

## Effet de la modification de bentonite de Maghnia sur la stabilité des nanocomposites de types poly (méthacrylate de butyl-co-acide acrylique)/bentonite.

H.Chaouadi<sup>1</sup>, F.Metref<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de chimie appliquée et Génie chimie département de chimie, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou ALGERIA.

**Résumé** — Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'élaborer des nanocomposites à base de poly (méthacrylate de butyle-co-acide acrylique) utilisant la méthode de dispersion en Solution., en présence de la bentonite de Maghnia pure et modifiée par le chlorure d'hexadecyl ammonium. Les matériaux élaborés sont ensuite caractérisés par FTIR, DRX, ATG et DSC.

### I. Introduction :

L'incorporation d'une charge minérale dans une matrice polymérique se fait habituellement, soit à l'état fondu, soit en solution. Le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite rend sa dispersion dans une matrice polymère non aisée, donne lieu à trois catégories des nanocomposites [1]: les nanocomposites exfoliés, les nanocomposites intercalés, les nanocomposites conventionnels.

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé des copolymères poly (méthacrylate de butyle-co-acide acrylique) à différents pourcentages en acide acrylique (5% et 11%) et leurs nanocomposites correspondants par la dispersion en solution, utilisant la bentonite de Maghnia pure et modifiée organiquement par le hexadecylammonium ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3^+$ ).à une quantité de 1%. Ces nanocomposites sont ensuite caractérisés par FTIR, DRX, ATG et DSC.

### II. Parties expérimentale

#### II.1. Traitement de la bentonite

La bentonite de Maghnia, est de nature hydrophile avec les matrices polymériques. Pour cette raison, on lui fait subir un traitement pour la rendre organophile par la méthode d'échange d'ions [2]; la présence d'un tensio-actif qui peut être soit un sel ammonium ou phosphonium, dans le cas présent, nous avons opté pour le hexadecylammonium.

#### II.2. Synthèse des copolymères et nanocomposites :

Les copolymères poly (n-méthacrylate de butyle-co-acide acrylique) BMAA de différentes compositions en comonomère acide acrylique (AA) (5% ,11%), ont été synthétisés par voie radicalaire en masse à une température de 65°C utilisant le PBO comme agent amorceur. Quant à L'élaboration des nanocomposites, a été réalisée par la méthode de dispersion en solution utilisant le THF comme solvant; et des quantités de 1 % en poids d'argile (pure et modifiée) comme un renfort et les copolymères poly (méthacrylate de butyle-co-acide acrylique) de différentes composition synthétisés précédemment utilise comme matrice polymérique .

---

Auteur correspondant : H.Chaouadi  
Champ de recherche: matériaux composites  
Laboratoire de chimie appliquée et Génie chimie  
département de chimie, Faculté des Sciences, Université  
Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou ALGERIA.  
E-mail :abaidiaing@gmail.com

### III. Caractérisation des copolymères et nanocomposites:

#### III.1. Spectroscopie FTIR

Les copolymères et les nanocomposites synthétisés, ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR sous forme de films étalées sur des pastilles de KBr. Ces pastilles sont maintenues sous vide dans une étuve à 40°C. L'appareil utilisé est Perkin-Elmer One.

#### III. 2. Diffraction des rayons X (RXD)

La distance inter lamellaire a été mesurée par diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil de type Bruker AXS D8 Advance en utilisant la raie  $K\alpha$  de cuivre ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ). La plage d'angle balayée est comprise entre  $1^\circ$  et  $100^\circ$  dans le cas de l'argile et entre  $1^\circ$  et  $30^\circ$  dans celui des nanocomposites. Pour déterminer la distance intercalaire (ou interfoliaire) entre les feuillets, on a appliqué la loi de Bragg :  $n\lambda = 2.d. \sin \theta$ .

#### III.3. Thermogravimétrie ATG

Les échantillons de masse égale à 9 mg ont été préparés sous forme de précipités et maintenus dans une étuve sous vide à 40°C pendant quelques jours. L'appareil d'analyse utilisé est le Perkin Elmer TGA7 instrument, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn sous un flux de gaz inerte argon.

#### III.4. Enthalpique différentielle (DSC)

les échantillons de masses égales à 9 mg préparés sous forme de précipités et maintenus sous vide dans une étuve sous vide à 40°C pendant quelques jours, ont été analysés avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous courant d'azote. Les valeurs des températures de transition vitreuses (Tg) des copolymères et des nano-composites à différentes compositions, ont été déterminées à partir des thermogrammes, utilisant deux appareils de DSC de type Perkin Elmer DSC7.

### IV. Résultats et discussion :

#### IV.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est l'une des techniques les mieux adaptées dans l'identification de la structure des polymères par la mise en évidence de bandes et pics caractéristiques de leurs groupements.

#### IV.2. Caractérisation des copolymères BMAA-x

Les positions des bandes et les pics caractéristiques des spectres FTIR des copolymères poly (méthacrylate de butyle-co-acide acrylique) BMAA-x purs (où x représente le pourcentage en mole d'acide acrylique dans le copolymère après identification sont reportées sur le tableau 1

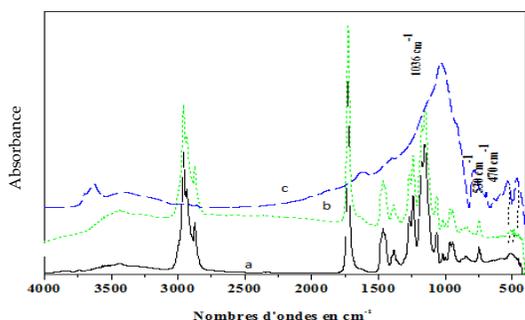
**Table1** : Positions des bandes caractéristiques des copolymères BMAA-x.

v(cm-1)	Groupements
3566	O-H de l'acide carboxylique libre.
2958	C-H du méthylène (-CH <sub>2</sub> -)
2864	(C-H) du méthyle (-CH <sub>3</sub> )
2560	C=O de l'acide carboxylique dimère
1728	C=O de l'ester
1704	C=O de l'acide carboxylique dimère
1468, 1451 ,1383	(C-O) de l'acide carboxylique

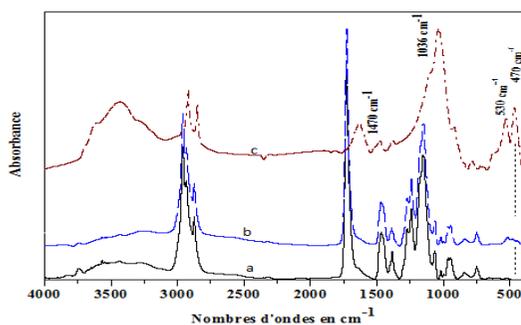
#### IV.3. Caractérisation des nanocomposites BMAA-x/argile

Les figures (1et 2) montrent, à titre d'exemple, les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de quelques nanocomposites élaborés à partir de mélanges de copolymères BMAA-x et d'argile pure et modifiée respectivement. Les spectres représentés montrent la présence de traces d'argile pure ou modifiée dans les matrices polymériques par la mise en évidence

de pics caractéristiques d'argile à 530 cm<sup>-1</sup> et à 470 cm<sup>-1</sup>. La non observation de bandes et pics caractéristiques de l'argile, dans les autres domaines de nombres d'ondes, peut-être du soit à leurs recouvrements avec ceux des copolymères, soit aux faibles quantités d'argile utilisées (1%).



**Figure 1 :** Spectres FTIR de (a) copolymères BMAA-5 et (b) du nanocomposite BMAA-05/PBT (1%)S et (c) PBT11 dans le des domaines 4000-400 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 2 :** Spectres FTIR de (a) copolymères BMAA-11 et (b) du nanocomposite BMAA-11/PBT (1%) S et (c) OBT

#### IV.4. Diffraction aux Rayons X (DRX)

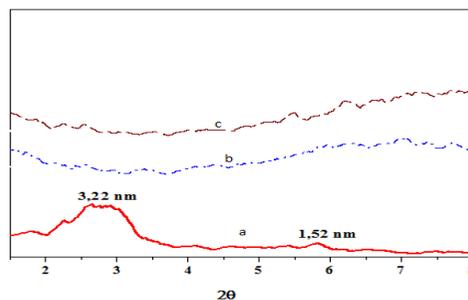
Les valeurs des distances interfoliaires de la bentonite pure et modifiée ainsi que celles des nanocomposites BMAA-x/PBT ou OBT(1%) élaborés sont répertoriées dans le tableau 2 et déterminées à partir de leurs diffractogrammes RX comme le montre à titre d'exemple la figure 3 pour le nanocomposite BMAA-05/OBT(1%) et BMAA-11/OBT(1%).

D'après les valeurs contenues dans le tableau 2, nous remarquons L'absence des pics dans les diffractogrammes des nanocomposites, préparés avec 1% d'argile pure ou modifiée, qui peut-être due à La faible quantité d'argile présente

dans le polymère .ainsi un net déplacement du pic de l'angle de diffraction du plan de réflexion (d100) égal à  $2\theta = 5,55^\circ$  vers les petits angles de diffraction de  $2\theta = 2,74^\circ$ . Ceci traduit une augmentation de la distance entre les feuillets qui passe de 1.59 nm pour la bentonite pure PBT à 3,22 nm dans celle intercalée par le hexadecyle ammonium OBT [3].

**Table2 :** Distances interfoliaires de la bentonite pure et modifiée et de quelques nanocomposites

Echantillons	2θ (°)	d (nm)
PBT	5,55	1,59
OBT	2,74 - 5,83	3,22 - 1,52
BMAA-05/PBT (1%)	abs	-
BMAA-11/PBT (1%)	abs	-
BMAA-05/OBT (1%)	abs	-
BMAA-11/OBT (1%)	abs	-



**Figure 3:** Diffractogrammes RX (a) des argiles modifier OBT et (b) nanocomposites BMAA-11/OBT (1%) et (c) et nanocomposites BMAA-05/OBT (1%).

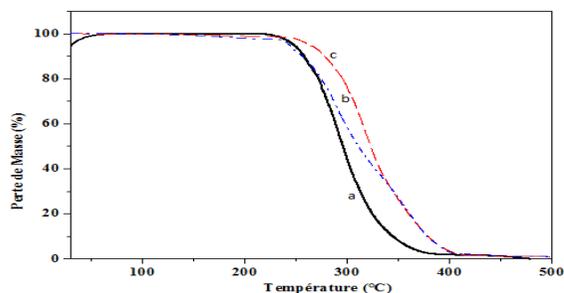
#### IV.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La figure 4 présente respectivement les thermogrammes ATG des copolymères purs et de leurs nanocomposites correspondants (BMAA-5/PBT et BMAA-5/OBT. D'après ces figures, on constate que :

Le premier domaine de température, situé entre 30°C et 250°C, est associé à une perte de masse en eau. Cette dernière est attribuée d'une part, à une rétention d'eau par l'argile [4-5] et aussi par les groupements hydrophiles du comonomère acrylique et d'autre part, à une éventuelle formation [6].

Le second domaine de température compris entre 250°C et 420°C, une seule étape essentielle, présentant une perte de masse brutale, est observé pour les nanocomposites BMAA-x/PBT (1%). Celle-ci peut-être attribuée à la dégradation des chaînes polymériques [7]. En revanche, pour les nanocomposites BMAA-x/OBT (1%), dans ce domaine, une étape supplémentaire pourrait être détectée et serait située entre 250°C et 330°C, caractéristique de la dégradation des molécules du tensioactif [7,9].

Dans le troisième domaine de température compris entre 420°C et 500°C, les pourcentages massiques des résidus des copolymères purs sont pratiquement nuls, ce qui n'est pas observé dans le cas des nanocomposites.



**Figure 4 :** Variation de la perte de masse en fonction de la température (a) copolymères bmaa-5 (b) des nanocomposites BMAA-5/PBT (1%) et (c) des nanocomposites BMAA-5/OBT (1%).

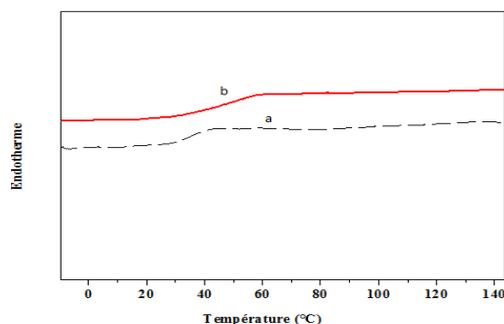
#### IV.6. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Les valeurs des températures de transition vitreuses  $T_g$  des copolymères purs BMAA-x et des nanocomposites BMAA-x/PBT (1%) ou OBT (1%) déterminées à partir de leurs thermogrammes sont répertoriées dans le tableau 3.

**Table 3 :** Valeurs des températures de transition vitreuses des copolymères purs BMAA-x ainsi que celles des nanocomposites

Echantillons	$T_g$ [°C]
BMAA-11	54
BMAA-11/PBT (1%)s	46
BMAA-11/OBT (1%)s	45,6

**Figure 5 :** Thermogrammes de DSC (a) des nanocomposites



BMAA-05/PBT (1%) et (b) BMAA-11/PBT (1%).

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  des copolymères purs avec le taux d'acide, peut s'expliquer par la réduction partielle de la mobilité des chaînes polymériques imposée par les motifs acide acrylique. D'autre part, la diminution des valeurs des  $T_g$  des nanocomposites par rapport à celle des copolymères purs, pourrait être interprétée par l'effet de la tacticité sous l'influence de l'argile au sein des chaînes polymériques [9] ou par un effet plastifiant de l'argile [9].

#### V. conclusion

Dans cet article, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux nanocomposites à base de copolymères poly (méthacrylate de butyle-co-acide acrylique) bmaa-x (où x est le % en mol. d'acide acrylique), d'argiles pure la bentonite (pbt) ou chimiquement modifiée par un tensioactif l'hexadécylammonium,

l'organobentonite (obt). les nanocomposites sont synthétisés par la méthode de dispersion en solution.

Dans l'étude de leurs caractérisations par les techniques de ftir, drx, atg, dsc, nous avons tenu compte des effets de la modification chimique de la surface hydrophilique d'argile et du taux d'acide acrylique dans les copolymères. les résultats obtenus nous révèlent . Par FTIR, la présence d'argile pure ou modifiée dans les matrices polymériques par l'observation de ses bandes et pics caractéristiques dans les spectres FTIR des nanocomposites élaborés. Par la DRX, un état d'exfoliation peut être envisagé des deux types d'argile utilisés, par les chaînes polymériques et qu'une analyse par la microscopie électronique à transmission TEM est plus qu'indispensable pour confirmer ou infirmer nos conclusions.

Par ATG, l'incorporation de la bentonite sous ses deux formes pure et modifiée dans les matrices polymériques a amélioré la stabilité thermique des copolymères BMAA-x comme le montre l'augmentation des températures de début de dégradation T<sub>dd</sub> et de dégradation moyenne T<sub>dm</sub>, des nanocomposites BMAA-x/PBT et BMAA-x/OBT par rapport à celles du copolymère pur BMAA-11 et la subsistance de résidus , les résultats obtenus montrent aussi que la modification de l'argile semble ne pas avoir d'influence sur la stabilité thermique des nanocomposites synthétisés .

Par DSC, une diminution des températures de transition vitreuses T<sub>g</sub> des nanocomposites par rapport à celles des copolymères purs. Cette diminution est attribuée à l'influence de l'argile sur la mobilité des chaînes polymériques.

## References

- [1] M .Jose ,H .Alonso, Z. Sedlakova and E. Maranda, Journal of Membrane Science. 349 (2010) 251–257.
- [2] K. Prafulla, R. Samal , K. Sarat and K .Pradeep, European Polymer Journal. 44 (2008) 3522–3528.
- [3] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A.Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.31 (1993) 1755-1758.
- [4] N.Cherifi, and S.Djadoun. Polymeric Materials: Science and Engineering (PMSE).97 (2007) 916.
- [5] A. Kathleen, S. Giselle, R. Kizilel, S. Seifert and N. Castagnola. Applied Clay Science. 30 (2005) 94–102.
- [6] A .Hadj-Hamou.Thèse de Doctorat d'Etat. USTHB. (2007).
- [7] H. Acharya, S.K.Srivastava and A. k. Bhowmick, . Polymer and Science, (2006), 841-843.
- [8] M .R .Nyden and J. W. Gilman, Comp. Theo. Polym. Sci . 7 (1997) 191.
- [9] Y. S. Choi and H.T Ham, I. J. Chung.Polymer. 44 (2003) 8147–8154.