) vierge PMMA, (b) IPC et (c) EPC avant et après biodégradation.

## Références bibliographiques

- [1] **M. Alexandre, P. Dubois**, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28, p 1-63, 2000.
- [2] **A. Blumstein**, Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex, *Journal of Polymer Science*, A3, p 2653-2664, 1965.
- [3] **Alexandros K. Nikolaidis, Dimitris S. Achilias, and George P. Karayannidis**, Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization, *American Chemical Society*, P 571–579, Published on Web 05/18/2010.
- [4] **Tingxiu Xie, Guisheng Yang, Xiaoping Fang, Yuchun Ou**, Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by *In Situ* Bulk Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 2256–2260 (2003).
- [5] **Yan Li, Bin Zhao, Shaobo Xie and Shimin Zhang**, Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites, *Society of Chemical Industry*, P 892–898, 2003.
- [6] **Junping Zheng • Qiang Su • Chen Wang • Gang Cheng • Ran Zhu • Jin Shi • Kangde Yao**, Synthesis and biological evaluation of PMMA/MMT nanocomposite as denture base material, *Springer Science+ Business Media, LLC* 2011.
- [7] **Alexandros K. Nikolaidis, Dimitris S. Achilias, George P. Karayannidis**, Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites, *European Polymer Journal* 48 (2012) 240–251.
- [8] **Vyazovkin, S.; Dranca, I.; Fan, X.; Advincula, R.** Degradation and relaxation kinetics of polystyrene-clay nanocomposites prepared by surfaceinitiated polymerization. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11672–11679.
- [9] **Kumar, S.; Jog, J. P.; Natarajan, U.** Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 1186.
- [10] **Xiongwei Qu, Tonghua Guan, Guodong Liu, Qingyan She, Liucheng Zhang**, Preparation, Structural Characterization, and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by Bulk Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 348–357 (2005).
- [11] **Beall GW, Tsipursky SJ.** Chemistry and technology of polymer additives. In: Malaika SAl., Ed., Oxford, 1999, chapter 15.
- [12] **Liaw J-H, Hsueh T-Y, Tan T-S, Wang Y, Chiao S-M.** Twin screw compounding of poly (methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites: effects of compounding temperature and matrix molecular weight. *Polym Int* 2007;56:1045–52.

- [13] **Sun Y-Y, Chen C-H.** PMMA-montmorillonite nanocomposites by bulk polymerization: mechanical and thermal properties, 16th International Conference on Composite Materials, 2007, Kyoto, Japan.
- [14] **Tiwari RR, Natarajan U.** Influence of organic modification on mechanical properties of melt processed intercalated poly (methylmethacrylate)-organoclay nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2007;105:2433–43.
- [15] **Noh MW, Lee DC.** Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization. *Polym Bull (Berlin)* 1999;42:619–26.
- [16] **Prafulla K. Sahoo, Ramakanta Samal,** Fire retardancy and biodegradability of poly(methyl methacrylate)/ montmorillonite nanocomposite *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1700e1707.
- [17] **Sudhir K. Kisku, Sarat K. Swain,** Study of Oxygen Permeability and Flame Retardancy Properties of Biodegradable Polymethylmethacrylate/ Starch Composites, Society of Plastics Engineers, 2011.
- [18] **D. Krishna Bhat, M. Selva Kumar,** Biodegradability of PMMA Blends with Some Cellulose Derivatives, *J Polym Environ* (2006) 14:385–392.
- [19] **Sonakshi Maiti, Sunanda Sain, Dipa Ray, Debarati Mitra,** Biodegradation behaviour of PMMA/cellulose nanocomposites prepared by in-situ polymerization and ex-situ dispersion methods, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 635e642.

# ***CONCLUSION***

## Conclusion

L'objectif de ce travail est de réaliser une étude bibliographique sur les méthodes de synthèse de PMMA et l'étude de l'effet de la montmorillonite organiquement modifiée (OMMT) sur la cinétique de réaction, la morphologie et les propriétés de ce dernier. Des propriétés thermiques, mécaniques ainsi la biodégradation des nanocomposites à base de PMMA sont traitées.

Les nanocomposites PMMA / OMMT peuvent être synthétisés par polymérisation en masse, en suspension, en émulsion et polymérisation intercalaire ou par élaboration par un mélange en solution.

L'étude de la morphologie, des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites PMMA/MMT peut être effectuée par : diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à transmission (TEM), analyse thermogravimétrie (ATG), calorimètre différentielle à balayage (DSC)... Il a été constaté que la présence d'OMMT accélère la vitesse de polymérisation, par contre le MMT sodique diminue la vitesse de réaction de polymérisation.

La DRX et TEM ont indiqué que la structure est partiellement exfoliée/intercalée, dans lesquelles des couches de silicates de MMT sont exfolié en particules secondaires d'une épaisseur de 20 nm et uniformément dispersés dans la matrice polymère.

Les analyses DSC et ATG ont montré une amélioration des propriétés thermiques (des augmentations de 6 à 15°C de la Tg et de 100 à 120°C de la Td) et la Tg des nanocomposites synthétisés se situent autour de 118°C alors que celle du PMMA est de 102°C.

Enfin à partir des résultats ATG, les nanocomposites contenant 1% en poids de cloisite 25A présente une stabilité thermique plus élevée que le PMMA seul.

D'après les résultats des tests mécaniques, il a été observé que les nanocomposites contenant montmorillonite modifiée avec alkylammonium (AA-MMT), AA-MMT modifiée par un agent de couplage du silane (SAA-MMT) et Cloisite 20A ont donné les valeurs maximales du module de traction en raison de leur meilleure compatibilité avec la phase organique, résultant en une dispersion homogène dans la matrice polymérique. Les résistances à la traction et aux chocs ont été améliorées en présence de montmorillonite modifiée avec alkylphosphonium (AP-MMT), AP-MMT modifiée par un agent de couplage du silane (SAP-MMT) et Cloisite 93A pour 0.6% de MMT.

L'incorporation de charge cellulosique dans une matrice synthétique comme le PMMA par polymérisation in situ est un moyen efficace de le rendre écologique et biodégradable.

Il a été constaté que le pourcentage de perte en poids des composites a augmenté avec l'augmentation du pourcentage d'amidon. La biodégradation des composites ainsi que des PMMA vierges a encore augmenté avec l'augmentation de la durée avec la boue active. La biodégradation des composites avec 4% d'amidon après 30 jours était environ 20 fois plus que celle de l'échantillon vierge juste après 7 jours.

*Résumé*

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique de la biodégradation de la matrice PMMA et des nanocomposite PMMA / OMMT trouvés dans la littérature. L'étude de la morphologie et des propriétés des différents nanocomposites est réalisée en utilisant diverses méthodes de caractérisation (DRX, MEB, MET, ATG, Test de traction...).

Les résultats obtenus nous laissent penser que les charges améliorent les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques et accélérera la biodégradation des mélanges étudiés.

**Mots clés :** cloisite 30B, biodégradation, PMMA, nanocomposite, propriétés.

*Abstract*

As part of this thesis, we were interested in the bibliographic study of the biodegradation of the PMMA matrix and PMMA / OMMT nanocomposites found in the literature. The study of the morphology and properties of the different nanocomposites is carried out using various characterization methods (DRX, SEM, TEM, ATG, tensile test, etc).

The results obtained let us think that the fillers improve the thermal properties and the mechanical properties as well as accelerate the biodegradation of the mixtures studied.

**Keywords:** cloisite30B, biodegradation, PMMA, nanocomposite, properties.