

Liste des abréviations

PLSN	: Polymer Layered Silicate Nanocomposites.
Maghnite-H ⁺	: Maghnite activée.
Maghnite-Na	: Maghnite sodique.
O-Maghnite	: Maghnite organophile.
N6	: Nylon 6.
N66	: Nylon 6,6.
NCN1	: Nanocomposite nylon 6/O-Maghnite préparé avec 1% d'argile.
NCN3	: Nanocomposite nylon 6/O-Maghnite préparé avec 3% d'argile.
NCN5	: Nanocomposite nylon 6/O-Maghnite préparé avec 5% d'argile.
NCN10	: Nanocomposite nylon 6/O-Maghnite préparé avec 10% d'argile.
FA	: Alcool Furfurylique.
PFA	: PolyAlcool Furfurylique.
PFANC1	: Nanocomposite PFA/O-Maghnite préparé avec 1% d'argile.
PFANC3	: Nanocomposite PFA/O-Maghnite préparé avec 3% d'argile.
PFANC5	: Nanocomposite PFA/O-Maghnite préparé avec 5% d'argile.
PFANC7	: Nanocomposite PFA/O-Maghnite préparé avec 7% d'argile.
PFANC10	: Nanocomposite PFA/O-Maghnite préparé avec 10% d'argile.
PFANC15	: Nanocomposite PFA/O-Maghnite préparé avec 15% d'argile.
CEC	: Capacité d'échange cationique.
PEO	: Polyoxyde d'éthylène.
PVP	: Polyvinyl pyrrolidone.
PVA	: Polyalcool de vinyle.
PLA	: Polylactide.
PCL	: Poly ϵ -caprolactone.
PMMA	: Polyméthacrylate de méthyle.

Liste des abréviations

PDMS	: Polydiméthylsiloxane.
EVA	: Copolymère éthylène-acétate de vinyle.
HMF	: Hydroxymethylfurfural.
NADPH	: Nicotineamide Adénine Dinucléotide Phosphate.
THF	: Tétrahydrofurane.
E	: Module d'Young.
T _g	: Température de transition vitreuse.
M _v	: Masse moléculaire moyenne viscosimétrique.
M _w	: Masse moléculaire moyenne en poids.
M _n	: Masse moléculaire moyenne en nombre.
IR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
RMN	: Résonance magnétique nucléaire.
MET	: Microscopie électronique à transmission.
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage.
DRX	: Diffraction des rayons X.
ATG	: Analyse thermogravimétrique.
GPC	: Chromatographie par perméation de gel.
UV	: Spectroscopie ultraviolet-visible.
BET	: Méthode Brunauer, Emmett et Teller.

Introduction générale	2
------------------------------------	---

Chapitre I : Rappel bibliographique sur la Maghnite

Introduction.....	5
I. Les argiles.....	6
I.1. Généralités.....	6
I.2. Structure et propriétés des phyllosilicates.....	7
I.2.1. Structure cristallographique.....	7
I.2.2. Classification.....	10
I.2.3. Les montmorillonites.....	12
I.2.3.1. Microstructure.....	13
A. Le feuillet.....	14
B. La particule primaire.....	14
C. L'agrégat.....	15
I.2.3.2. Propriétés physiques des montmorillonites.....	15
A. La capacité d'échange cationique.....	15
B. La surface spécifique.....	16
II. Les nanocomposites: Polymères-Montmorillonites	17
II.1. Elaboration des nanocomposites.....	18
II.1.1. Méthodes de modification des phyllosilicates.....	18
II.1.1.1. Echange cationique.....	19
A. Influence de la structure hôte.....	19
B. Influence du cation compensateur.....	20
C. Influence du type d'ion alkylammonium.....	21
D. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets.....	23

II.1.1.2. Greffage d'organosilanes.....	27
II.1.1.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères	29
II.1.1.4. Utilisation de copolymères à blocs.....	30
II.1.2. Méthodes d'élaboration des nanocomposites.....	31
II.1.2.1. Mélange en solution.....	31
II.1.2.2. Polymérisation in situ	33
II.1.2.3. Mélange à l'état fondu.....	35
II.2. Propriétés des nanocomposites.....	36
II.2.1. Morphologie des nanocomposites.....	36
II.2.2. Propriétés thermiques.....	38
II.2.3. Propriétés de retard au feu	41
II.2.4. Propriétés barrières.....	41
II.2.5. Propriétés mécaniques.....	42
II.2.5.1. Élasticité.....	42
II.2.5.2. Propriétés viscoélastiques.....	43
II.2.5.3. Plasticité et rupture	43
II.2.5.4. Propriétés de résistance au choc.....	44
II.2.5.5. Propriétés à long terme.....	44
III. Identification et activation de la Maghnite.....	45
III.1. Préparation	45
III.1.1. Activation	45
III.1.2. Procédé et traitement.....	46
III.2. Structure	47
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	49

III.2.3. RMN ²⁷ Al.....	51
III.2.4. RMN ²⁹ Si.....	52
IV. Préparation et caractérisation de la Maghnite organophile (O-Maghnite)..	53
IV.1. Préparation de la O-Maghnite.....	53
IV.2. Caractérisation de la O-Maghnite.....	53
IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	53
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	55
Conclusions.....	56
Références bibliographiques.....	58

Chapitre II : Polymérisation de l'ε-caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺

Introduction.....	63
I. Généralités sur le nylon 6.....	63
I.1. Historique.....	63
I.2. Voies de synthèse du nylon 6.....	65
I.3. Morphologie cristallographique du nylon 6.....	66
II. Polymérisation.....	68
II.1. Effet de température.....	69
II.2. Effet de la quantité du catalyseur.....	69
III. Caractérisation du nylon 6.....	73
III.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	73
III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	74
III.3. RMN ¹ H.....	75
III.4. RMN ¹³ C	76
IV. Mécanisme probable de la réaction.....	77
IV.1. Initiation.....	78

IV.2. Propagation.....	78
IV.3. Terminaison	79
V. Etude cinétique.....	80
Conclusions.....	81
Références bibliographiques	83

Chapitre III : Elaboration de nanocomposites Nylon 6/Montmorillonite

Introduction.....	87
I. Préparation des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite.....	89
I.1. Polymérisation in situ.....	89
I.2. Rendements des réactions.....	90
II. Caractérisation des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite.....	91
II.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	91
II.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	93
II.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET).....	95
II.4. Analyse thermogravimétriques (ATG).....	97
II.5. Propriétés mécaniques des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite.....	100
Conclusions.....	103
Références bibliographiques.....	104

Chapitre IV : Polymérisation de l'alcool furfurylique catalysée par la Maghnite-H⁺

Introduction.....	107
I. Le polyalcool furfurylique, un thermoset biosourcé.....	107
I.1. L'alcool furfurylique : un monomère issu de l'hémicellulose.....	108
I.1.1. L'hémicellulose.....	108
I.1.2. Extraction du furfural à partir de l'hémicellulose.....	109
I.1.3. Transformation du furfural en alcool furfurylique.....	110

I.1.4. Propriétés physico-chimiques et réactivité de l'alcool furfurylique...	111
I.2. Polymérisation de l'alcool furfurylique en polyalcool furfurylique.....	112
II. Synthèse du polymère.....	116
II.1. Effet de température.....	116
II.2. Effet de la quantité du catalyseur.....	117
III. Caractérisations.....	120
III.1. IR-TF.....	120
III.2. RMN ¹ H.....	121
III.3. RMN ¹³ C.....	122
III.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	123
III.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	124
IV. Mécanisme probable de la réaction.....	125
IV.1. Initiation.....	125
IV.2. Propagation.....	125
IV.3. Terminaison.....	127
V. Etude cinétique.....	128
Conclusions.....	129
Références bibliographiques.....	130

Chapitre V : Elaboration de nanocomposites Polyalcool furfurylique/Montmorillonite

Introduction.....	135
I. Préparation des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite.....	136
I.1. Polymérisation in situ.....	138
I.2. Rendement.....	138
II. Caractérisation des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite.	138

II.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	139
II.2. Diffraction rayons X (DRX).....	141
II.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	142
II.4. Analyse thermogravimétriques (ATG).....	143
II.5. Propriétés mécaniques	146
Conclusions.....	148
Références bibliographiques.....	149
Conclusion générale	153
Partie expérimentale	158

PUBLICATIONS

1. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri.
Study and Optimization of the Polymerization Parameters of Furfuryl Alcohol by Algerian Modified Clay, Arab J Sci Eng, 40 (1),143-150 (2015)
2. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri.
Synthesis of Poly (Furfuryl Alcohol)/ Montmorillonite Nanocomposites by Direct In-situ Polymerization, Bulletin of Materials Science, 38 (1), 57-63 (2015)
3. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri.
Preparation and characterization of organophilic montmorillonite (12-Maghnite) using Algerian clay, Orient J Chem, 30 (4), 1647-1651(2014)
4. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri.
Cationic Ring Opening Polymerization of ϵ -caprolactam by a Montmorillonite Clay Catalyst. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 9 (1), 74-79 (2014)
5. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri.
Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-Maghnite), Res. Chem. Intermed, 41(8), 5217-5228 (2014)
6. D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, L. Bouhadjar, K. Chikh.
Synthesis of Polyamide-6/Montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, Orient J Chem, 29 (4), 1429-1436 (2013)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les minéraux argileux sont utilisés dans de nombreux domaines. Ils servent souvent comme supports catalytiques [1-3]. La détermination complète de leurs structures cristallines et de leurs propriétés de surface est importante car elles sont responsables des propriétés spécifiques de minérales. Les montmorillonites sont exploitées dans la formation des acides aminés et dans leur polymérisation en styrène. Des essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle sur les surfaces de certains minéraux argileux ont été réalisés sur l'attapulгите, la Maghnite, le kaolin et autres., [4,5]. La polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques et vinyliques a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères en utilisant l'argile de Maghnia (la Maghnite) activée par l'acide sulfurique 0.25M [6-10].

Cette thèse comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles et les nanocomposites à charges lamellaires. Celle-ci permet d'illustrer l'intérêt catalytique de l'argile modifiée. Ensuite, la préparation et la caractérisation de la Maghnite-H⁺ utilisée comme catalyseur hétérogène pour activer la polymérisation de l' ϵ -caprolactame et de l'alcool furfurylique.

Aussi, la préparation et la caractérisation de l'argile organophile utilisée pour l'élaboration des nanocomposites.

Le deuxième chapitre présente un rappel bibliographique sur le nylon 6 et les différents catalyseurs employés pour sa synthèse. Puis, l'étude de la réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺.

Dans le troisième chapitre, plusieurs échantillons de nanocomposites à base de l' ϵ -caprolactame ont été synthétisés, en utilisant la Maghnite organophile en tant que charge.

Quatrième chapitre étudie la cinétique de la réaction de polymérisation de l'alcool furfurylique catalysée par la Maghnite-H⁺. Enfin, le dernier chapitre est réservé pour l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites de type Polyalcool furfurylique/Montmorillonite.

Références bibliographique

- [1] A. Brack, Clay Miner, 11, 117-120 (1976)
- [2] P. Cloos, B. Calcis, J.J. Fripiat and K. Makay, Proc. Int. Clay Conf., Israel, 223-232 (1967)
- [3] S. Kessaissia, Thèse de Doctorat 3emecycle, Strasbourg (1978)
- [4] D.H. Solomon, J.D. Swift, Journ. of Appl. Polym. Sci., 11, 2567-25875 (1967)
- [5] D.H. Solomon, B.C. Loft and J.D. Swift, Clay Miner., 7, 399-408 (1968)
- [6] M. Belbachir, A. Bensaoula, U S Patent 7094823, (2006)
- [7] A. El Kebir, A. Harrane and M. Belbachir, Arab. J. Science, 247, 50–62 (2015)
- [8] Z. Draoua, A. Harrane and M. Belbachir, Mac. J Sc, 22, 11–19 (2015)
- [9] F. Hennaoui, M. Belbachir, J. Mac. Sc, 52, 992–1001 (2015)
- [10] H. Merah, R. Meghabar and M. Belbachir, Macromol. Symp, 247, 79–86 (2015)

CHAPITRE I

Rappel bibliographique sur la Maghnite

Introduction

La Maghnite est utilisée dans ce travail comme catalyseur hétérogène après traitement avec l'acide sulfurique (Maghnite-H⁺) et au même temps, comme renforçant pour l'élaboration des nanocomposites après organophilisation par l'acide 12-aminododécanoïque (O-Maghnite). Ce nouveau catalyseur à base de Montmorillonite, qui a été développé au Laboratoire de Chimie des Polymères, a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis aux réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques [1]. La Maghnite a été utilisée comme renforçant pour élaborer des nanocomposites à base de l' ϵ -caprolactone par Harrane *et al* [2].

Dans ce chapitre, on présente des généralités sur les nanocomposites, cette classe de matériaux qui joue actuellement un rôle très important dans la vie quotidienne. Ensuite, on étudie la structure de la Maghnite, son activation acide, son organophilisation et les différents résultats de caractérisation obtenus.

Cependant, il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, de nous intéresser au matériau de départ, à savoir la montmorillonite. Nous avons présenté la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les

spécificités de la montmorillonite au sein de cette famille de minéraux. La connaissance des caractéristiques intrinsèques de la montmorillonite et de ses propriétés doit nous aider à appréhender son comportement lors de l'application de la Maghnite-H⁺ dans la catalyse des réactions de polymérisation.

I. Les argiles

I.1. Généralités

Les argiles sont des minéraux naturels largement utilisés du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et humaine, santé, cosmétique, papeterie, textile, matières plastiques...etc.

L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activités. L'apparition de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage et à transmission) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux de très petite taille.

A l'approche du XXIème siècle, l'argile a fait son entrée dans le domaine de la protection de l'environnement (barrières argileuses dans les centres d'enfouissement de déchets ménagers, industriels ou radioactifs) et tout récemment dans celui des "nanotechnologies". Il est possible de trouver maintenant des argiles, naturelles ou synthétiques, pontées ou greffées, transformées artificiellement en matériaux composites à l'échelle microscopique, adaptées très précisément à leur emploi (catalyseurs, additifs de formulation...).

Il existe deux grandes catégories des minéraux argileux: Les argiles phylliteuses, et les argiles fibreuses. Les argiles phylliteuses sont les plus répandues. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets. Chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14 Å) est lui-même constitué de plusieurs couches. Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents. Dans ce travail, nous avons utilisé une argile de type phylliteuses (la Maghnite).

I.2. Structure et propriétés des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires.

Les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates 2:1 ou TOT (une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite.

Nous allons dans cette partie présenter la structure et les propriétés de cette famille de minéraux.

I.2.1. Structure cristallographique

Les phyllosilicates forment une grande famille minérale dans laquelle se côtoient des argiles de structure, de texture et de morphologies variées. Ainsi, la montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres). Par contre l'hectorite, qui appartient également à la famille des smectites, est constituée de lamelles avec une

dimension latérale allant de 300 nm à un micron. Son homologue synthétique, la laponite, se présente sous la forme de monofeuillets de quelques dizaines de nanomètres de longueur.

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann [3], Marshall [4] et Hendricks [5] a été retenu. La formule de la pyrophyllite est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+} (2-x) \text{Mg}^{2+x}(\text{OH})_2]$, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits (compensateurs) entre les feuillets.

La demi-maille cristalline à la base des feuillets bi-dimensionnels des smectites est constituée de sept couches atomiques superposées. Le terme de demi-maille est employé car la répétition du motif dans la direction (001) nécessite la prise en compte de deux feuillets. Or la distance interfoliaire est plus liée à la texture qu'à la structure cristallographique. La demi-maille se décompose en une couche d'octaèdres comprise entre deux couches de tétraèdres. On peut également la décomposer en une couche médiane d'oxyde métallique comprise entre deux couches de silice. La structure cristallographique de la pyrophyllite est présentée sur la figure 1.

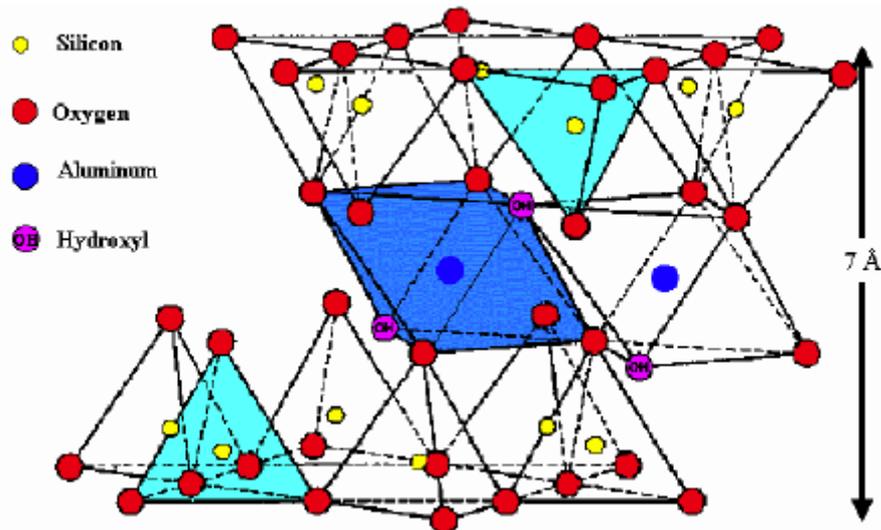


Figure 1 : Structure cristallographique de la pyrophyllite [5]

Un feuillet est constitué d'un enchaînement de demi-maillages dans les directions x et y. Les périodes de la demi-maille élémentaire proposées par Hofmann *et al* [3] sont $a = 5.10 \text{ \AA}$ et $b = 8.83 \text{ \AA}$. Autres chercheurs [6] donnent pour la montmorillonite des valeurs légèrement plus élevées de ces paramètres de maille : $a = 5.19 \text{ \AA}$ et $b = 8.98 \text{ \AA}$.

La distance entre feuillets que nous appellerons distance interfoliaire (notée d_{001}), varie selon le type de phyllosilicate. Elle correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Elle est fonction du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre, elle vaut 9.6 \AA [6].

Comme on l'a évoqué, les phyllosilicates présentent des substitutions isomorphes. Ainsi, les atomes de silicium des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des ions Al^{3+} . De même, les atomes métalliques de la couche octaédrique peuvent être remplacés par des ions de valence inférieure. Il en résulte un déficit de charge, compensé par la présence, entre les feuillets,

de cations (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) qui permettent de contrebalancer la charge négative des feuillets. Ces cations compensateurs se situent aux endroits stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires [6]. La charge globale de ces minéraux varie de 0.4 à 1.2 électrons par maille.

Les différentes argiles appartenant à la famille des phyllosilicates se distinguent par le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions isomorphes, le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, la charge de la maille, et le type de cation compensateur. C'est cette classification, et la place occupée par la montmorillonite au sein de cette classification, que nous exposons dans la partie suivante.

I.2.2. Classification

Différents modèles de classification des phyllosilicates existent. Le tableau suivant présente une synthèse de deux classifications. La première, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966 est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, celle établie par Mering et Pedro [6,7], prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates

Charge X du feuillet	Distribution des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations compensateurs
X > 0.6	Désordonnée	Mica dur X= 2	-	Margarite	2	Tétraédres	Ca ²⁺ anhydre
				Clintonite	3		
		Mica dur X= 1	-	Muscovite	2		K ⁺ anhydre
				Illite			
				Phlogopites	3		
		Vermiculite 0.6 < X < 0.9	-	Biotites	3		Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ hydratés
				Vermiculite	2		
				Dioctaédrique			
		Vermiculite	3				
		Trioctaédrique					
X > 0.25	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraédres	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ hydratés
				Hectorite	3	Octaédres	
			Montmorillonite	Maghnite [1]	2	Octaédres	
				Beidellite	2	Tétraédres	
X = 0	-	Pyrophyllite Talc	-	Pyrophyllite	2	Aucune substitution	Aucune
				Talc	2		
				Minnesotaite			

Cette classification met bien en évidence que les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Les smectites sont dioctaédriques, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'Aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme l'hectorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la beidellite.

Pour l'hectorite et la montmorillonite des atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques. Les ions compensateurs des smectites possédant leurs substitutions isomorphes dans la couche octaédrique, sont moins fortement liés aux feuillets et plus facilement hydratables.

L'effet du déficit de charges est écranté par la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faibles. De plus, elles développent une surface spécifique élevée ($800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite et $760 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'hectorite) ce qui les rend facilement dispersables dans un solvant organique après modification organophile [8].

I.2.3. Les montmorillonites

Les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés, mais nous allons maintenant restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite car c'est à cette catégorie qu'appartient la Maghnite. La montmorillonite possède, les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates [8]. Cette aptitude au gonflement

permet leur emploi pour la réalisation de nanocomposites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles. L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères, mais nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III et V. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques.

I.2.3.1. Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [9].

Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées sur la figure 2.

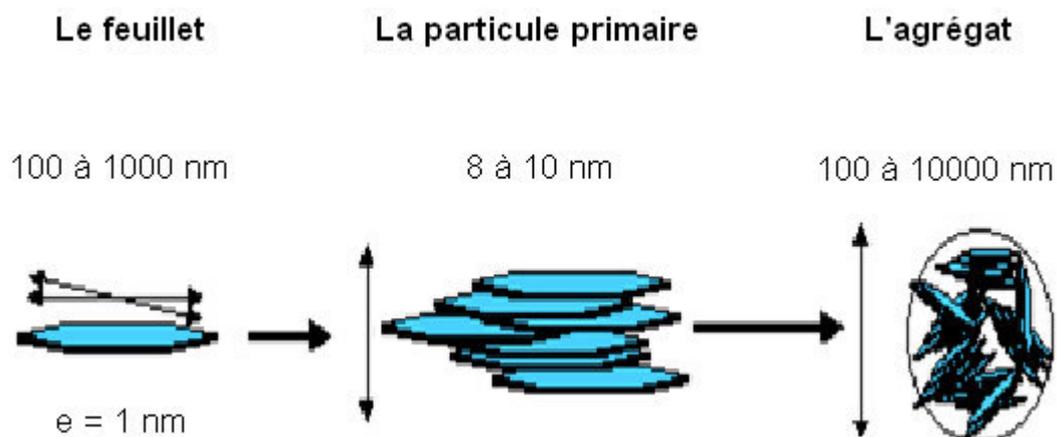


Figure 2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [9]

A. Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0.3 à 0.4 électron par maille.

Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

B. La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nm d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. Elle présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer.

L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan (x;y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z.

C. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [9].

I.2.3.2. Propriétés physiques des montmorillonites

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles.



A. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100 g). 1 meq vaut 96.5 Coulomb. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

Il existe également une méthode utilisant la cobaltihexamine. Cette méthode est basée sur une mesure de colorimétrie. Au moyen d'un spectromètre UV-visible, on mesure la diminution de la concentration en cobaltihexamine d'une solution dans laquelle on a dispersé la montmorillonite. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100 g.

B. La surface spécifique

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électrostatiques entre les électrons π de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. L'éthylène glycol est également utilisé. Dans ce cas, des liaisons hydrogène sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface.

Kahr *et al* [10] ont démontré que la méthode utilisant le bleu de méthylène était plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la montmorillonite, la surface de feuillet par charge déficitaire est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion bleu de méthylène. La

validité de cette méthode de détermination pour les autres phyllosilicates est remise en cause. Dans le même ordre d'idées, on a récemment mis en évidence que la valeur de la surface mesurée est dépendante du réactif chimique utilisé pour la mesure.

Dans le cas où le produit développe des interactions spécifiques, les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur, mais ne doivent pas être considérées comme des valeurs absolues.

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates.

Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m²/g.

II. Les nanocomposites: Polymères-Montmorillonite

L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de montmorillonite dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyota. Etant donné le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite, sa dispersion dans un polymère n'est pas aisée, cet état de dispersion de la charge dans la matrice donne naissance à trois catégories de nanocomposites :

a) Les composites conventionnels, dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice.

b) Les nanocomposites intercalés, dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion du polymère, mais où la structure de l'argile est conservée, les distances réticulaires peuvent atteindre 30 Å.

c) Les nanocomposites exfoliés, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice.

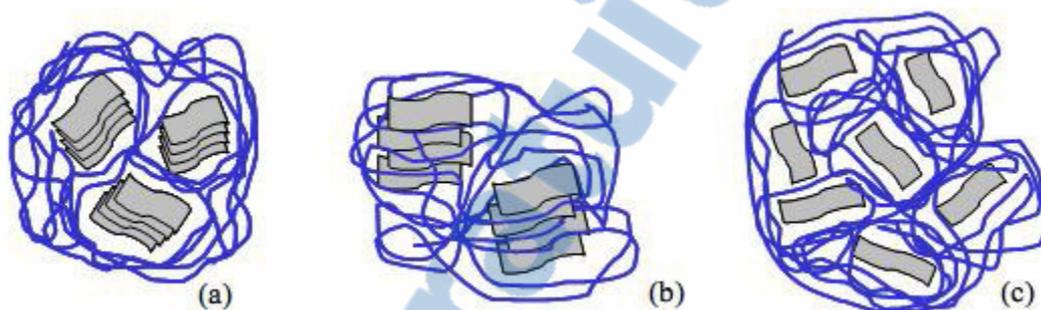


Figure 3 : Les différentes morphologies des nanocomposites
(a) microcomposite (b) structure intercalée (c) structure exfoliée [11]

II.1. Élaboration des nanocomposites

Pour faciliter l'intercalation de polymère dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite ou obtenir son exfoliation, il faut modifier sa surface hydrophile et lui donner un caractère organophile.

II.1.1. Méthodes de modification des phyllosilicates

Parmi les méthodes de modification organophile que nous allons présenter, l'échange cationique est celle qui est la plus couramment mise en œuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

II.1.1.1. Echange cationique

Cette voie de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice (ou ses précurseurs) consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets.

A. Influence de la structure hôte

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi, lors d'un échange cationique, la quantité d'ions adsorbée augmente avec la densité de charges de l'argile. Dans le cas de certaines argiles, quand la CEC est élevée (environ 200 meq/100 g) et l'échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les galeries peut être limitée par un encombrement stérique trop important. Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le

compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de prédilection pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile.

B. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratatable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Å) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [12]. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80% avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium.

En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents

dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.

C. Influence du type d'ion alkylammonium

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de type Van der Waals. Cependant, d'après Grim *et al* [13], Jordan [14] et Cowan *et al* [15], l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Une adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany [16], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées. Enfin, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique pour un même pourcentage molaire initial. Il est alors nécessaire d'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [17]. Les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les

cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte. De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee [18] ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons π avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile. On l'utilise pour des mesures de surface spécifique mais également comme agent d'intercalation en vue de l'incorporation dans des nanocomposites (Planomers commercialisés par TNO Materials, Eindhoven, Pays Bas).

Le choix des groupements organiques portés par la chaîne carbonée de l'ion est également crucial en vue de l'incorporation de l'argile organophile dans une matrice polymère. On peut ainsi créer des interphases argile/polymère aux propriétés différentes, selon le choix de ces groupements.

Dans le cas d'un alkylammonium simple à chaîne carbonée non réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison ionique avec le feuillet et interagit avec la matrice par des liaisons de type Van der Waals. On veillera dans le choix de l'ion alkylammonium, à ce que les groupements organiques de la chaîne carbonée favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires.

Dans le cas d'un ion alkylammonium possédant une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice. On utilise ce procédé pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire (fonction styrène réactive lors de la polymérisation du polystyrène [29,20] ou méthacrylate pour celle du polyméthacrylate de méthyle [21] par exemple). On peut également utiliser ce procédé pour coupler la charge à la matrice lors de la polymérisation au sein des galeries d'un réseau en choisissant pour l'ion modifiant une fonction réactive vis-à-vis de l'un des monomères du réseau.

D. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries [22]. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly [22] décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en

monocouche, en bicouche, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique (Figure 4).

On parle de monocouche interdigitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan et se confondent en une monocouche organique. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ 14 Å est observée pour des ions modifiants dont la chaîne carbonée possède moins de dix groupements méthylène. Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets en vis-à-vis s'organisent en bicouche.

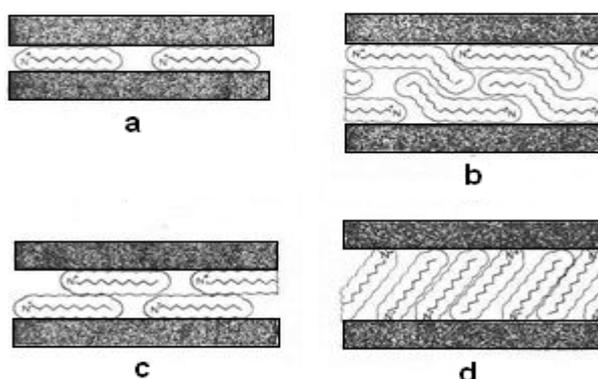


Figure 4 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly [22]

La distance interfoliaire est alors d'environ 18 Å. Cet incrément de 0.4 nm correspond à "l'épaisseur" des groupements méthylène de la chaîne alkyle. Si les ions alkylammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotrimoléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ 22 Å. Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est

importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la chaîne et à la présence de groupements ou de molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi- ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.

Ainsi, Gherardi [23] décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets.

En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1.5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 Å. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel

excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals.

Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Å. La montmorillonite est alors quasiment délaminiée (3 feuillets par particule). Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée. Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau [23].

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly [22] utilisent uniquement des mesures de diffraction des rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia *et al* [24] ont démontré en mesurant par spectrométrie infrarouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. Ils relient la quantité de carbones en conformation gauche à l'état plus ou moins ordonné des chaînes alkyle au sein des galeries (Figure 5). Ainsi, les chaînes alkyles peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions modifiants dans les galeries, de leur longueur de chaîne et de la température. Ils précisent que différents états peuvent conduire à des distances interfoliaires identiques, c'est pourquoi selon eux la déduction d'une structure de galeries à partir de la seule mesure de la distance interfoliaire est abusive.

Même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après

l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un polymère.

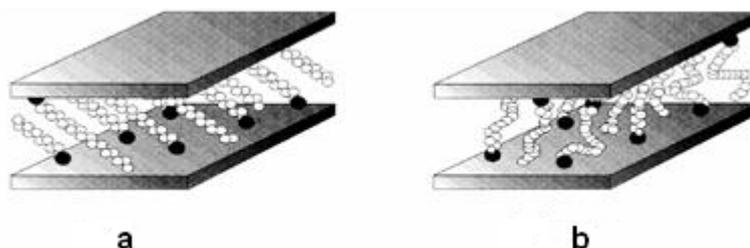


Figure 5 : Différentes organisations des chaînes alkyle des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire : (a) les carbones sont tous en conformation trans, (b) les carbones présentent de nombreuses conformations gauche. D'après Vaia et al [24]

II.1.1.2. Greffage d'organosilanes

Certains travaux mentionnent la modification de silicates par des organosilanes [25,26]. Toutefois, ce greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques comme la montmorillonite. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, les silanes (SiH), devenus silanols (SiOH), peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane (SiO). Les groupements hydroxyles les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Dans l'optique de réaliser des nanocomposites à matrice polymère, il est possible avec ce type d'agent modifiant d'obtenir de nouvelles interfaces entre la charge et la matrice, en choisissant judicieusement la structure chimique de l'organosilane. Lorsque l'organosilane ne possède qu'une chaîne carbonée sans

groupement réactif, il formera une liaison covalente avec les groupements hydroxyle du silicate et une liaison de type Van der Waals avec la matrice polymère, favorisant ainsi l'interdiffusion de la chaîne alkyle du silane avec les chaînes macromoléculaires de la matrice.

En revanche, lorsque l'organosilane présente un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec la matrice (ou avec ses monomères), il assure un couplage covalent entre le silicate et le polymère. Par exemple, le α .aminopropyltriéthoxysilane permet de coupler le silicate à un réseau époxyde en se greffant sur la charge et en participant à la polycondensation du système époxyde/amine.

Les procédés de greffage d'organosilanes sur des silicates lamellaires mentionnés dans la littérature [25,26] font référence au greffage des silanes en solution préalablement mis au point sur des silices divisées. Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. La voie solvant est adaptée à la modification de ces silicates car le solvant aqueux ou organique (méthanol, toluène, CCl_4 ...), choisi en fonction de l'organosilane utilisé et de la charge à modifier, permet de rendre accessibles les sites de greffage (essentiellement les groupements hydroxyle). Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface (par un traitement acide ou par hydrolyse) est une étape préliminaire nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée.

La caractérisation de l'efficacité du greffage est généralement effectuée par spectroscopie infrarouge, RMN du silicium ou par la mesure de l'énergie de surface. Mais, ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries interfoliaires.

II.1.1.3. Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères

Le principe de ces deux types de modification est le même. Il consiste à utiliser des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. Ces méthodes n'ont néanmoins été que peu développées dans la littérature en vue d'une introduction dans un autre polymère.

L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. A titre d'exemple le polyoxyde d'éthylène (PEO), le polyvinyl pyrrolidone (PVP), polyalcool de vinyle (PVA), polyacrylamide ou polylactide [27]. Le PEO est le polymère le plus utilisé car il est fortement polaire, et hydrophile, donc il s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution comme à l'état fondu.

L'adsorption en solution est régie par le gain d'entropie, lié à la désorption des molécules d'eau, et est favorisée par une augmentation de la masse molaire du polymère [27]. Les chaînes polymères se trouvent généralement en conformation complètement étendue dans les galeries (en raison des interactions qu'elles développent avec la surface du feuillet) et non pas sous forme de pelote statistique. Toute adsorption supplémentaire se fait par le biais de liaisons hydrogène entre chaînes polymères. Il est difficile d'en intercaler une grande quantité par cette méthode puisque la présence du polymère dans les galeries entraîne une contraction des doubles couches électriques et la floculation de la montmorillonite. Les chaînes peuvent créer des contacts entre particules primaires entraînant l'agrégation des particules de montmorillonite [27].

Une autre voie est l'introduction du polymère à l'état fondu. Ainsi, Shen *et al* [28] ont réussi à intercaler du PEO (masse moléculaire $400000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à l'état fondu et à obtenir les mêmes dimensions de galerie et conformations du polymère que par

une intercalation en solution. Ils n'ont cependant pas réussi à insérer plus d'une chaîne de polymère entre les feuillets.

Les ionomères ont également été peu utilisés pour compatibiliser la montmorillonite. Néanmoins, on peut citer les travaux de Biasci *et al* [29] qui ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec des sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un polyméthylméthacrylate porteur de groupements ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a conduit à l'obtention de nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique. Le même principe a été utilisé par Hoffmann *et al* [30] qui ont modifié une argile de synthèse par échange cationique avec du polystyrène fonctionnalisé ammonium. Cette charge organophile a ensuite été incorporée dans du polystyrène par intercalation directe de polymère fondu et a permis d'obtenir des nanocomposites exfoliés.

Ces méthodes restent cependant marginales, car coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur introduction dans des polymères.

II.1.1.4. Utilisation de copolymères à blocs

Il est possible, afin de compatibiliser la charge et la matrice, d'utiliser des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer *et al* [31]. En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne "compatible" avec l'argile (oxyde de polyéthylène, polyacide méthacrylique, ou poly[2-vinyl pyridine] par exemple) et une autre compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets au sein de la matrice. Fischer *et al* procèdent à une pré-intercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique, grâce aux

interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile à la matrice, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc. Un bloc polaire court ($\overline{M_w} = 1000$) combiné à un bloc lipophile plus long ($\overline{M_w} = 3000$) permet d'obtenir de bons états de dispersion, sans utiliser d'ions alkylammonium. Cependant cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste très peu utilisée et relativement onéreuse. Notons encore que certains auteurs n'utilisent pas d'ions modifiants et se servent du pouvoir gonflant de la montmorillonite sodique dans l'eau pour réaliser de la polymérisation en émulsion. De tels essais ont été menés avec du polyméthacrylate de méthyle [32], du polystyrène [33], de la polyaniline [34] et un réseau époxyde [35], mais ces différents essais n'ont conduit qu'à l'obtention de nanocomposites intercalés.

II.1.2. Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite soit intercalé, soit exfolié. Trois principales voies d'élaboration peuvent être mises en avant : le mélange en solution, la polymérisation in situ et l'intercalation à l'état fondu.

II.1.2.1. Mélange en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les feuillets d'argile dans un solvant dans lequel le polymère est soluble. Étant donné les faibles forces mises en jeu dans l'empilement des feuillets, un solvant adéquat disperse aisément les feuillets d'argile sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. Par évaporation du solvant, on obtient le nanocomposite. Cette méthode présente

l'avantage de permettre l'élaboration de nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le polyvinyl alcool [36,37], le polyoxyde d'éthylène [37,38], la polyvinylpyrrolidone [39] et l'acide polyacrylique [38]. L'intérêt, dans les cas cités, est que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile. En effet, la Na-montmorillonite se disperse totalement dans l'eau distillée. En revanche, la forte interaction qui existe entre les macromolécules et les feuillets d'argile aboutit, dans de nombreux cas, à la réaggrégation des feuillets d'argile. C'est le cas pour le PEO [37] et la polyvinylpyrrolidone [39]; en revanche, dans le cas du polyvinylalcool [37], la distribution colloïdale reste préservée.

L'utilisation de solvants organiques peut être envisagée; Wu et Lerner [40] ont élaboré des nanocomposites à matrice PEO intercalés en dispersant de la Na-montmorillonite et de la Na-hectorite dans de l'acétonitrile. Une augmentation de l'espace interfoliaire de 0.98 nm à respectivement 1.36 nm et 1.71 nm est observée.

Ogata *et al* [41] utilisent un mélange en solution pour préparer des nanocomposites à base de polylactide (PLA) et de poly ϵ -caprolactone (PCL) en dispersant de la montmorillonite modifiée par du distéaryldiméthylammonium dans du chloroforme à chaud. Bien qu'aucune intercalation ne soit mise en évidence dans ces deux cas, la présence de tactoïdes, formant une superstructure dans l'épaisseur du film, permet d'améliorer nettement les propriétés mécaniques.

L'utilisation de solvants organiques nécessite une modification des argiles pour espérer obtenir une dispersion satisfaisante dans le solvant. Le choix des constituants est déterminant dans la réussite de l'élaboration du nanocomposite. Cette voie peut s'avérer très utile dans le cas de polymères insolubles dans les solvants organiques. La solution consiste alors à utiliser des précurseurs polymères, solubles dans le solvant choisi, puis à effectuer la réaction de conversion chimique ou thermique. Cette approche a donné des résultats très intéressants, comme dans le cas des polyimides.

II.1.2.2. Polymérisation in situ

Des travaux précurseurs [42] ont permis de préparer un système intercalé à base de méthacrylate de méthyle, après insertion puis absorption d'un monomère polaire à l'intérieur des galeries de la Na-montmorillonite. L'adsorption des macromolécules sur les argiles a fait l'objet de nombreuses études depuis. Cependant, l'utilisation de la polymérisation in situ, dans le cas d'une matrice de polyamide 6 au Toyota Central Research Laboratories, et les propriétés prometteuses associées à ce type de matériau furent le point de départ de l'engouement pour les nanocomposites à matrice polymère et renfort d'argile. Le principe est d'effectuer la polymérisation directement entre les feuillets d'argile (Figure 6). L'argile est tout d'abord gonflée par le monomère, puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries formées par les feuillets d'argile, indifféremment par chauffage, irradiation ou encore par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère. La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace interfoliaire.

La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer

les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation.

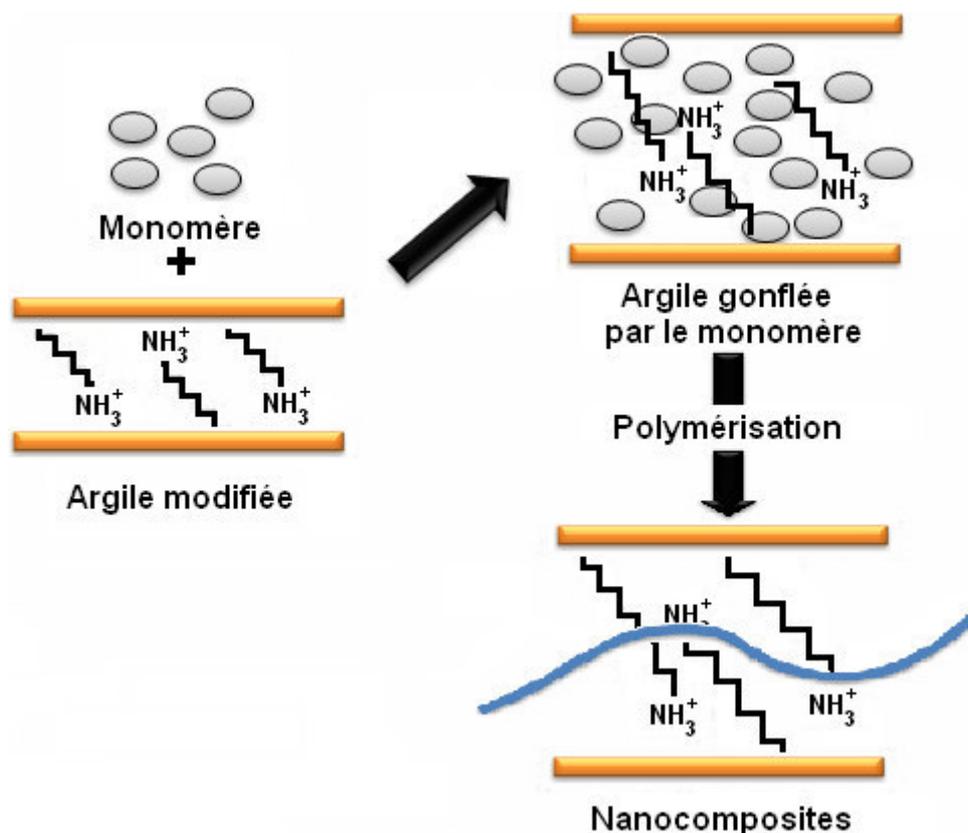


Figure 6 : *Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [43]*

Le travail effectué sur le polyamide 6 au Toyota Central Research Laboratories par Okada *et al* [44] a débuté par l'étude du gonflement de la montmorillonite par le monomère, ϵ -caprolactame, après échange ionique de la Na-montmorillonite par un ω -acide amine. Les résultats de diffraction des rayons X montrent que la position du pic est extrêmement sensible à la longueur de la chaîne alkyle du cation alkylammonium. La caractérisation de la morphologie, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission, montre que

l'exfoliation a lieu jusqu'à un taux de charge de 15% en masse. Des études par RMN établissent que les macromolécules de nylon 6 sont liées fortement à la montmorillonite par l'intermédiaire de l'acide aminé ayant amorcé la polymérisation. Par la suite, la possibilité d'utiliser la polymérisation in situ dans le cas du nylon 6, sans avoir recours à une argile modifiée, le monomère s'intercalant directement dans la Na-montmorillonite dans l'eau en présence d'acide, a été mise en évidence.

La méthode précédente a été transposée avec succès au cas du polyamide 12, mais également au cas du poly γ -caprolactone dont le monomère présente une structure cyclique quasi identique à celle de l' ϵ -caprolactame. La polymérisation in situ est également utilisée avec succès dans le cas de polymères amorphes, comme le polystyrène. L'application aux polyoléfines est aussi possible. Par exemple, dans le cas d'une matrice de polypropylène, Ma *et al* [45] s'appuient sur une méthode proposée par D'yachkovskii [46] dans laquelle des composites à base de polyoléfines sont obtenus par polymérisation du monomère à la surface de la charge, le kaolin, préalablement activé par des catalyseurs de type Ziegler-Natta.

Dans ce cas, la montmorillonite, utilisée à la place du kaolin, est modifiée et activée par un catalyseur Ziegler-Natta et joue elle-même le rôle de catalyseur de la polymérisation. Dans le cas du polyéthylène, la méthode ne permet d'obtenir que des nanocomposites partiellement exfoliés. Les résines thermodurcissables sont aussi de bonnes candidates à ce type de préparation.

II.1.2.3. Mélange à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia *et al* [47]. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et la

surface des feuillets d'argile est bonne, pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classique des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

II.2. Propriétés des nanocomposites

II.2.1. Morphologie des nanocomposites

Pour visualiser la morphologie des nanocomposites deux outils sont couramment utilisés : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Ils fournissent des informations complémentaires sur la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère. La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude des structures intercalées. La position du pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets donne une évaluation directe de l'espacement entre feuillets d_{001} . Le gonflement de l'argile par la matrice polymère se traduit alors par un déplacement du pic de diffraction attribué aux plans [001] vers les petits angles. L'évolution de la largeur du pic à mi-hauteur est en outre un indicateur du degré de désordre lors du processus d'intercalation.

La figure 7 [48] illustre schématiquement l'évolution du diffractogramme selon le niveau de dispersion d'une montmorillonite modifiée dans une matrice thermoplastique. Dans le cas d'un système exfolié, le pic de diffraction [001] n'est plus visible, soit parce que la distance entre les feuillets est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. Il devient alors nécessaire d'avoir recours, de façon complémentaire, à la microscopie électronique en

transmission. L'observation directe des images obtenues permet alors de savoir si le matériau est intercalé ou exfolié. Toutefois, il faut noter qu'il peut exister des situations intermédiaires dans lesquelles une partie de l'argile est exfoliée et le reste intercalé, cela se traduisant généralement par un élargissement du pic de diffraction.

Dans ce cas, seule l'observation par microscopie électronique permet de définir la structure moyenne du matériau. Morgan *et al* [49] mettent clairement en évidence la nécessité d'associer microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X pour caractériser sans ambiguïté l'état de dispersion. Une micrographie typique présente une alternance de lignes sombres et claires correspondant respectivement aux feuillets de silicates et à la matrice polymère.

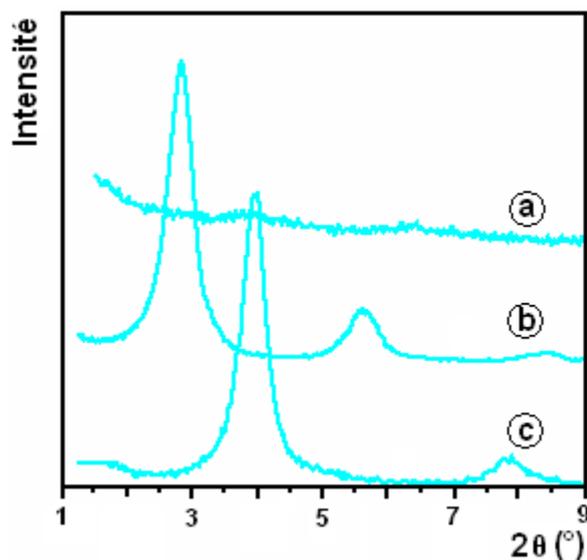


Figure 7 : Résultats typiques de DRX pour une série de mélanges polymères-silicates (a) structure exfoliée, (b) structure intercalée, (c) structure non dispersée [48]

La figure 8 présente des micrographies (a,b) obtenues dans le cas d'une matrice polystyrène renforcée par une montmorillonite modifiée, nanocomposite intercalée et exfoliée respectivement.

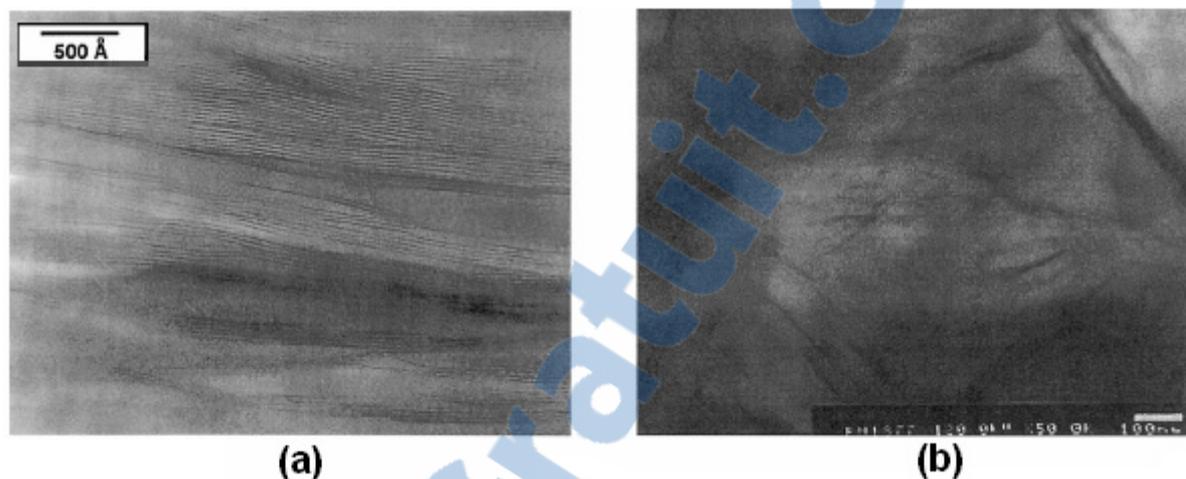


Figure 8 : Micrographies obtenues par MET pour polystyrène nanocomposite (a) structure intercalée [50] et (b) structure exfoliée [51]

II.2.2. Propriétés thermiques

L'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein [52] en 1965 dans le cas d'un système polyméthacrylate de méthyle (PMMA)/montmorillonite intercalée (10% en masse). Cette étude montre que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile (élaboration par polymérisation in situ) résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. Des analyses thermogravimétriques sur une large gamme de systèmes nanocomposites à faible taux de charge ont confirmé ces observations.

En particulier, Burnside et Giannelis [53] ont observé un comportement similaire dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, pour lequel 10% en

masse de montmorillonite modifiée sont exfoliés. L'analyse thermogravimétrique (Figure 9) montre une température de décomposition 140 °C plus élevée que pour le PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition, elle-même pouvant s'expliquer par une amélioration des propriétés barrière aux gaz liée à la présence de l'argile sous forme exfoliée.

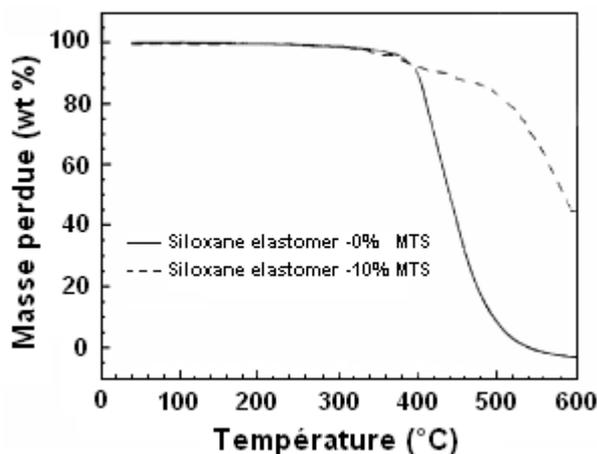


Figure 9 : Analyse thermogravimétrique du PDMS (-) et PDMS/nanocomposites (---) [53]

La comparaison par analyse thermogravimétrique de polyimides aliphatiques nanocomposites avec le microcomposite correspondant (système immiscible à une échelle micronique) indique qu'aucune amélioration de la stabilité thermique n'est observée dans ce dernier cas. Cela confirme que la dispersion est le point critique pour l'amélioration de la stabilité thermique. En particulier, les systèmes exfoliés présentent la meilleure efficacité. Pour des polystyrènes nanocomposites, Doh et Cho [50] ont montré clairement qu'il existe une forte augmentation de la température de décomposition thermique et ce dès les taux de charges faibles (environ 0.3% en masse) suivie d'une stabilisation rapide (Figure 10). En comparaison, le microcomposite élaboré en utilisant la montmorillonite non modifiée ne présente

aucune amélioration. Cependant, l'état de dispersion ne semble pas être le seul facteur important dans la stabilisation thermique, comme cela est montré par les résultats très différents obtenus suivant le type de matrice.

Le mécanisme et les conditions de la dégradation semblent également jouer un rôle important. L'étude par analyse thermogravimétrique d'EVA (copolymère éthylène-acétate de vinyle) nanocomposites dans différentes conditions (sous atmosphère d'hélium et d'air sec) montre des comportements relativement différents. Dans le cas de la dégradation sous atmosphère d'hélium, les nanocomposites présentent une très légère diminution de la température de décomposition thermique (environ 4 °C) ; en revanche, sous air, l'augmentation est importante (plus de 40 °C).

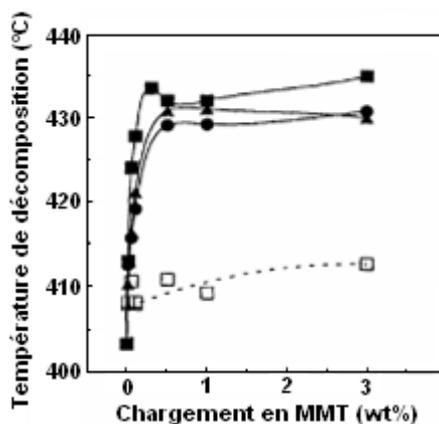


Figure 10 : Evolution de la température de décomposition thermique des polystyrènes nanocomposites à base de montmorillonites modifiées par des cations alkylammonium (—) et de Na-montmorillonite (---)

Une interprétation possible est la formation de structures carbonées qui limitent les phénomènes de diffusion. Il apparaît également qu'une stabilisation optimale est obtenue pour des taux de charge variant de 2.5% à 5% en masse. À faible taux de charge, l'exfoliation a lieu mais la quantité d'argile est trop faible pour permettre la formation de charbon. Quand le taux de charge augmente, l'exfoliation permet une stabilisation optimale par formation de charbon. Pour les taux de charges

plus élevés, l'exfoliation partielle ne permet plus de stabiliser le matériau, en dépit de la formation de charbon.

Dans la majorité des cas, la mise en œuvre des matériaux polymères nécessite d'utiliser des températures supérieures à 180 °C ; une dégradation thermique du surfactant ne peut donc être exclue. Quel peut être, alors le rôle des produits de décomposition dans le mécanisme d'intercalation et, par conséquent, dans la stabilité du matériau nanocomposite. De ce point de vue, la résonance magnétique nucléaire (RMN) semble être la technique la plus prometteuse pour suivre les produits de dégradation des modifiants organophiles, afin d'élucider les mécanismes complexes mis en jeu.

II.2.3. Propriétés de retard au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. L'addition de produits anti feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [54,55].

II.2.4. Propriétés barrières

Depuis les travaux du groupe de recherche Toyota, la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz, et cela dès quelques pour-cent de taux de renfort, a été mise en évidence [56]. Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage ; il

est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence puisque la distribution des tailles des renforts est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Le facteur de forme élevé des argiles est responsable de cette réduction importante de la perméabilité aux gaz, en relation avec la tortuosité du chemin de diffusion (Figure 11).

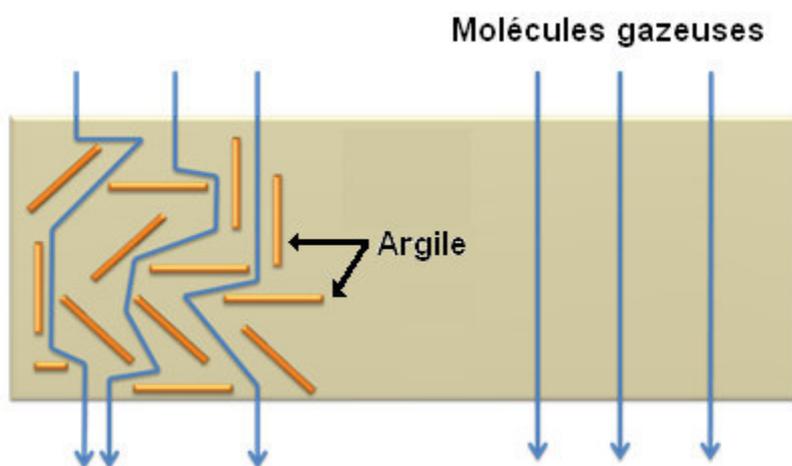


Figure 11 : Tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuses [56]

II.2.5. Propriétés mécaniques

Une des caractéristiques des mélanges polymères/argiles est de présenter un bon compromis entre propriétés mécaniques et ténacité.

II.2.5.1. Élasticité

Le module d'Young E est caractéristique de la rigidification de la matrice. Une amélioration est observable quelle que soit la méthode utilisée lors de la polymérisation in situ [57].

Les résultats de DRX indiquent que l'augmentation du module est d'autant plus importante que l'exfoliation est réalisée. Lorsque le pic de diffraction [001] n'est plus détecté, soit une exfoliation complète, l'augmentation du module est d'environ

100% alors que, dans le cas du système présentant une exfoliation partielle, l'augmentation n'est plus que de 50% environ. L'augmentation du module est constante et importante jusqu'à un taux de charge de 10% en masse ; au-delà, l'augmentation devient nettement négligeable.

II.2.5.2. Propriétés viscoélastiques

L'étude par analyse mécanique dynamique permet d'avoir accès à l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et également d'étudier les mobilités moléculaires à travers, notamment, l'évolution de la relaxation principale associée à la transition vitreuse (T_g). Une étude de polystyrènes nanocomposites intercalés, obtenus par polymérisation en émulsion, montre que le module de conservation [58] ne présente aucune différence comparé à celui de la matrice. Toutefois, l'évolution de facteur de perte ($\tan \gamma$) montre un déplacement vers les hautes températures et un élargissement en température de la relaxation lors de l'ajout de montmorillonite (17.2% en masse). La diminution de la mobilité des segments de chaînes, due au confinement du polymère à l'intérieur des feuillets d'argile, peut en être l'explication.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MEMOIRE 

II.2.5.3. Plasticité et rupture

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent un allongement à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure, pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse. Dans le cas d'une matrice de nylon 6, une élévation de la contrainte à la rupture peut être observée. Les fortes interactions existantes entre le polymère et la montmorillonite (liaison ionique dans le cas du nylon 6 élaboré in situ) en sont l'origine. En revanche, pour le polypropylène, apolaire

donc à interactions non favorables avec l'argile, l'augmentation est souvent négligeable. La déformation des nanocomposites à matrices thermoplastiques est majoritairement cavitationnelle comme l'attestent les mesures de variation de volume en cours d'essai de traction et les observations par MET. Cette exaltation d'une plasticité à échelle nanoscopique offre la possibilité d'optimiser le rapport propriétés mécaniques et ténacité. Cependant, en présence d'agrégats, le glissement des feuillettes d'argile limite les transferts de charge et favorise l'apparition de cavités critiques. Ce dernier point souligne une fois de plus que le contrôle de l'élaboration et des conditions de mise en œuvre constitue les points critiques du développement des nanocomposites.

II.2.5.4. Propriétés de résistance au choc

La littérature ne présente que peu de résultats sur le sujet. Les travaux les plus aboutis concernent des systèmes à matrice nylon 6 [59] et à matrice polypropylène destinée à une application automobile [60]. Dans le cas de nanocomposites à base de nylon 6 et jusqu'à des taux d'argile de l'ordre de 5%, la résistance au choc reste sensiblement équivalente à celle de la matrice et décroît sensiblement par la suite, pour s'effondrer à un taux de l'ordre de 20%, pour lequel la rupture est extrêmement fragile.

II.2.5.5. Propriétés à long terme

La présence d'argile augmente la résistance à la fatigue lorsque l'échantillon est soumis à une sollicitation en amplitude de contrainte, mais diminue la durée de vie à amplitude de déformation donnée. Il apparaît ainsi que l'effet des nanoparticules sur la durée de vie est similaire à celui rencontré dans le cas de charges microniques. L'amélioration de la durée de vie à la fatigue, à amplitude de

contrainte donnée, s'explique par la meilleure résistance du matériau à un amorçage de fissure, favorisée par l'augmentation du module, donc par une diminution de la déformation durant le cycle. L'incorporation de nanocharges dans la matrice nylon 6 a pour autre conséquence d'augmenter la contrainte à l'écoulement, favorable à la formation de microvides en tête de fissure; la résistance à la propagation de fissure s'en trouve alors diminuée par rapport à la matrice seule.

III. Identification et activation de la Maghnite

III.1. Préparation

La découverte des argiles bentonitiques dans la région de Maghnia (petite ville, 560 Km vers l'ouest d'Alger) date de 1903, leur exploitation avait commencé au début des années trente où on ouvrit plusieurs carrières. Actuellement elles sont exploitées par l'E.N.O.F, (entreprise nationale des produits non ferreux). L'usine de l'E.N.O.F active la Maghnite à fin de fabriquer la terre de forage, et la terre décolorante pour la purification des huiles et des sucres.

Les études sur la bentonite de Maghnia [61,62] ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite

III.1.1 Activation

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption des argiles par un traitement chimique ou thermique. Le principe de l'activation acide est la formation de l'argile-H⁺, on utilise généralement les acides forts, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. L'activation thermique est l'exposition de l'argile à des températures allant de 110 °C à 500 °C [61].

L'activation augmente de façon significative la valeur de la surface spécifique. Certains auteurs [61] attribue cet accroissement de la surface au départ des oxydes de fer, des oxydes d'aluminium, et des oxydes de magnésium, et ainsi à l'augmentation du taux de SiO₂ par l'activation. Ils ont déduis que l'activation attaque les couches octaédriques qui renferment les métaux de Al ou Fe mais elle n'affecte pas la charpente de Si [62]. Certains auteurs parlent en plus de la destruction du réseau cristallin de Al, Mg, et Fe du départ des cations de Na, Ca, et Mg qui résultera une déshydratation de l'espace interfolier [63], ceci libérera des espaces vides. Il est à noter que l'efficacité de l'activation est liée à la concentration de l'acide utilisé, au temps de contact avec cet acide, et à la température de l'activation. Car des concentrations et des temps de contact élevés entraînent une destruction du réseau cristallin, en conséquence, une régression des propriétés catalytiques, d'adsorption et de décoloration.

III.1.2. Procédé et traitement

Pour activer la Maghnite, on a suivi le mode opératoire suivant:

- 1- Broyage (grossier).
- 2- Préparation d'une boue aqueuse d'argile qu'on appel "Délitage" et séparation des cailloux et du sable par un tamis à secousses ($\Phi = 2$ mm).
- 3- Activation par H₂SO₄ (0.25M) à température entre 80 et 100 °C, où la masse liquide est maintenue en agitation pendant 18 heures pour la (T.A.V) (terre activée pour les huiles végétales), et 24 heures pour la (T.A.M) (terre décolorante pour les huiles minérales).
- 4- Filtration et lavage : la bouillie est alors refoulée sur les filtres, puis, l'argile est pressée, lavée à l'eau avec pression, et essorée par soufflage à l'air comprimé.

- 5- Séchage de l'argile dans un four pour éliminer les traces de l'humidité.
- 6- Broyage, saccage, et stockage de la terre décolorante.

III.2. Structure

Plusieurs techniques expérimentales telles que diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et RMN du solide (RMN ^{29}Si et ^{27}Al) ont été utilisées pour déterminer la structure de la Maghnite- H^+ .

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X de la Maghnite avant et après traitement (Figure 12) permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

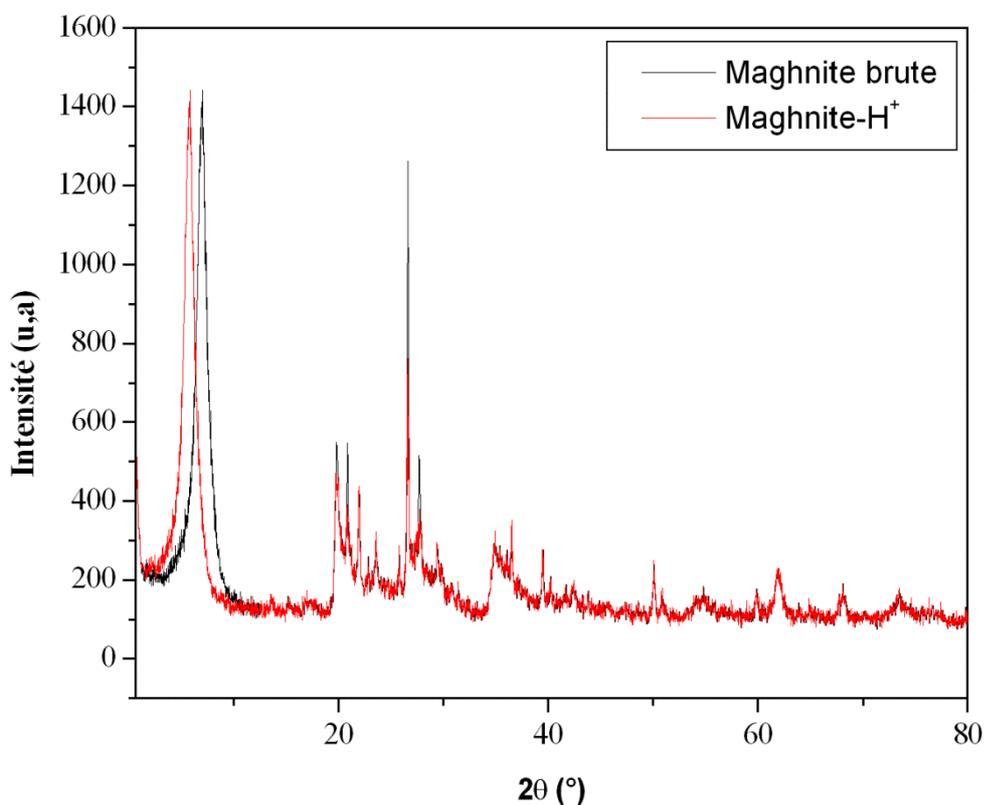


Figure 12 : Diffractogrammes DRX de la Maghnite brute et la Maghnite- H^+

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux (Tableau 2). Dans une première étape l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature [64].

Les diffractogrammes (Figure 12) montrent que la Maghnite ne contient pas uniquement la phase argileuse mais contient également des impuretés telles que le quartz, le feldspath et les carbonates (calcite). Le traitement acide, n'élimine pas le quartz mais par contre détruit presque totalement la calcite.

Le traitement acide de la Maghnite entraîne la substitution des cations inter-lamellaire par H^+ , ce phénomène est traduit par l'augmentation de la distance interfoliaire de 10.39 Å correspondante à une seule couche d'eau interfoliaire dans la Maghnite non traitée, vers 15.02 Å, distance attribuée à une double couche d'eau interfoliaire dans la Maghnite- H^+ [64].

Tableau 2 : Attribution des différents pics DRX de la Maghnite avant et après traitement

	d^{hkl} (Å)	hkl	Attribution
Maghnite non traitée	10.39	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	„	Quartz
	3.35	„	Quartz
	3.21	„	Feldspath
	3.03	„	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite
Maghnite traitée (Maghnite-H ⁺)	15.02	001	Montmorillonite
	4.47	110	Montmorillonite
	4.16	„	Quartz
	3.35	„	Quartz
	3.21	„	Feldspath
	3.03	„	Calcite
	2.55	200	Montmorillonite
	1.68	009	Montmorillonite
	1.49	060	Montmorillonite

III.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale complémentaire à la diffraction des rayons X. Les spectres IR de la Maghnite traitée et non traitée (Figure 13) confirment la structure montmorillonite de la Maghnite.

L'absorption caractéristique des groupements OH liés à l'aluminium octaédrique est observée à 3630 cm⁻¹. La bande intense à 1044 cm⁻¹ correspond à la vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique.

Les bandes de déformation angulaire à 520 et 465 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons de type Si-O-M des smectites, M pouvant être Mg, Al ou Fe.

Une bande de faible intensité à 816 cm^{-1} est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe, la comparaison des intensités de cette bande dans les spectres de la Maghnite traitée et non traitée permet de déduire qu'il y a une altération de la structure, traduit par l'augmentation de cette intensité lors du traitement acide.

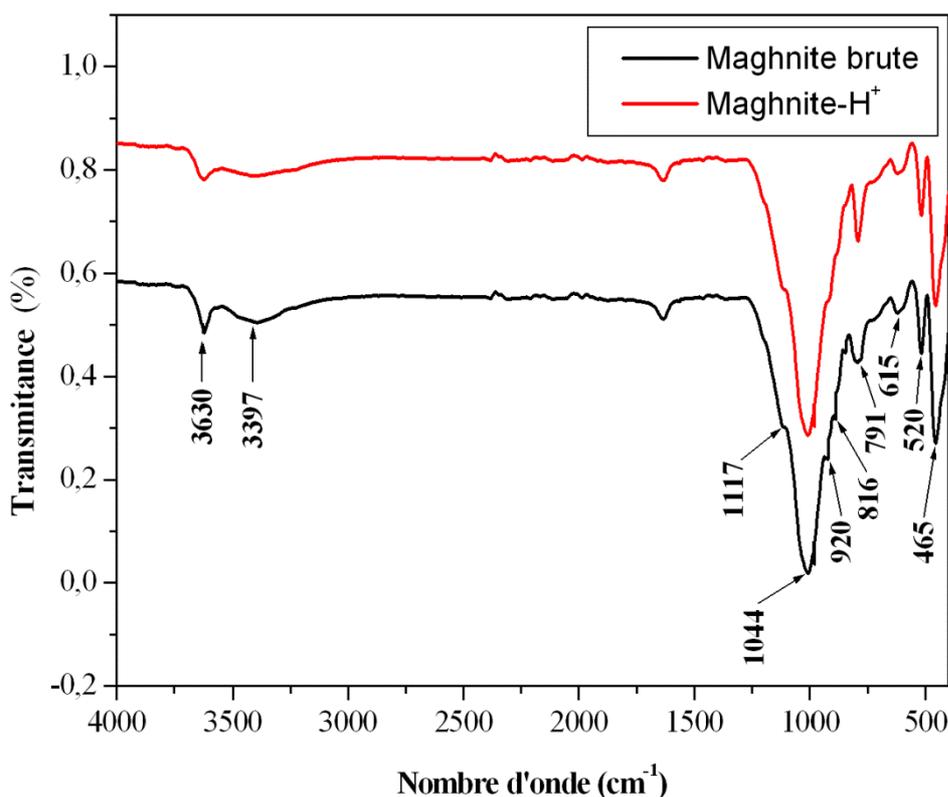


Figure 13 : Spectres d'infrarouge de la Maghnite brute et la Maghnite-H⁺

III.2.3. RMN ^{27}Al

L'analyse de RMN du solide d'aluminium a été effectuée sur un appareil BRUKER ASX 500 pour une fréquence de 130.3 MHz. La fréquence de spin est 11.5 kHz.

Le spectre RMN.MAS de l'aluminium (Figure 14) montre deux pics centrés à 59.36 et 67.63 ppm, correspondant à la présence d'aluminium dans deux environnements tétraédriques en plus du pic correspondant à l'aluminium octaédrique à 2.81 ppm. Selon certains auteurs [64] le pic à 59.36 ppm est attribué à la présence d'aluminosilicate, produit d'altération des verres volcaniques.

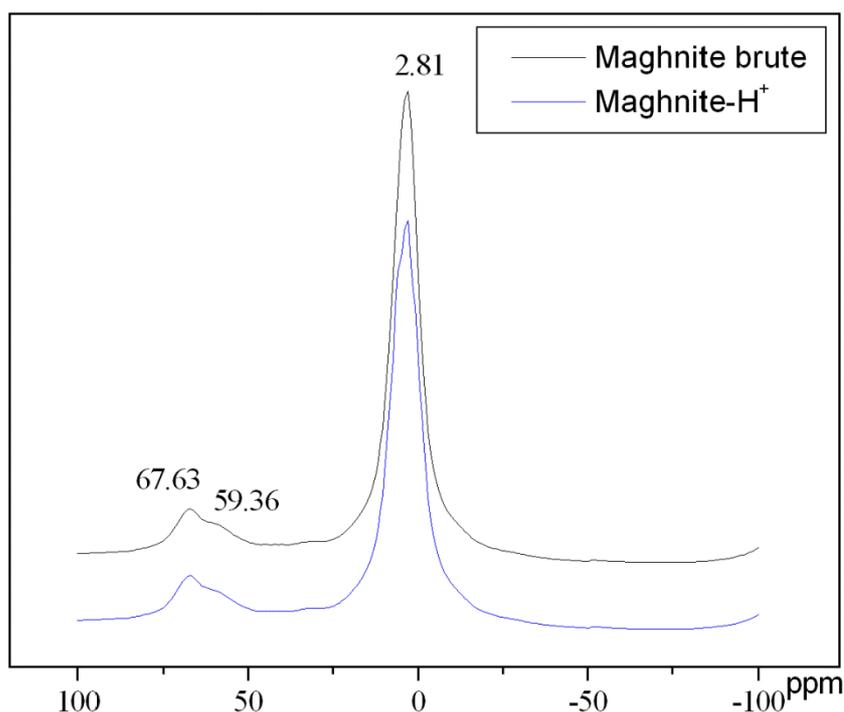


Figure 14 : Spectres RMN.MAS ^{27}Al de la Maghnite brute et la Maghnite- H^+

III.2.4. RMN ^{29}Si

L'analyse de RMN du solide du silicium a été effectuée sur un appareil BRUKER ASX 500 pour une fréquence de 59.6 MHz. La fréquence de spin est 4 kHz.

Le spectre RMN.MAS ^{29}Si (Figure 15) montre un signal intense Si Q³(OAl) à -93.47 ppm correspondant au silicium tétraédrique, où chaque ion Si^{4+} est entouré par trois autres ions de silicium.

La résonance à -110.70 ppm est attribuée à la silice SiO_2 amorphe Q⁴(OAl) [64,65].

Q⁴ : un silicium en environnement tétraédrique où tous les oxygènes sont pontants (Si-O-Si);

Q³ : un silicium en environnement tétraédrique lié à un oxygène non pontant.

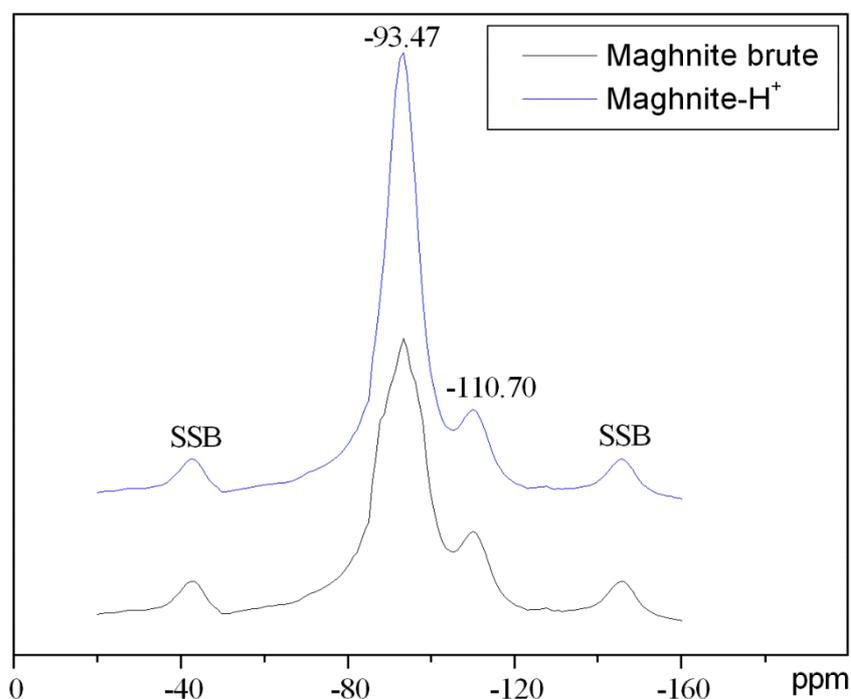


Figure 15 : Spectres RMN.MAS ^{29}Si de la Maghnite et la Maghnite- H^+

IV. Préparation et caractérisation de la Maghnite organophile (O-Maghnite)

IV.1. Préparation de la O-Maghnite

Le rôle premier de la modification organophile est de garantir de bonnes interactions entre la montmorillonite et le milieu dans lequel elle est dispersée. Cette condition est un pré requis nécessaire à l'obtention de nanocomposites intercalés ou exfoliés dans la matrice polymérique.

Le mode opératoire que nous avons utilisé, pour passer de l'argile brute à l'argile sodée Maghnite-Na puis à l'argile organophile O-Maghnite par des échanges cationiques successifs, sera détaillé dans la partie expérimentale. Le passage de la Maghnite-Na à la O-Maghnite consiste à substituer les cations alkylammonium aux ions Na^+ présents à la surface des feuillets de la montmorillonite. En bref, il consiste à traiter la Maghnite-Na par une solution de l'acide 12-aminododécanoïque pour aboutir à la saturation totale de la Maghnite avec les ions alkylammonium [66].

IV.2. caractérisation de la O-Maghnite

Nous avons caractérisé la Maghnite organophile par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge pour confirmer l'insertion des cations alkylammonium dans l'espace interfoliaire.

IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les distances interfoliaires de la Maghnite brute, la Maghnite-Na et la O-Maghnite ont été obtenues à partir de la position du pic de diffraction [001]. La Maghnite brute montre le pic caractéristique de la montmorillonite à $2\theta = 8.50$, correspondant à une distance interfoliaire (d_{001}) de 10.39 Å. Pour la Maghnite-Na, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta = 6.95$, correspondant à $d_{001} = 12.70$ Å.

Le pic (001) est déplacé vers les petits angles ($2\theta = 5.01$) pour la O-Maghnite, indiquant l'augmentation de d_{001} à 17.62 Å, presque la même valeur a été trouvée par Katti *et al* [67], Ces résultats nous ont conduits sans ambiguïté à confirmer que le remplacement des ions Na^+ par les molécules volumineuses de l'acide 12-aminododécanoïque dans les galeries de la Maghnite a été effectué, causant l'augmentation de la distance interfoliaire (Figure 16).

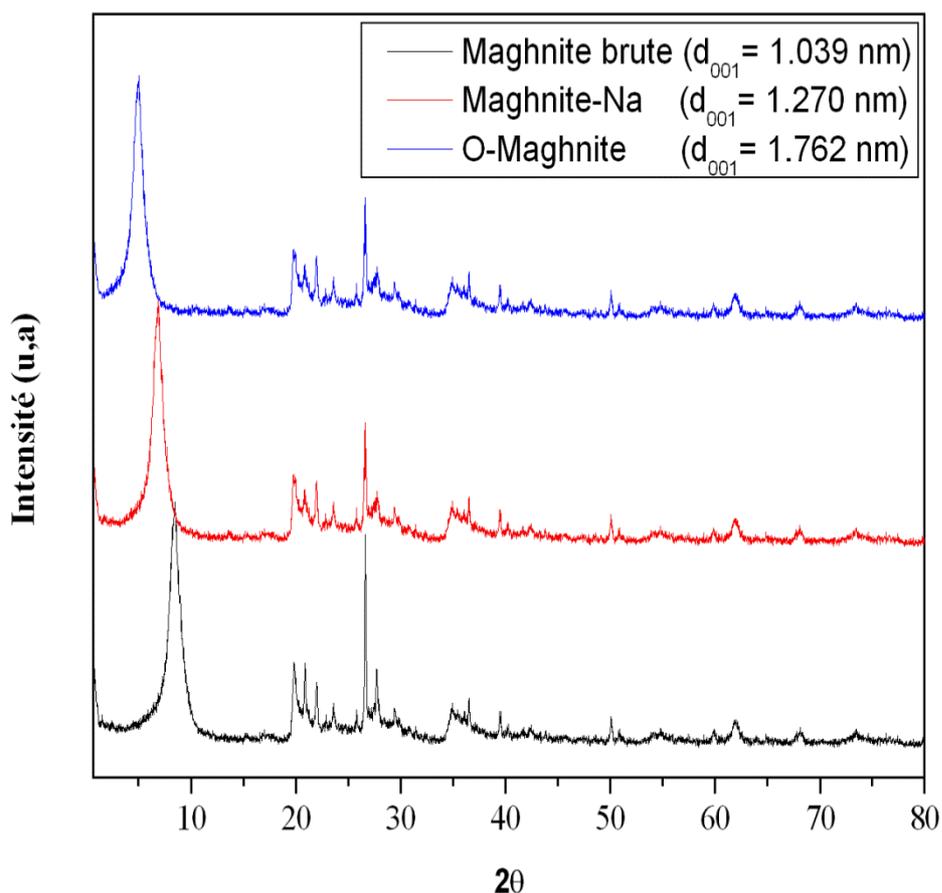


Figure 16 : Diffractogrammes DRX de la Maghnite brute, la Maghnite-Na et la O-Maghnite

IV.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Figure suivante présente les spectres IR obtenus de la Maghnite-Na et de la O-Maghnite. L'intensité de la bande d'absorption à 3630 cm^{-1} est attribuée à Al-OH couplé par les vibrations d'étirage d'Al-Mg-OH. Les bandes d'étirage de Si-O en dehors du plan et de Si-O-Si dans le plan sont indiquées respectivement à 1117 et 1016 cm^{-1} . Le signal à 615 cm^{-1} est due soit à la torsion d'Al-OH ou de Si-O et/ou les vibrations d'élongation d'Al-O. La bande à 459 cm^{-1} est attribuée à Si-O-Al et Si-O-Mg couplés aux vibrations d'OH ou aux vibrations de torsion de Si-O. En outre de la figure 17, le spectre IR de la O-Maghnite montre des caractéristiques qui sont la combinaison des bandes caractéristiques de la montmorillonite et de l'acide 12-aminododécanoïque. La bande large dans la région de $3250\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la bande d'étirement de N-H. Les nouvelles bandes à 2930 et 2861 cm^{-1} sont respectivement attribuées à l'étirement asymétrique/symétrique de C-H. La combinaison de la déformation d'O-H et de l'étirage de N-H s'est trouvée à 1628 cm^{-1} [61,65-67]. Les résultats obtenus par analyses IR montrent clairement la fonctionnalisation de l'argile.

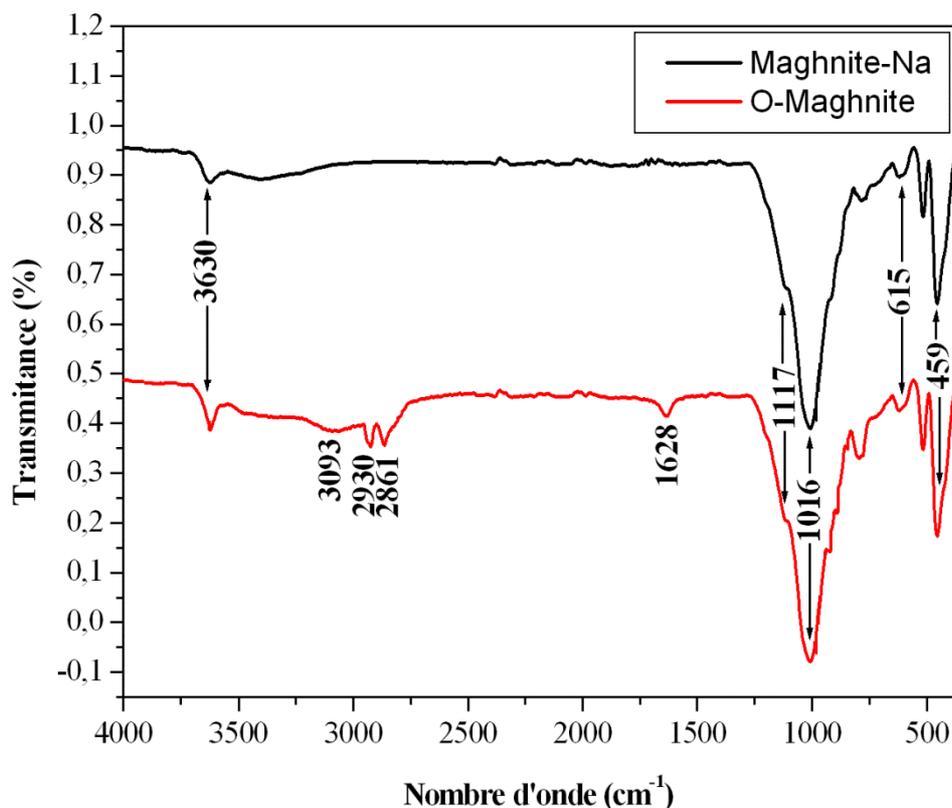


Figure 17 : Spectres IR de la Maghnite-Na et la O-Maghnite

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons déterminé la structure de la Maghnite, les analyses par diffraction X montrent que la Maghnite a une structure de type Montmorillonite.

La Maghnite-H⁺ a été préparée via l'activation de la Maghnite brute par une solution acide de H₂SO₄ de 0.25M. Afin d'assurer des meilleurs rendements au cours des réactions de polymérisation, on a suivi strictement le procédé recommandé par les différentes études effectuées au laboratoire de Chimie des Polymères.

Nous avons présenté l'influence du traitement acide sur la composition de la Maghnite et sur sa structure. Les résultats de caractérisation obtenus sont similaires à ceux obtenus précédemment.

La Maghnite organophile a été aussi préparée par l'organophilisation de la Maghnite brute par l'acide 12-aminododécanoïque, le passage par la Maghnite sodique pendant la préparation joue un rôle primordial qui permet l'échange cationique.

L'analyse IR montre clairement l'apparition de liaisons entre les extrémités des chaînes du tensio-actif et la surface des couches d'argile. Les résultats de diffraction des rayons X ont indiqué que l'intercalation du tensio-actif entre les couches d'argile a été effectuée, ce qui conduit à une augmentation de la distance interfoliaire, à partir de 10.39 Å pour la Maghnite brut à 17.6 Å pour la Maghnite organophile. En général, ces résultats montrent clairement l'organophilisation de la Maghnite brute qui peut être utilisée comme un renfort pour l'élaboration des nanocomposites.

Références bibliographiques

- [1] M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and Method for Catalysis using Bentonites, US Patent 2003/0069446A1 (2006)
- [2] A. Harrane and M. Belbachir, *Macromol. Symp*, 247, 379–384 (2007)
- [3] U. Hofmann, K. Endell, M.D. Wild, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite. *Z. Kristallogr*, 86, 340-348 (1933)
- [4] C.E. Marshall, Layer lattices and the base-exchange clays, *Z. Kristallogr*, 91, 433-449 (1935)
- [5] S.B. Hendricks, Lattice structure of clay minerals and some properties of clays, *J. Geol.*, 50, 276-290 (1942)
- [6] G. Pédro, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris ,665 (1994)
- [7] J. Mering, J. Pédro, Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bulletin du groupe français des argiles*, 21, 1, 1-30 (1969)
- [8] G.J. Churchman, M. Askary, P. Peter, M. Wright, M.D. Raven, P.G. Self, Geotechnical properties indicating environmental uses for an unusual Australian bentonite, *Applied Clay Science*, 20, 199-209 (2002)
- [9] J. Mering, On the hydration of montmorillonite, *Trans. Faraday Soc.*, 42B, 205-219 (1946)
- [10] G. Kahr, F.T. Madsen, Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption, *Appl. Clay. Sci.*, 9, 327-336 (1995)
- [11] M. Alexandre, P. Dubois, *Report: A Review Journal*, 28, 1-63 (2000)
- [12] J.L. Mac Atee, *Am. Mineral.*, 44, 1230-123 (1959)

-
- [13] R.E. Grim, W. H. Allaway, F. L. Cuthbert, J. Am. Ceram. Soc., 30(5), 137-142 (1947)
- [14] J.W. Jordan, Mineral. Mag. J. M. Soc., 28, 598-605 (1949)
- [15] C.T. Cowan, D. White, T. Faraday Soc., 54, 691-697 (1958)
- [16] A. Patzko, I. Dekany, Colloid Surface A, 71, 299- 307 (1993)
- [17] R.A. Rowland, E. J. Weiss, Clay Miner., 10, 460-468 (1963)
- [18] J.L. Mac Atee, Am. Mineral., 44, 1230-1236 (1959)
- [19] A. Akelah, A. Moet, J. Mater. Sci., 31, 3589-3596 (1996)
- [20] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, J. Mat. Sci., 33, 2883-2888 (1998)
- [21] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, Polymer, 35, 3296-3304 (1994)
- [22] G. Lagaly, Solid State Ionics, 22, 43-51 (1986)
- [23] B. Gherardi, Thèse Chimie physique: Université d'Orléans, 160 (1998)
- [24] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis, Chem. Mat., 6, 1017-1022 (1994)
- [25] X. Kornmann, L. A. Berglund, J. Sterte, E. P. Giannelis, Polym. Eng. Sci., 38, 1351-1358 (1998)
- [26] J.C. Dai, J. T. Huang, Appl. Clay Sci., 15, 51-65 (1999)
- [27] G. Lagaly, Appl. Clay Sci., 15, 1-9 (1999)
- [28] Z. Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, Polymer, 43, 4251-4260 (2002)
- [29] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, Polymer, 35, 3296- 3304 (1994)
- [30] B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Muelhaupt, Macromol. Rapid Comm., 21, 57-64 (2000)
- [31] H.R. Fischer, L. H. Gielgens, T. P. M. Koster, Acta Polym., 50, 122-126 (1999)
- [32] D.C. Lee, L. W. Jang, J. Appl. Polym. Sci., 61, 1117-1122 (1996)
- [33] M.W Noh, D. C. Lee, Polym. Bull., 42, 619-626 (1999)

- [34] Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F. Wang, *Polymer*, 41, 2029-2032 (2000)
- [35] D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1997-2005 (1998)
- [36] D.J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, 18, 647-664 (1963)
- [37] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 573-581 (1997)
- [38] J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood, *Vibr. Spectrosc.*, 14, 19-34 (1997)
- [39] R. Levy, C. W. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 442-450 (1975)
- [40] J. Wu, M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, 5, 835-838 (1993)
- [41] N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, 35, 389-396 (1997)
- [42] A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part A3*, 2653-2662 (1965)
- [43] J.M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, *Technique de l'ingénieur*, N2615, (2007)
- [44] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 8, 1179-1183 (1993)
- [45] J. Ma, Z. Qi, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 3611-3617 (2001)
- [46] F.S. D'yachkovskii, *Polym. Sci.*, 1, 274 (1993)
- [47] R.A. Vaia, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990-7999 (1997)
- [48] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, 118, 108-147 (1999)
- [49] A.B. Morgan, J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1329-1338 (2003)
- [50] J.G. Doh, I. Cho, *Polym. Bull.*, 41, 511-517 (1998)
- [51] M.W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1615-1616 (1999)
- [52] A. Blumstein, *J. Polym. Sci., A3*, 2665-2673 (1965)
- [53] S.D. Burnside, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 7, 1597-1600 (1995)
- [54] J.W. Gilman, *Chem. Mater.*, 12, 1866 (2000)

-
- [55] J.W. Gilman, Appl. Clay Sci., 15, 31-49 (1999)
- [56] A. Okada, Polym. Prep., 28, 447 (1987)
- [57] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karachi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 6, pp.1185-1189 (1993)
- [58] M. Chatain, Comportements physique et thermomécanique des plastiques A 3 110. Base documentaire « Plastiques et composites » (1993)
- [59] J.W. Cho, D.R. Paul, Polymer, 42, 1083-1094 (2004)
- [60] C.H. Hong, Y. B. Lee, J. W. Bae, J. Y. Jho, B. Uk Nam, T. W. Hwang, J. Appl. Polym. Sci., 98, 427-433 (2005)
- [61] M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and Method for Catalysis using Bentonites, US Patent 2003/0069446A1 (2003)
- [62] A. Mellah, S. Chegroune, L. Setti, Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes algériennes, Int. J. Mine. Process, 41, 295-303 (1994)
- [63] N. Javanovic, J. Jonackovic, Pore structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite, Applied Clay Science, 6, 59-68 (1990)
- [64] C. Breen, J. Madejová, P. Komadel, High-pH alteration of argillaceous rocks: An experimental and modelling study, J.Mater.Chem, 5(3), 496-474 (1995)
- [65] M. Belbachir, A. Bensaoula, U S Patent 7094823 (2001)
- [66] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Preparation and characterization of organophilic montmorillonite (12-Maghnite) using Algerian clay, Orient J Chem, 30 (4), 1647-1651(2014)
- [67] S.K. Kalpana, S. Debashis, R.K. Dinesh, G. Pijush, V. Devendra, Polymer, 47, 403-414 (2006)

CHAPITRE II

Polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺

Introduction

Dans ce chapitre, on présentera les résultats de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺.

Nous avons étudié l'évolution de la conversion du monomère et de la masse moléculaire du polymère au cours du temps en fonction de la température et de la quantité du catalyseur employée [1].

La détermination des extrémités des chaînes du nylon 6 (N6) par IR, RMN ¹H et RMN ¹³C nous a permis de proposer un mécanisme pour la polymérisation de l' ϵ -caprolactame induite par la Maghnite-H⁺.

L'étude cinétique de la réaction conduit à la détermination de la constante de la vitesse de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺.

I. Généralités sur le Nylon 6

I.1. Historique

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le Nylon 6 (N6)

et le Nylon 6,6 (N66) pour des raisons historiques [2]. La première synthèse du Nylon 6 a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans les années 1930 que l'intérêt pour la recherche de voies de synthèse des polyamides n'a réellement été suscité. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillaient parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques fiables.

Aux Etats-Unis, chez Dupont de Nemours Company, W.H. Carothers et ses associés entreprirent l'étude systématique de la synthèse des polyamides et leurs travaux de recherche fondamentale se traduisirent par le dépôt de plusieurs brevets sur les polyamides: les résultats obtenus montraient le grand intérêt de ces nouveaux matériaux sous forme de fibres textiles et avec en particulier en 1936 la mise au point du N66 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. De l'autre côté de l'Atlantique, en Allemagne chez IG Farbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du N6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame en présence d'un catalyseur.

Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la seconde guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes a été lancée. Dès octobre 1939, le Nylon (désignation commerciale du PA 66) faisait son apparition sur le marché américain suivi en 1940 par le PA 6 sur le marché allemand.

Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des N6 et N66 à des domaines autres que textiles s'est opérée. Aujourd'hui on les retrouve notamment dans les secteurs industriels suivant :

- automobile ;
- électricité, électronique ;
- industrie agro-alimentaire ;
- électroménager ;
- sports et loisirs ;
- emballage médical ;
- divers (roulettes de caddies et chariots...).

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques.

I.2. Voies de synthèse du nylon 6

Le Nylon 6 (N6) est un polymère semi-cristallin dont la formule est donnée à la figure 1.

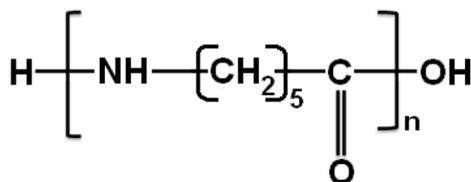


Figure 1: Formule chimique du N6 [3]

La voie de synthèse principale du N6 est la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame (monomère cyclique) par hydrolyse. Cette approche consiste à chauffer le monomère à environ 250 °C en présence d'un catalyseur. L'acide aminé linéaire ainsi formé réagit ensuite avec l' ϵ -caprolactame de manière à former un polyamide possédant un nombre important de fois l'unité de répétition du motif N6. D'autres voies de synthèse peuvent être utilisées pour obtenir du N6 comme par exemple la polymérisation anionique.

I.3. Morphologie cristallographique du Nylon 6

Le N6 possède la particularité de créer un sous-réseau d'interactions inter-chaînes relativement fortes : entre les groupements carbonyle C=O et amide -NH s'établissent des ponts hydrogène (Schéma 1).

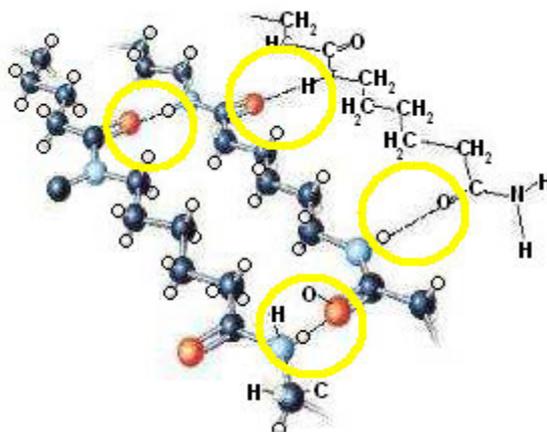


Schéma 1 : Liaisons hydrogènes entre les groupes amides -NH et C=O de deux molécules voisines

La macromolécule de poly(ϵ -caprolactame), en dépit de sa longueur et de la relative complexité de son architecture, peut sous un certain nombre de conditions thermodynamiquement favorables, former des arrangements tridimensionnels réguliers que l'on qualifie de domaines cristallins ou cristallites.

Il y a cristallisation partielle du polymère : localement les chaînes se replient et s'orientent parallèlement les unes aux autres, liées par des forces intermoléculaires de Van der Waals ou des ponts hydrogène [3,4]. La distribution dans l'espace des groupements amide et carbonyle de la macromolécule va influencer la structure et la stabilité des phases cristallines du polymère. Théoriquement, deux conformations peuvent exister dans les polyamides : la conformation parallèle (Figure 2.a) et la conformation antiparallèle (Figure 2.b). La

morphologie de ces conformations est dictée par l'établissement de liaisons hydrogènes entre les groupements -NH d'une chaîne et les groupements C=O de sa voisine.

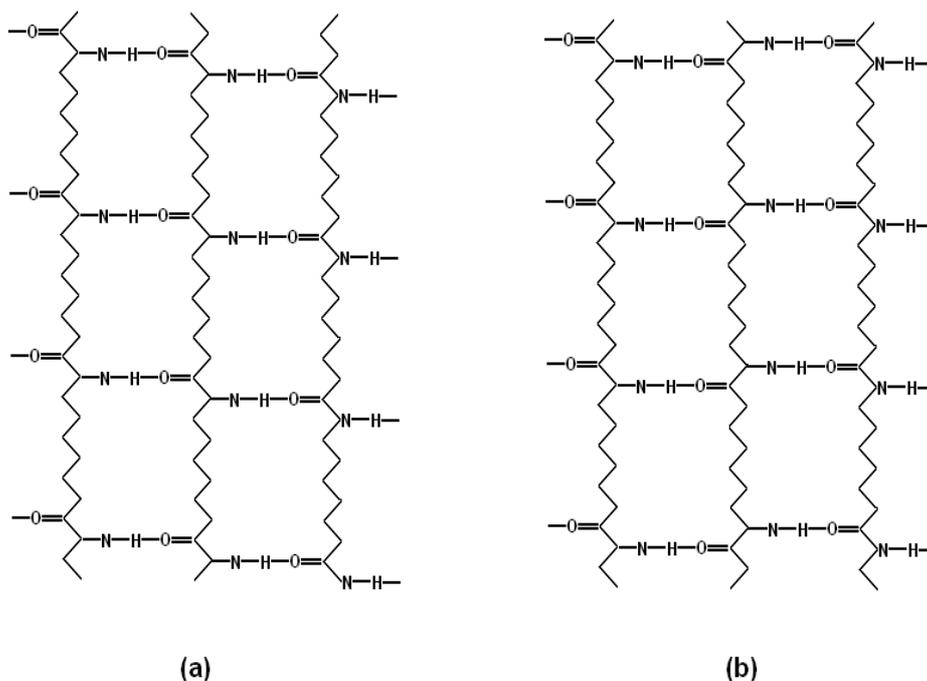


Figure 2 : Conformations théoriques possibles des chaînes macromoléculaires dans le N6 : a) Conformation parallèle γ : les chaînes se décalent toujours dans la même direction d'une distance fixe, b) Conformation antiparallèle α : les chaînes se décalent alternativement dans une direction et son opposée d'une distance fixe [5]

Pour le N6, la conformation antiparallèle, appelée phase α , est thermodynamiquement stable. La conformation parallèle est moins favorable d'un point de vue thermodynamique car elle entraîne de plus grandes contraintes aux chaînes impliquées. Ces chaînes ne peuvent en effet plus conserver leur conformation zigzag complètement dépliée et des torsions des liaisons amides d'un angle d'environ 60° hors du plan de la chaîne carbonée sont imposées pour réaliser les liaisons hydrogène. Ces caractéristiques décrivent la phase γ du N6 qui est une forme métastable.

La répétition de ces liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes de N6 conduit à la formation de feuillets de chaînes de polymère qui par empilement forment des domaines cristallins possédant des structures cristallographiques bien précises. Dès lors, il est possible de différencier les deux principales phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX). De nombreuses études se sont intéressées à cette caractérisation de la structure du N6 : citons par exemple Arimoto, Holmes, Aharoni ou Murthy [5-8]. Si la diffraction des rayons X constitue un outil de choix pour l'étude de la morphologie cristalline du N6, d'autres techniques expérimentales peuvent néanmoins être utilisées. Parmi celles-ci figure la spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

II. Polymérisation

La polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite- H^+ a été effectuée en masse selon la réaction suivante (Figure 3) :

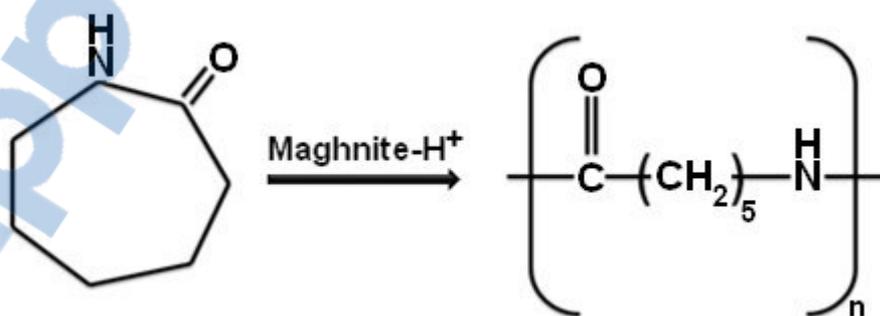


Figure 3 : Polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite- H^+ [1]

La réaction de polymérisation par ouverture de cycle a été effectuée à différentes températures selon un mécanisme cationique qu'on développera par la suite.

II.1. Effet de température

L'influence de la température de la réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactame sur la conversion du monomère et sur la masse moléculaire moyenne du polymère obtenu a été étudiée. Le tableau 1 montre que la conversion du monomère atteint une valeur maximale entre 240-250 °C. D'autre part, on observe qu'à des températures au-dessus de 250 °C, il y a une décroissance de la conversion du monomère et de la masse moléculaire moyenne.

A la base de ce résultat, les effets des autres paramètres sur la réaction de la polymérisation, tels que l'effet de la quantité du catalyseur a été étudié à 250 °C. C'est la température à laquelle nous avons obtenu des rendements élevés et des distributions des masses (M_w/M_n) plus étroites.

Tableau 1 : Effet de la température de la réaction sur la polymérisation de l' ϵ -caprolactame

T (°C)	Conversion du monomère (wt%)	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
220	68.89	2.54	1.56
230	86.25	2.97	1.84
240	90.54	5.00	1.77
250	93.13	5.19	1.80
260	86.66	4.01	1.73
270	82.78	3.88	1.71
280	77.12	2.13	1.66

Maghnite-H⁺/ ϵ -caprolactame (w/w) = 5%, temps de réaction 15 h

II.2. Effet de la quantité du catalyseur

Nous avons suivi l'évolution de la conversion du monomère et de la masse moléculaire moyenne du polymère lors de la polymérisation en masse de l' ϵ -caprolactame en fonction du temps à différents pourcentages en poids du

catalyseur. La polymérisation a été effectuée à 250 °C. Des pourcentages en poids du catalyseur (Maghnite-H⁺/ ϵ -caprolactame) de 2, 5, 10 et 15% ont été employés, Les figures 4 et 5 montrent les résultats de cette étude.

On observe que l'augmentation du pourcentage en catalyseur conduit à une augmentation régulière de la conversion et à une diminution de la masse moléculaire moyenne. Ce résultat montre la nature cationique du mécanisme mis en jeu. Des résultats similaires ont été observés avec d'autres réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite-H⁺ [9-11].

L'augmentation de la conversion du monomère en fonction du temps est due essentiellement au nombre de sites actifs dans le catalyseur responsables de l'amorçage de la réaction de polymérisation. Ce dernier est proportionnel à la quantité de la Maghnite-H⁺ employée dans la réaction. En effet, plus il y a de sites actifs disponibles, plus il y a de possibilité de contact avec le monomère, jusqu'à une quantité maximale du catalyseur à partir de laquelle la conversion demeure inchangée.

Pour mieux suivre l'évolution de la polymérisation en fonction du temps, le tableau 2 montre l'évolution de la conversion du monomère et de la masse moléculaire moyenne du polymère en fonction du temps, la polymérisation en masse de l' ϵ -caprolactame a été effectuée à 250 °C, le pourcentage en poids Maghnite-H⁺/Monomère étant de 5%. On remarque clairement que la masse moléculaire moyenne augmente en fonction du temps et elle atteint un maximum après 15 heures. Ensuite, on observe une augmentation régulière entre 3 h et 15 h, puis une diminution à partir de 15 h. On déduit qu'à des périodes suffisamment longues, des réactions de dégradation, telle que trans-esterification, deviennent de

plus en plus fréquentes et provoquent la formation d'oligomères cycliques de faibles masses moléculaires. Ceci explique la diminution des masses moléculaires à des temps de réaction plus longs, des résultats similaires ont été obtenus pour la polymérisation de l' ϵ -caprolactone [12-14].

D'autre part, on observe que la conversion augmente en fonction du temps. On note au départ que la polymérisation est lente. Il existe donc une période d'induction (2 h) due à la nature hétérogène de la réaction (le catalyseur et le réactif ayant des phases différentes). A partir de la consommation d'environ 5% du monomère, la polymérisation devient plus rapide.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

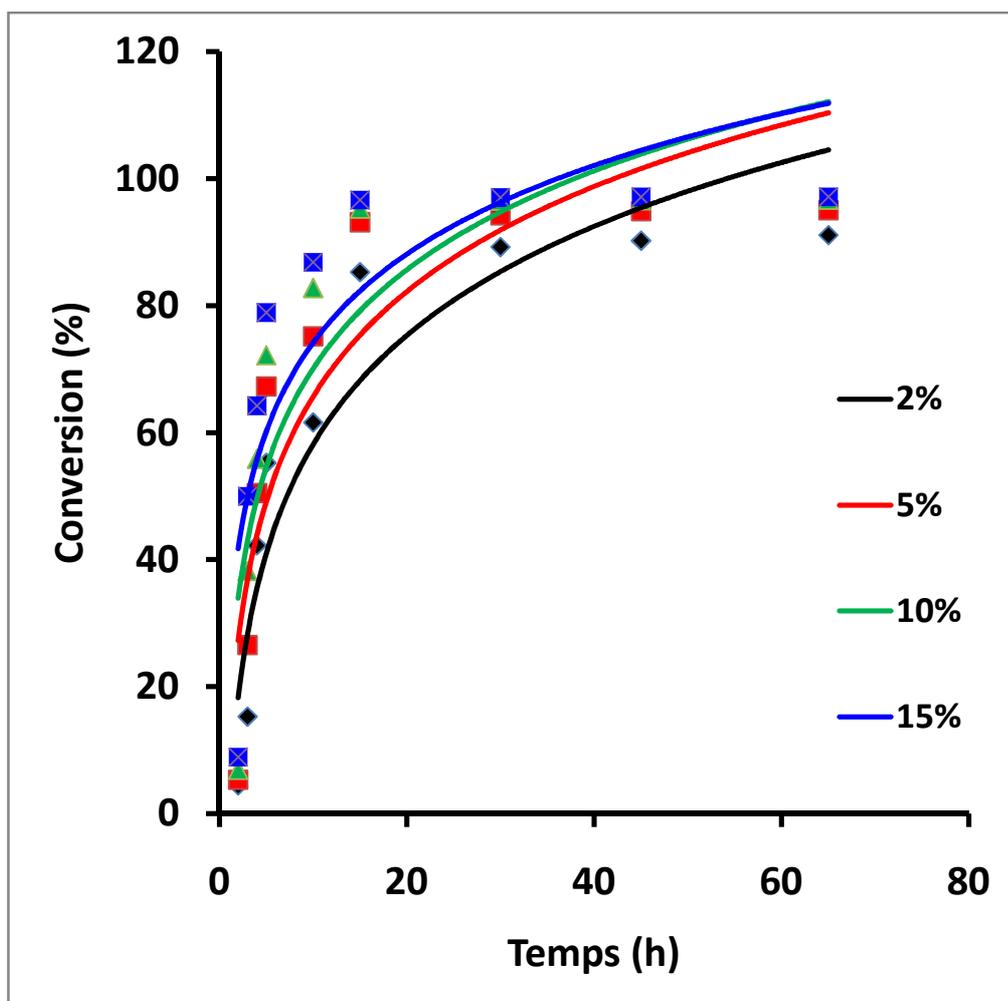


Figure 4 : Effet du pourcentage en poids Maghnite- H^+ / ϵ -caprolactame sur la conversion de l' ϵ -caprolactame

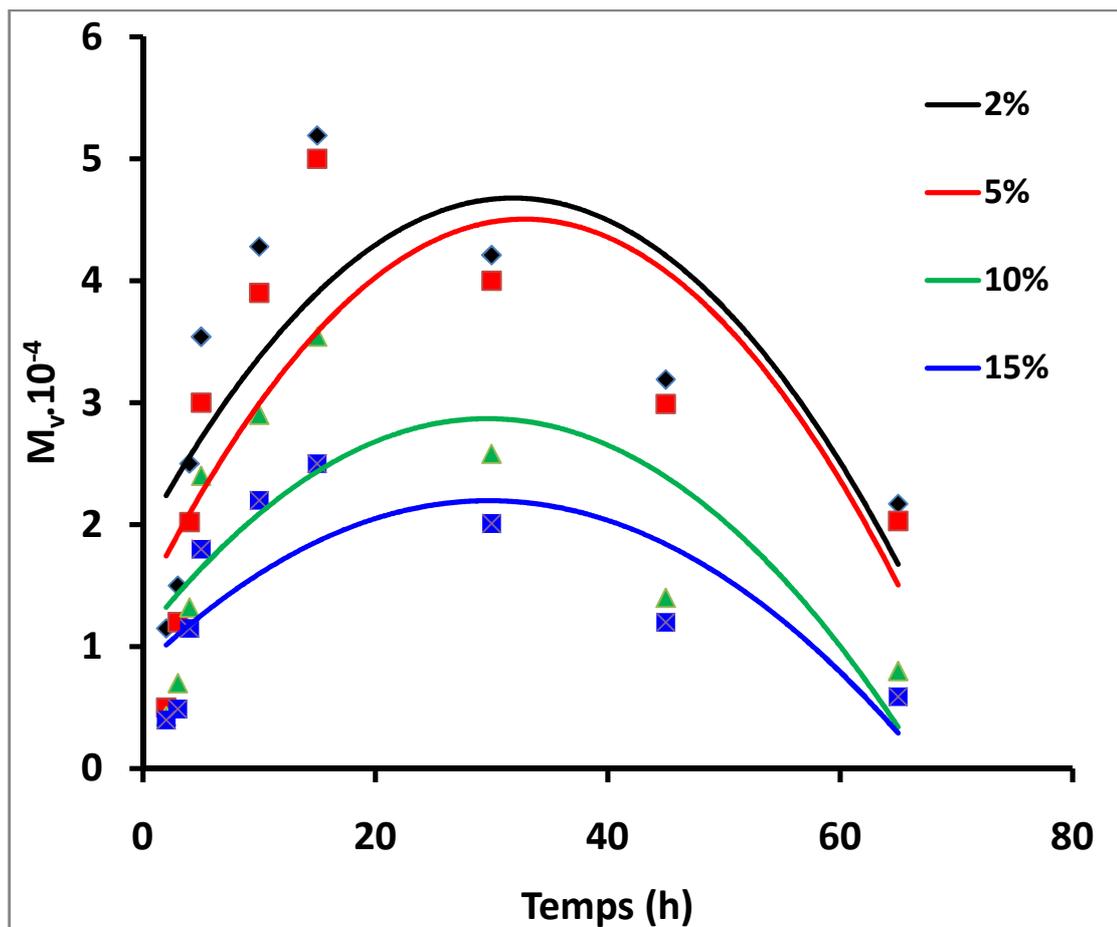


Figure 5 : Effet du pourcentage en poids Maghnite- H^+ / ϵ -caprolactame sur la masse moléculaire moyenne M_v

Tableau 2 : Évolution de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame initiée par la Maghnite- H^+

Temps (h)	Conversion du monomère (wt%)	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
2	5.33	0.51	1.84
3	26.54	1.29	1.61
4	50.48	2.02	1.75
5	67.25	3.11	1.81
10	75.17	3.91	1.15
15	93.13	5.19	1.80
30	94.21	4.07	1.89
45	94.86	2.99	1.85
65	95.01	2.03	1.78

Maghnite- H^+ / ϵ -caprolactame (w/w) = 5%, température = 250 °C

III. Caractérisation du Nylon 6

Afin de déterminer la structure du Nylon 6 issu de la réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactame par la Maghnite-H⁺, nous avons utilisé différentes méthodes d'analyse telles qu'IR, DSC, RMN ¹H et RMN ¹³C.

Après avoir bloqué la croissance des chaînes du polymère par l'eau à des faibles conversions, l'analyse du polymère par les méthodes mentionnées au-dessus a permis de déterminer la nature des extrémités des chaînes.

III.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse IR du Nylon 6 (Figure 6) permet de distinguer les différents groupements chimiques dans la structure du polymère. Le spectre IR est en bon accord avec la structure du Nylon 6 [15]. L'attribution des différentes bandes IR est résumée dans le tableau 3.

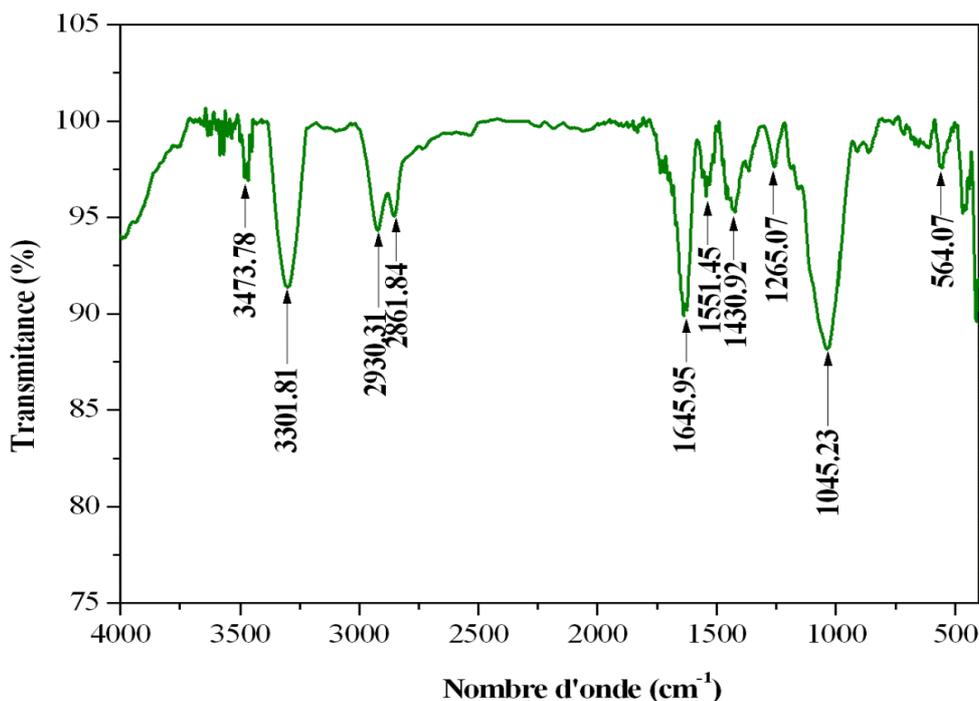


Figure 6 : Spectre infrarouge du Nylon 6

Tableau 3 : Les pics IR caractéristiques attribués au Nylon 6 [16]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3301.80	Vibration N-H amine primaire
2930.31	Elongation asymétrique C-H méthylène
2861.84	Elongation symétrique C-H méthylène
1645.90	Elongation C=O amide primaire
1045.23	Elongation C-N amine aliphatique
1551.40	Déformation N-H amide secondaire

III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La figure 7 représente le thermogramme DSC du Nylon 6 obtenu. La courbe DSC est caractérisée par un seul pic à 219 °C au cours du chauffage dans le sens endothermique (en noir), qui correspond à la fusion, et qui est en accord avec les résultats publiés précédemment.

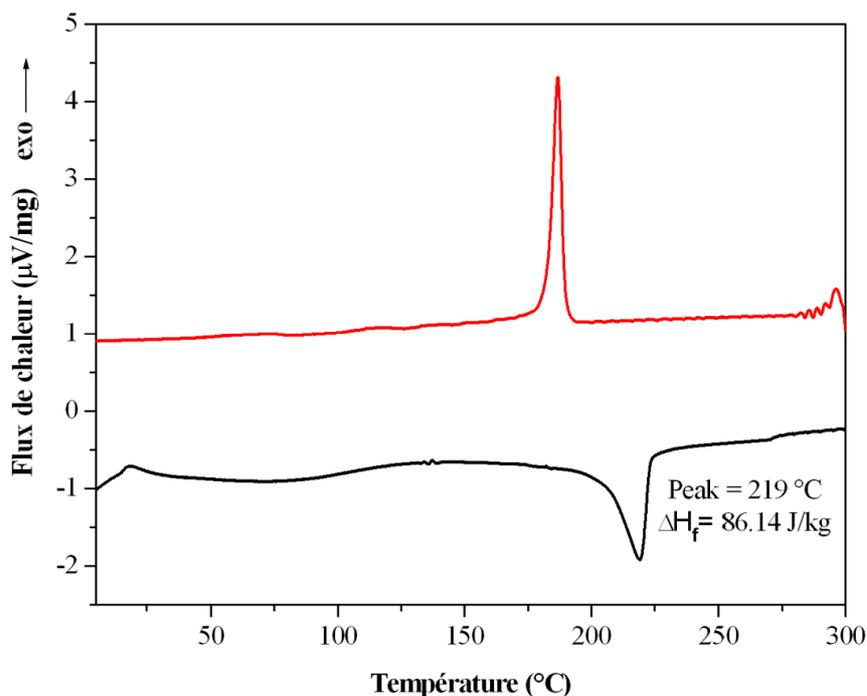


Figure 7 : Thermogramme DSC du Nylon 6 obtenu

III.3. RMN 1H

Pour mieux distinguer la structure du Nylon 6, notamment la nature des extrémités des chaînes, on a analysé le produit par RMN 1H et RMN ^{13}C . Afin de solubiliser l'échantillon à analyser, les spectres ont été réalisés dans un mélange de solvants 2,2,2-trifluoroéthanol/ $CDCl_3$ de rapport 4:1, au moyen d'un appareil Bruker AM300 en utilisant le TMS comme une référence interne.

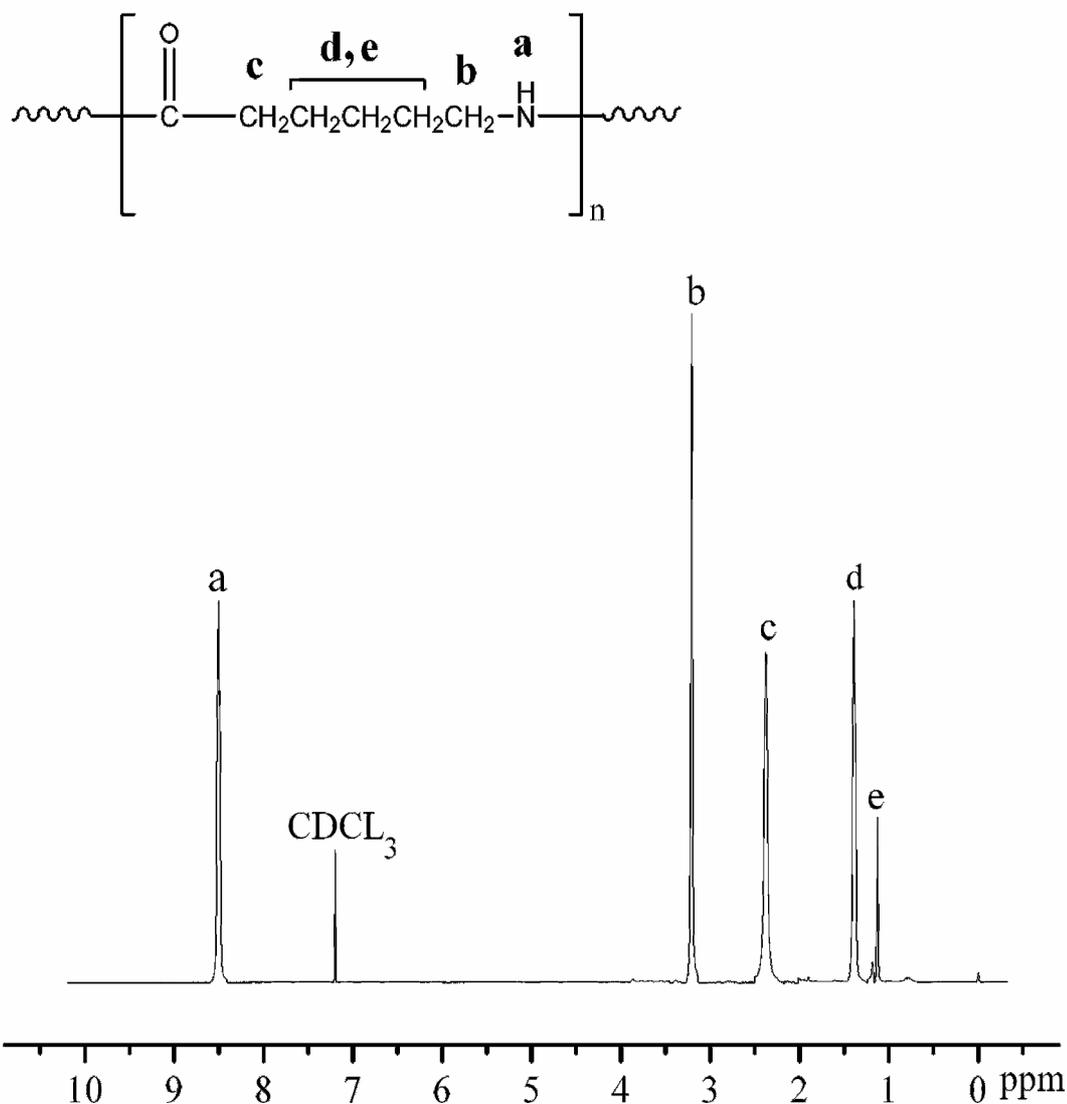


Figure 8 : Spectre RMN 1H du Nylon 6 obtenu (BRUKER AVANCE 300 : $CDCl_3$)

Les déplacements chimiques dans le spectre RMN 1H du Nylon 6 dans la figure 8 sont attribués de la manière suivante :

- Le déplacement chimique à $\delta = 8.5$ ppm est attribué aux protons portés par l'azote de l'unité répétitive $-CH_2-NH-CO$
- Un triplet à $\delta = 3.2$ ppm attribué aux protons du carbone lié au groupement NH de l'unité répétitive $-CH_2-NH-$
- Un triplet à $\delta = 2.3$ ppm attribué aux protons du carbone lié au groupement CO de l'unité répétitive $-CO-CH_2-$
- Des multiplets à 1.35 et 1.1 ppm correspondants aux autres protons de l'unité répétitive $CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH$ [17]

III.4. RMN ^{13}C

La figure 9 représente le spectre RMN ^{13}C du produit obtenu. Le pic à 176.93 ppm correspond au carbone du groupement amide, Les pics à 39.90 et 35.83 ppm sont dus aux atomes de carbone adjacents au groupement amide ($-HNCO\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_2NHCO-$, respectivement), tandis que les signaux à 24.73, 25.92 et 28.80 ppm appartiennent aux atomes de carbone aliphatiques restants [18,19]. Le résultat obtenu confirme la structure du Nylon 6.

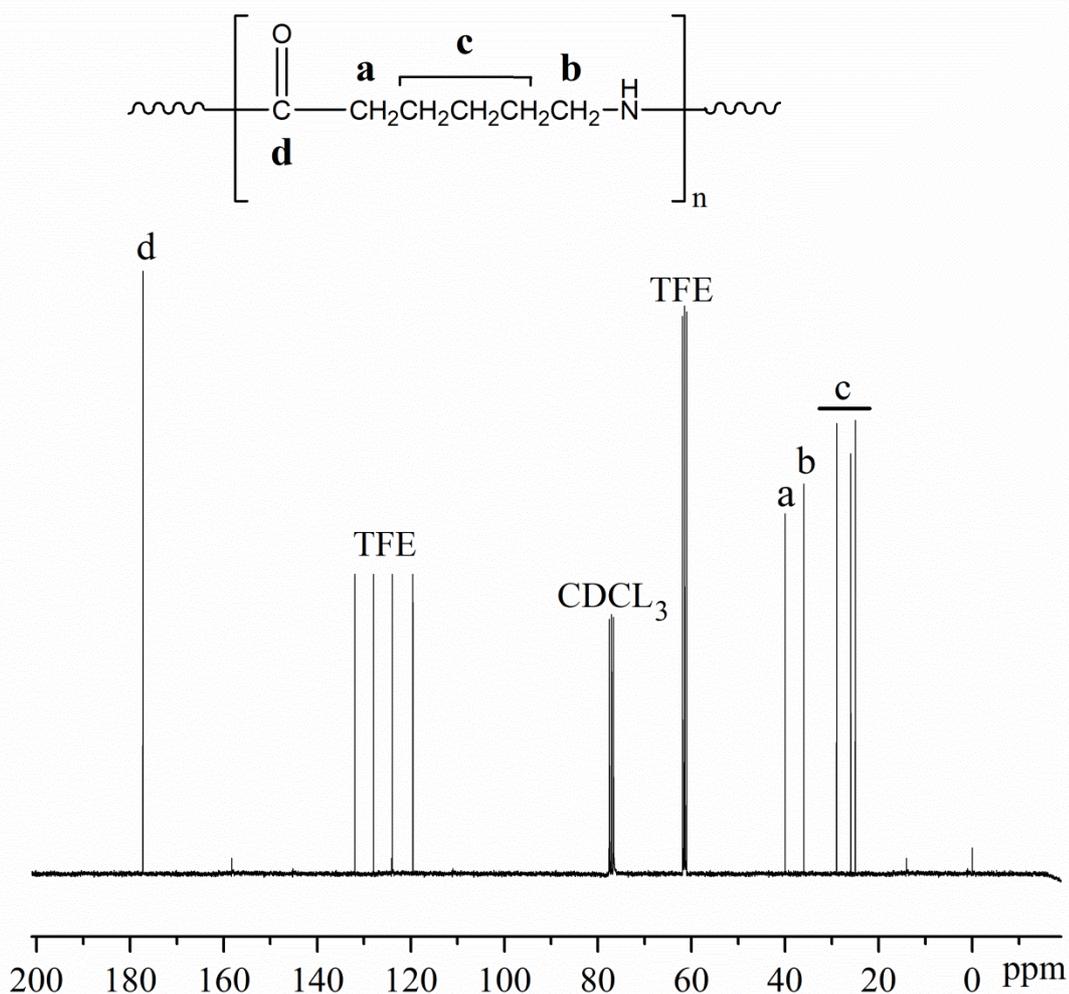


Figure 9 : Spectre RMN ^{13}C du Nylon 6 obtenu (BRUKER AVANCE 300 : $CDCl_3$)

A l'issue des analyses IR et RMN du proton et du carbone, la structure du produit obtenu est Nylon 6 avec des groupements terminaux NH_2 et $-COOH$. Ces résultats nous permettent de prédire le mécanisme de la réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite- H^+ .

IV. Mécanisme probable de la réaction

Après l'ajout de l'eau pour bloquer la croissance des chaînes du polymère (étape de terminaison). Les résultats de caractérisation signalés par RMN du proton et du carbone du polymère obtenu permettent de déduire que le monomère s'insère

dans les chaînes propageantes par la scission de la liaison acyle-oxygène, plutôt que la rupture de la liaison alkyle-azote selon le mécanisme cationique suivant :

IV.1. Initiation

Les feuillets de l'argile et les protons intercalés entre ces derniers forment donc le système amorceur. Nous envisageons que l'étape d'initiation consiste à une protonation du monomère d'où le proton attaque l'azote (Schéma 2.a) :

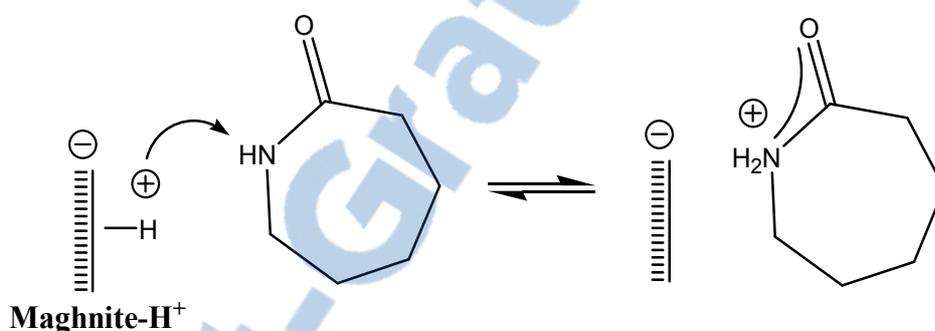


Schéma 2.a : Étape d'initiation

La charge positive formée est contre-balançée par les charges négatives portées sur la surface de la montmorillonite, cette dernière joue le rôle de contre-ion.

IV.2. Propagation

La propagation s'effectue par l'insertion successive des monomères entre le centre actif (la chaîne propageante) et son contre-ion par la scission de la liaison acyle-oxygène (Schéma 2.b). L'attaque du monomère s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile SN_2 .

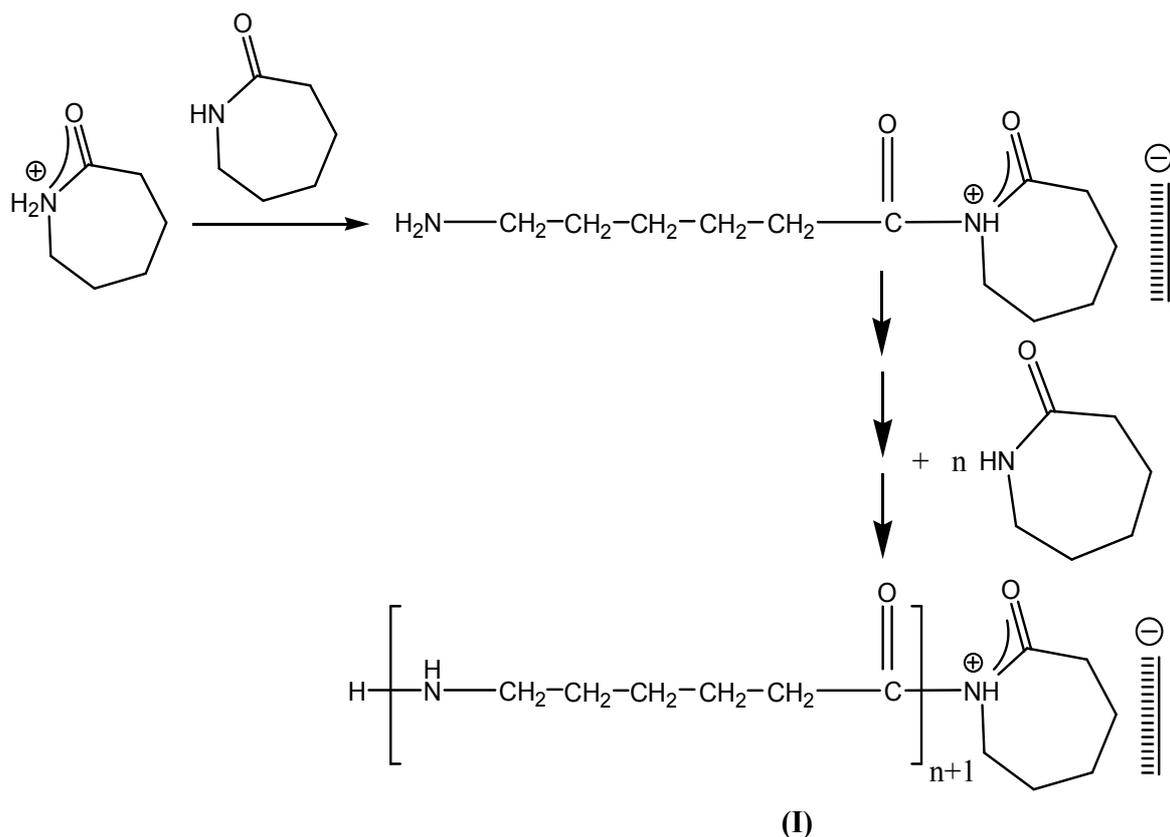


Schéma 2.b : Étape de propagation

IV.3. Terminaison

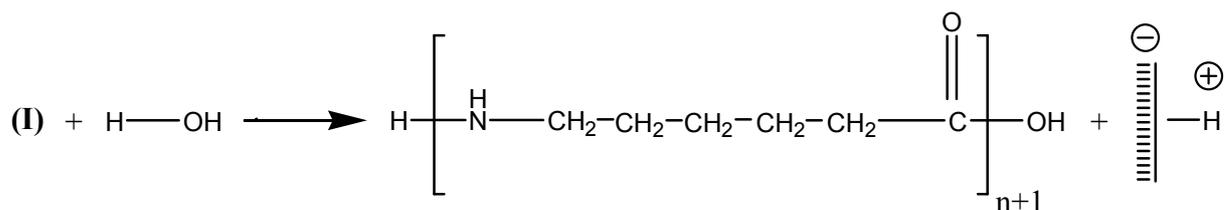


Schéma 2.c : Étape de Terminaison

La terminaison est induite par l'ajout de l'eau qui bloque la croissance de la chaîne propageante en formant ainsi un groupement carboxyle terminal (Schéma 2.c)

Le mécanisme proposé montre que la polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺ s'effectue par la scission de la liaison acyle-oxygène. Ce mécanisme est largement adéquat à celui proposé par Mizerovsky *et al* [20], concernant la polymérisation de l' ϵ -caprolactame par l'anhydride phosphorique. Ce dernier proposait une attaque électrophile sur l'azote endocyclique du lactame entraînant la rupture de la liaison acyle-oxygène avec la formation d'un groupement RCO- susceptible de propager la réaction.

V. Étude cinétique

La connaissance de la cinétique d'une réaction est essentielle pour la maîtrise des structures. C'est pour cette raison que nous avons entrepris une telle étude que nous décrivons à la suite.

La cinétique de la réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺ a été étudiée. La figure 10 montre avec précision que la polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère. Par conséquent, l'expression de la vitesse de polymérisation de l' ϵ -caprolactame amorcée par la Maghnite-H⁺ dans les conditions étudiées (Température = 250 °C et Maghnite-H⁺/ ϵ -caprolactame (w/w) = 5%) peut être écrite comme suit:

$$v_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M]$$

Sachant que :

- V_p : La vitesse de polymérisation (mol/l.h);
- k_p : La constante de vitesse (h⁻¹);
- $[M]$: La concentration en monomère (mol/l).

D'après la figure 10, nous avons évalué la constante de vitesse de polymérisation de l' ϵ -caprolactame à 250 °C avec $k_p = 2.67 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$.

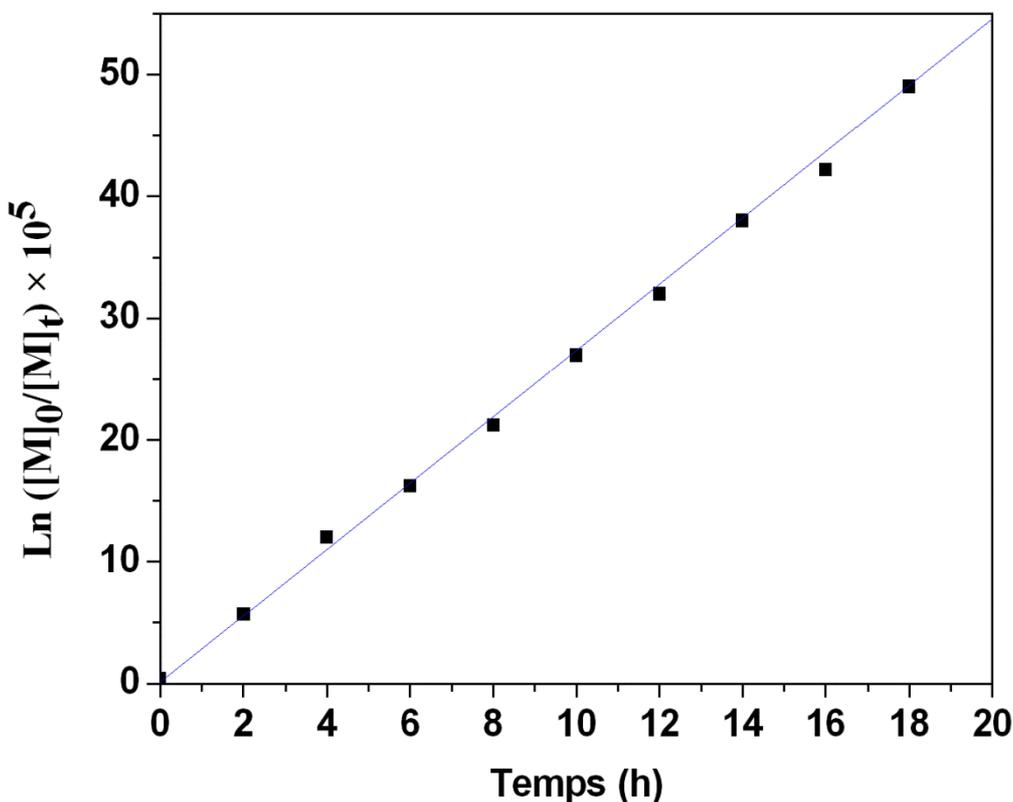


Figure 10 : $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps ($T = 250 \text{ °C}$, $[M]_0 = 9.01 \text{ mol/l}$ et Maghnite- H^+ / ϵ -caprolactame (w/w) = 5%)

Conclusions

Dans cette partie du travail, nous avons réussi à effectuer la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite- H^+ . Nous avons proposé un mécanisme basé sur l'insertion du monomère par la scission de la liaison acyle-oxygène. L'étude de l'évolution de la conversion de l' ϵ -caprolactame et de la masse moléculaire moyenne permet de déduire :

- La conversion de l' ϵ -caprolactame augmente en fonction du temps et en fonction de la quantité du catalyseur employée ;

- La masse moléculaire moyenne augmente en fonction du temps jusqu'à 15 h.

L'étude cinétique de la réaction de polymérisation nous a permis d'évaluer l'ordre en monomère ainsi que la constante de vitesse de polymérisation.

Références bibliographiques

- [1] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Cationic Ring Opening Polymerization of ϵ -caprolactam by a Montmorillonite Clay Catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 9 (1), 74-79 (2014)
- [2] F. Samyn, Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6, thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (2007)
- [3] A. Keller, A. Maradudin, Diffraction of x-rays by fibres consisting of small crystals: application of theory to polyamides, *Journal of physics and chemistry of solids*, 2, 301-311 (1957)
- [4] C.G. Cannon, P.H. Harris, Chain folding and the structure of nylon 6.6 spherulites, *Journal of macromolecular science B*, 3, 357-364 (1969)
- [5] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, Y. Chatani, Crystal structure of the γ -form of nylon 6, *Journal of polymer science A*, 3, 317-326 (1965)
- [6] D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith, The crystal structure of polycaproyamide: nylon 6, *Journal of polymer science*, 17, 159-177 (1955)
- [7] S.M. Aharoni, *N-nylons, their synthesis, structure and properties*, Wiley (1997)
- [8] N.S. Murthy, Metastable crystalline phases in nylon 6, *Polymer communications*, 32, 301-305 (1991)
- [9] A. El. Kebir, A. Harrane, M. Belbachir, Polymerization of D-Lactide using a montmorillonite clay as catalyst, *Material Research*, 8, 11-24 (2016)
- [10] H. Madjdoub, M. Belbachir, Cationic ring opening polymerization of glycolide catalysed by a montmorillonite clay, *Bull. Ch. Rea. Eng & Cata*, 12, 361-365 (2016)
- [11] M. Belbachir, A. Bensaoula, Composition and Method for Catalysis using Bentonites US Patent 2003/ 0069446A1 (2002)

- [12] A.E. Bouchama, M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Copolymerization of ϵ -Caprolactone with Tetrahydrofuran by a solid acid, in the Presence of Acetic Anhydride, *J. Mater. Environ. Sci*, 6, 977-982 (2015)
- [13] A.E. Bouchama, M.I. Ferrahi, M. Belbachir, Synthesis of poly (ϵ -caprolactone-co-propylene oxide) by a green catalyst, Maghnite, *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*, 9, 4346-4352 (2015)
- [14] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, Synthesis, characterization of homoleptic lanthanide amidinate complexes and their catalytic activity for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, *Journal of Organometallic Chemistry*, 662, 144-149 (2002)
- [15] T. Jianxin, H. Nongyue, N. Libo, X. Pengfeng, C. Hong, Hydrolysis of microporous polyamide-6 membranes as substrate for in situ synthesis of oligonucleotides. *Surface Science*, 550, 26–34 (2004)
- [16] R. Iwamoto, H. Murase, Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 1722–1729 (2003)
- [17] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir, Kinetics of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by proton exchanged montmorillonite clay, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1696–1702 (2006)
- [18] R.D. Davis, W.L. Jarrett, L.J. Mathias, Solution ^{13}C NMR spectroscopy of polyamide homopolymers (nylons 6, 11, 12, 66, 69, 610 and 612) and several commercial copolymers. *Polymer*, 42, 2621–2626 (2001)
- [19] D.D. Rick, W.G. Jeffery, L.V. David, Processing degradation of polyamide 6/ montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier, *Polymer Degradation and Stability*, 79, 111-1121 (2003)

[20] L.N. Mizerovsky, V.G. Silant'Eva, Y.S. Paikchev, A.N. Bykov, The mechanism of caprolactam polymerization catalyzed by anhydrous phosphoric acid, 5, 1082-1088 (1976)

CHAPITRE III

Elaboration de nanocomposites Nylon 6/Maghnite

Introduction

Les matériaux nanocomposites représentent maintenant une voie de recherche très prometteuse. La présence de nanoparticules d'argile au sein d'un matériau polymère induit une amélioration de ses propriétés thermiques et mécaniques et même celles liées à la résistance à l'eau et aux gaz. L'amélioration peut être considérable quand les nanoparticules sont exfoliées de telle sorte à individualiser les feuillets d'argile pour créer des interfaces multiples et très grandes [1-3].

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice N6 (typiquement de 1 à 10% en poids) en utilisant la O-Maghnite et d'en évaluer sa contribution dans l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites obtenus.

L'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de nanocomposites à base de nylon 6 est obtenue même avec un faible taux d'incorporation. L'exfoliation complète des nanoparticules est difficile à obtenir induisant des structures complexes plus ou moins dispersées au sein des matériaux avec des morphologies exfoliée, intercalée...

Les deux points-clés résident dans la dispersion (séparation physique) et dans la distribution (homogénéisation dans le volume) des nanoparticules au sein de la matrice. Ces deux points découlent directement du procédé de mise en œuvre utilisé et surtout de son optimisation.

Dans le but de séparer les feuillets d'argile dans la matrice polymérique, nous utilisons le procédé de la polymérisation in situ de monomères pendant l'élaboration des nanocomposites Nylon 6/Montmorillonite à partir de l' ϵ -caprolactame et de la Maghnite en se basant sur la capacité de la Maghnite à amorcer la réaction de polymérisation. Le traitement de la montmorillonite sodique Maghnite-Na par l'acide 12-aminododécanoïque, dans le but d'intercaler les molécules volumineuses de ce dernier à la surface des feuillets de l'argile, permet de rendre la Maghnite organophile tout en gardant la capacité d'amorcer la réaction de polymérisation. On utilisera dans ce qui suit toujours le terme "O-Maghnite" pour désigner la Maghnite organophile issue de ce traitement (chapitre I).

La structure des nanocomposites obtenus ainsi l'évolution de leurs propriétés thermiques et mécaniques en fonction de la quantité de Maghnite employée ont été étudiées. Cependant, il est nécessaire d'apporter quelques généralités sur les nanocomposites de types Nylon 6/Montmorillonite, notamment les étapes clés nécessaires à la fabrication des nanocomposites. Ce suivi de l'élaboration des nanocomposites se fera depuis la préparation jusqu'aux propriétés généralement attendues pour ces matériaux, en passant par le procédé de mise en œuvre.

En fin, la clôture de ce chapitre est une partie de caractérisation des échantillons obtenus en utilisant différentes techniques d'analyse (IR, DRX, MET, ATG), ainsi les essais mécaniques, afin de montrer la différence existante au niveau

de la structure, la stabilité thermique et la rigidité entre le nylon 6 pur et les différents échantillons de nanocomposites élaborés [4,5].

I. Préparation des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite

I.1. Polymérisation in situ

On a élaboré des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite par la réaction de polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame en utilisant la O-Maghnite qui joue un rôle d'amorceur et de renfort à la fois, à $T = 250$ °C et pendant 48 h, la température et le temps de la réaction ont été optimisés dans le chapitre II dans le but d'obtenir des masses moléculaires et des rendements assez grands. Différents types de nanocomposites ont été élaborés en utilisant des différents pourcentages massiques en O-Maghnite de 1, 3, 5 et 10%, respectivement.

Les nanocomposites Nylon6/O-Maghnite élaborés sont appelés dans ce qui suit : NCN1, NCN3, NCN5 et NCN10 en fonction de leurs teneurs en argile.

Le mode opératoire de l'élaboration des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite est bien décrit dans la partie expérimentale.

Le schéma 1 représente la méthode suivie pour la préparation de ces nanocomposites :

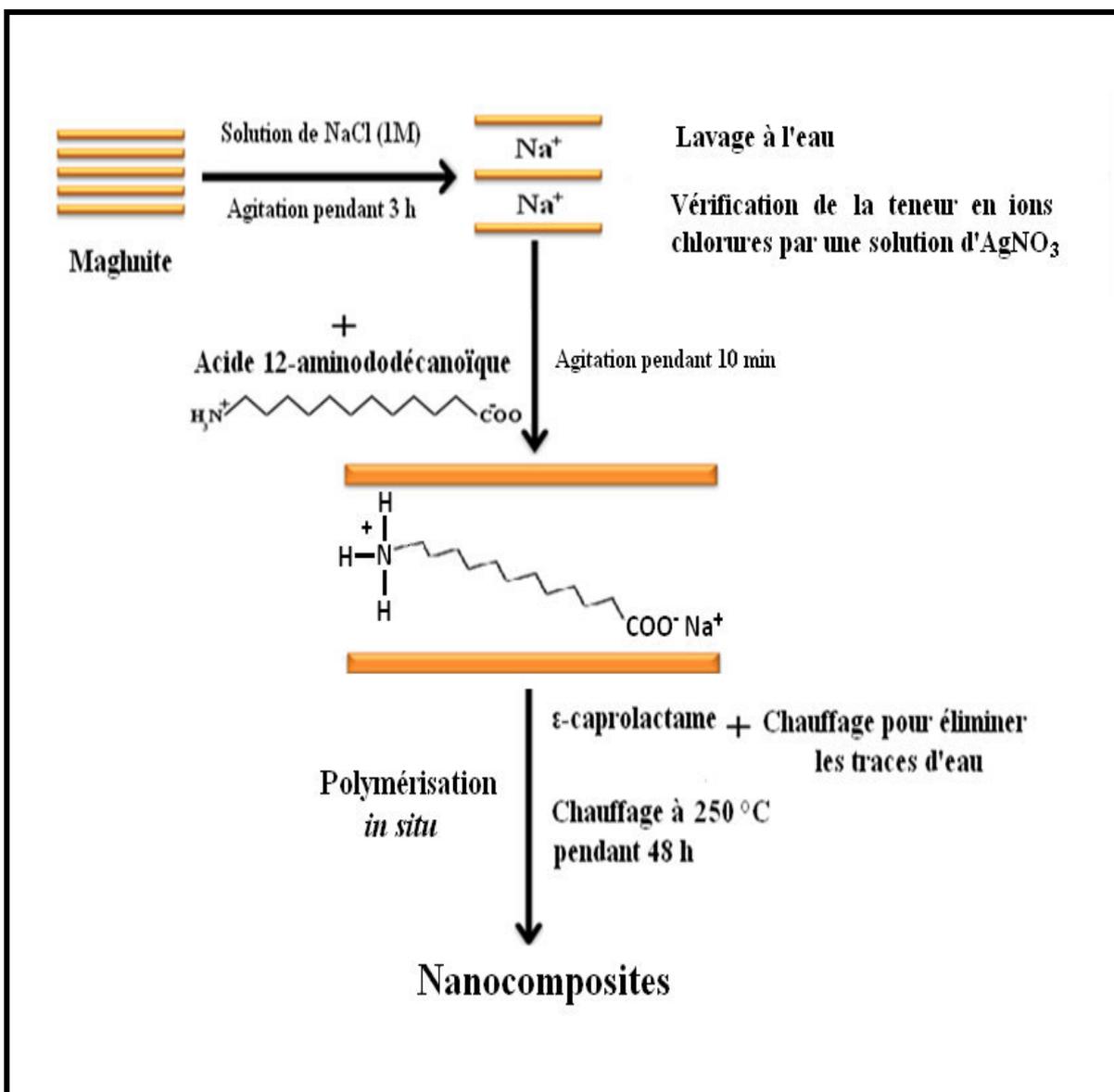


Schéma 1 : Préparation des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite

I.2. Rendements des réactions

Afin de mieux maîtriser la réaction d'élaboration des nanocomposites à base du Nylon 6, nous avons déterminé son rendement. Le tableau 1 représente les rendements obtenus pour différents taux d'argile (1, 3, 5 et 10%) durant l'élaboration des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite.



Tableau 1 : Rendements des réactions lors de l'élaboration des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite en fonction du pourcentage en O-Maghnite

Pourcentage massique de la O-Maghnite (%)	Rendement (%)
1	80.92
3	89.48
5	93.12
10	95.01

On observe l'augmentation du rendement de la réaction en augmentant le taux de O-Maghnite. Cela est dû à la nature cationique de la réaction de polymérisation et au nombre de sites actifs amorceurs de la réaction de polymérisation qui est proportionnel à la quantité de la Maghnite employée.

II. Caractérisation des nanocomposites nylon 6/Maghnite

On a étudié l'influence du taux de charges sur les propriétés finales des nanocomposites. Nous avons réalisé des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite contenant 1, 3, 5 et 10 pourcent de O-Maghnite. La structure et la morphologie des nanocomposites obtenus sont déterminées par IR, DRX et microscopie électronique à transmission.

II.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR confirme la présence de la molécule de l'acide 12-aminododécanoïque avec la Maghnite par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques du tensio-actif. La figure 1 montre les spectres IR du nylon 6 pur et des différents nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite élaborés. Dans le tableau 2, toutes les bandes caractéristiques du N6 pur et des NCNs dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$ sont représentées. A partir de la figure 1, il est clairement observable que les spectres IR obtenus du N6 pur et des NCNs sont en bon accord

avec la structure du N6. Comme il est indiqué dans le tableau 2, nous relevons des bandes caractéristiques de N-H, C-H, C-O, amide I, amide II et amide V. Pour les NCNs, on remarque que la contribution des bandes caractéristiques du N6 est beaucoup plus importante que celle de la montmorillonite. On outre, les absorptions de la liaison N-H et de la liaison C=O de l'amide I qui apparaissent à 3294 cm^{-1} et à 1631 cm^{-1} respectivement, montrent des déplacements évidents à des fréquences plus basses par rapport au N6 pur.

En considération du fait qu'il existe des groupes silanols en abondance à la surface de la montmorillonite, ces résultats doivent indiquer l'existence de liaisons hydrogène entre le N6 et la montmorillonite (500 à 750 cm^{-1}).

Des résultats similaires ont été obtenus précédemment par plusieurs chercheurs [6-9].

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

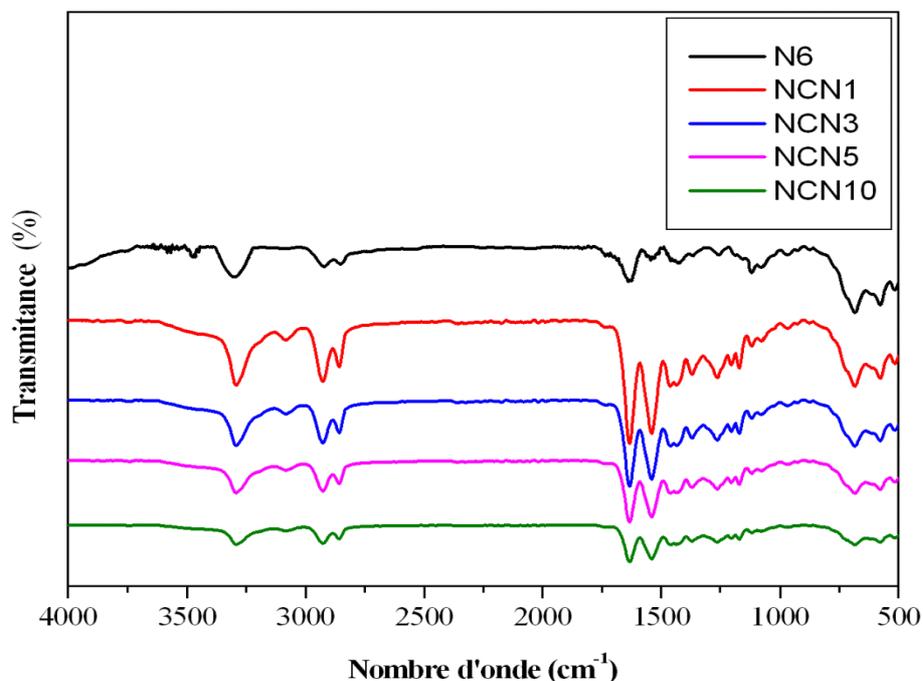


Figure 1 : Spectres d'infrarouge du Nylon 6 pur et des nanocomposites Nylon 6/Maghnite

Tableau 2 : Les pics IR caractéristiques attribués au Nylon 6 pur et aux nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite [7-9]

Echantillon	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
N6	3473	Elongation N-H
	2930	Elongation asymétrique C-H méthylène
	2861	Elongation symétrique C-H méthylène
	1645	Amide I
	1551	Amide II
	1430	Déformation cisaillement -CH ₂ -
	1118	Elongation C-C
NCN	3294	Vibration N-H amine primaire
	3077	Elongation N-H (résonance de Fermi)
	2926	Elongation asymétrique C-H méthylène
	2859	Elongation symétrique C-H méthylène
	1631	Amide I
	1534	Amide II
	682	Amide V

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les distances interfoliaires des différents échantillons de nanocomposites élaborés Nylon 6/O-Maghnite ont été obtenues à partir de la position du pic de diffraction des rayons X [001]. La Maghnite organophile a présenté une distance interfoliaire de 17.62 Å (chapitre I). La figure 2 montre l'analyse par diffraction des rayons X des différents nanocomposites préparés (1, 3, 5, et 10% en poids). Le fort pic de diffraction de la Maghnite organophile, qui correspond à la montmorillonite n'est pas observé dans les modèles de NCN1 et NCN3, cela nous informe que les couches d'argile sont bien exfoliées dans la matrice du Nylon 6 à faibles teneurs en charge. Lorsque la teneur en argile augmente, c'est à dire pour NCN5 et NCN10, les spectres DRX montrent des distances interfoliaires de 31.52 et 29.32 Å, respectivement, dans ce cas-là, les couches d'argile ne sont pas exfoliées, mais elles

sont intercalées par les chaînes du polymère, ce phénomène mène à l'augmentation de la valeur de d_{001} .

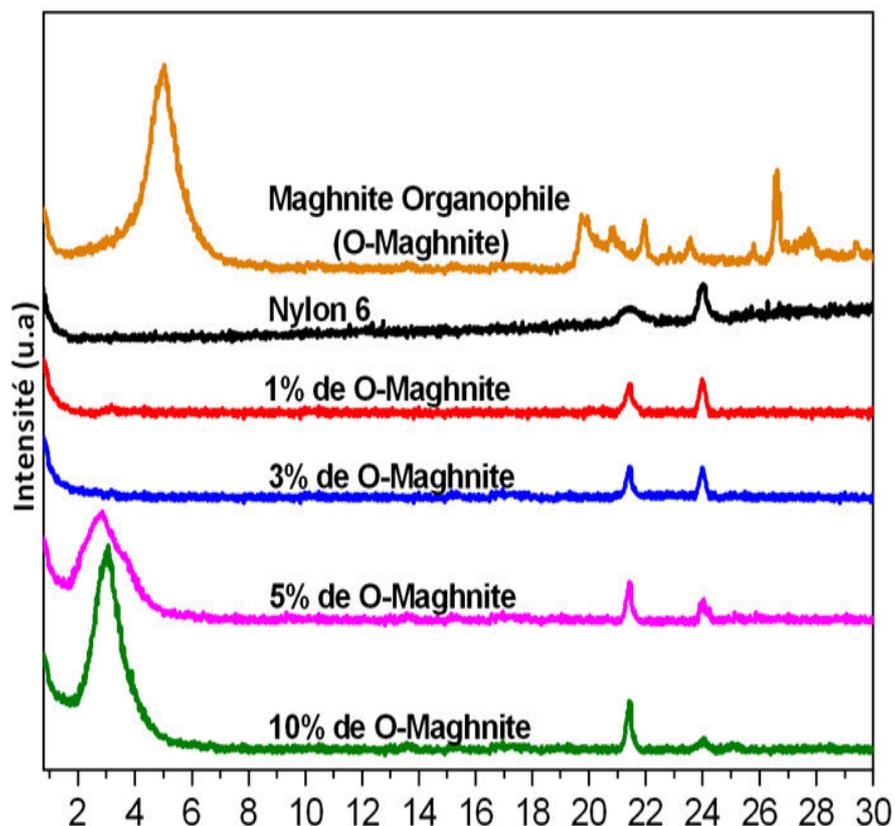


Figure 2 : Diffractogrammes DRX du Nylon 6 pur et des nanocomposites Nylon 6/Maghnite

Selon Arimoto *et al* [10], le Nylon 6 peut prendre deux formes cristallographiques différentes : la forme monoclinique α et la forme pseudo-hexagonal γ , pour la forme monoclinique, les liaisons hydrogène se forment entre les chaînes antiparallèles, par contre, pour la forme pseudo-hexagonal, les

liaisons hydrogène se forment entre les chaînes parallèles, ce qui provoque la torsion des chaînes moléculaires dans des plans en zigzag.

Pour le Nylon 6 obtenu, la forme α peut être identifiée dans les diffractogrammes DRX par le pic situé approximativement à $2\theta = 24^\circ$ ($d_{001} = 3.70 \text{ \AA}$), le pic apparaissant à environ $2\theta = 21.5^\circ$ ($d_{001} = 4.12 \text{ \AA}$) est le pic caractéristique de la forme cristalline γ . Il est clairement observable que l'introduction de l'argile traitée change la forme de ces pics, probablement en modifiant la cristallinité du nylon 6. Avec l'augmentation de la teneur en argile, la forme α existe encore mais l'intensité du pic est diminuée, par contre, l'intensité du pic caractéristique de la forme cristalline γ augmente. En bref, l'addition de l'argile a favorisé la formation de la forme γ , ce qui suggère que la formation de la phase cristalline γ du Nylon 6 suit un mécanisme de nucléation hétérogène, des résultats similaires ont été obtenus précédemment par Jiang, Kojima, Kamal *et al* [11-13].

II.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Dans le but de clarifier de plus les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, nous avons analysé les mêmes échantillons en utilisant la MET. Figure 3 représente les images MET de la O-Maghnite et les différents NCNs élaborés. Pour la O-Maghnite, il est facile de définir les couches de silicate par des lignes sombres et claires, la distance entre deux couches de silicate est de 1.76 nm, exactement la même valeur qui a été déterminée par DRX (chapitre I). Pour les NCNs, quel que soit le chargement, les couches inorganiques sont allongées parallèlement à la surface du film. La structure exfoliée de NCNs pour des faibles teneurs en argile est totalement confirmée, et les nanoparticules d'argile sont principalement bien dispersées dans la matrice du Nylon. Avec 3% en poids de O-Maghnite, les

plaquettes individuelles d'argile sont dispersées d'une manière homogène et orientées dans la même direction. Alors que des groupes de grande taille sont clairement observables dans les NCNs de fortes teneurs en argile, cela nous indique qu'il existe des zones non miscibles entre l'argile et la matrice polymérique. Enfin, la description morphologique obtenue par MET corrobore largement les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

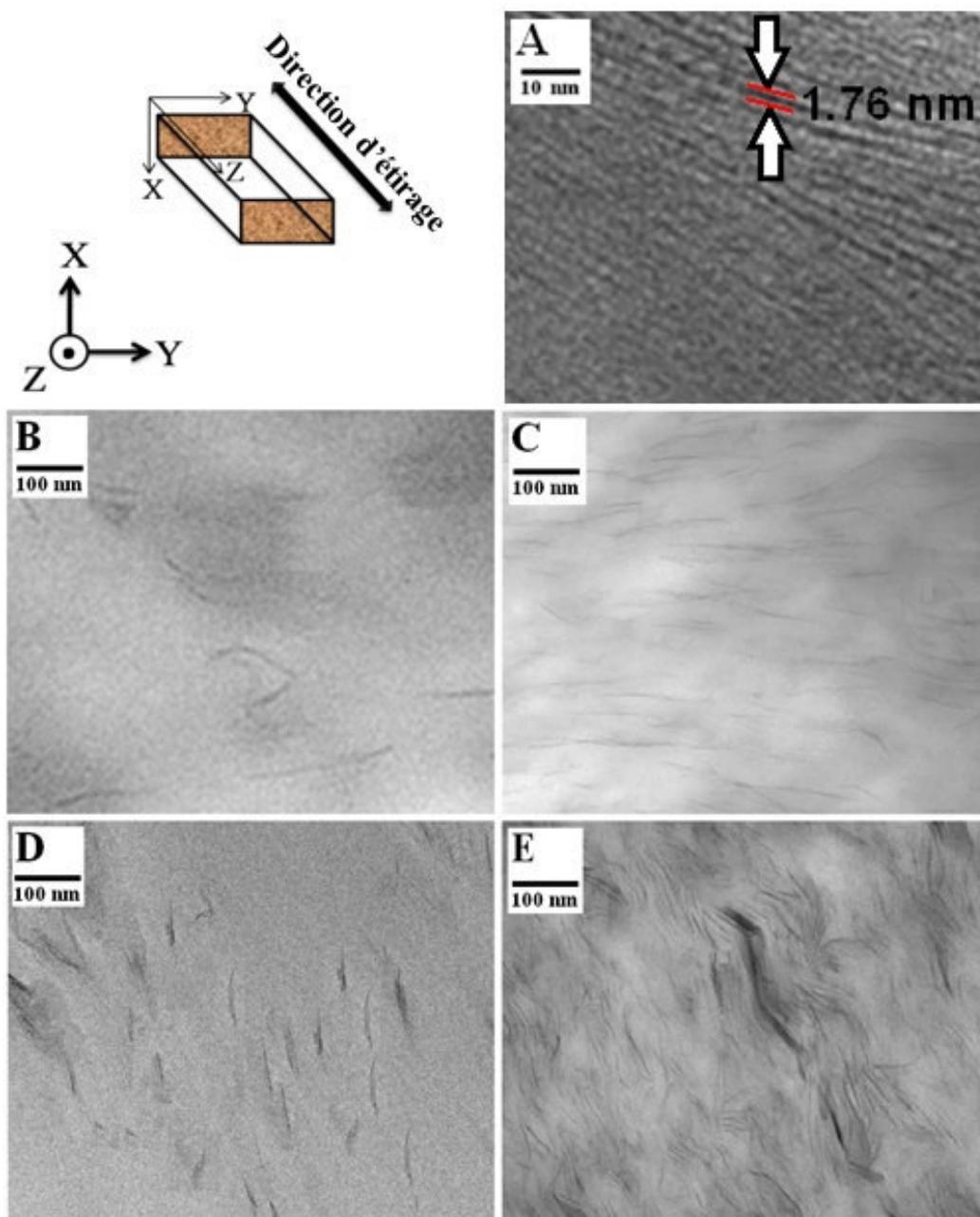


Figure 3 : Micrographies MET de : (a) O-Maghnite, (b) NCN1 (Exfolié), (c) NCN3 (Exfolié), (d) NCN5 (Intercalé) et (e) NCN10 (Non miscible)

II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques et les courbes DTG obtenues sous atmosphère d'azote du Nylon 6 pur et des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite sont illustrées dans les figures 4 et 5, respectivement. On peut voir que le Nylon 6 pur et tous ses nanocomposites présentent un mécanisme de dégradation qui s'effectue en une seule étape. Les températures correspondant à 10, 50, et 90% de perte de poids sont répertoriées dans le tableau 3 en tant que représentant de la stabilité thermique. Il est évident que l'influence de l'argile sur la stabilité thermique du Nylon 6 diffère à des différentes gammes de perte de poids.

Pour des faibles pertes de poids (10 et 50%), la tendance notable de l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites avec l'augmentation de la teneur en argile est clairement remarquable à partir du tableau 3.

À l'heure actuelle, le mécanisme détaillé de la stabilisation thermique des systèmes Nylon 6/argile n'est pas clairement compris. Selon Theng [14] et Velde [15], l'interaction entre les groupes amides des molécules du Nylon 6 et les groupes ioniques sur la surface d'argile inhibe probablement la dégradation thermique de la matrice composite. Cependant, il est intéressant de constater que la stabilité thermique des nanocomposites est légèrement inférieure à celle du Nylon 6 pur pour des grandes pertes de poids (90%), ces résultats indiquent que l'introduction de l'argile peut modifier le mécanisme de décomposition du Nylon 6 sous haute température (de 250 à 500 °C).

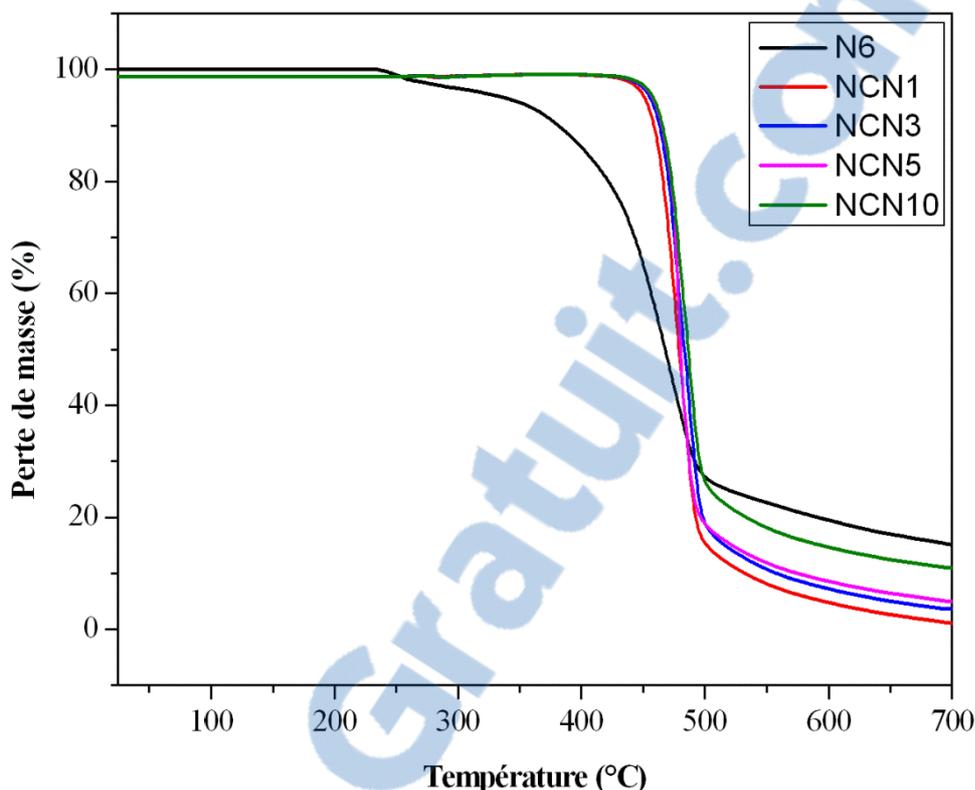


Figure 4 : Courbes ATG du Nylon 6 pur et des nanocomposites Nylon 6/Maghnite

Ces résultats montrent que la stabilité thermique des nanocomposites préparés n'est pas liée seulement à la teneur en argile, mais elle est aussi beaucoup plus liée à l'état de l'argile dans la matrice polymérique (non miscibilité, intercalation, ou exfoliation), c'est à dire qu'elle est liée à la surface entre la matrice polymérique et l'argile. Avec l'augmentation de degré d'exfoliation, la surface augmente, ce qui conduit à plus d'interactions entre les groupes amides des molécules du Nylon 6 et les groupes silanols de l'argile. Toutefois, il est clair que ces résultats confirment largement les résultats obtenus à partir de DRX et MET.

Tableau 3 : Résultats ATG du Nylon 6 pur et de nanocomposites Nylon 6/Maghnite

	N6	Nanocomposites Nylon6/O-Maghnite			
		1%	3%	5%	10%
$T_{10\%}^a$ (° C)	322.18	337.68	371.18	405.27	396.64
$T_{50\%}^a$ (° C)	445.47	439.21	442.78	454.47	454.27
$T_{90\%}^a$ (° C)	472.96	451.76	448.78	467.27	467.27
Résidu (wt%)	0.01	1.09	3.05	4.92	9.98

$T_{10\%}$, $T_{50\%}$ et $T_{90\%}$ est la température à diverses pertes de poids ;10, 50 et 90%, respectivement, calculés à partir des thermogrammes ATG

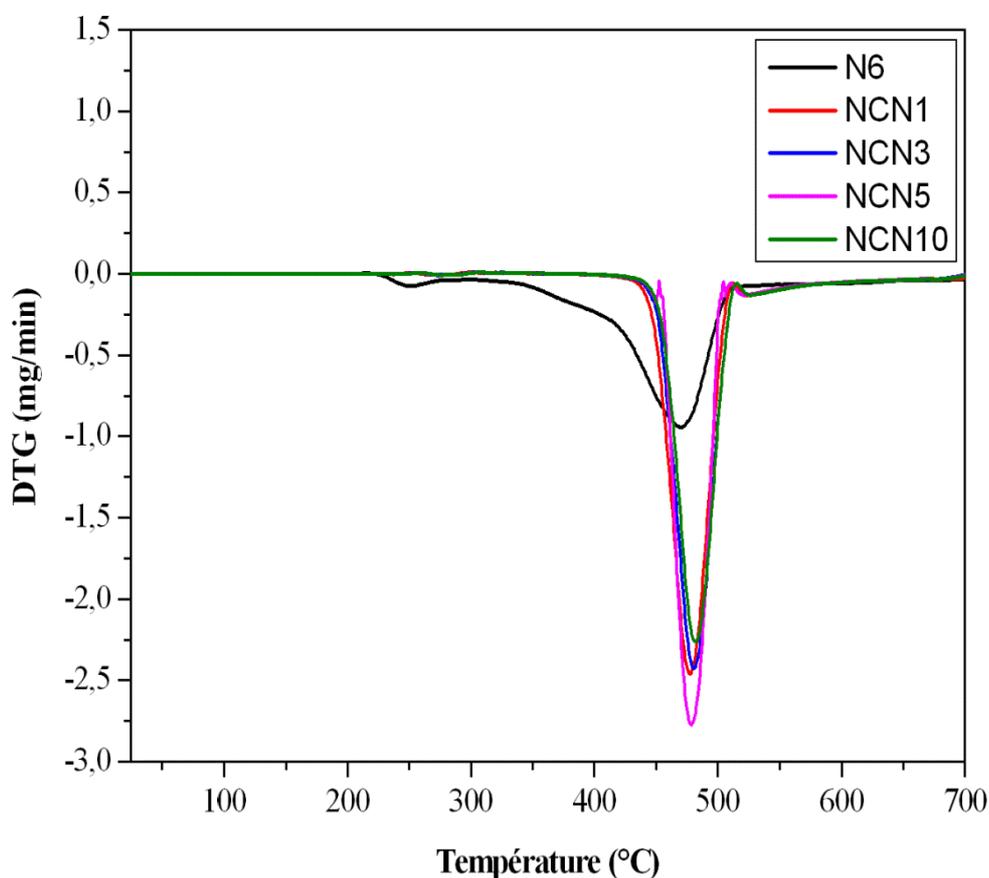


Figure 5 : Courbes DTG du Nylon 6 pur et des nanocomposites Nylon 6/Maghnite
(Vitesse de chauffe : 5 K/min, débit d'azote : 25 ml/min)

II.5. Propriétés mécaniques des nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite

On a étudié en traction la rigidité et la solidité des matériaux élaborés. Toutes les expérimentations ont été effectuées à l'aide d'une machine de traction LLOYD LR/10KN Universal à 25 °C. Les essais ont été menés à 50 mm.min⁻¹, sur des éprouvettes de type 1A réalisées à partir d'un emporte pièce calibré selon la norme NF EN ISO 527-2. Les dimensions de ce type d'éprouvettes et l'ensemble des modes opératoires des essais mécaniques sont précisés dans la partie expérimentale.

Le tableau 4 montre le module d'élasticité, la limite d'élasticité, et l'allongement au seuil de fluage du Nylon 6 pur et ses nanocomposites. On peut remarquer clairement l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites par rapport au Nylon 6 pur; en d'autres termes, l'argile a agi comme un agent de nucléation, ce qui augmente la rigidité du matériau. On peut aussi observer qu'il y a une augmentation du module d'élasticité (Figure 6) et de la limite d'élasticité (Figure 7) pour les systèmes Nylon 6/Maghnite par rapport au Nylon 6 pur. Cette augmentation du module d'élasticité et de la limite d'élasticité est maximale pour le NCN3, environ 74 et 28%, respectivement, en comparaison avec le Nylon 6 pur. Une amélioration des propriétés mécaniques a été observée avec l'utilisation uniquement de 3% d'argile. Par conséquent, lorsque les nanocomposites sont exfoliés, les propriétés mécaniques sont améliorées davantage. En plus de l'état de dispersion et d'exfoliation des nanoparticules d'argile dans la matrice polymérique, le degré d'orientation des lamelles d'argile joue également un rôle important dans l'évolution des propriétés mécaniques des nanocomposites [16-18]. Afin d'étudier l'orientation potentielle des couches inorganiques, ce qui conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites obtenus, l'analyse des images MET de NCNs (Figure 3) révèle qu'une orientation marquée des plaquettes d'argile le long des films



est visible. Les forces d'étirage sont perpendiculaires à la direction de propagation du film (plan x-y) au cours des essais mécaniques, tel qu'illustré à la figure 3. Dans le film de NCN3, on voit clairement que les plaquettes d'argile sont orientées préférentiellement dans le plan du film, perpendiculairement à la direction d'étirage, ce qui permet une plus grande résistance à la déformation, et donc de meilleures propriétés mécaniques. Ce phénomène peut être partiellement observé dans NCN1 et NCN5, où différentes orientations ont été trouvées, et des plaquettes d'argile courbes peuvent être remarquées. Pour le NCN10, les plaquettes d'argile présentent des orientations aléatoires, en outre, des groupes de grande taille peuvent être observés, responsables de l'affaiblissement du matériau qui peut expliquer les résultats mécaniques. Des résultats similaires ont été obtenus par Yoon, Fornes *et al* concernant l'influence de l'orientation des plaquettes d'argile dans la matrice polymérique sur les propriétés mécaniques des nanocomposites de Nylon 6/argile [19,20].

Tableau 4 : Propriétés mécaniques du Nylon 6 pur et de nanocomposites Nylon/Maghnite

Echantillon	Module d'élasticité (GPa)	Limité d'élasticité (MPa)	Allongement au seuil de fluage (%)
N6	1.08	64	45
NCN1	1.88	82	5.3
NCN3	2.00	103	5.8
NCN5	1.34	98	5.1
NCN10	1.11	75	4.7

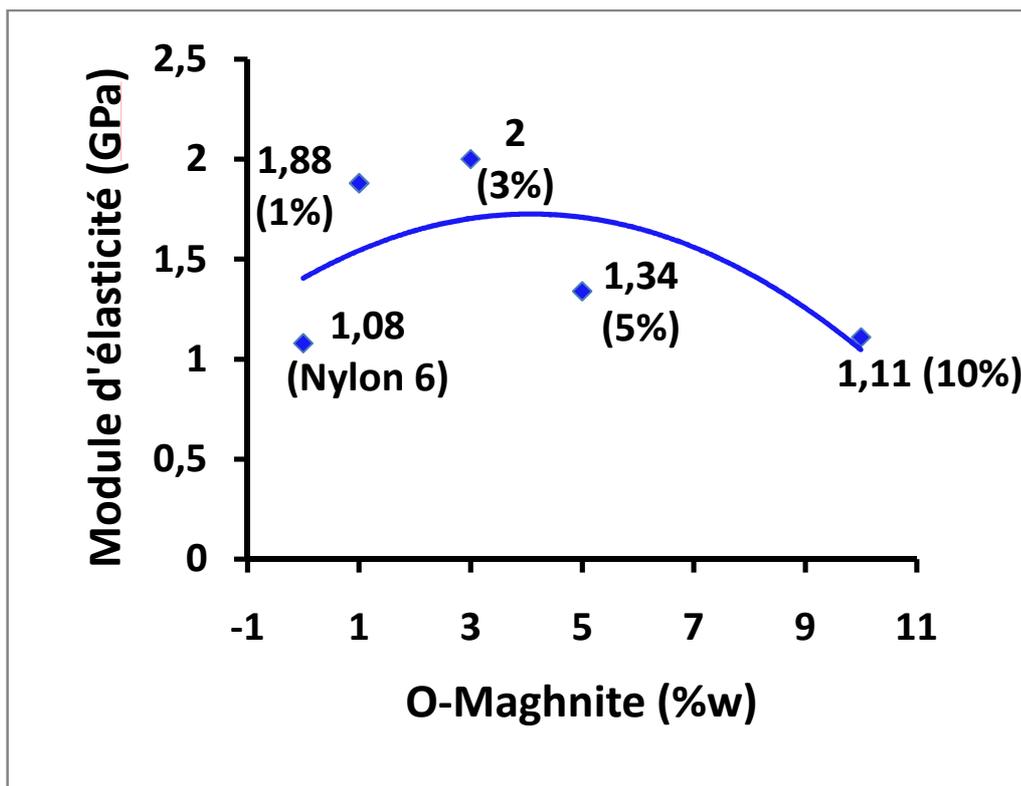


Figure 6 : Evolution du module d'élasticité en fonction du taux massique de la O-Maghnite dans les nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite

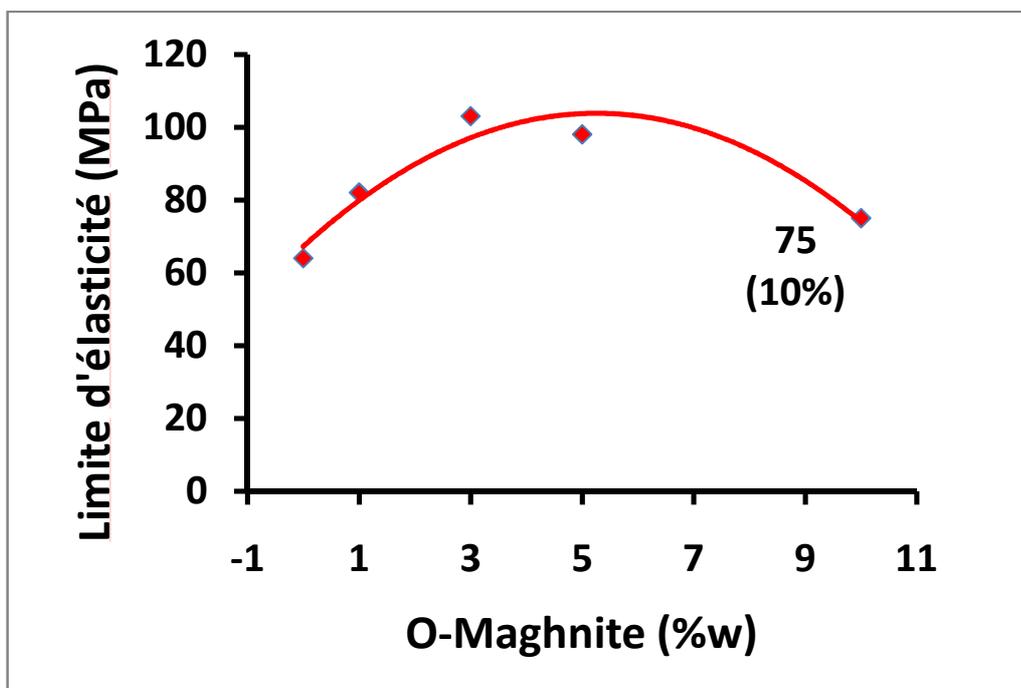


Figure 7 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction du taux massique de la O-Maghnite dans les nanocomposites Nylon 6/O-Maghnite

Conclusions

Dans ce chapitre, on a étudié l'effet de l'argile organophile (O-Maghnite) utilisée avec différents rapports sur les propriétés des nanocomposites Nylon 6/Maghnite. Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont indiqué que les nanocomposites préparés avec 1 et 3% sont bien exfoliés, pour les nanocomposites préparés avec 5%, le polymère est intercalé entre les feuillets de la montmorillonite, ce qui conduit à une expansion de la distance interfoliaire. Les nanocomposites préparés avec 10% d'argile sont non miscibles, et presque aucun changement de l'espacement intercouche a été observé. Ces résultats ont été confirmés par la microscopie électronique à transmission (MET).

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) montrent que l'incorporation de la O-Maghnite augmente clairement la stabilité thermique des nanocomposites obtenus par rapport au polymère pur (de 0 à 500 °C). Cela est attribué aux interactions entre les chaînes polymériques et les composés organiques de l'argile modifiée. L'effet de renforcement de l'argile dans le polymère a été confirmé par la croissance de la rigidité du système.

En général, les résultats obtenus ont montré que l'argile algérienne peut être utilisée comme renfort pour l'élaboration des nanocomposites à base du Nylon 6.

Références bibliographiques

- [1] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (eds.), Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley Series in Polymer Science, New York (2000)
- [2] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem, 31, 983-986 (1993)
- [3] S.S. Ray, M. Okamoto, Prog. Polym. Sci, 28, 1539-1641 (2003)
- [4] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Nylon 6/clay nanocomposites prepared with Algerian modified clay (12-Maghnite), Res. Chem. Intermed, 41, 5217-5228 (2015)
- [5] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, L. Bouhadjar, K. Chikh, Synthesis of Polyamide-6/Montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay, Orient J Chem, 29, 1429-1436 (2014)
- [6] R. Iwamoto, H. Murase, J. Polym. Sci. B Polym. Phys, 41(14), 1722–1729 (2003)
- [7] K.P. Pramoda, T. Liu, Z. Liu, C. He, H.J. Sue, Polym, Degrad. Stab, 81, 47-56 (2003)
- [8] G. Zhang, Y. Li, D. Yan, J. Polym. Sci. B Polym. Phys, 42, 253-259 (2004)
- [9] G. Chen, D. Shen, M. Feng, M. Yang, Macromol, Rapid Commun, 25, 1121-2124 (2004)
- [10] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, J. Polym. Sci. Part A, 3, 317-326 (1965)
- [11] T. Jiang, Y. Wang, J. Yeh, Z. Fan, Eur. Polym. J, 41, 459–466 (2005)
- [12] Y. Kojima, T. Matsuoka, H. Takahashi, T. Kurauchi, J. Appl. Polym. Sci, 51, 683-687 (1994)
- [13] M.R. Kamal, N.K. Borse, A. Garcia-Rejon, Polym. Eng. Sci, 42, 1883-1896 (2002)

- [14] B.K.G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Halsted Press, New York, (1974)
- [15] B. Velde, *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, uses, and Environmental Significance*, Chapman and Hall, London (1992)
- [16] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8, 1185–1189 (1993)
- [17] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia (eds.), *Polymer Nanocomposites*, 804, ACS, Washington, (2002)
- [18] J.C.P. Gabriel, P. Davidson, *Adv. Mater.* 12, 9-20 (2000)
- [19] P.J. Yoon, T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 43(25), 6727–6741 (2002)
- [20] T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13(4), 212–217 (2003)

CHAPITRE IV

Polymérisation de l'alcool furfurylique catalysée par la Maghnite-H⁺

Introduction

L'alcool furfurylique (FA) qui est dérivé de la biomasse lignocellulosique est polymérisé en polyalcool furfurylique (PFA) en présence d'un catalyseur acide [1]. Dans ce chapitre, une voie catalytique plus verte et plus durable est proposée pour remplacer les catalyseurs acides dangereux, par l'argile Algérienne modifiée (Maghnite-H⁺).

L'analyse structurale du polymère obtenu s'effectue par différentes spectroscopies : IR, RMN ¹H et RMN ¹³C. L'étude des propriétés thermiques du PFA obtenu se fait par ATG et DSC [2].

I. Le polyalcool furfurylique, un thermodur biosourcé

Avant de présenter les résultats obtenus, on commencera par définir l'origine de FA, ses propriétés physico-chimiques et les mécanismes de polymérisation qui permettent sa transformation en PFA.

I.1. L'alcool furfurylique : un monomère issu de l'hémicellulose

I.1.1. l'hémicellulose

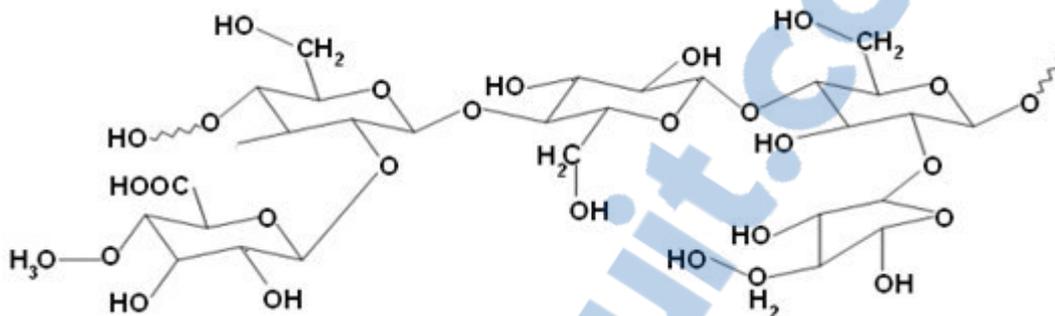


Figure 1: Structure de l'hémicellulose [3]

L'hémicellulose est un polysaccharide (Figure 1) présent dans les parois primaires et secondaires des cellules végétales. Il se présente comme le polysaccharide le plus abondant sur terre après la cellulose [1], il peut être par exemple trouvé dans le bois ou dans les plantes (céréales, betterave, canne à sucre etc...). Malgré une grande variété de structures chimiques provenant de ses diverses origines botaniques, l'hémicellulose se définit toujours comme un polymère linéaire ramifié.

L'hémicellulose est composée de différents sucres en C5 (xylose, arabinose, ...) et en C6 (glucose, mannose...) dont les proportions varient en fonction de l'espèce végétale. Cependant, le xylose apparaît dans tous les cas comme le composé majoritaire de sa structure et constitue le squelette principal de la chaîne glucidique. C'est l'enzyme glycosyltransférase située dans l'appareil de Golgi qui est responsable de la formation de la liaison entre les différents sucres de la chaîne [3,4].

L'hémicellulose est connectée aux fibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes et joue le rôle de liant entre la cellulose et la lignine dans la paroi

secondaire grâce à l'action de l'acide férulique, conférant ainsi une certaine flexibilité au système.

I.1.2. Extraction du furfural à partir de l'hémicellulose

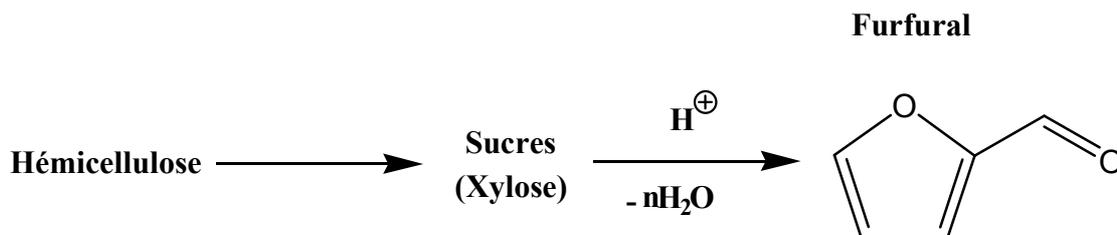


Figure 2: Transformation de l'hémicellulose en furfural

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique obtenu à partir de la dégradation de l'hémicellulose dont il est le principal produit (Figure 2). Cette molécule fut découverte par le chimiste allemand Wolfgang Döbereiner en 1832 en tant que produit secondaire de la synthèse de l'acide formique. Il est issu en grande partie des déchets agricoles riches en xylose et la production annuelle de ce composé se chiffre à hauteur de 300 000 t/an en 2010 [5].

La transformation de l'hémicellulose en furfural se déroule en deux étapes. La 1^{ère} étape fait intervenir une hydrolyse acide qui entraîne la scission des sucres en C5 et C6. Cette réaction chimique est rapide et son rendement est élevé. Lors de la 2^{ème} étape une triple déshydratation intervient par augmentation de la température et de la concentration en acide. Les différents sucres se dégradent alors pour donner deux produits : le furfural obtenu à partir des pentoses et l'hydroxyméthylfurfural (HMF) obtenu à partir des hexoses. Afin d'augmenter les

rendements en furfural, cette réaction chimique est catalysée par des acides forts (acide sulfurique) ou par des sels de métaux [6].

La production du furfural s'effectue par différents protocoles expérimentaux. En 1992, le premier procédé faisait intervenir une solution d'acide phosphorique concentrée, un produit dangereux car corrosif. C'est pourquoi des méthodes de catalyse hétérogène sont maintenant très utilisées puisqu'elles évitent l'utilisation de composés dangereux ou toxiques et avantageuses d'un point de vue économique de par le recyclage des catalyseurs.

I.1.3. Transformation du furfural en alcool furfurylique

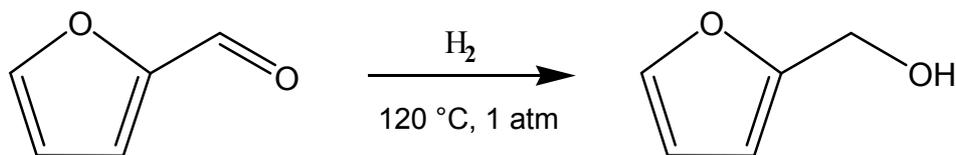


Figure 3: Hydrogénation catalytique du furfural en alcool furfurylique [5]

La réduction du furfural par hydrogénation catalytique conduit à la molécule d'alcool furfurylique comme indiqué sur la figure 3:

La molécule de FA est obtenue sous forme liquide par deux voies de synthèse à partir du furfural : la réduction en phase liquide et la réduction en phase vapeur. La 1^{ère} voie nécessite une forte pression et une température élevée tandis que les produits de la 2^{ème} voie dépendent fortement du catalyseur employé.

L'étape d'hydrogénation est hautement sélective et localisée sur le groupement aldéhyde qui se transforme en groupement alcool. C'est pourquoi

cette réaction est réalisée en présence d'un catalyseur. Le catalyseur d'Adkins (chromite de cuivre et de chrome) fut largement utilisé dans les deux voies de synthèse, avec des rendements très élevés approchant les 98%. La toxicité liée à son utilisation eut pour conséquence son remplacement par des catalyseurs plus respectueux de l'environnement tels que Cu/MgO ou Pt/TiO₂/SiO₂ qui conduisent également à de bons rendements de synthèse [7,8].

Il existe autres mécanismes qui conduisent à la synthèse de la molécule d'alcool furfurylique comme la réduction électrochimique du furfural. Cependant, le rendement de la synthèse ainsi que le taux de sélectivité dépend de la nature de la cathode employée dans l'étape de réduction et sont plus faibles que ceux obtenus par hydrogénation catalytique. Parallèlement à la production d'alcool furfurylique, l'acide furoïque est formé par l'oxydation du furfural.

I.1.4. Propriétés physico-chimiques et réactivité de l'alcool furfurylique

L'intérêt suscité par cette molécule est dû à ses propriétés qui englobent les propriétés des composés hétéroatomiques avec des alcools primaires. Le caractère hydrophile de FA est à cause de la présence du groupement hydroxyméthyle sur le cycle furane. Le FA est miscible dans la plupart des solvants (acétone, éthanol, eau ...), c'est la raison pour laquelle il est directement utilisé en tant que solvant [8], ou co-solvant [9] dans les extractions.

Le FA peut subir des réactions telles que les réactions d'oxydation, d'estérification et de réduction, de la même manière que les alcools primaires aliphatiques [8]. Le FA est stable en milieu basique. En milieu acide la formation d'un carbocation est facilitée par le départ du groupement hydroxyle. Ainsi, dans un milieu suffisamment acide, le FA polymérise en polyalcool furfurylique (PFA).

La synthèse de PFA à partir de FA représente une grande part de l'activité industrielle menée à partir de cette molécule car le matériau thermodurcissable obtenu apparaît comme un polymère présentant une large gamme d'applications. Il peut être employé en tant que liant et colle pour bois [10], ou bien dans l'élaboration de matériaux résistants à la corrosion et au feu [11,12]. Le PFA est aussi utilisé comme liant pour la formation de moules de fonderie [13,14] et comme précurseur de matériaux carbonés et de nanocomposites [5,15-17].

Le FA est classé comme substance cytotoxique (irritant pour la peau et les yeux) et neurotoxique. Pour cette raison, il est généralement prépolymérisé dans l'industrie afin de réduire la quantité de produits volatils et de présenter un degré de toxicité moindre [16,17].

Le PFA peut également être utilisé dans la préparation de carbones nanostructurés, et de carbones nanoporeux par processus de carbonisation. Yin *et al* [18] ont montré que la formation de membranes nanocomposites zéolites/carbones était réalisable en utilisant le PFA comme précurseur de polymérisation. L'association du PFA et des zéolites est alors utilisé dans le stockage du H₂ et dans les membranes de séparation [14].

I.2. Polymérisation de l'alcool furfurylique

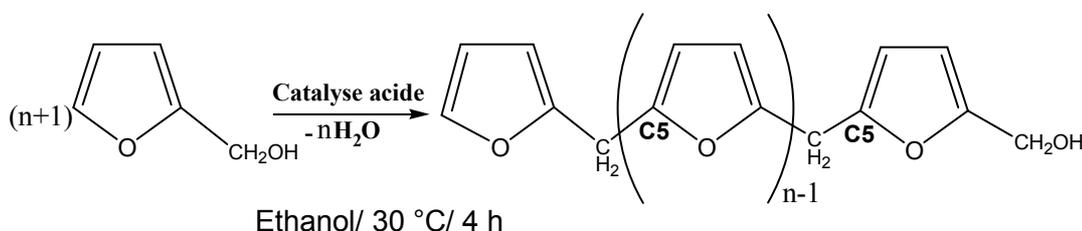


Figure 4: Formation des oligomères linéaires de PFA par condensation [8]

La réaction se déroule en deux étapes :

- 1^{ère} étape : est constituée de réactions de condensations qui entraînent la formation d'oligomères linéaires de PFA [19] (voir Figure 4).
- 2^{ème} étape : est constituée de réactions de déshydratations au niveau du groupement hydroxyméthyl conduit à la formation d'un carbocation, et à la condensation en position C5 d'un autre cycle furanique [8].

Les oligomères peuvent également se former par le biais d'un dimère intermédiaire contenant une liaison éther (Figure 5). La réaction de condensation se déroule alors entre le carbocation et le groupement hydroxyle d'une molécule voisine de FA. Ce dimère est cependant instable car le départ du formaldéhyde à partir de ce type de liaison va entraîner la formation d'une liaison méthylène.

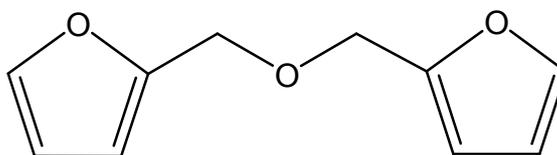


Figure 5: Formation des dimères intermédiaires par condensation de FA [19]

Le FA est un liquide jaune, transparent et peu visqueux. Cependant, outre une augmentation de sa viscosité, le système noircit progressivement avec l'avancement de la polymérisation [20]. L'apparition de cette couleur ne peut être simplement expliquée par la présence d'oligomères linéaires de PFA. Elle trouve son origine dans la formation de chromophores, c'est à dire des séquences où les doubles liaisons sont conjuguées. Cette apparition de chromophores pendant la polymérisation de FA a été mise en évidence par Gandini *et al* [20,21] et se déroule en deux étapes :

- 1^{ère} étape : un ion hydrure est échangé entre une chaîne linéaire et un carbocation formé par déshydratation. Seuls les hydrogènes des groupements méthylènes présents entre deux cycles furaniques peuvent être concernés par l'échange de l'ion hydrure (Figure 6).

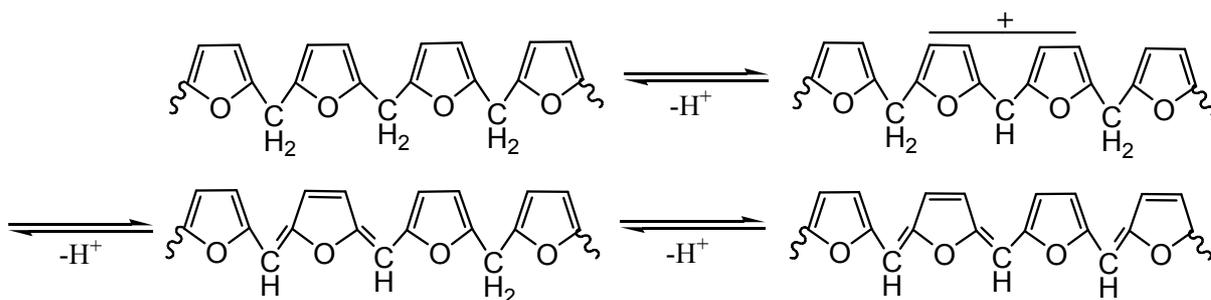


Figure 6: Formation des chromophores de PFA par échange d'un ion hydrure [20]

- 2^{ème} étape : de polymérisation de FA en PFA apparaît après la formation des oligomères linéaires et des chromophores. Selon Gandini *et al* [20,21], cette étape de « réticulation » résulte de deux mécanismes et va aboutir à un matériau solide thermodurci. Le premier mécanisme est caractérisé par l'attaque des électrons conjugués sur un carbocation : il s'agit d'une addition électrophile de type addition de Mickaël (Figure 7).

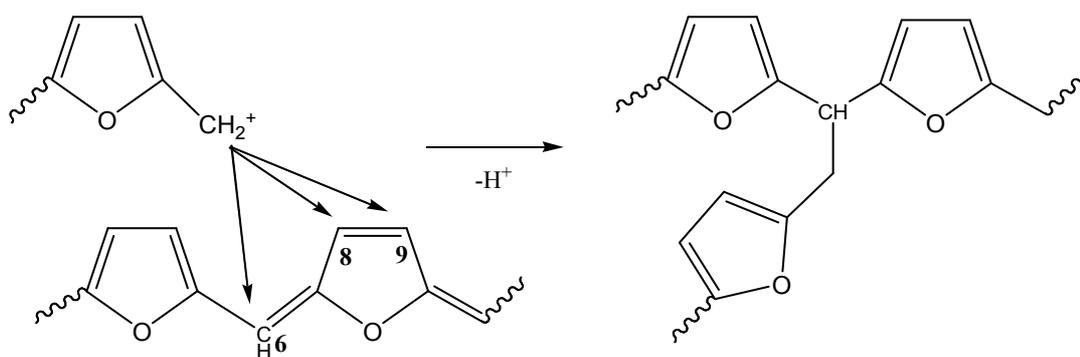


Figure 7: Réaction d'addition électrophile sur les oligomères de FA [21]

Le deuxième mécanisme d'addition correspond à des cycloadditions 4+2 de Diels-Alder (Figure 8) qui s'effectuent entre un cycle furanique diène et un cycle localisé sur une séquence de chromophores.

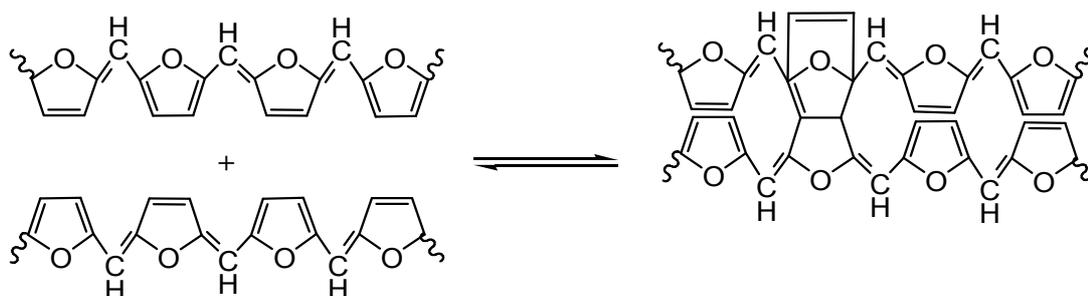


Figure 8: Réaction de Diels-Alder sur les oligomères de FA [20]

Les réactions d'ouverture du cycle furanique se produisent par les attaques successives d'un proton et de H₂O sur l'oxygène du furane (Figure 9) qui conduisent à la formation de séquences γ -dicétone qui sont considérées comme des défauts mineurs de la chaîne linéaire.

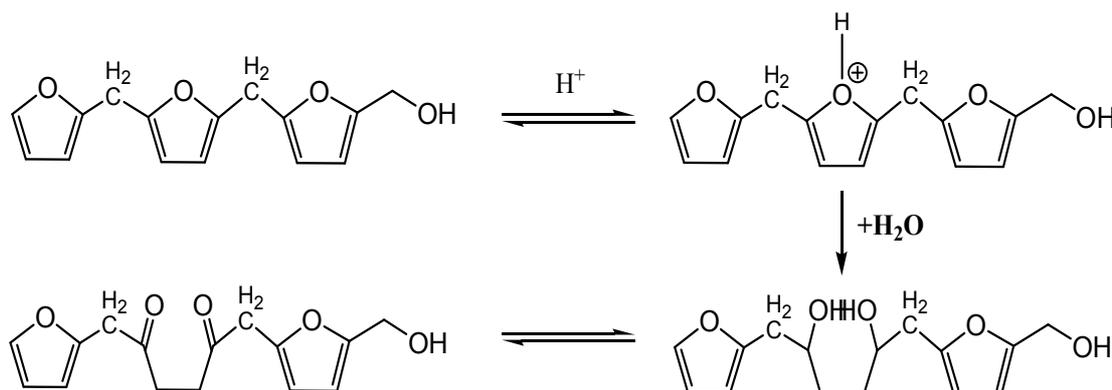


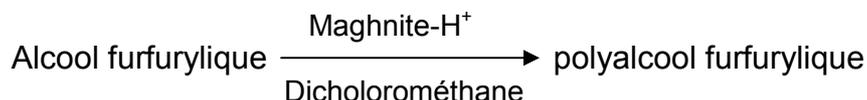
Figure 9: Mécanisme d'ouverture du cycle furanique [21]

Après avoir subi l'ensemble des réactions d'addition et/ou de cycloadditions, le PFA se présente finalement sous l'aspect d'un matériau noir brillant, rigide et cassant.

Les divers types de catalyseurs utilisés pour la polymérisation de l'alcool furfurylique des acides minéraux : acide sulfurique et acide phosphorique [22,23], des acides organiques : acide sulfonique, anhydride maléique et acide trifluoroacétique [23-26], des acides de lewis : TiCl₄, SnCl₄, diiode et ZnCl₂ [11,20,27]. L'anhydride maléique peut se dissoudre dans le FA et son efficacité a été prouvée dans plusieurs études menées au laboratoire [28].

II. Synthèse du polymère

La polymérisation de l'alcool furfurylique catalysée par la Maghnite-H⁺ a été effectuée en solution dans le dichlorométhane, à différentes températures selon un mécanisme cationique qu'on développera par la suite.



II.1. Effet de température

Les résultats expérimentaux de la polymérisation de FA par la Maghnite-H⁺ à différentes températures sont montrés dans le tableau 1. On s'est aperçu que la Maghnite-H⁺ possède une bonne activité comme initiateur pour la polymérisation de FA. La conversion du monomère et la masse moléculaire moyenne du polymère atteignent des valeurs maximales à environ 35 °C.

Avec l'augmentation de la température de réaction (ci-dessus 35 °C), la masse moléculaire du polymère obtenu est presque constante suggérant l'initiation de la formation des structures ramifiées. On peut noter que plus de 35 °C, les distributions

des masses (M_w/M_n) deviennent plus large qui peut être expliqué aussi par la présence de structures ramifiées dans le polymère.

Tableau 1 : Effet de la température de la réaction sur la polymérisation de l'alcool furfurylique

T (°C)	Conversion du monomère (wt%)	M_n	M_w/M_n
15	48.99	2000	1.06
20	56.75	2650	1.04
25	61.13	2900	1.14
30	72.22	3295	1.21
35	83.86	3298	1.23
40	83.85	3297	1.22
45	83.86	3297	1.23

Maghnite-H⁺/alcool furfurylique (w/w) = 5%, temps de réaction 16 h

II.2. Effet de la quantité du catalyseur

Figures 10 et 11 montrent l'effet du pourcentage en poids du catalyseur sur la conversion de FA et sur la masse moléculaire moyenne du polymère, respectivement. La polymérisation de FA a été effectuée dans le dichlorométhane à 35 °C avec différents pourcentages en poids de Maghnite-H⁺: 2, 5, 10 et 15%. Avec l'augmentation du pourcentage en poids de Maghnite-H⁺, on voit clairement qu'il y a une augmentation de la conversion du monomère, et au même temps une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère obtenu. Ce résultat montre l'effet de la Maghnite-H⁺ comme catalyseur cationique. Des résultats similaires ont été obtenus par Belbachir *et al* pour la polymérisation de la N-vinylpyrrolidone et du Tétrahydrofurane par la Maghnite-H⁺ [29,30], Njopwouo *et al* pour la polymérisation du styrène par la montmorillonite [31].

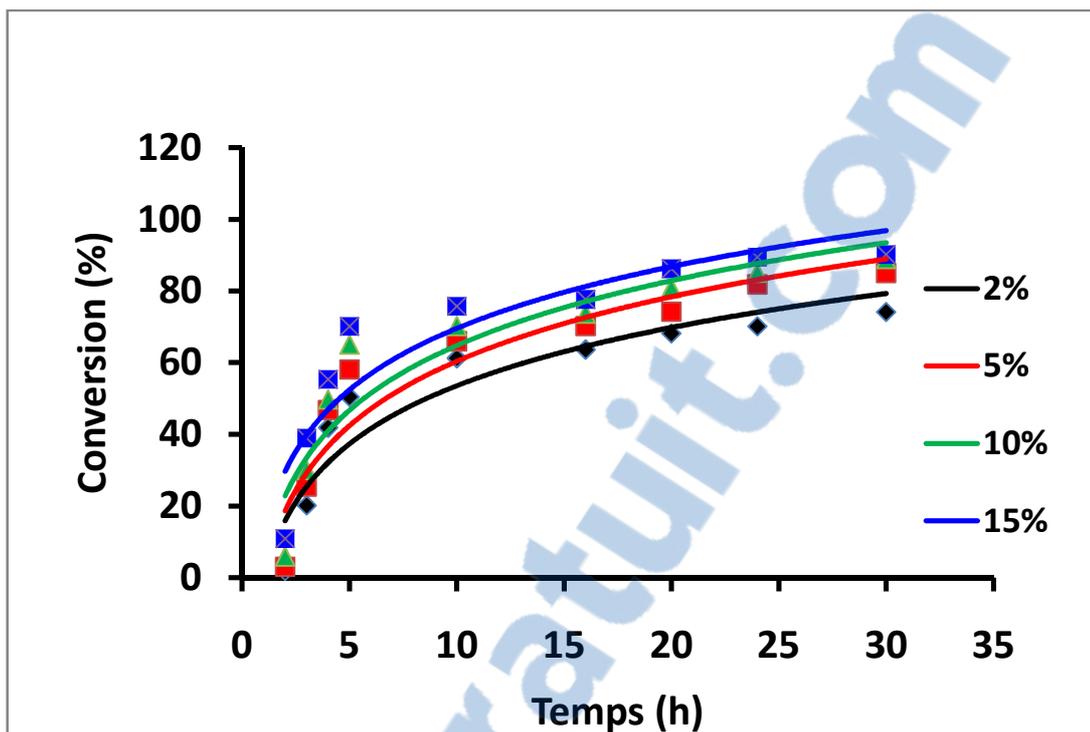


Figure 10 : Effet du pourcentage en poids de Maghnite-H⁺ sur la conversion du monomère

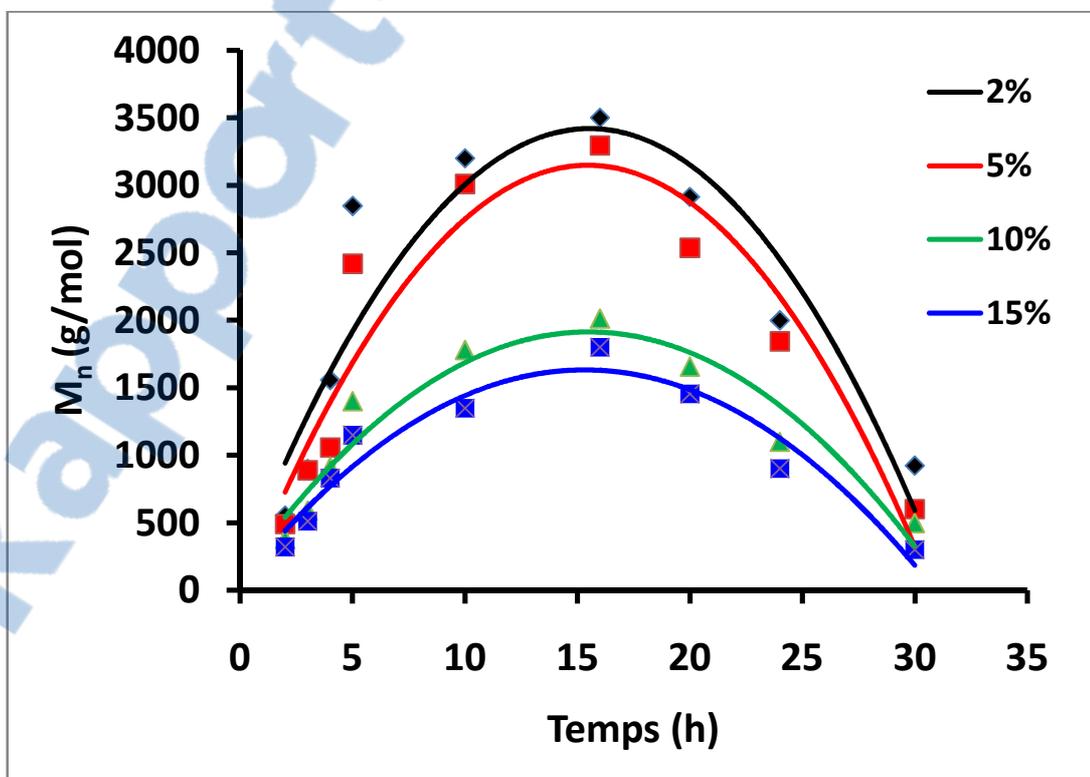


Figure 11 : Effet du pourcentage en poids de Maghnite-H⁺ sur la masse moléculaire moyenne M_n

La réaction de polymérisation de FA a été effectuée à 35 °C et à divers moments dans le but d'étudier l'évolution de la conversion du monomère et de la masse moléculaire moyenne du polymère au cours du temps. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 2, la conversion du monomère augmente avec le temps, il peut être noté aussi que la polymérisation se déroule très lentement dans un premier temps; cela peut être considéré comme une période d'induction (2 h), qui consomme environ 3%. A la fin de cette période, la réaction de polymérisation devient plus rapide.

M_n du polymère augmente en fonction du temps de polymérisation et atteint un maximum après 16 h. Les résultats montrent que la masse moléculaire moyenne augmente peu à peu entre 2 et 16 h, puis elle commence à diminuer. Ce résultat peut être expliqué par le phénomène de la transestérification intermoléculaire «back-biting», qui provoque la dégradation du polymère et la formation d'oligomères cycliques, et par conséquent, peut entraîner une diminution de la masse moléculaire [32].

Tableau 2 : Évolution de la polymérisation de l'alcool furfurylique initiée par la Maghnite-H⁺

Temps (h)	Conversion du monomère (wt%)	M_n	M_w/M_n
2	3.03	490	1.15
3	25.42	888	1.31
4	46.78	1057	1.17
5	58.11	2419	1.28
10	65.99	3010	1.33
16	70.22	3295	1.21
20	74.21	2537	1.09
24	81.86	1844	1.05
30	85.01	601	1.18

Maghnite-H⁺/alcool furfurylique (w/w) = 5%, température = 35 °C

III. Caractérisations

III.1. IR-TF

Le spectre IR du PFA est représenté sur la figure 12.

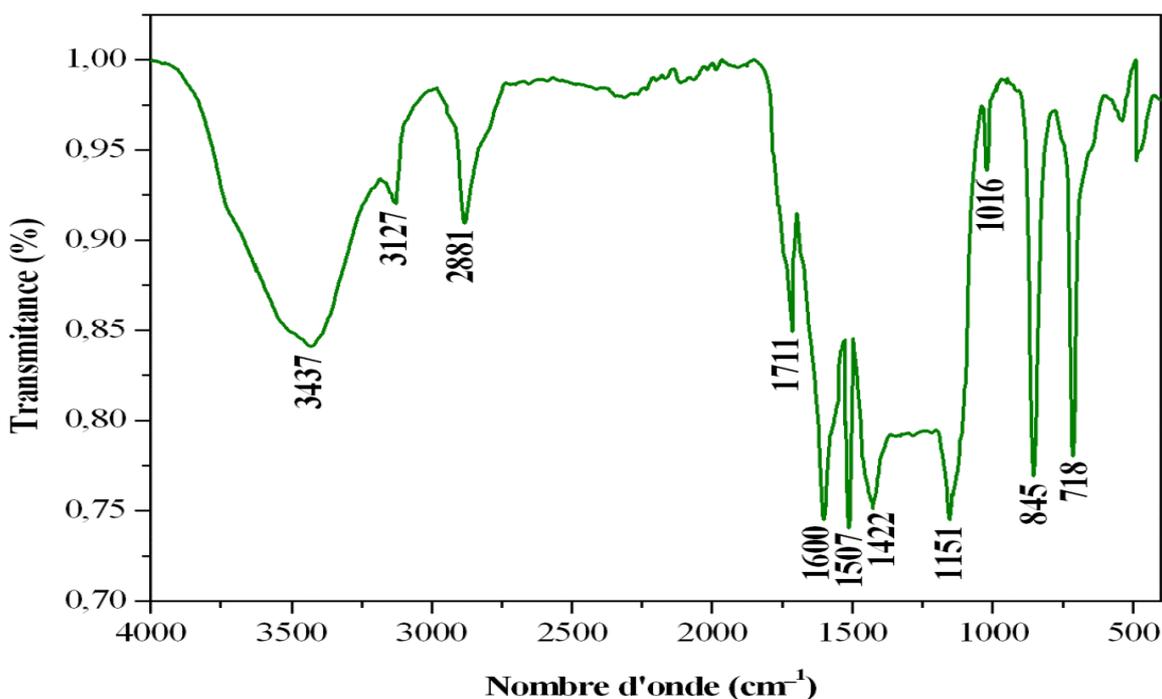


Figure 12 : Spectre infrarouge du PFA (Perkin Elmer équipé d'un ATR)

Les bandes IR à 718, 1016, 1151, 1507 et 3127 cm⁻¹ sont attribuées aux anneaux furaniques. Les signaux qui apparaissent à 845 et 1600 cm⁻¹ sont respectivement dus au pliage en dehors du plan de la liaison C-H et à l'élongation des groupes C=C dans les anneaux furaniques. Les segments aliphatiques donnent lieu à des bandes à 2881 et 1422 cm⁻¹, tandis que le signal à 3437 cm⁻¹ est attribué à l'étirage des groupes terminaux OH. Du fait de l'ouverture de quelques cycles furaniques, les structures carbonylées sont formées, et caractérisées par des bandes d'absorption à 1711 cm⁻¹. En général, le spectre IR du PFA obtenu avec la Maghnite-H⁺ ne présente pas des différences significatives de celui obtenu par d'autres chercheurs [20,26,27].



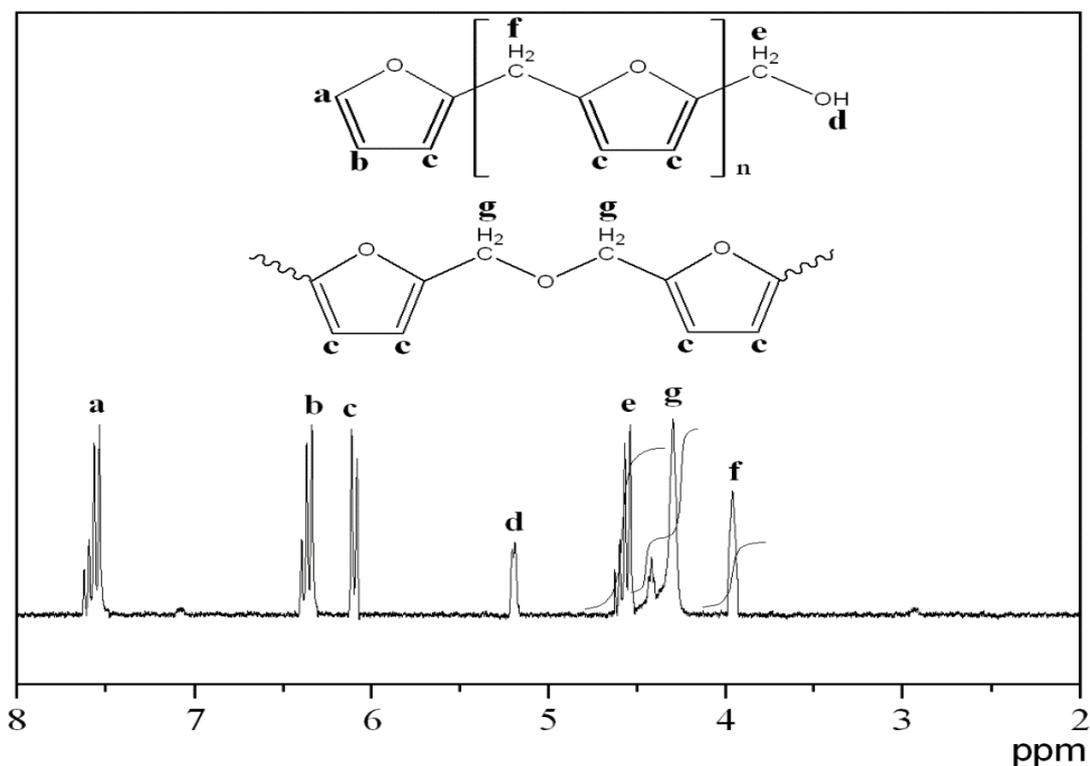
III.2. RMN ¹H

Figure 13 : Spectre RMN ¹H du PFA (BRUKER AVANCE 300, CDCl₃)

Les déplacements chimiques correspondant aux protons du cycle furanique sont observés à environ $\delta = 7.50$ ppm (H5), 6.35 ppm (H4) et 6.10 ppm (H3). Les signaux à 3.95 et 4.57 ppm sont dus respectivement au groupe méthylène du pont -CH₂- et de l'extrémité de chaînes -CH₂-OH, le signal à 4.35 ppm peut être lié aux groupes méthylène du pont éther -CH₂-O-CH₂- entre les anneaux furaniques. Le faible signal à 5.20 ppm peut être attribué au proton -OH [20,27,33]. Le rapport entre la quantité du polymère à pont méthylène (1) et celle du polymère à pont éther (2) est déduit à partir de l'intégration des signaux attribués aux protons g par rapport aux signaux attribués aux protons e et f, on a trouvé environ 0.697 et 0.313 pour le polymère 1 et 2, respectivement.

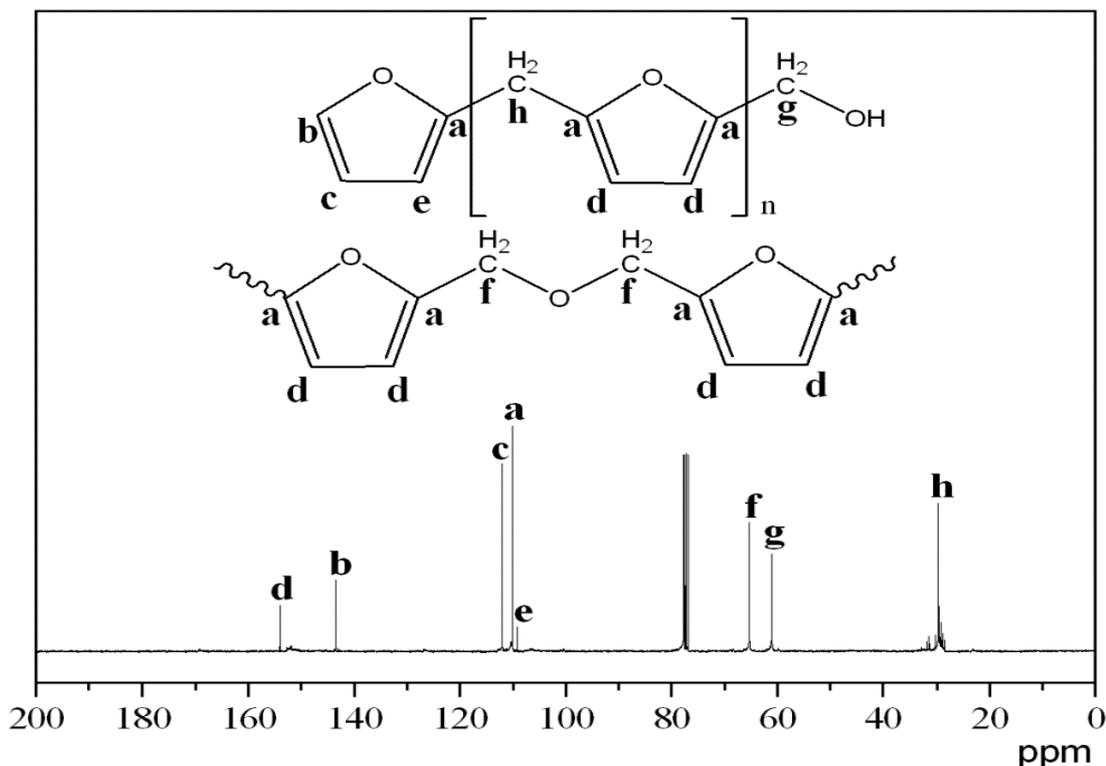
III.3. RMN ¹³C

Figure 14 : Spectre RMN ¹³C du PFA (BRUKER AVANCE 300, CDCl₃)

Les déplacements chimiques à 154.06 et 109.96 ppm sont respectivement attribués aux carbones C3, C4 et C2, C5 dans la chaîne polymérique, les signaux à 143.53, 111.84 et 109.21 ppm sont dus aux positions C5, C4 et C3 dans le cycle furanique à l'extrémité de la chaîne polymérique. Le signal correspondant au pont -CH₂- entre les anneaux furaniques apparaît à 29.67 ppm. Le signal à 65.12 ppm peut être lié aux groupes méthylène du pont éther -CH₂-O-CH₂- entre les anneaux furaniques, le signal à 60.98 ppm est dû au groupe -CH₂-OH [27,33-35].

Les spectres RMN ¹H et ¹³C du PFA obtenu par la Maghnite-H⁺ sont en bon accord avec les résultats obtenus précédemment [20,27,33].

III.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

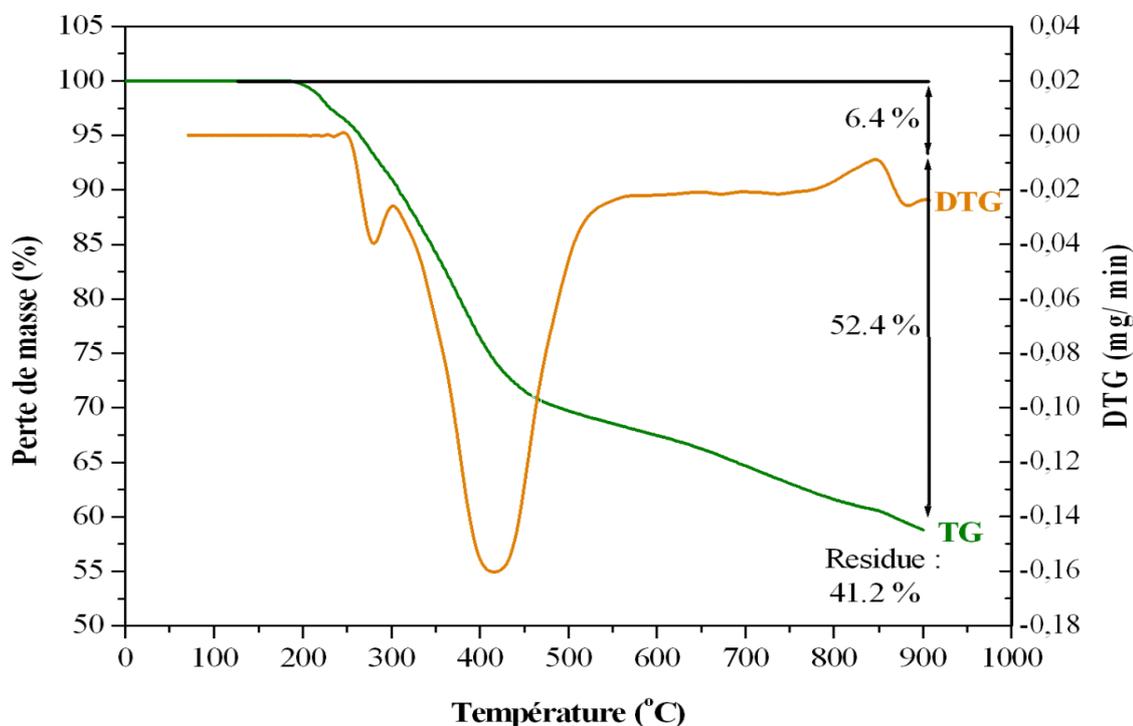


Figure 15 : Courbes ATG et DTG du PFA (TGA 51 Shimadzu, 10.0 °C/min)

La décomposition thermique du PFA obtenu commence à une température d'environ 180 °C, puis elle devient plus rapide. La masse restante jusqu'à une température de 900 °C est approximativement 41.2% de la masse de départ. La courbe DTG a également été intégrée pour étudier le comportement thermique du PFA.

Comme le montre la figure 15, le processus de décomposition du PFA peut être divisé en deux étapes. La première étape se déroule de 180 à 260 °C, elle correspond à une perte de masse de 6.4%, cette perte de masse est due à l'élimination des atomes d'oxygène à partir de cycles furaniques. La deuxième principale dégradation thermique s'est produite de 260 à 900 °C, elle correspond à

une perte de masse de 52.4% qui est imputable à la transformation des cycles furaniques à des cycles aromatiques condensés [31,33].

III.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

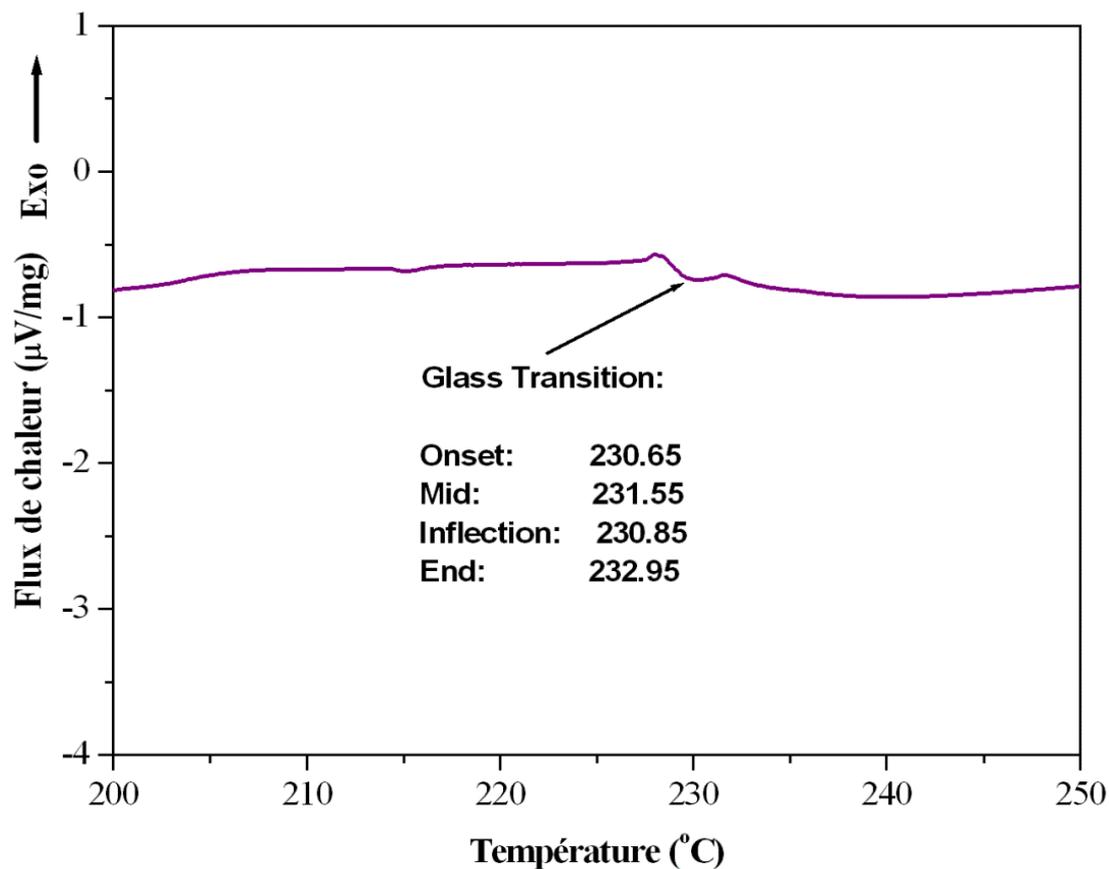


Figure 16 : Thermogramme DSC du PFA (SETARAM DSC-92, 5 K/min)

Thermogramme DSC du PFA est représenté sur la figure 16. Une transition endothermique correspondant à la T_g du polymère observée à environ 231.55 $^{\circ}\text{C}$, et qui est en accord avec les résultats publiés antérieurement [33].

IV. Mécanisme probable de la réaction

La réaction de polymérisation procède par des réactions successives entre les groupes fonctionnels des réactifs. Suivant les discussions précédentes et les résultats des analyses, on peut proposer le mécanisme suivant pour la polymérisation de FA catalysée par la Maghnite-H⁺.

Les protons portés par les sites montmorillonite de la Maghnite-H⁺ induit la polymérisation, ces sites montmorillonite occupent la place des contre-anions.

IV.1. Initiation

La première étape est la protonation du monomère par la Maghnite-H⁺ utilisée comme catalyseur dans la réaction (Figure 17).

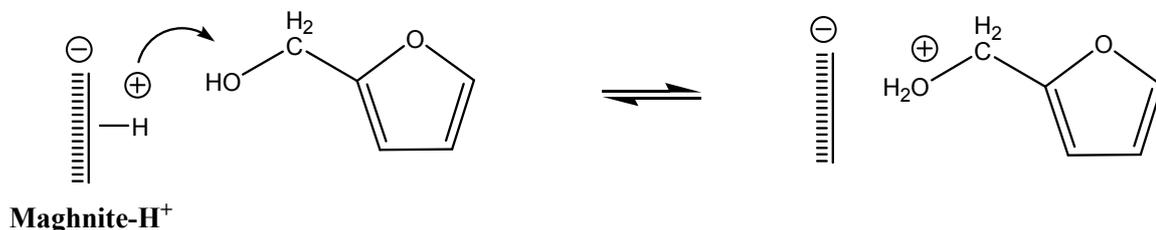


Figure 17 : Protonation du monomère

Les ions oxonium formés s'attachent aux contre-anions portés par les sites Maghnite.

IV.2. Propagation

Il y a deux possibilités existant pour créer la première chaîne linéaire de polymère.

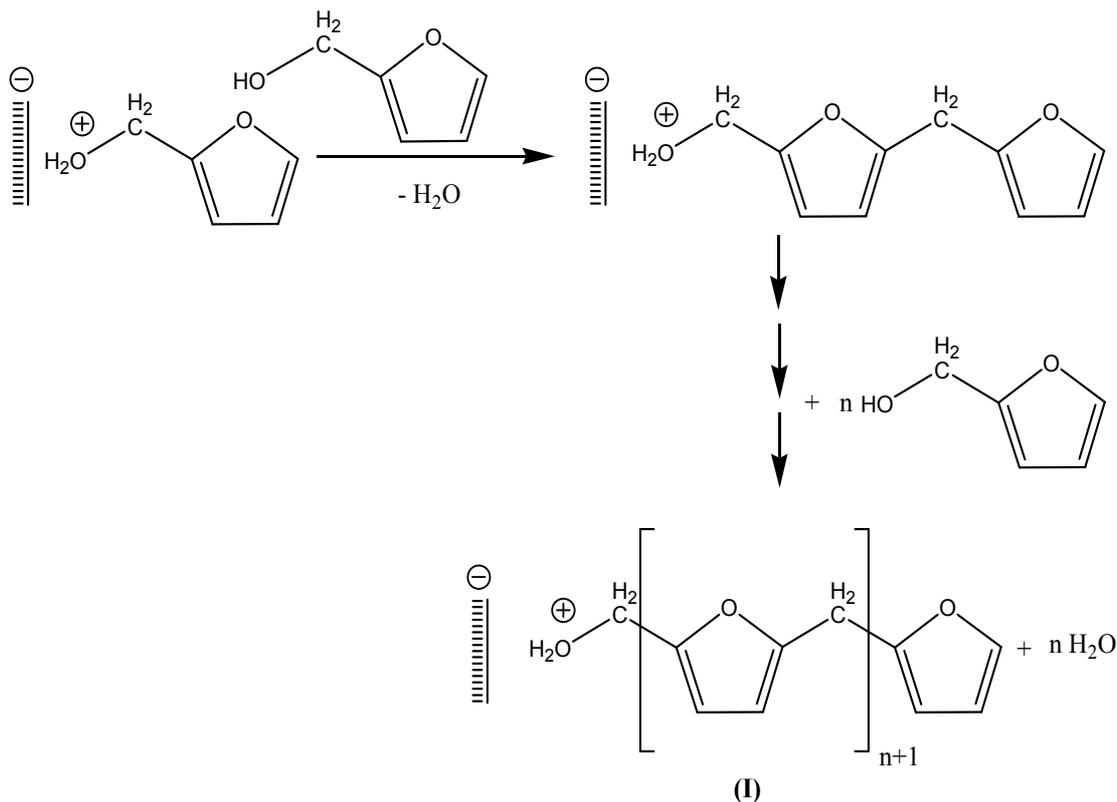


Figure 18 : Propagation par réaction (head-to-tail)

La première (head-to-tail) consiste à déshydrater le groupe hydroxyméthyle qui conduit à la formation d'un carbocation, et la condensation en position C5 d'un autre cycle furanique (Figure 18).

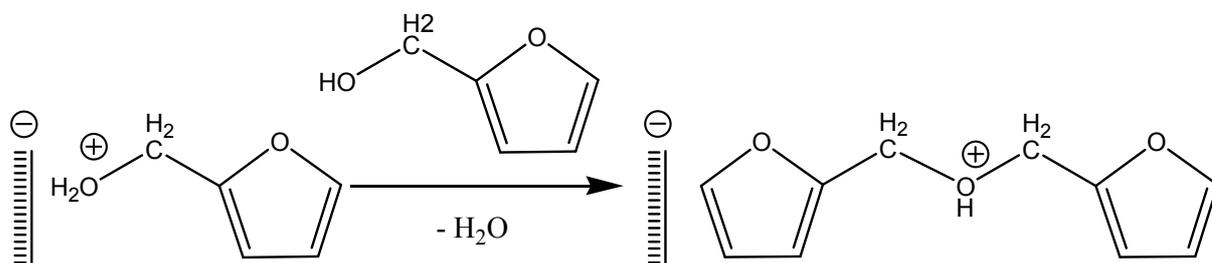


Figure 19 : Propagation par réaction (head-to-head)

Pour la deuxième (head-to-head), un dimère intermédiaire contenant une liaison éther peut être formé par une réaction de condensation qui se produit entre un carbocation et un groupe hydroxyle d'une molécule voisine de FA (Figure 19).

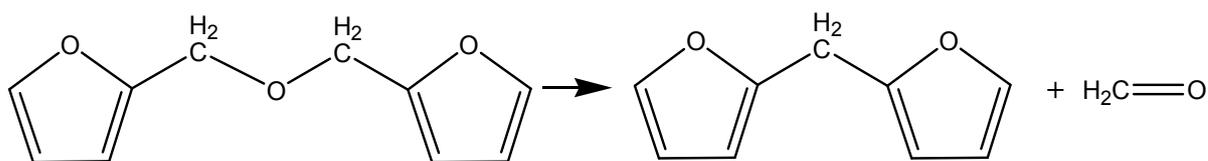


Figure 20 : Transformation de structure (head-to-head) en structure (head-to-tail)

Ce dimère est instable, parce que le départ de formaldéhyde de ce type de liaison entraîne la formation d'une liaison de type méthylène, ce qui implique que cette dernière structure sera la première structure (Figure 20) [8,19].

IV.3. Terminaison

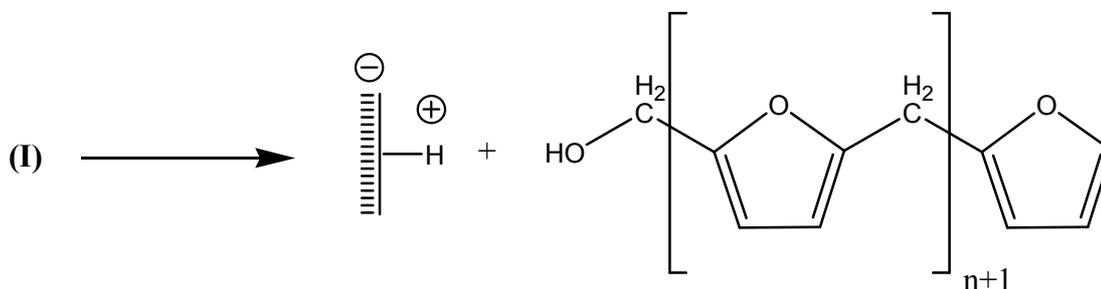


Figure 21 : Étape de Terminaison

La terminaison est induite par l'ajout de l'eau qui bloque la croissance de la chaîne avec groupe terminal $-\text{CH}_2\text{-OH}$ (Figure 21)

V. Étude cinétique

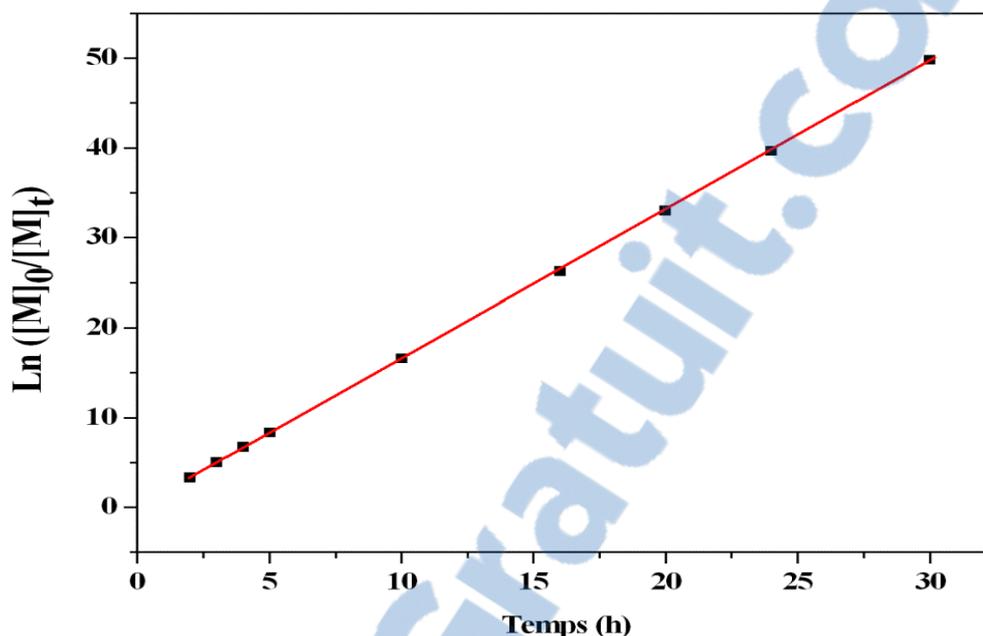


Figure 22 : $\ln ([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps ($T = 35\text{ }^\circ\text{C}$, $[M]_0 = 7.82\text{ mol/l}$ et Maghnite-H⁺/FA (w/w) = 5%)

La figure 22 montre que la polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère. Donc, l'expression de la vitesse de polymérisation de FA amorcée par la Maghnite-H⁺ dans les conditions étudiées (Température = 35 °C et Maghnite-H⁺/FA (w/w) = 5%) peut être écrite comme suit:

$$v_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M]$$

Où :

- V_p : La vitesse de polymérisation (mol/l.h);
- k_p : La constante de vitesse (h^{-1});
- $[M]$: La concentration en monomère (mol/l).

La figure 22, permet d'extrapoler la constante de vitesse de polymérisation de FA à 35 °C. Elle est de : $k_p = 1.66\text{ h}^{-1}$.

Conclusions

Les résultats obtenus lors de la polymérisation de l'alcool furfurylique (FA) ont montré que l'argile algérienne protonée (Maghnite-H⁺) est un catalyseur efficace pour la réaction.

La cinétique de polymérisation montre que la vitesse de réaction est du premier ordre par rapport au monomère.

Les analyses spectroscopiques IR, RMN ¹H et RMN ¹³C n'ont révélé aucune différence significative dans la structure entre le PFA obtenu par la Maghnite-H⁺ et celui obtenu par les acides de Lewis et de Bronsted. Le PFA obtenu présente une température de transition vitreuse T_g élevée, et qui est due à sa structure aromatique conjuguée.

Les paramètres optimaux pour des meilleurs résultats au cours de la polymérisation de FA par la Maghnite-H⁺ sont : 35 °C, 16 h et 5% en poids de Maghnite.

Références bibliographiques

- [1] S.G. Villas-Boas, E. Esposito, M. Matos de Mendonca, Hemicellulose bioconversion, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 19, 461-467 (2003)
- [2] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Study and Optimization of the Polymerization Parameters of Furfuryl Alcohol by Algerian Modified Clay, *Arab J Sci Eng*, 40(1), 143-150 (2015)
- [3] G. Piro, G. Dalessandro, Cell-wall biosynthesis in differentiating cells of pine root tips, *Phytochemistry*, 47(7), 1201-1206 (1998)
- [4] Z.H. Ye, W.S. York, A.G. Darvill, Important new players in secondary wall synthesis, *Trends in Plant Science*, 11(4), 162-164 (2006)
- [5] A. Gandini, Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress, *Journal of Polymer Chemistry*, 1(3), 245-251 (2010)
- [6] H.D. Mansilla, J. Baeza, S. Urzúa, G. Maturana, J. Villaseñor, N. Durán, Acidcatalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production, *Bioresource Technology*, 66(3), 189-193 (1998)
- [7] T. Gutiérrez, M. Buszko, L. Ingram, J. Preston, Reduction of furfural to furfuryl alcohol by ethanologenic strains of bacteria and its effect on ethanol production from xylose, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98-100 (1), 327-340 (2002)
- [8] A.P. Dunlop, F.N. Peters, *The Furans*, American Chemical Society, Washington, p 800 (1953)
- [9] P. Morawski, T.M. Letcher, P.K. Naicker, U. Domanska, Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of (Furfuryl Alcohol + an Aromatic Hydrocarbon + an Alkane) at T = 298.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(6), 1453-1456 (2002)

- [10] W.J. Mckillip, Chemistry of furan polymers, ACS Symposium Series, 385, 408-423 (1989)
- [11] T. Sugama, L.E. Kukacka, Effect of zinc-levulinic acid chelate compounds formed in furfuryl alcohol polymer concrete, Journal of Materials Science, 17(7), 2067-2076 (1982)
- [12] S. Varbanov, G. Borissov, Furfuryl-containing tertiary phosphine oxides and polymers based on some of them, European Polymer Journal, 20(2), 185-189 (1984)
- [13] M.T. Oliva-Teles, C. Delerue-Matos, M.C.M. Alvim-Ferraz, Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques, Analytica Chimica Acta, 537(1-2), 47-51 (2005)
- [14] C.R. Schmitt, Polyfurfuryl alcohol resins, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 3(2), 121-158 (1974)
- [15] H.Y. Zheng, Y.L. Zhu, B.T. Teng, Z.Q. Bai, C.H. Zhang, H.W. Xiang, Y.W. Li, Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246(1-2), 18-23 (2006)
- [16] A.J.G. Zarbin, R. Bertholdo, M.A.F. Oliveira, Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template, Carbon, 40(13), 2413-2422 (2002)
- [17] C.B. Gaefke, E.C. Botelho, N.G. Ferreira, M.C. Rezende, Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture, Journal of Applied Polymer Science, 106(4), 2274-2281 (2007)

- [18] X. Yin, J. Wang, N. Chu, J. Yang, J. Lu, Y. Zhang, D. Yin, Zeolite L/carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties, *Journal of Membrane Science*, 348, 181–189 (2010)
- [19] C. Moreau, M.N. Belgacem, M. A. Gandini, Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers, *Topics in Catalysis*, 27(1), 11-30 (2004)
- [20] M. Choura, N.M. Belgacem, A. Gandini, Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking, *Macromolecules*, 29(11), 3839-3850 (1996)
- [21] A. Gandini, M.N. Belgacem, Furans in polymer chemistry, *Progress in Polymer Science*, 22(6), 1203-1379 (1997)
- [22] T.T. Mokoena, W.A.A. Ddamba, B.M. Keikotlhaile, Gel permeation chromatography study of the kinetics of condensation of furfuryl alcohol in THF solution, *South African Journal of Chemistry*, 52(2/3), 73-78 (1999)
- [23] E.M. Wewerka, An investigation of the polymerization of furfuryl alcohol with gel permeation chromatography, *Journal of Applied Polymer Science*, 12(7), 1671-1681 (1968)
- [24] J. Milkovic, G.E. Myers, R.A. Young, Interpretation of curing mechanism of furfuryl alcohol resins, *Cellulose Chemistry and Technology*, 13(5), 651-672 (1979)
- [25] J.L. Philippou, E. Zavarin, Differential scanning calorimetric and infra-red spectroscopic studies of interactions between lignocellulosic materials, hydrogen peroxide, and furfuryl alcohol, *Holzforschung*, 38(3), 119-126 (1984)
- [26] R. González, R. Martínez, P. Ortiz, Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions, *Die Makromolekulare Chemie*, 193(1), 1-9 (1992)

- [27] R. González, J. Rieumont, J.M. Figueroa, J. Siller, H. González, Kinetics of furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene dichloride, *European Polymer Journal*, 38(2), 281-286 (2002)
- [28] N. Guigo, Biomass based materials: polymers, composites and nano-hybrids from furfuryl alcohol and lignin, Ph.D, Thesis of Chemistry, University of Nice-Sophia Antipolis, France (2008)
- [29] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, *Polymer*, 44, 4097-4100 (2003)
- [30] M.I. Ferrahi, M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci*, 4, 312-325 (2003)
- [31] D. Njopwouo, G. Roques, R. Wandji, *Clay Miner*, 22, 145-156 (1987)
- [32] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organometall. Chem*, 62 44, (2002)
- [33] U. Halil, O. Zeki, Controlled cationic polymerization of furfuryl alcohol, *European Polymer Journal*, 49, 1023–1030 (2013)
- [34] N. Bortolamei, A.A. Isse, V.B. Di Marco, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, Thermodynamic properties of copper complexes used as catalyst in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 43, 9257–67 (2010)
- [35] L.T. Cheng, W.J. Tseng, Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol, *J Polym Res*, 17, 391–399 (2010)

CHAPITRE V

Elaboration de nanocomposites Polyalcool furfurylique /Maghnite

Introduction

Les études réalisées sur le polyalcool furfurylique (PFA) et publiées dans la littérature scientifique sont nombreuses [1,2]. La polymérisation de l'alcool furfurylique (FA) est un sujet qui a été étudié dans le chapitre IV, on a expliqué dans lequel l'effet catalytique de l'argile algérienne modifiée (Maghnite-H⁺) et du proton H⁺ sur la polymérisation du FA, on a décrit également la cinétique de polymérisation, corrélée avec les mécanismes qui entrent en jeu dans la formation de ce matériau [1].

Il apparaît clairement dans la littérature que le PFA une matrice polymère souvent employée pour la synthèse de matériaux nanocomposites. Grund *et al* [2] ont mis en avant des processus de polymérisation complexes pour l'élaboration d'un réseau hybride PFA/silice par "polymérisation jumelée". Spange *et al* [3] ont réussi à élaborer par polymérisation cationique des matériaux hybrides avec l'insertion de particules carbone/silice dans le PFA qui entraînent une modification de la conductivité spécifique. Les recherches de Kawashima *et al* [4] se sont quant à elles concentrées sur la formation de carbone poreux à partir d'un matériau hybrides PFA/silice.

Des études ont été menées sur le système PFA/lignine et ont montré la bonne compatibilité de cette charge avec la matrice furanique, qui conduit alors à une variation des performances thermomécaniques du PFA [5].

Pranger *et al* [6] ont étudié l'effet de l'insertion de whiskers de cellulose dans le PFA et ont observé une amélioration de la stabilité thermique. Enfin, des matériaux hybrides PFA/silice ont été élaborés par formation de silice in situ et présentent une température de transition vitreuse plus forte ainsi qu'une amélioration de la stabilité thermique [7].

L'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a été subie à des plusieurs modifications pour exfolier les feuillets de montmorillonite. On a utilisé le procédé de la polymérisation in situ pendant la synthèse de nanocomposites Polyalcool furfurylique/Montmorillonite à partir de l'alcool furfurylique et de la Maghnite en se basant sur la capacité de la Maghnite à amorcer la réaction de polymérisation.

Le but de cette étude est d'obtenir des matériaux nanocomposites à base du polyalcool furfurylique et de l'argile algérienne organiquement modifiée (appelée O-Maghnite). La formation du polyalcool furfurylique a été confirmée par la spectroscopie infrarouge (IR), les nanocomposites élaborés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) [8].

I. Préparation des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

I.1. Polymérisation in situ

On a élaboré des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite par la réaction de polymérisation in situ de l'alcool furfurylique en utilisant la O-Maghnite qui joue un rôle d'initiateur de polymérisation et de renfort à la fois,

à $T = 120\text{ °C}$ et pendant 2 h, les conditions de la réaction ont été optimisées dans le chapitre IV dans le but d'obtenir des masses moléculaires et des rendements assez grands. Différents types de nanocomposites ont été élaborés en utilisant des différents pourcentages massiques en O-Maghnite de 1, 3, 5, 7, 10 et 15%, respectivement.

Les nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite élaborés sont dénommés dans ce qui suit : PFANC1, PFANC3, PFANC5, PFANC7, PFANC10 et PFANC15 selon leurs teneurs en poids en argile.

Le mode opératoire de l'élaboration des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite est bien décrit dans la partie expérimentale.

Le schéma 1 représente la méthode de la préparation des PFANCs:

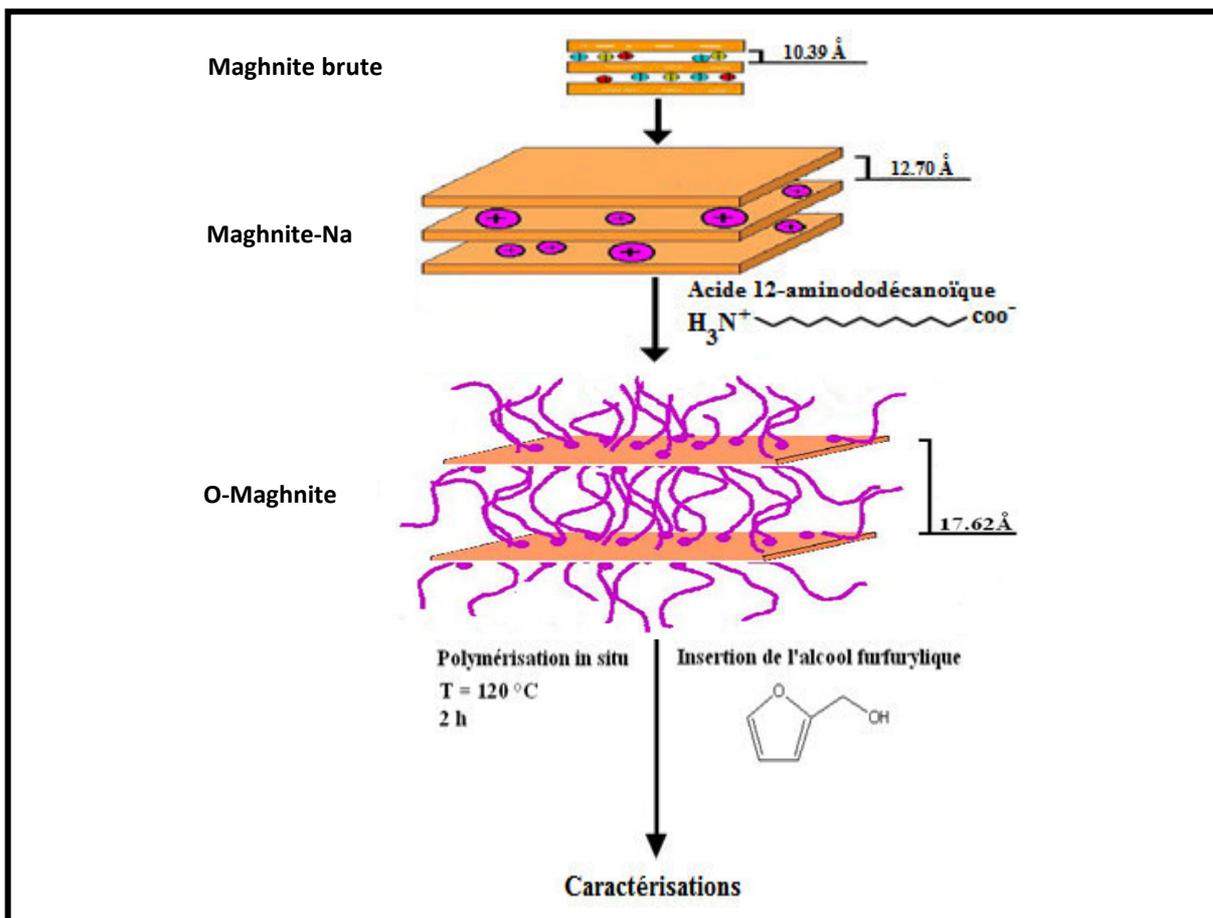


Schéma 1 : Préparation des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

I.2. Rendement

Pour bien contrôler la réaction de synthèse de nanocomposites à PFA, On a déterminé le rendement. Le tableau ci-dessous donne les rendements obtenus pour différents taux d'argile (1, 3, 5, 7, 10 et 15%) durant la synthèse des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite.

Tableau 1 : Rendements des réactions lors de l'élaboration des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite en fonction du pourcentage en O-Maghnite

Pourcentage massique de la Maghnite (%)	Rendement (%)
1	61.14
3	79.48
5	85.23
7	88.75
10	90.58
15	90.98

L'augmentation du rendement de la réaction est clairement observable lorsqu'on augmente le taux de O-Maghnite. Cela est dû à la nature cationique de la réaction de polymérisation et au nombre de sites actifs amorceurs de la réaction de polymérisation qui est proportionnel à la quantité de la Maghnite employée.

II. Caractérisations des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

On a étudié l'effet du taux de charges sur les propriétés finales des nanocomposites. La structure et la morphologie des nanocomposites obtenus sont déterminées par IR, DRX et microscopie électronique à transmission.

II.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges du PFA pur et des nanocomposites polyalcool furfurylique/Maghnite sont représentés dans la figure suivante (Figure 1).

Tableau 2 récapitule les différentes bandes IR.

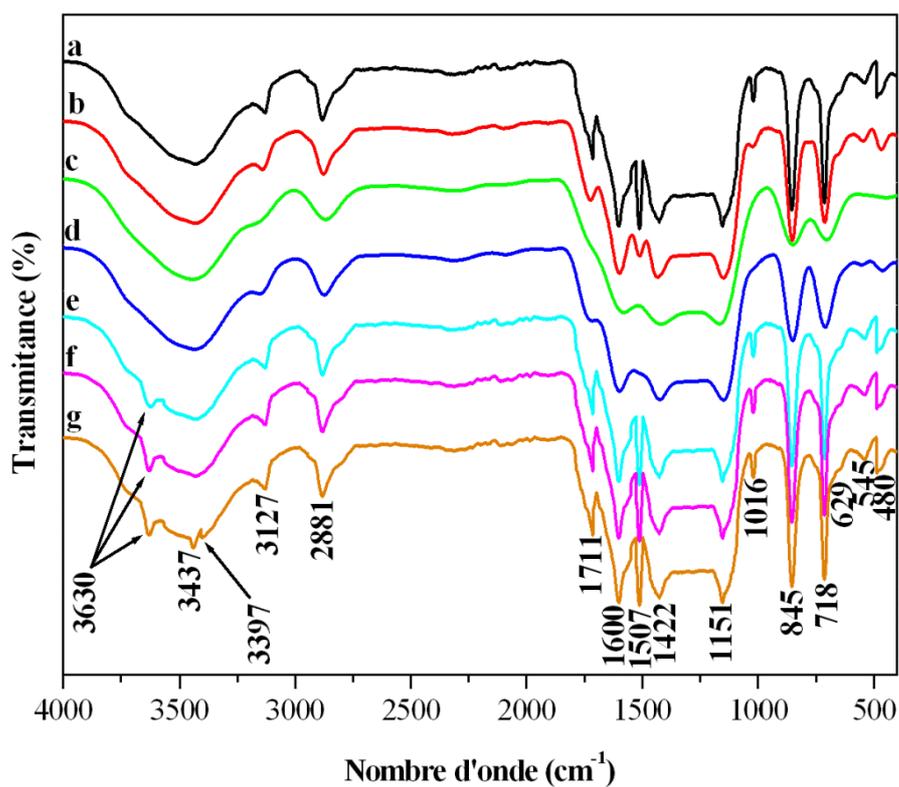


Figure 1 : Spectre IR : (a) polyalcool furfurylique pur, (b) PFANC1, (c) PFANC3, (d) PFANC5, (e) PFANC7, (f) PFANC10 et (g) PFANC15

Tableau 2 : Les pics IR caractéristiques attribués au PFA pur et aux nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

Echantillon	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
PFA	718, 1016, 1151,1507 et 3127	Anneaux furaniques
	845	Pliage en dehors du plan de la liaison C-H
	1600	Elongation des groupes C=C dans les anneaux furaniques
	2881, 1422	Segments aliphatiques
	3437	Etirage des groupes terminaux OH
	1711	Structures carbonylées
	621	Couplage de Si-O et Al-O hors du plan
	PFANC	718, 1016, 1151,1507 et 3127
845		Pliage en dehors du plan de la liaison C-H
1600		Elongation des groupes C=C dans les anneaux furaniques
2881, 1422		Segments aliphatiques
3437		Etirage des groupes terminaux OH
1711		Structures carbonylées
621		Couplage de Si-O et Al-O hors du plan
545		Groupes Mg-OH
480		Groupes Al-OH
PFANC7, PFANC10 et PFANC15		3630
PFANC15	3397	H ₂ O

Les spectres infrarouges obtenus sont en bon accord avec la structure du polyalcool furfurylique et ils ne font pas ressortir des différences significatives par rapport à ceux obtenus par plusieurs chercheurs [13-16].

II.2. Diffraction rayons X (DRX)

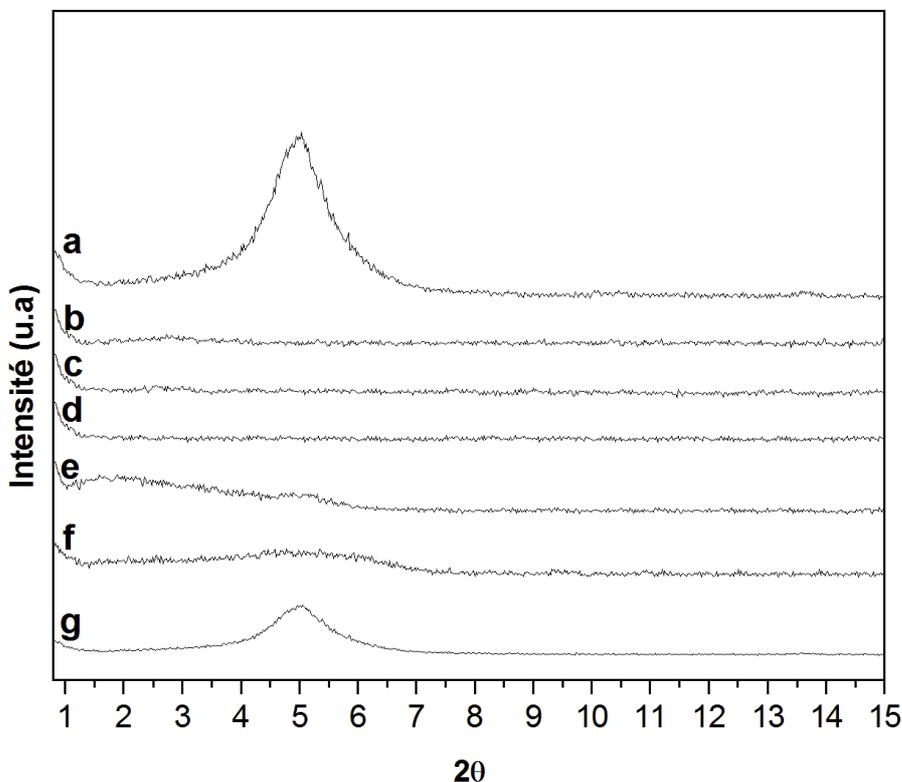


Figure 2 : Diffractogrammes DRX : (a) O-Maghnite, (b) PFANC1, (c) PFANC3, (d) PFANC5, (e) PFANC7, (f) PFANC10 et (g) PFANC15

Les analyses de diffraction des rayons X de différents nanocomposites élaborés sont montrées dans la figure 2. Le fort pic de diffraction de la O-Maghnite, qui correspond à la montmorillonite n'est pas observé dans les modèles de PFANC1, PFANC3 et PFANC5, cela nous indique que les couches d'argile sont bien exfoliées dans le PFA aux faibles taux d'argile, bien que nous pouvons observer également une légère bosse pour PFANC1 et PFANC3 montrant l'existence des phases partiellement exfoliées. Pour des teneurs en argile plus importantes (PFANC7, PFANC10 et PFANC15), le pic caractéristique de la montmorillonite apparaît à

$2\theta = 4.86, 4.94$ et 4.95 , respectivement, en raison de l'existence des phases non miscibles. Par ailleurs, un autre pic est observé à $2\theta = 2.02$ et 2.32 pour PFANC7 et PFANC10, respectivement, dans ce cas, les couches d'argile ne sont pas exfoliées, mais plutôt, elles sont intercalées par les chaînes polymériques conduisant à l'augmentation de la distance interfoliaire.

II.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

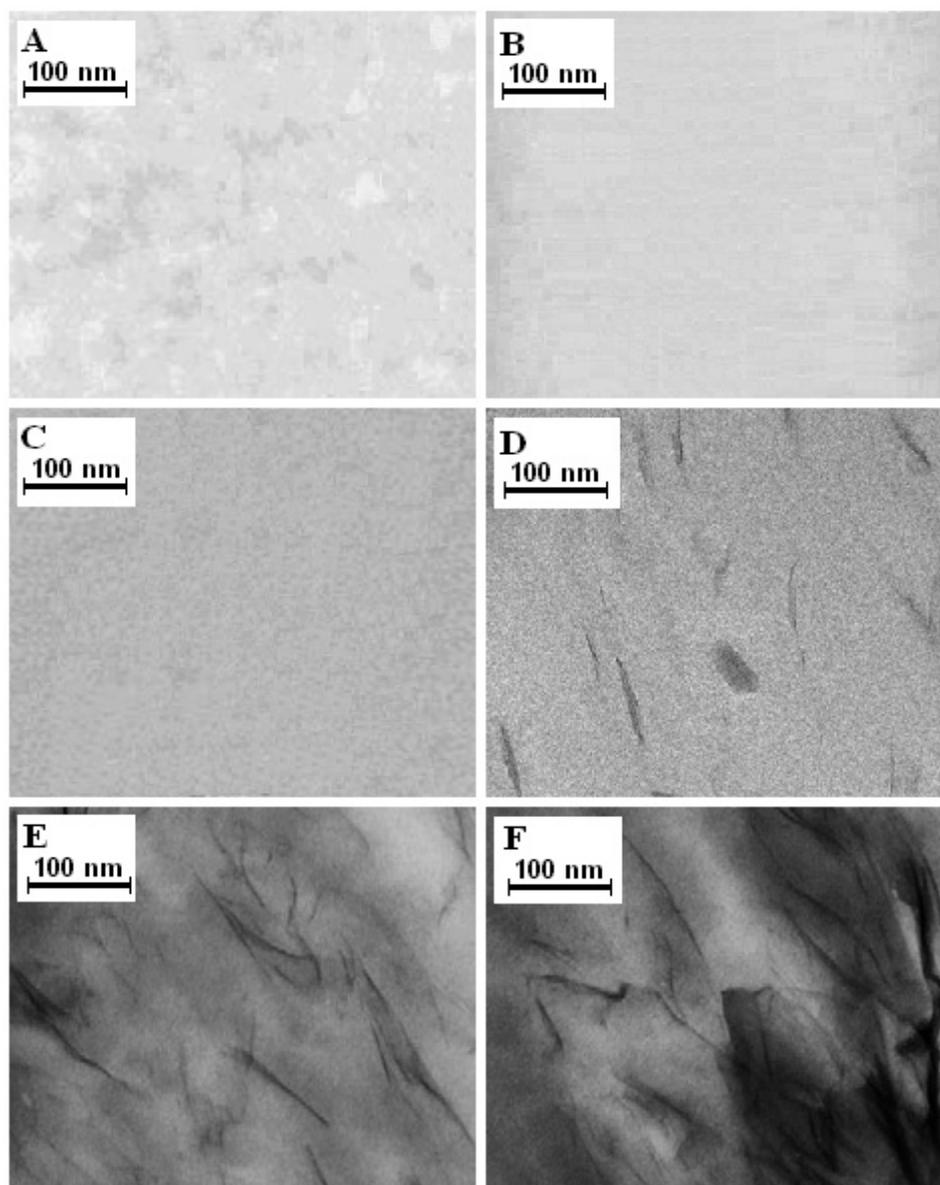


Figure 3 : Micrographies MET : (a) PFANC1 (Exfolié), (b) PFANC3 (Exfolié), (c) PFANC5 (Exfolié), (d) PFANC7 (Intercalé), (e) PFANC10 (Intercalé) et (f) PFANC15 (Non miscible)

L'analyse MET a permis de déterminer en détail l'état de dispersion de la charge (Figure 3). Les images obtenues par analyse MET nous montrent que l'argile a été dispersée d'une façon homogène dans la matrice PFA pour des faibles taux d'argile, les couches de silicate sont allongées parallèlement à la surface du film, cela nous confirme l'exfoliation de l'argile dans la matrice polymère.

D'autre part, la structure intercalée des nanocomposites à haute teneur en argile (PFANC7 et PFANC10) est entièrement confirmée, avec l'existence des phases non miscibles (régions intenses), spécialement pour PFANC15.

La description morphologique obtenue par analyse MET soutient largement les résultats obtenus par analyse DRX.

II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

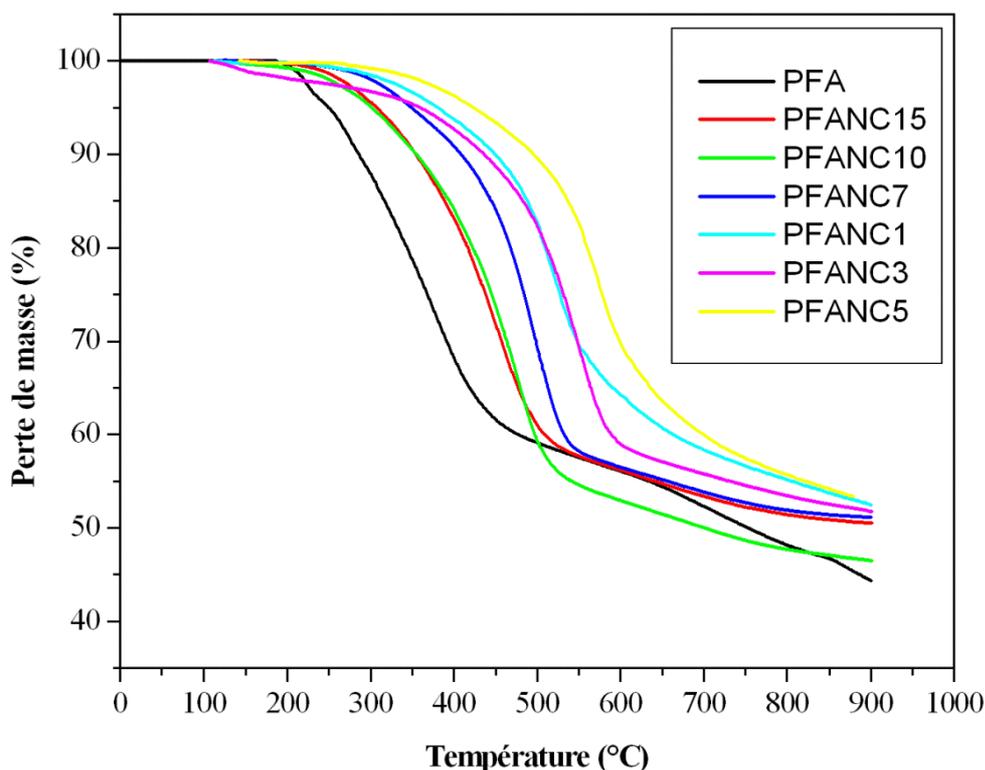


Figure 4 : Courbes ATG du PFA pur et des nanocomposites PFA/O-Maghnite (TGA 51 Shimadzu, 10.0 °C/min)

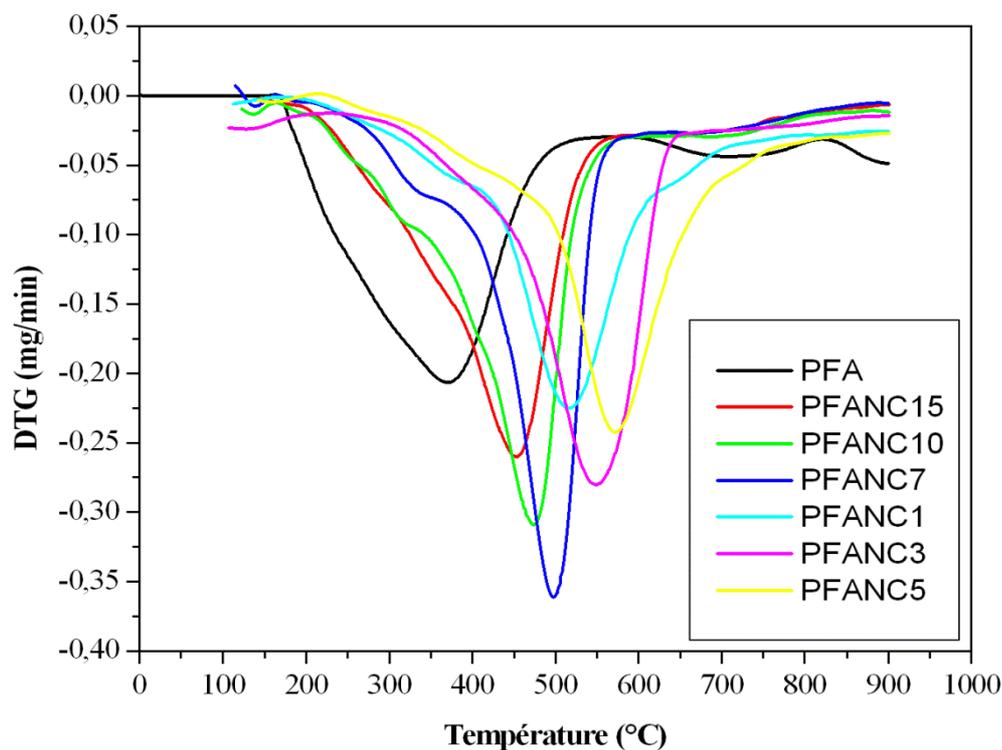


Figure 5 : Courbes DTG du PFA pur et des nanocomposites PFA/O-Maghnite (TGA 51 Shimadzu, 10.0 °C/min)

Les courbes ATG et DTG obtenues sous atmosphère azotée (50 ml/min) du polyalcool furfurylique pur et des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite sont tracées dans les figures 4 et 5, respectivement. Principalement, le PFA pur et tous ses nanocomposites possèdent un processus de décomposition thermique en une seule étape [17,18].

Tableau 3 : Résultats ATG du PFA et PFANCs

		T _{10%} (° C)	T _{60%} (° C)	Résidu (wt%)
PFA		307.24	445.47	41.20
Nanocomposites PFA/O-Magnhite	1%	435.92	589.10	51.77
	3%	447.97	661.50	52.45
	5%	494.32	698.39	53.34
	7%	408.55	532.12	51.12
	10%	354.06	496.93	46.49
	15%	353.72	508.60	50.51

T_{10%} et T_{60%} est la température à diverses pertes de poids ; 10 et 60%, respectivement, calculés à partir des thermogrammes ATG

Les températures correspondent à 10 et 60% de perte de poids et le poids résiduel en % considérés comme représentatifs de la stabilité thermique sont donnés dans le tableau 3. Il est évident que la stabilité thermique des nanocomposites a été améliorée par rapport au PFA pur.

La stabilité thermique augmente avec l'augmentation du taux d'argile pour les nanocomposites à faible teneur en argile (PFANC1, PFANC3 et PFANC5), par contre, pour les nanocomposites à teneur en argile relativement élevée (PFANC7, PFANC10 et PFANC15), la stabilité thermique diminue avec l'augmentation du taux d'argile, le PFANC5 présente la meilleure stabilité thermique.

Ces résultats prouvent que la stabilité thermique des nanocomposites élaborés ne dépend pas uniquement du taux d'argile, mais aussi de l'état de l'argile dans la matrice polymère (non miscibilité, intercalation ou exfoliation), par conséquent, elle dépend de la surface réactive entre les feuillets d'argile et le polymère. Généralement, les résultats obtenus indiquent que l'introduction de l'argile améliore considérablement la stabilité thermique du PFA.

II.5. Propriétés mécaniques

Tableau 4 : Propriétés mécaniques du PFA et PFANCs

Echantillon	Module d'élasticité (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)
PFA	0.81	09
PFANC1	1.03	15
PFANC3	1.14	27
PFANC5	1.34	43
PFANC7	1.29	42
PFANC10	1.37	51
PFANC15	1.45	59

Ce tableau représente le module d'élasticité et la limite d'élasticité du PFA pur et ses nanocomposites (1, 3, 5, 7, 10 et 15% en poids). L'augmentation du module d'élasticité (Figure 6) et de la limite d'élasticité (Figure 7) des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite est presque directement proportionnelle à leur teneur en argile, cet accroissement du module d'élasticité et de la limite d'élasticité est maximal pour le PFANC15, environ 79.01% et 555.55% respectivement par rapport au PFA pur.

En outre, l'état de l'argile dans la matrice de polymère joue un rôle très important dans l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites. Par exemple, on constate que le PFANC5 présente des propriétés mécaniques plus améliorées par rapport au PFANC7 malgré la teneur en argile de ce dernier est plus grande. Alors, plus les nanocomposites sont exfoliés, plus l'amélioration de ses propriétés mécaniques est importante.

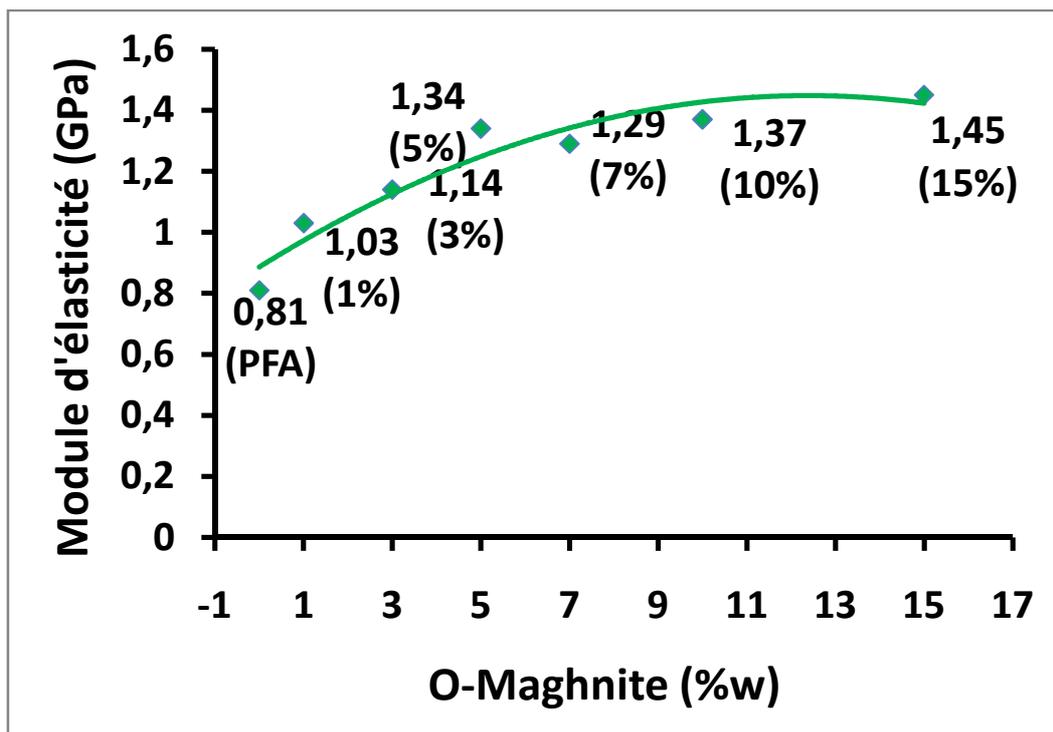


Figure 6 : Evolution du module d'élasticité en fonction du taux massique de la O-Maghnite dans les nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

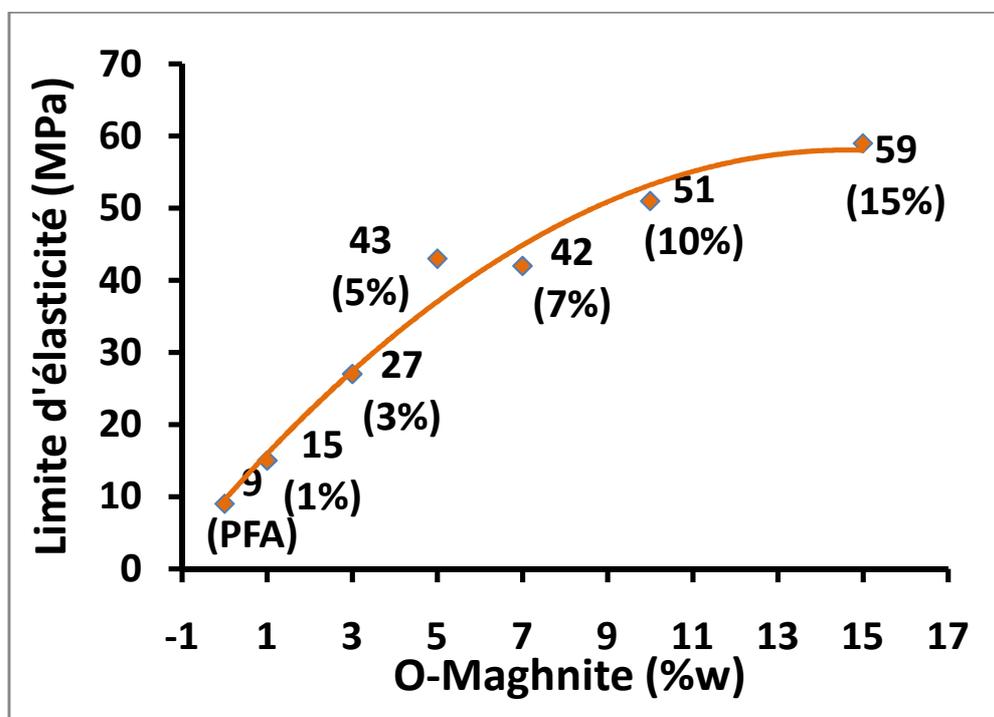


Figure 7 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction du taux massique de la O-Maghnite dans les nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

Conclusions

Le présent chapitre a permis d'étudier l'effet de l'argile modifiée (O-Maghnite) sur les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite en utilisant différents pourcentages en poids.

L'analyse infrarouge a confirmé l'obtention de la structure du PFA. La diffraction des rayons X a indiqué que les nanocomposites préparés avec 1%, 3% et 5% d'argile ont été exfoliés dans la matrice de polymère. Tandis que ceux préparés avec 7% et 10% sont intercalés entre les couches d'argile, ce qui conduit à l'augmentation de la distance interfoliaire. Les nanocomposites préparés avec 15% d'argile sont non miscibles, où on n'observe presque aucun changement de la distance interfoliaire. Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique à transmission.

Les nanocomposites élaborés ont montré également une amélioration importante de leur stabilité thermique par rapport au polymère pur (de 200 à 500 °C). Cela est peut s'expliquer par le fait des interactions entre l'argile modifiée et les chaînes de polymère. L'augmentation de la rigidité confirme l'effet de renforcement de l'argile dans le polymère.

Références bibliographiques

- [1] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Study and Optimization of the Polymerization Parameters of Furfuryl Alcohol by Algerian Modified Clay, Arab J Sci Eng, 38(1), 57-63 (2014)
- [2] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, Nanocomposites Prepared by Twin Polymerization of a Single-Source Monomer, Angewandte Chemie International Edition, 46, 628-632 (2007)
- [3] S. Spange, H. Muller, C. Jäger, C. Bellmann, Fabrication of Carbon/Silica Hybrid Materials Using Cationic Polymerization and the Sol-Gel Process, Macromolecular Symposia, 177, 111-124 (2002)
- [4] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite, Chemistry of Materials, 12, 3397-3401 (2000)
- [5] N. Guigo, A. Mija, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets, European Polymer Journal, 46, 1016-1023 (2010)
- [6] L.A. Pranger, G.A. Nunnery, R. Tannenbaum, Mechanism of the nanoparticle-catalyzed polymerization of furfuryl alcohol and the thermal and mechanical properties of the resulting nanocomposites, Composites: Part B, 43, 1139–1146 (2012)
- [7] N. Guigo, A. Mija, R. Zavaglia, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, New insights on the thermal degradation pathways of neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials, Polymer Degradation and Stability, 94(6), 908-913 (2009)

- [8] D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, Synthesis of Poly (Furfuryl Alcohol)/Montmorillonite Nanocomposites by Direct In-situ Polymerization, Bulletin of Materials Science, in Press, (2014)
- [9] I.S. Chuang, G.E. Maciel, G.E. Myers, Carbon-13 NMR study of curing in furfuryl alcohol resins, *Macromolecules*, 17(5), 1087-1090 (1984)
- [10] M. Choura, N.M. Belgacem, A. Gandini, Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking, *Macromolecules*, 29(11), 3839-3850 (1996)
- [11] M. Principe, P. Ortiz, R. Martínez, An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid, *Polymer International*, 48(8), 637-641 (1999)
- [12] R. González, R. Martínez, P. Ortiz, Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions, *Die Makromolekulare Chemie*, 193(1), 1-9 (1992)
- [13] R. González, J. Rieumont, J.M. Figueroa, J. Siller, H. González, Kinetics of furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene dichloride, *European Polymer Journal*, 38(2), 281-286 (2002)
- [14] S.K. Kalpana, S. Debashis, R.K. Dinesh, G. Pijush, V. Devendra, *Polymer*, 47, 403–414 (2006)
- [15] H. Zhujian, W. Pingxiao, L. Hailing, Wen, Z. Yajie, Z. Nengwu, *RCS Adv*, 4, 6500-6507 (2014)
- [16] J.T. Klopogge, H. Leisel, L.F. Ray, *J. Raman Spectrosc*, 35, 967-974 (2004)
- [17] Z. Wang, Z. Lu, X. Huang, R. Xue, L. Chen, Chemical and crystalline structure characterizations of poly furfuryl alcohol pyrolyzed at 600 °C, *Carbon*, 36, 51–55 (1998)

[18] H. Suda, K. Haraya, Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived fromkapton polyimide, J. Phys. Chem, 101, 3988–3994 (1997)

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était double, Il s'agissait de valoriser une matière première d'une source locale dont les réserves sont estimées à 1 million de tonnes, et qui possède un vaste éventail de propriétés et d'applications: la Maghnite, utilisée en catalyse et comme renfort pour l'élaboration des nanocomposites dotés de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques améliorées.

Au premier chapitre, on a décrit la structure de la Maghnite par différentes méthodes d'analyse spectroscopiques montrant qu'elle est de type aluminosilicate Montmorillonite. Cette dernière a montré après une activation acide une capacité catalytique remarquable vis-à-vis à l'amorçage de la réaction de polymérisation.

On a également mis au point un procédé de modification organophile adapté à nos besoins. Ce procédé nous a permis de synthétiser une Maghnite organophile (O-Maghnite) ayant la capacité d'amorcer des réactions de polymérisation, la caractérisation a été faite par différentes méthodes d'analyse.

Dans le deuxième chapitre, nous avons réussi à effectuer la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame catalysée par la Maghnite-H⁺.

Conclusion générale

A cet effet, nous avons proposé un mécanisme réactionnel basé sur l'insertion du monomère par la scission de la liaison acyle-oxygène. L'étude de l'évolution de la conversion de l' ϵ -caprolactame et de la masse moléculaire moyenne du polymère obtenu permet de déduire :

- La conversion de l' ϵ -caprolactame augmente en fonction du temps et en fonction de la quantité du catalyseur employée ;
- Jusqu'à 15 h, la masse moléculaire moyenne augmente en fonction du temps.

L'étude cinétique nous a permis d'évaluer l'ordre en monomère et la constante de vitesse de la réaction de polymérisation.

Dans le troisième chapitre, on a étudié l'effet de l'argile organophile utilisée avec différents rapports sur les propriétés des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite. Les résultats de diffraction des rayons X ont indiqué que les nanocomposites préparés avec 1 et 3% sont bien exfoliés, pour les nanocomposites préparés avec 5%, le polymère est intercalé entre les feuillets de la montmorillonite, ce qui conduit à une expansion de la distance interfoliaire. Les nanocomposites préparés avec 10% d'argile sont non miscibles, et presque aucun changement de l'espacement intercouche a été observé. Ces résultats ont été confirmés par la microscopie électronique à transmission.

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MEMOIRE

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrent que l'incorporation de la O-Maghnite augmente clairement la stabilité thermique des nanocomposites obtenus par rapport au polymère pur (de 0 à 500 °C). Cela est attribué aux interactions entre les chaînes polymériques et les composés organiques de l'argile modifiée. L'effet de renforcement de l'argile dans le polymère a été confirmé par la croissance de la rigidité du système.

Après une étude bibliographique exhaustive dans le quatrième chapitre sur l'alcool furfurylique, on a étudié sa réaction de polymérisation par la Maghnite-H⁺.

Les résultats obtenus lors de la polymérisation de l'alcool furfurylique ont montré que la Maghnite-H⁺ est un catalyseur efficace pour la réaction. La Maghnite-H⁺ a présenté une grande activité catalytique donnant un polyalcool furfurylique à poids moléculaire très élevé.

La cinétique de polymérisation montre que la vitesse de polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère, le mécanisme proposé fournit toutes les informations disponibles sur le rôle de la Maghnite-H⁺ pour la polymérisation de l'alcool furfurylique.

Les analyses spectroscopiques IR, RMN ¹H et RMN ¹³C n'ont révélé aucune différence significative dans la structure entre le polyalcool furfurylique obtenu par la Maghnite-H⁺ et celui obtenu par les acides de Lewis et de Bronsted. Le polyalcool furfurylique obtenu présente une température de transition vitreuse T_g élevée, et qui est probablement due à sa structure aromatique conjuguée.

Les paramètres optimaux pour des meilleurs résultats au cours de la polymérisation de l'alcool furfurylique par la Maghnite-H⁺ sont : 35 °C, 16 h et 5% en poids de Maghnite.

Au dernier chapitre, nous avons présenté l'élaboration des nanocomposites polyalcool furfurylique/Montmorillonite, par la polymérisation in situ de l'alcool furfurylique catalysée par la Maghnite modifiée.

L'analyse infrarouge a confirmé que le polyalcool furfurylique a été formé. La diffraction des rayons X a indiqué que les nanocomposites préparés avec 1%, 3% et 5% d'argile ont été exfoliés dans la matrice de polymère. Tandis que pour ceux qui

Conclusion générale

sont préparés avec 7% et 10% d'argile, le polymère est intercalé entre les couches d'argile induisant l'augmentation de la distance interfoliaire, les nanocomposites préparés avec 15% d'argile sont non miscibles, on n'a observé presque aucun changement de la distance interfoliaire. Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique à transmission.

Les nanocomposites élaborés ont montré également une amélioration importante de leur stabilité thermique par rapport au polymère pur. Ce qui est peut s'expliquer par le fait des interactions entre l'argile modifiée et les chaînes de polymère. L'augmentation de la rigidité confirme l'effet de renforcement de l'argile dans le polymère.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Préparation des argiles

I.1. Maghnite-Na⁺

L'argile naturelle de Maghnia est purifiée par séparation de la phase argileuse et les phases grossières. L'argile brute est mise en suspension dans l'eau distillée. Dans la suspension, le rapport solide/liquide est 1/10. La suspension est ensuite tamisée sur un tamis de 0.02 mm de diamètre de pores, pour éliminer la matière grossière et cailloux. Elle est ensuite versée dans des éprouvettes, et laissée au repos pendant 2 heures. La séparation de la phase argileuse de la fraction grossière, qui reste au fond se fait par siphonage. La suspension récupérée est ensuite centrifugée à 4500 tr/min pendant 20 min. L'argile récupérée est traitée avec une solution 1M du chlorure de sodium (NaCl) (20 g d'argile dans 100 ml), en maintenant l'agitation pendant 3 h. La suspension est versée ensuite dans des éprouvettes de séparation, la Maghnite-Na est séparée en jouant sur sa vitesse de chute, La montmorillonite traverse à 20 °C, une distance de 10 cm chaque 8 h. Donc, Maghnite-Na est récupérée par siphonage. On ajoute de l'eau distillée aux éprouvettes après chaque siphonage, puis on agite pendant 15 min et on laisse la suspension se décanter avant de procéder à un nouveau siphonage.

La montmorillonite est ensuite récupérée par centrifugation à 4500 tr/min pendant 1 h. A la fin, elle est lavée à l'eau distillée (à plusieurs reprises), filtrée à l'aide d'un fritté de porosité 3 (diamètre maximal de pores de 16 à 40 µm), séchée dans l'étuve à 100 °C, broyée à l'aide d'un mortier et gardée dans un dessiccateur.

I.2. O-Maghnite

Le passage de la Maghnite-Na à la O-Maghnite consiste à substituer les cations alkylammonium aux ions Na⁺ présents à la surface des feuillets de la

montmorillonite. On prépare la O-Maghnite par échange cationique à partir de la Maghnite-Na.

Dans un bêcher de 1000 ml, on verse 24 mmol d'acide 12-aminododécanoïque $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$, 2.4 ml d'acide chlorhydrique concentré et 200 ml d'eau à 80 °C. Ensuite, ce mélange a été ajouté à 10 g de Maghnite-Na en suspension dans l'eau chaude, le rapport solide/liquide dans la suspension est 1/100. On maintient l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 10 min, ce qui donne un précipité blanc.

La suspension est filtrée à l'aide d'un fritté de porosité 3. La montmorillonite est alors rincée plusieurs fois par addition dans le fritté de l'eau distillée afin d'éliminer les cations inorganiques. Nous veillons lors des rinçages à ce que la montmorillonite reste tout le temps en suspension et ne colmate pas les pores du fritté en agitant régulièrement la suspension.

Lorsque les phases de rinçage et de lavage sont achevées, O-Maghnite est filtrée totalement, puis séchée à 100 °C en étuve, broyée à l'aide d'un mortier et conservée dans un dessiccateur.

I.3. Maghnite-H⁺

On disperse 20 g de Maghnite-Na dans 500 ml d'eau distillée par agitation pendant 20 min, la suspension obtenue est traitée avec 500 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0.25M. On maintient l'agitation pendant 2 jours à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée, lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à l'élimination complète d'ions sulfate, L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate de baryum au

résidu du rinçage. S'il se forme un précipité blanc de sulfate de baryum, les rinçages sont répétés jusqu'à l'élimination totale des ions sulfate.

Après les étapes du lavage, Magnite-H⁺ est séchée à 100 °C en étuve, broyée et conservée à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur.

II. Purification des produits chimiques

- **L'ε-caprolactame** grade 99% (Aldrich) : le monomère est d'une grande pureté, il est utilisé sans purifications.
- **L'acide formique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide 12-aminododécanoïque** (Aldrich) : ils sont utilisés tels qu'ils ont été fournis.
- **L'éther diéthylique et Tétrahydrofurane THF** : distillés en présence du complexe bleu de benzophénone-Na avant utilisation.
- **Le méthanol** : le méthanol commercial est séché sur MgSO₄ anhydre et distillé avant utilisation.
- **L'alcool furfurylique** grade 98% (Aldrich) : le monomère est d'une grande pureté, il est utilisé sans purification.
- **Le dichlorométhane** : Le solvant commercial est purifié par un lavage avec une solution à 5% de carbonate de sodium, suivi d'un autre lavage avec de l'eau distillée.
- **Le 2,2,2-trifluoroéthanol** : est purifié par distillation en présence du pentoxyde de phosphore avant utilisation.

III. Polymérisation de l'ε-caprolactame

Toutes les réactions ont été effectuées à l'abri de l'air libre pour éviter l'humidité du milieu, car le catalyseur est très hygroscopique, et la moindre trace d'humidité provoque la destruction de son activité catalytique. C'est la raison pour

laquelle il faut immédiatement introduire la bentonite dans le milieu réactionnel sans qu'il se produise beaucoup de contact avec de l'air libre.

La polymérisation de l' ϵ -caprolactame a été effectuée dans de petits tubes en téflon, ils sont préalablement purgés à l'azote, dans chaque tube on met 1.13 g d' ϵ -caprolactame (10 mmol) et une quantité de Maghnite-H⁺ tout en respectant le pourcentage massique en amorceur qu'on veut employer. Après la stabilisation de la température du four et qui est la température de la réaction, le tube est placé à l'intérieur de la cuve du réacteur pour l'introduire dans le four. Au temps désiré, on arrête la réaction de polymérisation dans le tube en ajoutant 2 ml d'eau. On procède ensuite à la séparation du polymère résultant en traitant le produit obtenu par extraction soxhlet avec du méthanol pour plusieurs fois. Puis, on sèche la matière insoluble qui représente le polymère sous vide à une température de 85 °C pendant 8 à 10 h et enfin on la pèse.

Après l'évaporation du méthanol, le résidu a été subi à un nouveau traitement par extraction soxhlet avec l'éther diéthylique, il est supposé que la partie soluble représente la quantité du monomère résiduelle, tandis que celle qui est insoluble représente les oligomères formés au cours de la réaction.

IV. Elaboration des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite

Les nanocomposites nylon 6/O-Maghnite ont été élaborés par la polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame catalysée par la O-Maghnite.

Dans un ballon monocol plongé dans un bain thermostaté à 100 °C, différentes quantités de O-Maghnite (1, 3, 5 et 10%) sont maintenues sous vide avant l'introduction de 11.3 g d' ϵ -caprolactame, le mélange a été laissé pendant

30 min. Puis, on augmente la température à 250 °C pendant 48 h, l'agitation est assurée par un agitateur magnétique. A la fin de la réaction, on refroidit le ballon pour arrêter la réaction. On lave ensuite le produit obtenu avec de l'eau distillée à 80 °C pendant 1 h, le nanocomposite est séché sous vide à 40 °C avant d'être pesé.

V. Polymérisation de l'alcool furfurylique

La polymérisation de l'alcool furfurylique a été effectuée dans le dichlorométhane dans un ballon tricol, sous reflux et sous agitation. Avant utilisation, la Maghnite-H⁺ a été séchée à 120 °C pendant une nuit, elle est ensuite transférée dans un dessiccateur à vide contenant du P₂O₅ pour se refroidir à température ambiante. Après cela, la Maghnite-H⁺ a été ajoutée lentement à une solution de l'alcool furfurylique ; FA (2.0 ml, 22.7 mmol) et dichlorométhane (10.0 ml, 156.5 mmol) pour assurer l'homogénéité de la polymérisation en solution. Le rapport pondéral Maghnite-H⁺/monomère a été maintenu constant (à la valeur désirée) pour toutes les expériences à des températures différentes.

A la fin de la réaction, le polymère obtenu est précipité dans un excès d'eau et séché sous vide. La conversion a été calculée à partir de la quantité de polymère obtenu. La phase liquide qui est restée, est une solution de (FA + dichlorométhane comme solvant), car après enlèvement du dichlorométhane à l'aide d'un évaporateur rotatif, on a obtenu seulement un liquide jaune, notre réactif de départ qui est le FA, cela nous assure qu'aucun sous-produit a été formé au cours de la réaction.

VI. Elaboration des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite

L'élaboration des nanocomposites polyalcool furfurylique/O-Maghnite a été effectuée suivant le même mode opératoire utilisé dans l'élaboration des nanocomposites nylon 6/O-Maghnite, sauf que cette fois-ci, le chauffage est effectué

en une seule étape à une température de 120 °C et pendant 2 h. Les différents pourcentages massiques de la O-Maghnite utilisés sont : 1, 3, 5, 7, 10 et 15%.

VII. Techniques d'analyse et de caractérisations

VII.1. Détermination des masses molaires

VII.1.1. Viscosimétrie

Nous avons utilisé une méthode d'analyse viscosimétrique pour déterminer la masse molaire du nylon 6. Les mesures ont été effectuées sur un viscosimètre à capillaire, le VISCOLOGIC TI1. Les enceintes viscosimétriques comprennent le capillaire de type Ubbelohde à dilution modèle 0.3, protégé par une jaquette extérieure de thermostatation. Cette méthode permet la détermination expérimentale de la masse moléculaire viscosimétrique du polymère.

La viscosité intrinsèque et la masse moléculaire M_v sont reliées par la lois de Mark-Houwink : $[\eta] = K \cdot M^a$, dans laquelle les deux paramètres K et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée.

Pour notre produit, les constantes K et a sont les constantes mentionnées dans : le Handbook of Polymer Science pour le nylon 6 : $K = 6.63 \times 10^{-5}$ ml/g et $a = 0.94$ dans l'acide formique et à température de 25 °C.

VII.1.2. Osmométrie à tension de vapeur (VPO)

Nous avons déterminé les masses molaires de différents échantillons du polyalcool furfurylique par osmométrie à tension de vapeur. Cette méthode classique est utilisable pour $M_n \leq 10000$: ce qui est généralement le cas pour les hydroliquéfiats et les résidus lourds du charbon du type asphaltènes (contrairement aux composés pétroliers de même définition de masses beaucoup plus élevées).

Appareillage :

- Osmomètre à tension de vapeur KNAUER.
- Solvant : benzène à 37 °C.

Des déterminations à diverses concentrations sont réalisées afin d'obtenir la masse molaire en nombre par extrapolation à dilution infinie (résultats plus reproductibles).

L'étalonnage est obtenu avec le tripalmitate de glycérol. Pour les masses ~ 10000 , les concentrations des solutions sont de l'ordre de 50 mg d'échantillon pour 2 ml de solvant.

VII.1.3. Chromatographie à exclusion stérique (GPC)

Les mesures des masses molaires et d'indices de polymolécularité des polymères ont été effectuées par GPC sur un appareillage Spectra-Physics à détection par réfractométrie différentielle RI SP 8430. Un jeu de colonnes Ultrastyrigel de porosités différentes 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å permet une séparation des chaînes macromoléculaires sur une large gamme de masses molaires. Le solvant utilisé est le THF pour le nylon 6 et le toluène pour le polyalcool furfurylique. Les valeurs des masses molaires sont calculées sur la base d'un étalonnage établi à partir de standards de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle pour le nylon 6 et le polyalcool furfurylique, respectivement.

L'installation utilisée est celle du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire EMP- Alger-Algérie.

VII.2. Méthodes spectroscopiques

VII.2.1. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été tirés sur un spectrophotomètre IR TWO de Perkin Elmer équipé d'un ATR, dans la gamme 400-4000 cm^{-1} .

VII.2.2. RMN ^{29}Si et ^{27}Al

Les analyses de RMN du solide du silicium et d'aluminium ont été effectuées sur un appareil BRUKER ASX 500 pour des fréquences de 59.6 et 130.3 MHz, respectivement. Les fréquences de spin sont 4 kHz pour ^{29}Si et 11.5 kHz pour ^{27}Al .

VII.2.3. RMN ^1H et ^{13}C

Les spectres RMN du proton et du carbone ont été enregistrés sur un spectrographe BRUKER AM300, cette méthode nous a permis d'identifier les produits. Les mesures ont été prises dans le chloroforme deutéré et en utilisant le TMS comme une référence interne.

VII.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les morphologies présentées dans ce manuscrit ont été observées avec un microscope électronique à transmission Philips CM 120 fonctionnant à une tension d'accélération de 120 kV au Centre Commun de Microscopie (CCM) de l'université Lille 1-France. Les coupes ont été réalisées par ultramicrotomie à - 70 °C (matrice élastomère). Nous avons observé chaque échantillon à différents grossissements entre 3000 et 100000 fois.

VII.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER D8 Advance, équipé d'un générateur de Rayons X de type PW 1732/10 et d'un tube de Rayons X à

anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Le goniomètre θ - θ , doté d'un monochromateur arrière en graphite et couplé à un système d'acquisition DACO-MP et un système d'exploitation SIEMENS D-500 entièrement géré par le logiciel EVA.

L'installation utilisée est celle du Laboratoire de Chimie des Polymères LCP-Oran-Algérie.

VII.2.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry) DSC est effectuée sur un appareil SETARAM DSC-92 dans un creuset en aluminium. La vitesse du chauffage est 5 K/min et la masse de l'échantillon est 5-8 mg.

VII.2.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans le but de suivre la stabilité thermique des matériaux, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique sur un TGA 51 Shimadzu equipment, utilisant un courant d'air de 50 ml/min et une vitesse de chauffage de 10.0 °C/min. la masse de l'échantillon employée est de 5.0 ± 0.5 mg.

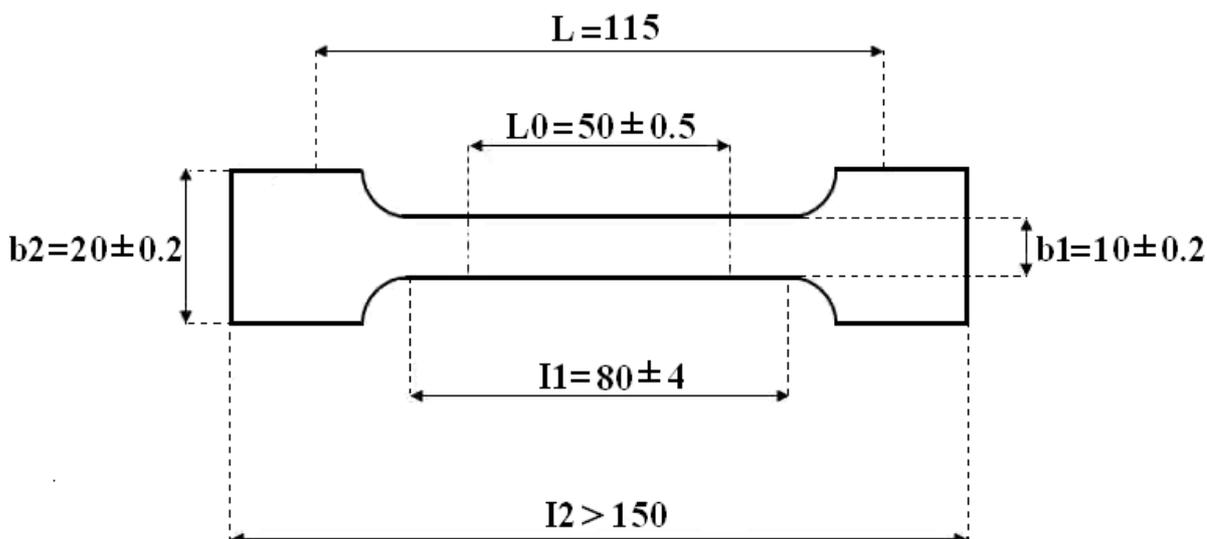
VIII. Caractérisation des propriétés mécaniques des nanocomposites

Tous les essais mécaniques ont été réalisés sur une machine de traction LLOYD LR/10KN Universal à 25 °C. Les éprouvettes utilisées pour évaluer la rigidité et la solidité des nanocomposites ont été réalisées à l'aide d'un emporte-pièce spécifique, selon la norme NF EN ISO 527-2, sur le modèle des éprouvettes-types 1A. Les dimensions de ces éprouvettes sont précisées sur la figure suivante.

Les essais de traction uni-axiale ont été menés à 50 mm.min^{-1} jusqu'à la rupture des éprouvettes. Nous avons utilisé des mors pneumatiques afin d'éviter le glissement des éprouvettes entre les mors. Un nombre suffisant d'essais

reproductibles est effectué jusqu'à en valider au minimum trois avec rupture dans la partie calibrée.

L'installation utilisée est celle du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire EMP- Alger-Algérie.



Dimensions des éprouvettes de type 1A (en millimètres)

- L_0 = Longueur de référence ;
- L = Ecartement entre outillages ;
- I_1 = Longueur de la partie calibrée étroite ;
- L_2 = Longueur totale ;
- b_1 = Largeur dans la zone de la longueur de référence ;
- b_2 = Largeur dans la zone d'épaulement ;
- h = épaisseur de l'éprouvette ($h = 4 \pm 0.2$).

RESUMÉ

Cette thèse repose sur deux principaux volets, un premier qui s'insère dans une thématique : synthèse et caractérisation des polymères. Dans lequel, on a synthétisé deux polymères : le nylon 6 et le polyalcool furfurylique, mettant en jeu un catalyseur naturel, argile algérienne activée par l'acide sulfurique (Maghnite-H⁺). Les méthodes d'analyse utilisées : IR, RMN ¹H, RMN ¹³C, ATG et DSC confirment la structure de deux polymères synthétisés.

Le second volet de la thèse est consacré à l'élaboration de deux types différents de matériaux nanocomposites, mais conservant des axes de recherches identiques. Le premier matériau est un polymère nanocomposite commercial, qui est constitué d'une matrice nylon 6 et d'une argile organiquement modifiée (O-Maghnite). Pour le deuxième, il s'agit d'un polymère issu de la biomasse, polyalcool furfurylique associé à la O-Maghnite. La caractérisation des nanocomposites obtenus est effectuée par IR, DRX, MET, ATG, DSC et les essais mécaniques. Les résultats de caractérisation ont montré une amélioration remarquable des propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites obtenus par rapport au polymère pur.

Mots clés : Maghnite-H⁺, polymère, catalyseur, O-Maghnite, nanocomposites.

ABSTRACT

This thesis is based on two main elements: the first which falls within the theme: synthesis and characterization of polymers. Wherein, two polymers were synthesized: nylon 6 and poly(furfuryl alcohol), involving a natural catalyst, Algerian clay activated with sulfuric acid (Maghnite-H⁺). The methods of analyses used: IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, TGA and DSC confirmed the structure of these two polymers synthesized.

The second part of the thesis is devoted to the development of two different types of nanocomposite materials, but retaining the same research axes. The first material is a commercial polymer nanocomposite, which consists of a nylon 6 matrix and an organically modified clay (O-Maghnite). For the second, it is a polymer obtained from biomass, poly(furfuryl alcohol) associated with the O-Maghnite. The characterization of obtained nanocomposites is carried out by IR, XRD, TEM, TGA, DSC and mechanical tests. The characterization results showed a remarkable improvement of the thermal and mechanical properties of the obtained nanocomposites compared to pure polymer.

Key words : Maghnite-H⁺, polymer, catalyst, O-Maghnite, nanocomposites.

الملخص

تستند هذه الأطروحة على عنصرين رئيسيين : الأول الذي يندرج ضمن إطار : توليف و توصيف البوليمرات حيث تم توليف النايلون 6 والكحول البولي فورفوريلي , وذلك باستخدام الطين الجزائري كمحفز طبيعي بعد تفعيله بحمض الكبريت (Maghnite-H⁺). الطرق التحليلية المستعملة IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, TGA, و DSC أكدت بنية البوليمرات التي تم توصيفها.

بينما يخص الجزء الثاني من الأطروحة إلى تطوير نوعين مختلفين من المواد النانو مؤلفة من البوليمر و الطين. مع الإبقاء على محاور البحث نفسها. المادة الأولى تتكون من مصفوفة من النايلون 6 و الطين المعدل عضويا (O-Maghnite). أما المادة الثانية, فهي عبارة عن بوليمر مشتق من الكتلة الحيوية, الكحول البولي فورفوريلي المرتبط ب : O-Maghnite. تمت عملية توصيف المواد المتحصل عليها ب : IR, XRD, TEM, TGA, DSC والاختبارات الميكانيكية. أظهرت النتائج تحسنا ملحوظا للخصائص الحرارية و الميكانيكية للمواد المؤلفة مقارنة مع البوليمر النقي.

الكلمات المفتاحية : Maghnite-H⁺, بوليمر, محفز, O-Maghnite, المواد النانو مؤلفة.