

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1
UFAS1 (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de « Génie des Procédés »
pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option « Génie Chimique »

Par

Melle MEKROUD Anissa

THEME

**Synthèse et caractérisation de nanocomposite type « nanoblend » :
polyéthylène/polystyrène/argile**

Soutenue ledevant le jury composé de :

M. BOUTEHALA	Prof. à l'Université Ferhat ABBAS SETIF 1	Président
S. BENZAAD	Prof. à l'Université CONSTANTINE 1	Directrice de thèse
D. BENACHOUR	Prof. à l'Université Ferhat ABBAS SETIF 1	Co-directeur de thèse
A. BENHAMIDA	M.C.A. à l'Université A. MIRA BEJAIA	Examinatrice
R. DOUFNOUNE	Prof. à l'Université Ferhat ABBAS SETIF 1	Examinatrice
Z. SAFIDINE	M.C.A. à l'E.M.P. Bordj El Bahri	Examinateur

Je dédie cette thèse

A ma mère et mon père

A mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP) de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1. Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de laboratoire Professeur D. Benachour d'avoir accepté d'être co-directeur de cette thèse. Je tiens à le remercier également de m'avoir témoigné sa confiance tout au long de ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de mon profond respect.

J'ai le devoir et le plaisir de remercier Mme S. Bensaad, Professeur à l'Université Constantine 1, pour avoir accepté d'être directrice de cette thèse et proposé ce sujet. Ses conseils et son soutien m'ont été très précieux tout au long de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude et ma profonde estime.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également au président de jury ainsi qu'aux membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

Je voudrais aussi remercier les responsables des Unités Siplast et Sofiplast à la Zone Industrielle de Sétif ainsi que Docteur B. Zidelkheir de l'Université de M'sila qui m'ont fourni les matériaux de départ (PS, PEBD, argile sodique). Merci aux responsables de la Cimenterie de Ain Kebira pour les analyses chimiques de l'argile. Merci aux responsables ainsi qu'aux ingénieurs de laboratoire de l'Unité Chiali à la Zone Industrielle de Sétif pour la réalisation des matériaux. Merci aux responsables ainsi qu'aux ingénieurs et techniciens de laboratoire pour la caractérisation des matériaux : IRTF, DSC et ATG à l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj El Bahri, DRX au Département de Génie des Procédés de l'Université de Béjaïa, MO au Département de Biologie, MEB au Département de Physique et AFM, traction et dureté Vickers à l'Institut de Mécanique. Je remercie également toutes les personnes qui m'ont fait bénéficier de leurs conseils et de leurs expériences.

Enfin, je voudrais exprimer à ma famille, plus particulièrement ma mère et mes frères Nabil et Noureddine, ma reconnaissance pour leur aide et soutien en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Sommaire

Remerciements.....	i
Sommaire.....	ii
Liste des tableaux	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des abréviations.....	xii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Mélanges polyéthylène/polystyrène chargés de nanoparticules d'argile.....	3
I.1. Les mélanges polyéthylène/polystyrène.....	3
I.1.1. Compatibilisation.....	3
I.1.2. Morphologies.....	4
I.1.3. Propriétés mécaniques.....	5
I.2. La montmorillonite.....	6
I.2.1. Structure.....	6
I.2.2. Caractéristiques physiques.....	7
I.2.2.1. Propriété de gonflement.....	7
I.2.2.2. Capacité d'échange cationique.....	8
I.2.2.3. Surface spécifique.....	9
I.2.3. Modification organophile.....	9
I.3. Les nanocomposites polyéthylène/polystyrène/argile organophile.....	10
I.3.1. Mise en œuvre.....	11
I.3.1.1. Mélange à l'état fondu.....	11
I.3.1.2. Morphologies des nanocomposites.....	12
I.3.2. Influence de l'argile sur les propriétés des mélanges polyéthylène/polystyrène.....	14
I.3.2.1. Propriétés structurales.....	14

I.3.2.2. Propriétés morphologiques.....	15
I.3.2.3. Propriétés mécaniques.....	15
I.3.2.4. Propriétés rhéologiques.....	15
I.3.2.5. Propriétés thermiques.....	16
I.4. Conclusion.....	16
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	17
II.1. Matériaux.....	17
II.1.1. Matrice polystyrène/polyéthylène basse densité.....	17
II.1.2. Charges argileuses.....	17
II.2. Procédure expérimentale.....	19
II.2.1. Modification organophile de l'argile par échange cationique.....	19
II.2.2. Compositions des nanocomposites.....	21
II.2.3. Méthode d'élaboration.....	22
II.3. Techniques de caractérisation.....	24
II.3.1. Caractérisation structurale et morphologique.....	24
II.3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	24
II.3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	24
II.3.1.3. Microscopie optique (MO).....	24
II.3.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
II.3.1.5. Microscopie à force atomique (AFM).....	25
II.3.2. Caractérisation mécanique.....	26
II.3.2.1. Essais de traction uniaxiale.....	26
II.3.2.2. Essais de dureté Vickers.....	27
II.3.2.3. Essais de résistance au choc.....	27
II.3.3. Caractérisation rhéologique.....	28
II.3.3.1. Comportement lors du mélange.....	28

II.3.3.2. Indice de fluidité.....	29
II.3.3.3. Propriétés rhéologiques en régime permanent.....	29
II.3.4. Caractérisation thermique.....	30
II.3.4.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	30
II.3.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	31
Chapitre III : Résultats et discussions.....	32
III.1. Analyse structurale et morphologique.....	32
III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	32
III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
III.1.3. Microscopie optique (MO).....	38
III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
III.1.5. Microscopie à force atomique (AFM).....	42
III.2. Propriétés mécaniques.....	45
III.2.1. Traction uniaxiale.....	45
III.2.2. Dureté Vickers.....	52
III.2.3. Résistance au choc.....	53
III.3. Propriétés rhéologiques.....	54
III.3.1. Plastogrammes des mélanges.....	54
III.3.2. Indice de fluidité.....	56
III.3.3. Propriétés rhéologiques en régime permanent.....	57
III.4. Propriétés thermiques.....	65
III.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	65
III.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
III.5. Conclusion.....	71
Conclusion générale.....	73
Références bibliographiques.....	75

Annexe.....	84
Valorisation des travaux de recherche doctorale.....	98
Résumé.....	100

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Caractéristiques des polymères utilisés.....	17
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de la Bentone 38.....	18
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite sodique.....	18
Tableau II.4 : Compositions des nanocomposites étudiés.....	21
Tableau III.1 : Résultats des essais de traction (module de Young (E), déformation à la rupture (ε_r), contraintes au seuil d'écoulement (σ_y) et à la rupture (σ_r), énergie de rupture (W_r)) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.....	47
Tableau III.2 : Résultats des essais de dureté Vickers pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.....	53
Tableau III.3 : Torque maximal (M_H) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites....	56
Tableau III.4 : Indices d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38.....	58
Tableau III.5 : Indices d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/MTO.....	58
Tableau III.6 : Résultats de l'analyse DSC (température de transition vitreuse (T_g), température de fusion (T_f), température de cristallisation (T_c), taux de cristallinité (X_c)) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.....	67
Tableau III.7 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.....	71

Liste des figures

Figure I.1 : Morphologie du mélange PE/PS (20/80) non compatibilisé, élaboré à une vitesse de rotation de vis 60 tr/min, observée par microscopie électronique à balayage.....	5
Figure I.2 : Morphologie du mélange PE/PS (20/80) compatibilisé, élaboré à une vitesse de rotation de vis 60 tr/min, observée par microscopie électronique à balayage.....	5
Figure I.3 : Microstructure de la montmorillonite.....	6
Figure I.4 : Structure cristallographique de la montmorillonite.....	7
Figure I.5 : Représentation schématique de l'organisation d'ions alkylammonium dans l'espace interlamellaire de smectites à densités de charge croissantes.....	10
Figure I.6 : Principe de la mise en œuvre dans le fondu.....	11
Figure I.7 : Différents états de dispersion schématisant les différentes structures possibles des nanocomposites polymère/argile.....	13
Figure I.8 : Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites.....	14
Figure II.1 : Structure chimique du polystyrène (a) et du polyéthylène (b).....	17
Figure II.2 : Structure chimique des modifiants organiques de l'argile.....	19
Figure II.3 : Courbe TG de la maghnite organophile.....	20
Figure II.4 : Variation de la contrainte à la rupture du mélange PS/PEBD en fonction du pourcentage en poids du PS.....	21
Figure II.5 : Variation de la dureté du mélange PS/PEBD en fonction du pourcentage en poids du PS.....	22
Figure II.6 : Plages de températures de mise en œuvre du polystyrène et du polyéthylène...	23
Figure II.7 : Etapes suivies dans la procédure expérimentale.....	23
Figure II.8 : Microscope à force atomique de type Pacific Nanotechnology.....	25
Figure II.9 : Illustration du mode non-contact.....	26
Figure II.10 : Eprouvette haltère selon la norme ASTM D638 (ISO 527).....	26
Figure II.11 : Principe de l'essai de dureté Vickers.....	27

Figure II.12 : Eprouvette pour essai choc (ISO 179).....	28
Figure II.13 : Courbe typique montrant les étapes de l'évolution torque-temps dans un rhéomètre à torque.....	28
Figure II.14 : Cycle thermique appliqué pour les échantillons au cours des analyses DSC...	30
Figure III.1 : Spectres IRTF de la maghnite sodique et la maghnite organophile.....	32
Figure III.2 : Spectre IRTF de la Bentone 38.....	33
Figure III.3 : Spectres IRTF de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% MTO, (c) PS/PEBD/1,5% MTO et (d) PS/PEBD/3% MTO.....	34
Figure III.4 : Spectres IRTF de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% B38, (c) PS/PEBD/1,5% B38 et (d) PS/PEBD/3% B38.....	34
Figure III.5 : Spectres DRX de la maghnite sodique et la maghnite organophile.....	35
Figure III.6 : Spectres DRX de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% MTO, (c) PS/PEBD/1,5% MTO et (d) PS/PEBD/3% MTO.....	36
Figure III.7 : Spectre DRX de la Bentone 38.....	37
Figure III.8 : Spectres DRX de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% B38, (c) PS/PEBD/1,5% B38 et (d) PS/PEBD/3% B38.....	38
Figure III.9 : Observation au microscope optique du mélange PS/PEBD pur.....	39
Figure III.10 : Observations au microscope optique des nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% B38, (b) PS/PEBD/0,5% MTO, (c) PS/PEBD/3% B38 et (d) PS/PEBD/3% MTO.....	39
Figure III.11 : Micrographie MEB de surface fracturée du mélange PS/PEBD pur.....	40
Figure III.12 : Micrographies MEB de surfaces fracturées des nanocomposites PS/PEBD/0,5% B38 et PS/PEBD/3% B38.....	41
Figure III.13 : Micrographie MEB de surface fracturée du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.....	41
Figure III.14 : Images 2D et 3D obtenues par AFM en mode non-contact pour le mélange PS/PEBD pur.....	42
Figure III.15 : Images 2D et 3D obtenues par AFM en mode non-contact pour les nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% B38 et (b) PS/PEBD/3% B38.....	43

Figure III.16 : Images 2D et 3D obtenues par AFM en mode non-contact pour les nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% MTO et (b) PS/PEBD/3% MTO.....	44
Figure III.17 : Hypothèse sur les mécanismes de compatibilisation par les plaquettes d'argile. (a) les polymères A et B ont une forte interaction avec l'argile, (b) les deux polymères ont une faible interaction avec l'argile, (c) le polymère A possède une forte interaction avec l'argile contrairement au polymère B.....	45
Figure III.18 : Courbes contrainte-déformation des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.....	48
Figure III.19 : Courbes contrainte-déformation des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.....	48
Figure III.20 : Variation de la déformation à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	49
Figure III.21 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	49
Figure III.22 : Variation du travail à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	50
Figure III.23 : Variation du module de Young des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	50
Figure III.24 : Variation de la contrainte à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	51
Figure III.25 : Variation de la dureté Vickers des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	52
Figure III.26 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	54
Figure III.27 : Plastogrammes des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.....	55
Figure III.28 : Plastogrammes des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.....	55
Figure III.29 : Variation de l'indice de fluidité des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.....	57

Figure III.30 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à 180°C.....	59
Figure III.31 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à 200°C.....	59
Figure III.32 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 180°C.....	60
Figure III.33 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 200°C.....	60
Figure III.34 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge à 180°C.....	61
Figure III.35 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge à 200°C.....	61
Figure III.36 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge à 180°C.....	62
Figure III.37 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge à 200°C.....	62
Figure III.38 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à 180°C.....	63
Figure III.39 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à 200°C.....	63
Figure III.40 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 180°C.....	64
Figure III.41 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 200°C.....	64
Figure III.42 : Thermogrammes DSC de fusion des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.....	65
Figure III.43 : Thermogrammes DSC de fusion des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.....	66
Figure III.44 : Thermogrammes DSC de cristallisation des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.....	66

Figure III.45 : Thermogrammes DSC de cristallisation des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.....	67
Figure III.46 : Courbes TG et TGD du mélange PS/PEBD pur.....	69
Figure III.47 : Courbes TG et TGD du nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38.....	70
Figure III.48 : Courbes TG et TGD du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.....	70
Figure III.49 : Représentation schématique d'une situation possible de compatibilisation par l'argile organophile entre la phase PS et la phase PEBD.....	72

Liste des abréviations

AFM : microscopie à force atomique

ATG : analyse thermogravimétrique

B38 : Bentone 38

C10A : Closite 10A

CEC : capacité d'échange cationique

DRX : diffraction des rayons X

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

IF : indice de fluidité

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

MEB : microscopie électronique à balayage

MET : microscopie électronique en transmission

MFI : melt flow index

MO : microscopie optique

MTO : maghnite organophile

MTS : maghnite sodique

PE : polyéthylène

PEBD : polyéthylène basse densité

PEHD : polyéthylène haute densité

PS : polystyrène

SEBS : styrène-éthylène-butylène-styrène

Introduction générale

L'industrie chimique mondiale produit des millions de tonnes de polymères par an, mais cette énorme quantité est issue d'un nombre restreint de types chimiques. Vu les critères de coût et de rapidité de développement, la recherche en matière plastique est orientée vers les mélanges de polymères pour la création de nouveaux matériaux adaptables à des usages bien définis [1].

Les mélanges de polymères non miscibles sont les plus fréquents en pratique. En fait, ils sont caractérisés par une faible adhésion interfaciale et, par conséquent, de mauvaises propriétés mécaniques [2-4]. Les propriétés finales de ces matériaux sont donc conditionnées par la qualité et la nature de l'interface entre les constituants, comme dans le domaine des polymères chargés. On parle alors non plus de miscibilité mais de compatibilité [5].

Deux voies de compatibilisation des mélanges de polymères à phases séparées peuvent être envisagées pour réduire la tension interfaciale entre les phases : l'ajout soit de copolymères blocs ou greffés ayant des constituants du même type ou compatibles avec les composants du mélange, soit de nanoparticules (l'argile exfoliée en particulier) [6-8].

Au cours des dernières années, des travaux s'orientent vers l'étude de l'effet compatibilisant de l'argile (modifiée organiquement) sur les mélanges de polymères immiscibles [9,10]. En effet, la modification de la surface de l'argile est nécessaire pour la compatibilisation de l'argile hydrophile avec le polymère hydrophobe. Généralement, on procède à un échange cationique (organophilisation) avec des sels quaternaires d'alkylammonium [11-18].

Malgré le traitement de la surface de l'argile, la dispersion des feuillets phyllosilicates au sein de la matrice polymère n'est pas facile à réaliser. Selon les éléments et les facteurs intervenant dans l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir un composite conventionnel (microcomposite), un nanocomposite intercalé (intercalation d'une partie du polymère entre les feuillets) ou encore un nanocomposite exfolié (dispersion individuelle des feuillets dans la matrice polymère) [19-23].

En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe, car elle résulte très souvent de la combinaison des structures intercalée et exfoliée, d'où l'apparition d'une notion d'« exfoliation partielle » [19,24]. Cependant, la dispersion complète des feuillets à l'échelle nanométrique (exfoliation) au sein de la matrice polymère est la morphologie la plus recherchée. C'est, en effet, l'état idéal de dispersion qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrières des polymères [12,25]. Par ailleurs, des améliora-

tions considérables des propriétés ont été observées juste en ajoutant de faibles taux (<5%) d'argile dans la matrice polymère [11,26,27].

Les mélanges à base de polyéthylène (PE) et polystyrène (PS) font l'objet de nombreuses études. Néanmoins, la majorité de ces études repose sur l'ajout d'un copolymère compatibilisant dans les mélanges PE/PS. L'objectif de ce travail est donc d'étudier les effets de l'argile organophile, comme agent compatibilisant, sur les propriétés structurales, morphologiques, mécaniques, rhéologiques et thermiques du mélange PS/polyéthylène basse densité (PEBD).

Des systèmes ternaires PS/PEBD/argile ont été préparés par malaxage à l'état fondu, en utilisant un mélangeur à deux cylindres puis une extrudeuse mono-vis. Deux argiles différentes ont été utilisées, la Bentone 38 (B38) et la maghnite organophile (MTO), avec un taux variant de 0 à 3% en poids, pour un rapport massique PS/PEBD constant et égal à 80/20.

La présente thèse a été structurée en une partie théorique (chapitre I) suivie d'une partie expérimentale (chapitres II et III). Le chapitre I est consacré à une revue bibliographique sur les mélanges polyéthylène/polystyrène chargés de nanoparticules d'argile. Le chapitre II présente les différents matériaux et techniques de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail. Ce chapitre décrit aussi la procédure expérimentale et les conditions d'élaboration des mélanges étudiés. Enfin, le chapitre III concerne l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur la caractérisation des nanocomposites PS/PEBD/argile.

Chapitre I : Mélanges polyéthylène/polystyrène chargés de nanoparticules d'argile

Dans ce chapitre, nous présentons ce qui a été rapporté dans la littérature pour les nanocomposites polyéthylène/polystyrène/argile, ayant comme matrice le mélange polyéthylène/polystyrène et comme charge la montmorillonite.

Le rappel des principales caractérisations de ce mélange de polymères immiscibles en présence de nanocharge d'argile va permettre de situer notre contribution à l'étude de l'élaboration de nanocomposite polyéthylène basse densité/polystyrène/argile organophile par intercalation à l'état fondu.

I.1. Les mélanges polyéthylène/polystyrène

Du fait des propriétés antagonistes des deux homopolymères, les chercheurs se sont beaucoup intéressés aux mélanges à base de polyéthylène et polystyrène en essayant de combiner au sein d'un seul matériau les propriétés de ces deux polymères par l'élaboration des mélanges PE/PS. Cependant, le polyéthylène et le polystyrène sont non miscibles à l'état fondu. Ceci est dû au fait que ces deux polymères n'ont pas la même structure chimique : le PS est un polymère amorphe et polaire à chaînes rigides, par contre le PE est un polymère semi-cristallin et apolaire à chaînes flexibles. Pour ces raisons, leurs mélanges, d'un point de vue morphologique, présentent une nette séparation de phases [5].

Différents travaux [28-33] ont été effectués sur la compatibilisation des mélanges PE/PS en vue d'améliorer les propriétés de ces mélanges en évitant la séparation des phases.

I.1.1. Compatibilisation

Compatibiliser des mélanges de polymères à phases séparées veut dire modifier l'interface par la formation de liens (physiques ou chimiques) entre les polymères. C'est une procédure qui a pour objectif de diminuer la tension interfaciale entre les phases, éviter la coalescence des particules au cours du processus de fusion et augmenter l'adhésion interfaciale. Cela peut être atteint par l'addition de copolymères blocs ou greffés ayant des constituants du même type ou compatibles avec les composants du mélange [6,34]. Il a été observé dans beaucoup de cas que l'addition de nanoparticules (particulièrement l'argile exfoliée) peut aussi éviter la coalescence en gardant une meilleure dispersion après le cisaillement du mélange [6].

Néanmoins, les deux méthodes les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles sont :

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

Pour les mélanges PE/PS, la méthode de compatibilisation qui consiste à ajouter un copolymère préformé semble être mieux adaptée grâce à la facilité de sa mise en œuvre. Par contre, l'autre méthode étant très difficile à appliquer compte tenu du fait qu'il faudrait procéder au préalable, à un greffage pour fonctionnaliser aussi bien le PE que le PS.

Différent types de copolymères ont été utilisés pour compatibiliser les mélanges PE/PS. Cependant, de nombreuses études ont porté un intérêt particulier au copolymère tribloc SEBS (styrène-éthylène-butylène-styrène) [5].

I.1.2. Morphologies

La morphologie finale d'un mélange de polymères incompatibles est en relation très forte avec le processus de mélangeage. Pour un certain mélange, on peut obtenir une morphologie gouttelettes/matrice dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse bis vis alors que pour la même composition, on obtiendra plutôt une morphologie fibrillaire en utilisant une extrudeuse mono vis. C'est la compétition entre rupture et coalescence générée par l'écoulement complexe existant dans le mélangeur qui définit la morphologie (nombre et distribution de la taille des gouttelettes dispersées, structures continues) [35].

Dans le cas des mélanges, la morphologie est classiquement influencée par la composition et les propriétés des homopolymères qui les constituent. Elle est aussi particulièrement influencée par la modification de l'interface liée à l'addition d'un copolymère de type dibloc ou tribloc. Les morphologies du mélange PE/PS (20/80) avec et sans compatibilisant (SEBS) sont présentées sur les figures I.1 et I.2.

Sur la figure I.2, on observe une adhésion parfaite entre les deux phases en présence et les vides à l'interface ne sont plus présents (comme dans le cas du mélange équivalent non compatibilisé) [5].

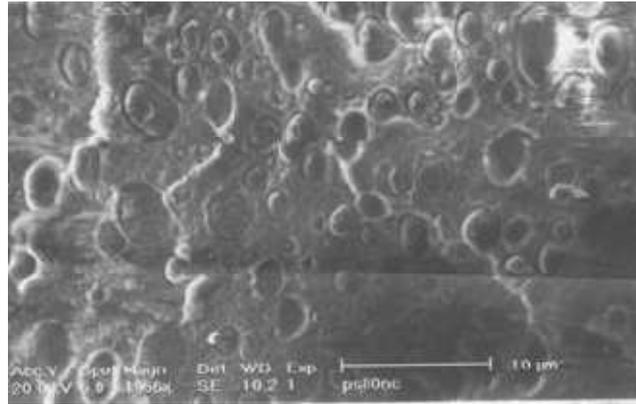


Figure I.1 : Morphologie du mélange PE/PS (20/80) non compatibilisé, élaboré à une vitesse de rotation de vis 60 tr/min, observée par microscopie électronique à balayage [5].

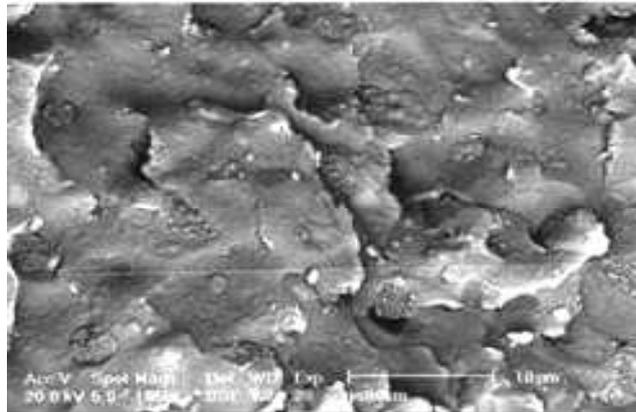


Figure I.2 : Morphologie du mélange PE/PS (20/80) compatibilisé, élaboré à une vitesse de rotation de vis 60 tr/min, observée par microscopie électronique à balayage [5].

I.1.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mélanges de polymères hétérogènes dépendent fortement de la taille des particules dispersées [4]. Généralement, les mélanges de polymères immiscibles se caractérisent par de grosses phases dispersées et une faible adhésion interfaciale, ce qui engendre de faibles propriétés mécaniques [3]. La modification de l'interface par l'addition d'un agent compatibilisant permet d'améliorer ces propriétés.

Le PE est un matériau ductile, ayant un faible module et un allongement à la rupture élevé, alors que le PS est un matériau fragile ayant un module élevé et un très faible allongement à la rupture. A cause de l'immiscibilité entre le PE et le PS, le mélange PE/PS présente un faible comportement en traction, notamment un allongement à la rupture inférieur par rapport au PE vierge [29].

En outre, les propriétés du mélange à base de polyéthylène et polystyrène sont liées aux paramètres suivants [5] :

- La structure macromoléculaire des chaînes en présence (possibilité d'enchevêtrements à l'interface...),
- Le rapport de viscosités entre les phases,
- Les conditions de mise en œuvre (nature du procédé, température...), dans le sens où elle influent sur la morphologie du mélange,
- Le traitement thermique et le vieillissement subis par le système après sa mise en œuvre. Un refroidissement rapide peut, par exemple, piéger des molécules aux interfaces, alors qu'un refroidissement lent ou un recuit favorise l'organisation de la phase cristalline PE. Le traitement thermique et le vieillissement influencent également la cristallinité.

I.2. La montmorillonite

C'est une argile très connue, de type phyllosilicate, appartenant à la famille des smectites. Sa dénomination provient de celle du gisement de Montmorillon dans la Vienne, en France. Cette argile n'est jamais pure à l'état naturel. Des minerais contenant au moins 75 % de montmorillonite portent l'appellation commerciale de Bentonite [36].

I.2.1. Structure

La montmorillonite, de formule $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2$, se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires (Figure I.3). Ces particules sont elles mêmes constituées par l'empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire ou galerie [37].

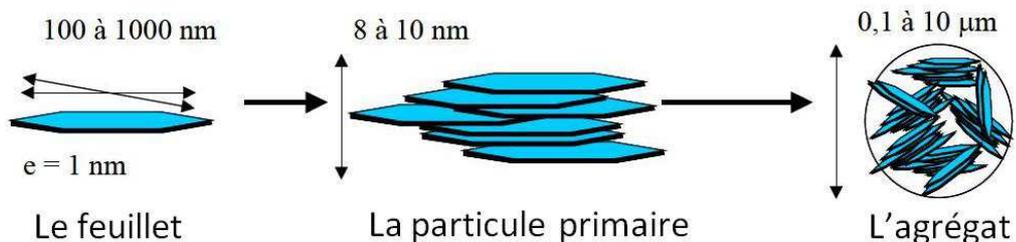


Figure I.3 : Microstructure de la montmorillonite [38].

Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (Figure I.4). L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques et Al^{3+} dans les sites octaédriques. En couche octaédrique, et un peu aussi en couche tétraédrique, existent des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge différente (Al^{3+} est remplacé le plus souvent par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} et Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+}). Cela a pour conséquence de rompre l'électroneutralité du feuillet. La présence de cations (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électroneutralité de la particule [37].

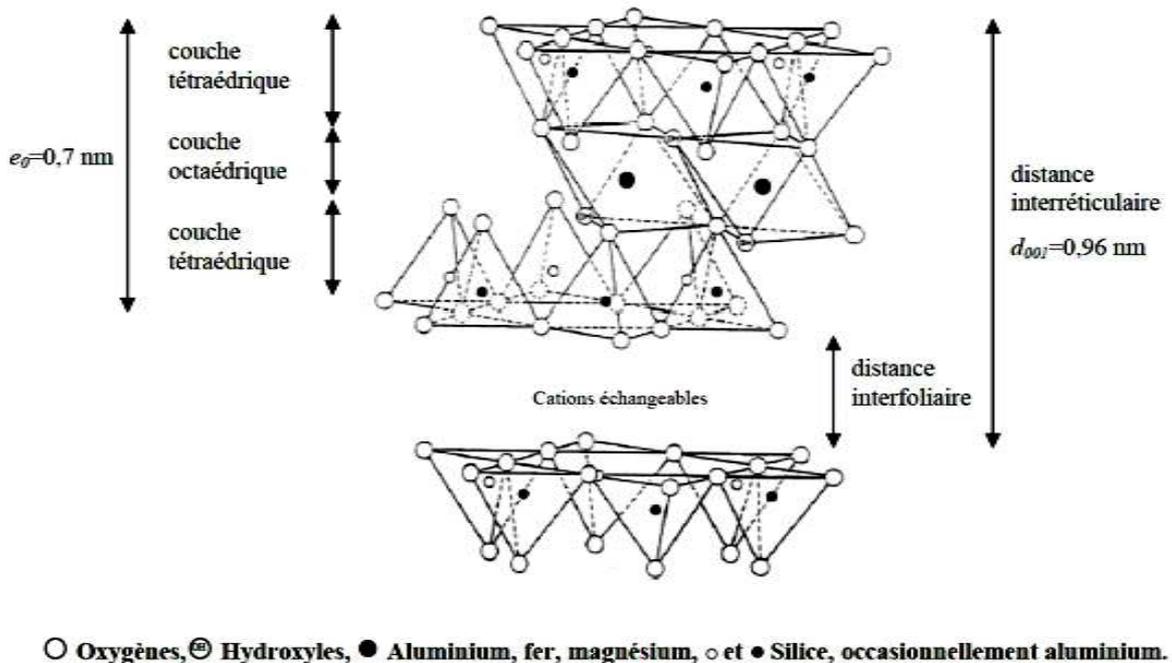


Figure I.4 : Structure cristallographique de la montmorillonite [39].

I.2.2. Caractéristiques physiques

I.2.2.1. Propriété de gonflement

L'introduction de molécules d'eau et de cations volumineux entre les feuillets augmente la distance interfoliaire. L'élimination de ces molécules par déshydratation ou décationisation, qui sont des opérations réversibles, permet de restreindre cet espace interfoliaire [36].

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratés permettent grâce à leur complexation avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins facilement échangeable.

L'organisation des feuillets aux différentes échelles influe également sur le gonflement. L'importante surface spécifique développée par les feuillets de montmorillonite permet une forte adsorption d'eau et leur flexibilité permet de créer des pores au sein des particules. D'autre part, les feuillets d'une particule peuvent se délaminer par translation ou rotation dans leur plan (x, y). Ces effets de déformation et de délamination permettent de créer des pores au sein des particules primaires. On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du cristal, de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégat) [38].

I.2.2.2. 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 g d'argile [38].

Calcul théorique de la CEC d'une montmorillonite

Définie comme la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 100 g d'argile à pH 7, la capacité d'échange s'exprime en milli-équivalents (meq) pour 100 g d'argile. Le milli-équivalent est égal à $(\text{charge}/\text{masse}) \times 1000$; il est égal à une centimole de

charge unitaire par kilogramme de matière sèche (cmol kg^{-1}). La capacité d'échange est calculée suivant la relation :

$$\text{CEC} = (\text{charge/masse}) \times 1000 \times 100 \quad (\text{I.1})$$

Soit une montmorillonite dont la demi-maille a pour formule : $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{OH})_2\text{Na}_{0,3}$. La masse de la demi-maille est égale à 367 g ; la charge est égale à 0,33 donc

$$\text{CEC} = (0,33/367) \times 10^5 = 89,9 \text{ meq}/100\text{g}$$

Cette valeur de 89,9 meq/100g correspond à la capacité d'échange des sites interfoliaires. Il s'y ajoute la CEC liée aux surfaces externes des cristaux (ou quasi-cristaux). L'ensemble varie de 100 à 120 meq/100g [40].

I.2.2.3. Surface spécifique

Si l'espace interfoliaire était accessible, les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, de l'ordre de 800 m^2/g . Les argiles naturelles présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g , alors que les argiles échangées avec des cations lourds et volumineux peuvent avoir des surfaces spécifiques de quelques centaines de m^2/g [36].

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante, de l'ordre de 600 à 800 m^2/g , couplée à une très grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile [38].

I.2.3. Modification organophile

Le caractère hydrophile des argiles naturelles n'est pas favorable à leur bonne dispersion dans les polymères, qui sont généralement peu polaires. Il est donc nécessaire de faire subir aux argiles un traitement de surface destiné à les rendre compatibles avec la matrice. La méthode de loin la plus courante est l'échange cationique par un cation organique amphiphile. Les ions alkylammonium sont les plus utilisés (notamment les ions alkylammonium quaternaires [41]). La surface de l'argile est d'autant moins polaire que la chaîne alkyle est longue et que la densité de charge (et donc le nombre de cations organiques) est élevée. A densité de charge élevée, les chaînes adoptent une organisation de type paraffinique (Figure I.5) [42].

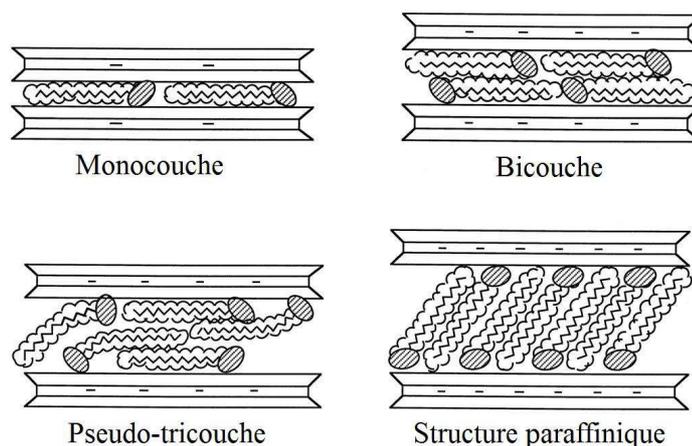


Figure I.5 : Représentation schématique de l'organisation d'ions alkylammonium dans l'espace interlamellaire de smectites à densités de charge croissantes [12,42].

La modification de l'argile a donc pour but de permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries formées par les feuillets. Une simple réaction d'échange permet d'effectuer cette modification en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs par des cations organiques de taille plus importante (porteurs de longues chaînes alkyles). L'échange de ces cations va avoir pour conséquence d'augmenter la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi l'intercalation des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles, les cations organiques jouant le rôle de surfactant.

Suivant sa longueur, la chaîne alkyle va adopter des conformations différentes, ce qui va modifier l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile. Deux paramètres jouent un rôle prépondérant dans la conformation adoptée par le surfactant : la capacité d'échange cationique, qui agit sur la densité de cations à la surface du feuillet, et la longueur de la chaîne alkyle, qui influe sur la distance séparant les feuillets [37].

I.3. Les nanocomposites polyéthylène/polystyrène/argile organophile

Les argiles lamellaires de type montmorillonite sont de plus en plus utilisées comme renfort dans des matrices polymères. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent, de façon considérable, les propriétés mécaniques ainsi que le niveau d'imperméabilité et la résistance au feu avec un faible taux de charge [43].

Pour les mélanges de polymères immiscibles, les phyllosilicates ont été utilisés comme agents compatibilisants dans de nombreuses études [44-51]. Une hybridation appropriée des

mélanges PE/PS avec des ingrédients nano-structurés va satisfaire aux besoins diversifiés des applications commerciales [10,52,53].

I.3.1. Mise en œuvre

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymère. Les principales sont :

- Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant),
- Le mélange dans le polymère fondu,
- La polymérisation in situ en présence de nanoparticules.

La mise en œuvre dans le fondu a la préférence des industriels de par sa simplicité et sa rentabilité. En effet, l'intérêt qu'elle présente, en dehors de s'affranchir de l'utilisation de solvant, est qu'elle permet l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères [37].

I.3.1.1. Mélange à l'état fondu

Le principe est de mélanger le polymère à l'état fondu (thermoplastique) et l'argile de préférence préalablement modifiée. Le cisaillement effectué lors du mélangeage (en extrusion par exemple) influe sur la dispersion des nanofeuillets. Dans ces conditions, si l'interaction entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante pour pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié (Figure I.6) [37].

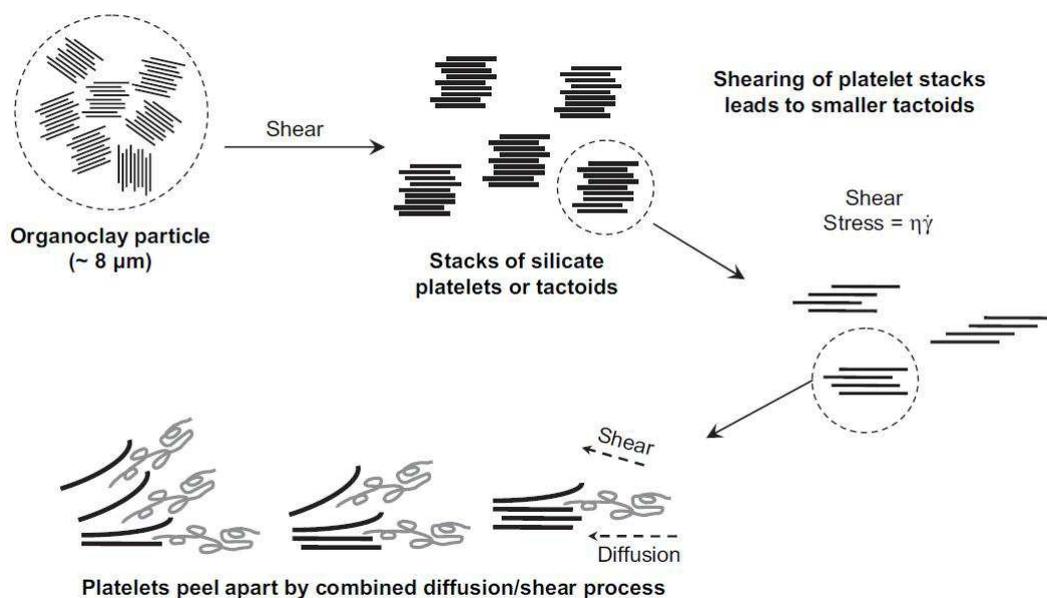


Figure I.6 : Principe de la mise en œuvre à l'état fondu [6,37].

I.3.1.2. Morphologies des nanocomposites

Malgré le traitement et la modification organophile de la surface de l'argile, la dispersion des feuillets phyllosilicates dans un polymère n'est pas facile à réaliser. La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymère ainsi que la méthode et les conditions de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère. De ce fait, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir trois morphologies distinctes du nanocomposite final (Figure I.7) [19]:

- Composite conventionnel (microcomposite), dans lequel le polymère ne s'insère pas entre les feuillets, et les feuillets demeurent sous forme d'agrégats dispersés dans le polymère (appelés aussi tactoïdes). Dans un tel cas, l'ajout de l'argile joue un rôle quasi-inexistant, surtout à faible taux de charge.
- Nanocomposite intercalé, dans lequel une partie du polymère est intercalée entre les feuillets avec une légère augmentation de la distance interfoliaire tout en gardant une régularité dans l'empilement des feuillets.
- Nanocomposite exfolié, dans lequel les feuillets sont complètement dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère.

La dispersion individuelle des feuillets (cas de l'exfoliation) est la morphologie la plus recherchée. Cet état de dispersion conduit à l'amélioration des propriétés thermiques et surtout barrières et dans certains cas il améliore également les propriétés mécaniques des polymères, sans grandement affecter leur densité, ni leur éventuelle transparence [19].

Les morphologies citées ci-dessus constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'« exfoliation partielle ». En outre, il existe également la notion de morphologie « intercalée désordonnée » et de morphologie « exfoliée ordonnée ». La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique [54].

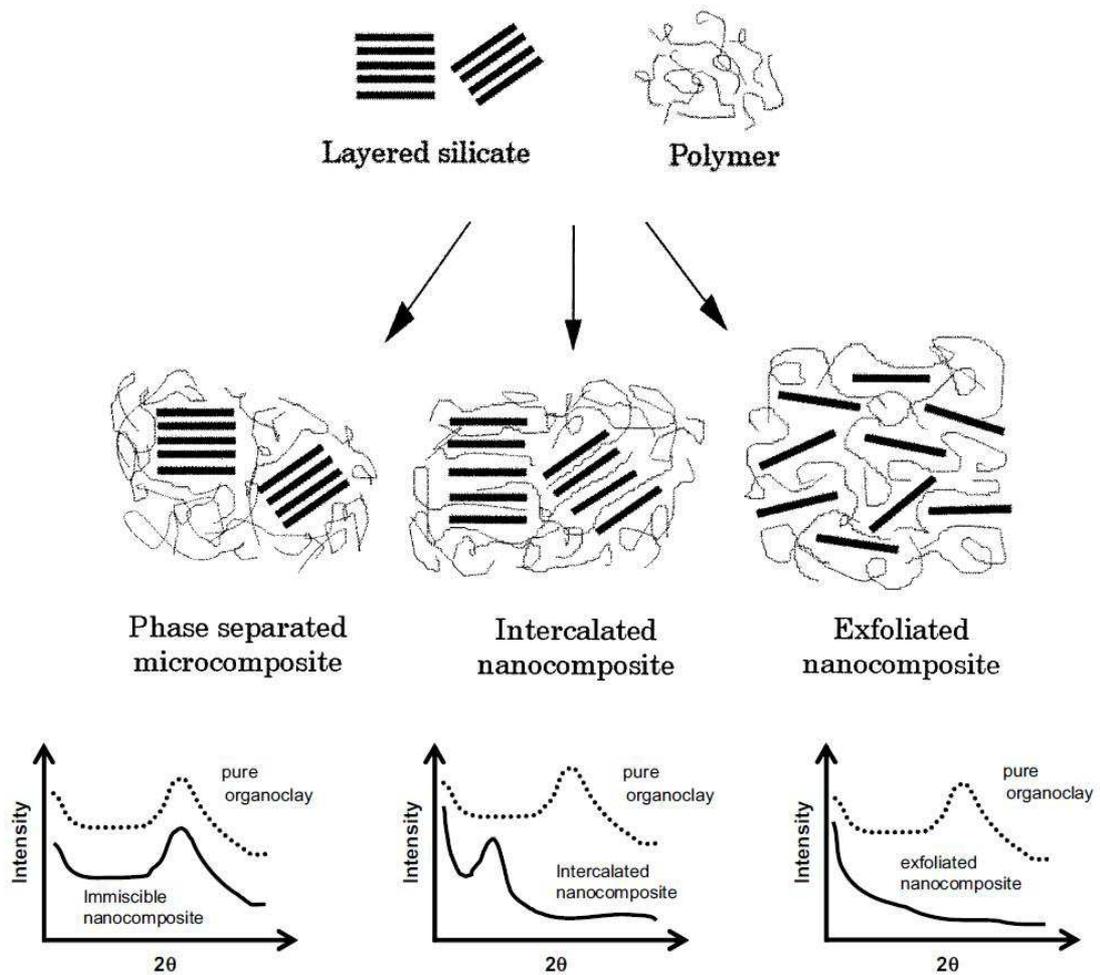


Figure I.7 : Différents états de dispersion schématisant les différentes structures possibles des nanocomposites polymère/argile [6,19,25].

Deux caractéristiques essentielles vont influencer sur les propriétés des nanocomposites, à savoir : la dispersion et la distribution des nanocharges. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts. Sans une bonne dispersion et distribution (Figure I.8), on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux [37].

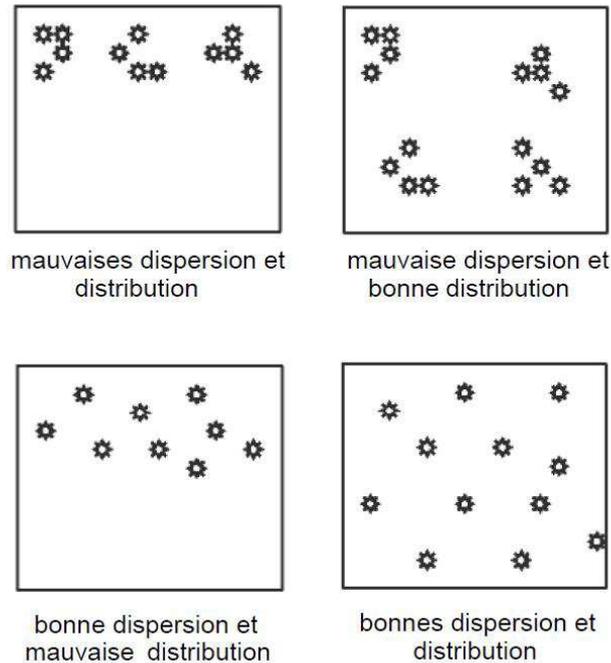


Figure I.8 : Concept de dispersion et de distribution dans les nanocomposites [37].

I.3.2. Influence de l'argile sur les propriétés des mélanges polyéthylène/polystyrène

I.3.2.1. Propriétés structurales

La dispersion de 4 % en poids d'une argile modifiée organiquement (Cloisite 10A (C10A)) dans la matrice polymère PS/PEBD (80/20) a été étudiée par **Ryu** et coll. [53] en utilisant la diffraction des rayons X (DRX). Leur objectif était d'améliorer la compatibilité entre le PS et le PEBD au moyen du processus de traitement par ultrasons utilisé dans la préparation du nanocomposite PS/PEBD/C10A, en plus de l'amélioration de la dispersion à l'échelle nanométrique des feuillets de l'argile dans la matrice polymère à l'état fondu en utilisant des ondes ultrasonores. Les spectres DRX ont montré que le pic caractéristique de l'argile, situé à $2\theta = 4,58^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire de 19,24 Å (selon la loi de Bragg), disparaît dans le cas du système composite PS/PEBD/C10A, ce qui est éventuellement dû à une structure exfoliée de l'argile dans la matrice polymère.

Pour vérifier ce résultat et étayer la caractérisation de la structure du nanocomposite préparé, **Ryu** et coll. [53] ont utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) qui a montré une dispersion entière des feuillets silicates au sein de la matrice polymère confirmant ainsi la structure exfoliée du nanocomposite PS/PEBD/C10A.

I.3.2.2. Propriétés morphologiques

Les systèmes à deux phases tel que PE/PS nécessitent, pour la compréhension des interactions interfaciales/compatibilisation, une étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).

Ryu et coll. [53] ont trouvé que, par rapport à un simple mélangeage, l'utilisation des ultrasons dans la préparation du nanocomposite PS/PEBD/C10A réduit considérablement la taille des particules ou domaines de la phase dispersée PEBD. Ces auteurs expliquent la compatibilisation in situ entre le PS et le PEBD par la production de macroradicaux et la formation d'un copolymère.

George et coll. [55], en étudiant le mélange PS/polyéthylène haute densité (PEHD) (80/20) chargé d'une argile kaolinite modifiée organiquement, ont montré l'effet de la charge sur les caractéristiques interfaciales et par conséquent les propriétés mécaniques du mélange PS/PEHD. L'incorporation de l'argile organophile a amélioré l'adhésion interfaciale entre le PS et le PEHD et a abouti à une morphologie plus homogène du mélange.

I.3.2.3. Propriétés mécaniques

Les essais mécaniques menés par **George** et coll. [55] sur le nanocomposite PS/PEHD/argile organophile ont révélé un effet favorable de la charge, à faibles taux : 1, 2 et 3% en poids, sur le comportement du mélange de polymères. L'augmentation de la résistance à la traction du mélange PS/PEHD après l'ajout de l'argile organophile indique qu'une bonne interaction a eu lieu entre la charge et la matrice. La résistance au choc ainsi que la résistance à la flexion ont aussi connu une augmentation qui peut être attribuée à l'augmentation de la ténacité du mélange de polymères et à la compatibilité entre la charge et la matrice. En outre, l'amélioration des propriétés mécaniques peut être liée à une bonne dispersion des particules d'argile dans la matrice polymère.

I.3.2.4. Propriétés rhéologiques

Ryu et coll. [53] ont observé, à partir de l'analyse rhéologique, une amélioration significative du module de conservation du nanocomposite PS/PEBD/C10A en particulier à la gamme des basses fréquences. Ce comportement, spécifique à celui d'un matériau pseudo-solide, est dû à la formation d'une connectivité physique ou d'un réseau de percolation entre les feuillets de l'argile nanostructurée dispersés dans la matrice polymère.

George et coll. [55] ont constaté, à partir du test de l'indice de fluidité, que la présence de l'argile organophile fait réduire considérablement l'indice de fluidité du mélange PS/PEHD. Ceci est une indication de la pénétration des chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire des particules d'argile. La mobilité et les propriétés rhéologiques des chaînes de polymère sont donc affectées par les interactions entre les chaînes de polymère et la surface du silicate.

I.3.2.5. Propriétés thermiques

Dans leur analyse thermogravimétrique (ATG) du nanocomposite PS/PEBD/C10A, **Ryu** et coll. [53] ont montré que la dispersion à l'échelle nano de l'argile améliore considérablement la stabilité thermique. Cet effet bénéfique peut être expliqué par la diminution de la diffusion de l'oxygène et des produits volatils à travers le matériau composite.

I.4. Conclusion

L'élaboration des mélanges ternaires polymère1/polymère2/argile est un processus complexe, car on doit tenir compte de la compatibilité entre les deux polymères ainsi que leur compatibilité avec l'argile. Il s'agit donc d'un problème de compatibilisation multiple qui nécessite de préciser le type d'amélioration pris en considération en fonction des éléments et des facteurs qui interviennent dans l'élaboration du nanocomposite. En fait, l'état de dispersion et de distribution de l'argile, ayant préalablement subi un traitement de surface, dans la matrice polymère, constitue un point très important dans l'amélioration des propriétés du mélange de polymères immiscibles.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Matériaux

II.1.1. Matrice polystyrène/polyéthylène basse densité

Les informations commerciales du polystyrène (PS) et du polyéthylène basse densité (PEBD) utilisés dans cette étude sont données dans le tableau II.1 et la formule chimique de ces deux thermoplastiques est décrite sur la figure II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des polymères utilisés.

Polymère	PS Cristal	PEBD
Fournisseur	Hamtech	Repsol YPF
Grade	15 NFI	ALCUDIA [®] 2107F
Application	Injection	Film soufflé
MFI (g/10 min)	24,75 (200°C, 5 kg)	0,7 (190°C, 2,16 kg)
Densité à 23 °C	–	921 kg/m ³

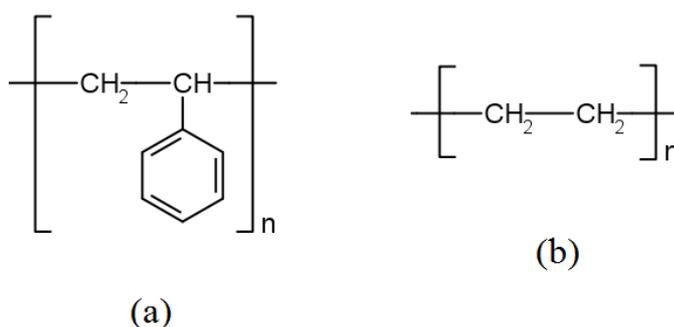


Figure II.1 : Structure chimique du polystyrène (a) et du polyéthylène (b).

II.1.2. Charges argileuses

Deux argiles organophiles ont été utilisées dans cette étude : la Bentone 38 (B38), qui est une montmorillonite organophile commerciale (Bentone Sud, France), et la maghnite organophile (MTO), qui a été élaborée à partir d'une montmorillonite sodique industrielle de Maghnia.

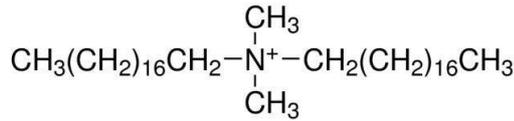
Les argiles modifiées diffèrent l'une de l'autre selon le type de tensioactif (cation modifiant) localisé dans les galeries interfoliaires. La modification a été faite par la technique de l'échange cationique avec des ions alkylammonium quaternaires (Figure II.2) : diméthylidoc-tadecylammonium pour la Bentone 38 et triméthylodécylammonium bromide (vendu par Sigma-Aldrich) pour la maghnite organophile. Les caractéristiques de la Bentone 38 et de la montmorillonite sodique sont données dans les tableaux II.2 et II.3 respectivement.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de la Bentone 38.

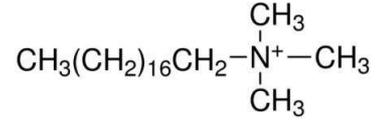
Composition	Dérivé organique d'une montmorillonite magnésienne
Poids spécifique	1,8 g/cm ³
Densité non tassé	< 0,45
Teneur en eau	< 3%
Finesse : refus au tamis Afnor 20 (maille de 80 µm)	< 5%
Dimension des particules de produits convenablement dispersés	Epaisseur : 0,002–0,004 µm Autres dimensions : 0,05–1 µm

Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite sodique.

Composition	Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
	%	59,78	14,86	2,02	1,81	1,31	0,13
Masse volumique ; g/cm³	2,54						
Surface spécifique Blaine ; cm²/g	2729						



Diméthylodioctadecylammonium



Triméthylodioctadecylammonium

Figure II.2 : Structure chimique des modifiants organiques de l'argile.

Les ions modifiants fortement liés aux feuillets (ions alkylammonium compensant le déficit de charge du feuillet) se caractérisent par une stabilité thermique supérieure à celle des ions qui sont simplement physisorbés sur les particules d'argile [38].

L'utilisation d'une argile organophile commerciale modifiée par des ions alkylammonium autres que ceux que nous avons utilisé permet de varier les interactions chimiques créées à l'interface argile/polymère.

II.2. Procédure expérimentale

II.2.1. Modification organophile de l'argile par échange cationique

Une montmorillonite sodique industrielle (CEC = 120 meq/100 g) a été modifiée chimiquement, sans purification préliminaire, avec des ions alkylammonium quaternaires.

La montmorillonite sodique signifie que la montmorillonite naturelle dont elle est issue a été enrichie en ions sodium Na^+ . Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions sodium aux ions initialement présents dans les galeries. Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau [38].

Le mode opératoire utilisé pour le traitement organophile de l'argile (greffage à 1 CEC) est le suivant :

- Disperser 10 g de montmorillonite sodique dans 100 ml d'eau distillée pendant trois heures (pour faciliter l'échange cationique).
- Dissoudre 4,71 g de bromure de triméthylodioctadecylammonium dans de l'eau distillée à 80°C.
- Introduire la solution d'ions alkylammonium et la quantité d'argile gonflée dans un erlenmeyer d'un litre.

- Porter la suspension à 80°C (pour un échange cationique optimisé) sous agitation pendant trois heures sur un agitateur magnétique chauffant.
- Centrifuger et rincer six fois par de l'eau distillée à 80°C (pour éliminer les cations inorganiques).
- Vérifier l'élimination des ions bromure par addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au résidu de rinçage.
- Sécher 24 heures à 80°C en étuve.
- Broyer et tamiser la montmorillonite organophile.

La figure II.3 représente la courbe thermogravimétrique de la montmorillonite organophile obtenue, qui sera par la suite appelée maghnite organophile. Il faut préciser que la perte de masse à 200°C est attribuée aux ions alkylammonium adsorbés à l'extérieur des galeries. Les pertes de masse aux températures supérieures à 200°C sont représentatives des ions fortement liés aux feuillets de montmorillonite dans les galeries interfoliaires.

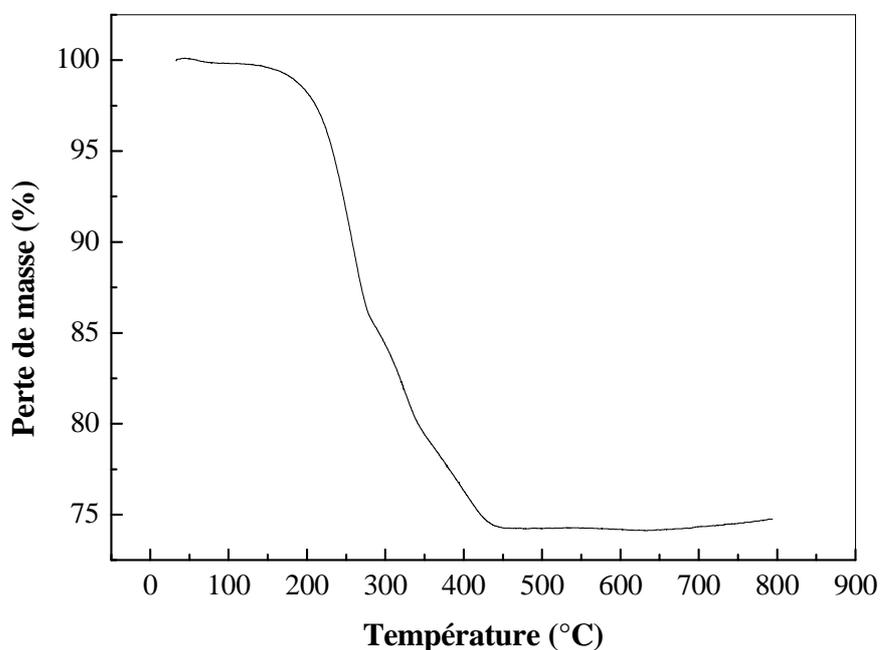


Figure II.3 : Courbe TG de la maghnite organophile.

II.2.2. Compositions des nanocomposites

Les nanocomposites PS/PEBD/argile ont été préparés en respectant les compositions présentées dans le tableau II.4. La masse totale de chaque mélange est de 400 g. Le rapport de la masse du PS à la masse du PEBD a été maintenu constant et égal à 80/20 et la concentration massique de l'argile a été variée de 0 à 3%.

Tableau II.4 : Compositions des nanocomposites étudiés.

% PS	80	79,6	78,8	77,6
% PEBD	20	19,9	19,7	19,4
% argile : B38, MTO	0	0,5	1,5	3

La formulation choisie (80/20) du mélange de polymères PS/PEBD est justifiée par les tests mécaniques (traction et dureté) de différentes formulations du mélange PS/PEBD : 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 et 100/0. Les résultats obtenus (Figures II.4 et II.5) démontrent un meilleur comportement mécanique du mélange PS/PEBD à 80% de PS.

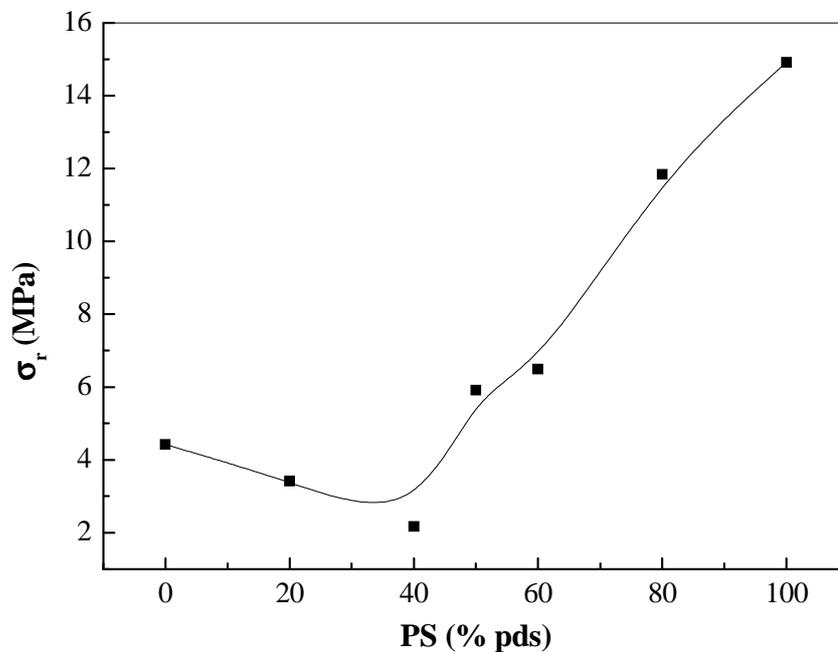


Figure II.4 : Variation de la contrainte à la rupture du mélange PS/PEBD en fonction du pourcentage en poids du PS.

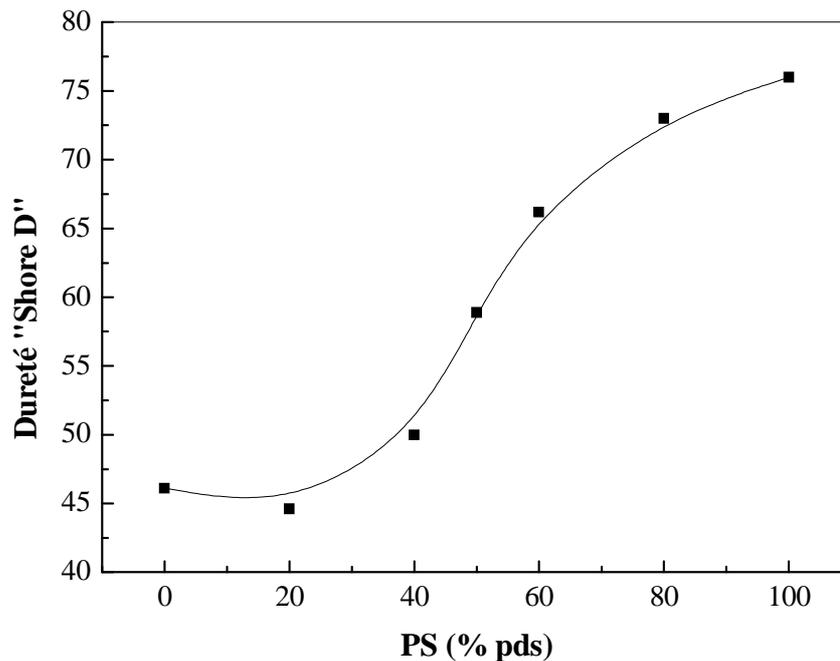


Figure II.5 : Variation de la dureté du mélange PS/PEBD en fonction du pourcentage en poids du PS.

II.2.3. Méthode d'élaboration

Les matériaux composites ont été préparés à l'état fondu en dispersant l'argile dans le mélange de polymères préalablement fondu sur un mélangeur à deux cylindres type Schwabenthan (diamètre 150 mm, longueur 350 mm, rapport de vitesse des deux cylindres 1:1,2). Les différents mélanges sont malaxés à 180°C pendant 10 minutes (4 minutes pour le prémélange des deux polymères et 6 minutes après l'incorporation de l'argile). Les matériaux obtenus sont refroidis à l'air libre, découpés puis broyés avant de subir un cycle d'extrusion pour assurer une bonne homogénéisation des phases. Une extrudeuse monovis type Controlab 20D a été utilisée à une vitesse de rotation de la vis de 40 tr/min et un profil de température de 180, 190 et 200°C. Après refroidissement à l'air libre, les extrudats sont broyés.

La dégradation thermique des ions alkylammonium, importante au-delà de 200°C, et les températures de mise en œuvre du PS et du PEBD (Figure II.6) justifient un tel choix des températures de malaxage et d'extrusion des mélanges. Les différentes étapes suivies dans la procédure expérimentale sont résumées sur la figure II.7.

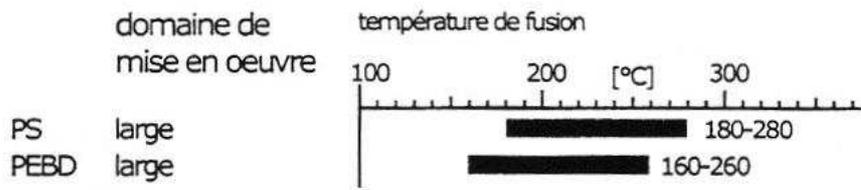


Figure II.6 : Plages de températures de mise en œuvre du polystyrène et du polyéthylène [5].

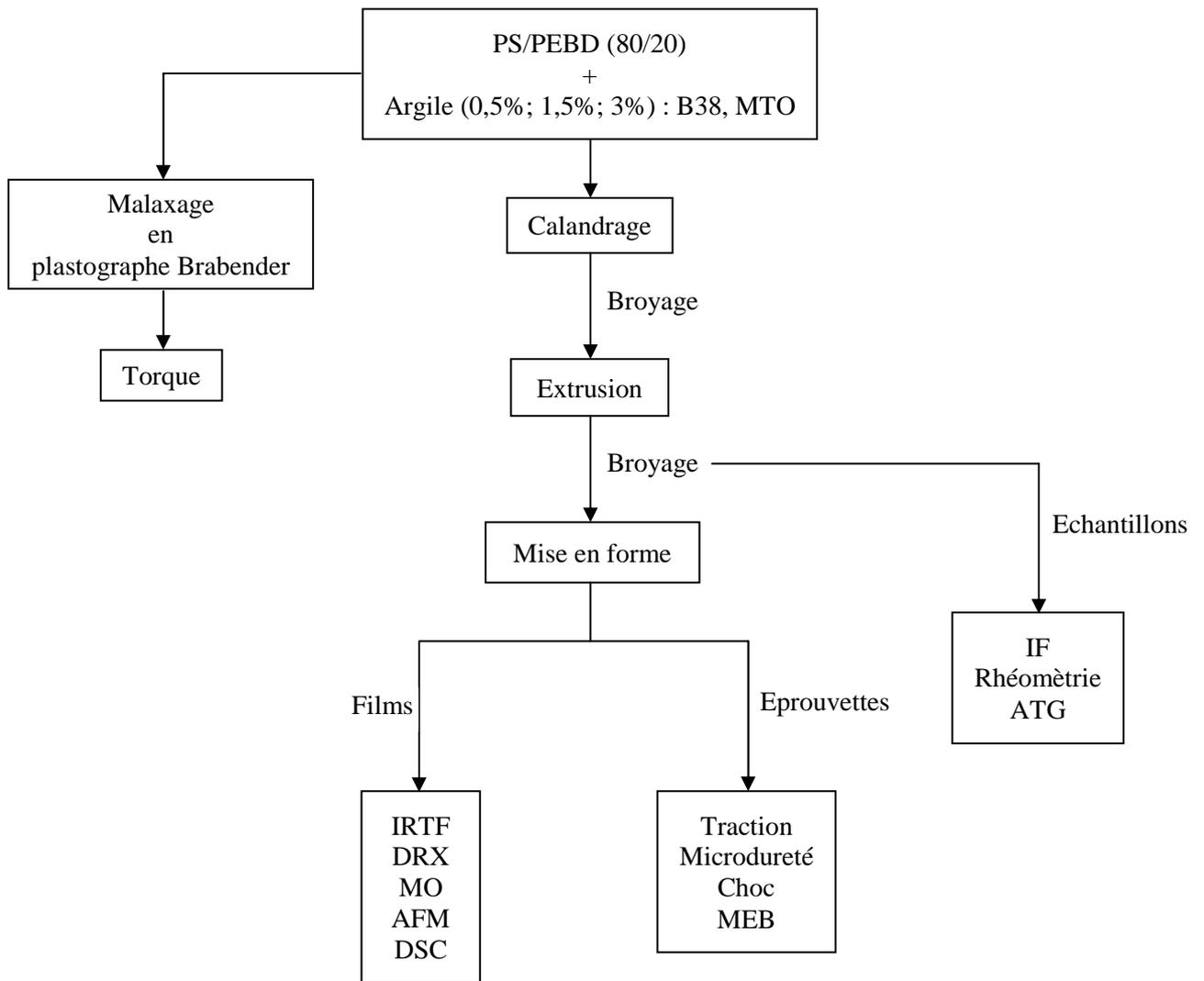


Figure II.7 : Etapes suivies dans la procédure expérimentale.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Caractérisation structurale et morphologique

II.3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Les spectromètres IRTF utilisés pour l'analyse de l'argile et des nanocomposites PS/PEBD/MTO et PS/PEBD/B38 sont respectivement : Perkin Elmer Spectrum Two (nombre de scans 32, résolution 4 cm^{-1} , domaine $450\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$), Perkin Elmer Spectrum 1000 (nombre de scans 5, résolution 4 cm^{-1} , domaine $450\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$), Shimadzu FTIR-8400S (nombre de scans 60, résolution 2 cm^{-1} , domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$).

II.3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Généralement, la diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines ainsi que les distances réticulaires d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Dans le cas des nanocomposites, la direction qui nous intéresse pour caractériser le sens de l'évolution de la dispersion de l'argile dans le polymère correspond aux indices de Miller suivants : $h = 0$, $k = 0$ et $l = 1$. L'identification de l'état de dispersion dans un matériau nanocomposite se fait par comparaison de son spectre DRX avec celui de l'argile [19].

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre Panalytical Expert Pro, en utilisant la raie Cu-K_α de longueur d'onde $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$. L'intervalle d'angles balayé est compris entre 2° et 90° pour l'argile et entre $0,5^\circ$ et 40° pour les nanocomposites.

La distance entre les feuillets d_{001} est calculée à partir de la loi de Bragg (Equation II.1) en faisant varier l'angle d'incidence θ du faisceau de rayons X, étant donné que la longueur d'onde λ du faisceau ne varie pas.

$$\lambda = 2d_{001} \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

II.3.1.3. Microscopie optique (MO)

L'analyse par microscopie optique a été réalisée en transmission sur un microscope Zeiss Axioskop 40 à faible agrandissement ($\times 10$). Les observations ont été faites à température ambiante sur des films obtenus par compression manuelle, afin de vérifier la présence d'agglomérats d'argile.

II.3.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la morphologie micrométrique des systèmes étudiés. Le microscope utilisé est de type JEOL JSM-7001F (FESEM) opérant à 2 kV. L'analyse consiste à observer la section de l'éprouvette fracturée dans l'essai de traction. Pour chaque échantillon, la taille moyenne de particules dispersées a été estimée à partir de la taille de nombreuses particules (voir annexe).

II.3.1.5. Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique est basée sur l'interaction entre les atomes présents à l'extrémité de la pointe du microscope à force atomique et ceux de la surface de l'échantillon. L'AFM nécessite l'utilisation d'une pointe très fine placée à l'extrémité d'un levier qui va balayer la surface de l'échantillon.

Le microscope utilisé, de type Pacific Nanotechnology-Advancing Nanotechnology, en mode non-contact, est caractérisé par une pointe de rayon de courbure inférieur à 50 nm et un levier (longueur 100 μm , largeur 20 μm , épaisseur 1 μm) ayant une constante de raideur de 1 N/m et une fréquence de résonance de 1 Hz. La surface de balayage est entre 1 et 80 μm maximale, et le temps de balayage peut varier de 6 à 10 min. La résolution de l'appareil est de 256 ligne/ μm (résolution horizontale 0,2 nm, résolution verticale 0,05 μm), avec un grossissement 100000000 X dans le plan horizontal (x-y) et l'axe vertical. Le traitement des images obtenues a été effectué à l'aide du logiciel Nano-Rule.



Figure II.8 : Microscope à force atomique de type Pacific Nanotechnology.

Différents modes de fonctionnement existent en microscopie à force atomique, à savoir le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent (ou mode tapping), cor-

respondant à des interactions pointe-échantillon de nature différente. Le fonctionnement de l'AFM en mode non-contact repose sur le balayage de la surface à une hauteur constante (distance pointe-échantillon de 1–100 nm). Les forces qui s'exercent entre la pointe et l'échantillon peuvent être de type van der Waals, électrostatique ou magnétique qui sont généralement attractives.

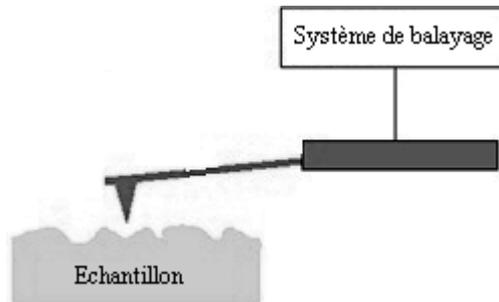


Figure II.9 : Illustration du mode non-contact.

II.3.2. Caractérisation mécanique

II.3.2.1. Essais de traction uniaxiale

Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante sur une machine Zwick/Roell à une vitesse d'élongation de 20 mm/min. Des éprouvettes haltères de longueur partie calibrée 80 mm et de section 13 x 4 mm² (Figure II.10) ont été obtenues par moulage par compression à 200°C sur une presse hydraulique Davenport 25 ton. Les propriétés en traction (module de Young, déformation, contrainte et travail à la rupture et au seuil d'écoulement) sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation. Les résultats présentés sont obtenus par calcul de la moyenne et de l'écart type des mesures sur trois essais.

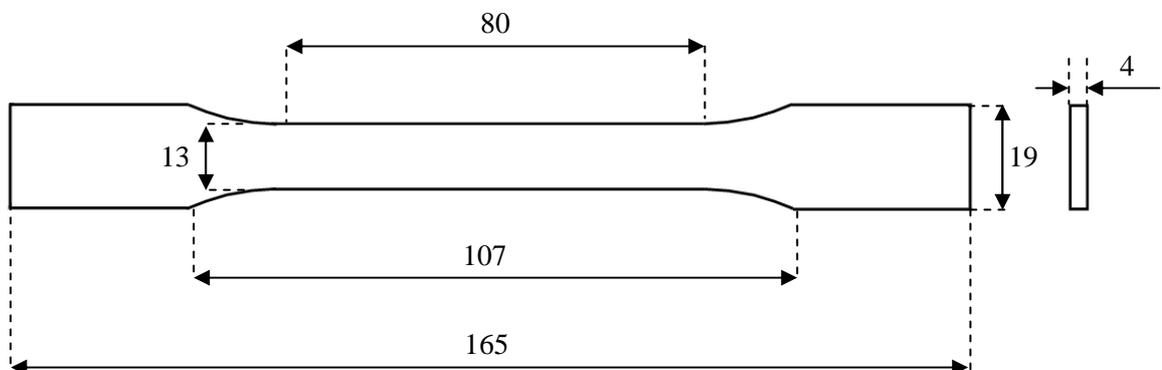


Figure II.10 : Eprouvette haltère selon la norme ASTM D638 (ISO 527).

II.3.2.2. Essais de dureté Vickers

La dureté Vickers a été mesurée à la température ambiante en utilisant un testeur de dureté Wilson[®] équipé d'un indenteur en diamant (le matériau le plus dur disponible) sous forme de pyramide droite à base carrée. La valeur de la microdureté est dérivée à partir de la région résiduelle projetée de la pénétration selon l'équation :

$$HV = \frac{1,854.P}{d^2} \quad (\text{MPa}) \quad (\text{II.2})$$

où : P : charge appliquée, en newton,

d : longueur de la diagonale imprégnée, en millimètres.

Le temps de l'application de la charge est de 15 secondes et une charge de 0,5 N a été utilisée. Huit pénétrations ont été effectuées sur la surface de chaque échantillon, et la moyenne des résultats a été calculée.

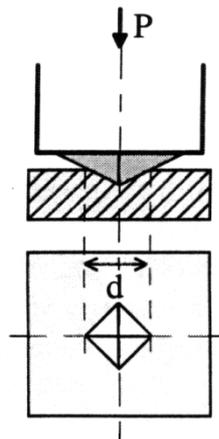


Figure II.11 : Principe de l'essai de dureté Vickers.

II.3.2.3. Essais de résistance au choc

Des éprouvettes sans entaille (Figure II.12) ont été soumises à des tests de résistance au choc Charpy à température ambiante sur un appareil type Resil Impactor CEAST. La résistance (résilience) au choc, donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 J, est l'énergie absorbée pour sa rupture par l'éprouvette rapportée à sa section droite :

$$a_N = \frac{A_N}{b.h} \quad (\text{kJ/m}^2) \quad (\text{II.3})$$

avec $b.h = 10 \times 4 \text{ mm}^2$.

Les mesures ont été effectuées sur quatre éprouvettes pour chaque échantillon, puis une valeur moyenne a été calculée.

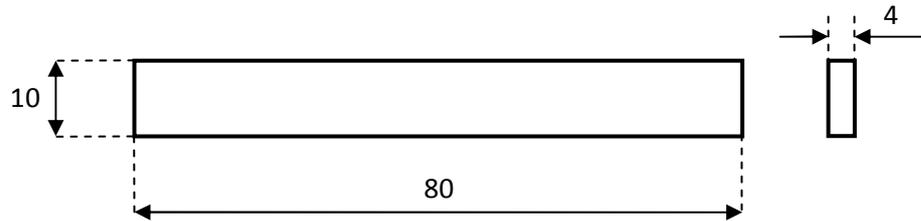


Figure II.12 : Epreuve pour essai choc (ISO 179).

II.3.3. Caractérisation rhéologique

II.3.3.1. Comportement lors du mélange

Un plastographe Brabender (Plastograph® EC) a été utilisé dans le but d’avoir la valeur du moment (torque) exercé en fonction du temps. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 45 g à une température de 200°C et une vitesse des rotors de 60 tours/min pour un temps de malaxage de 15 min. L’argile a été introduite dans la chambre de malaxage juste après fusion du mélange PS/PEBD.

De manière générale, le comportement d’un polymère dans un plastographe Brabender, un rhéomètre à couple (torque rheometer), se divise en trois étapes (Figure II.13). L’intégrale de la courbe du couple mesuré en fonction du temps est proportionnelle à l’énergie mécanique. Une fois que la fusion du polymère est complète et qu’il est mélangé de manière homogène, le couple mesuré se stabilise.

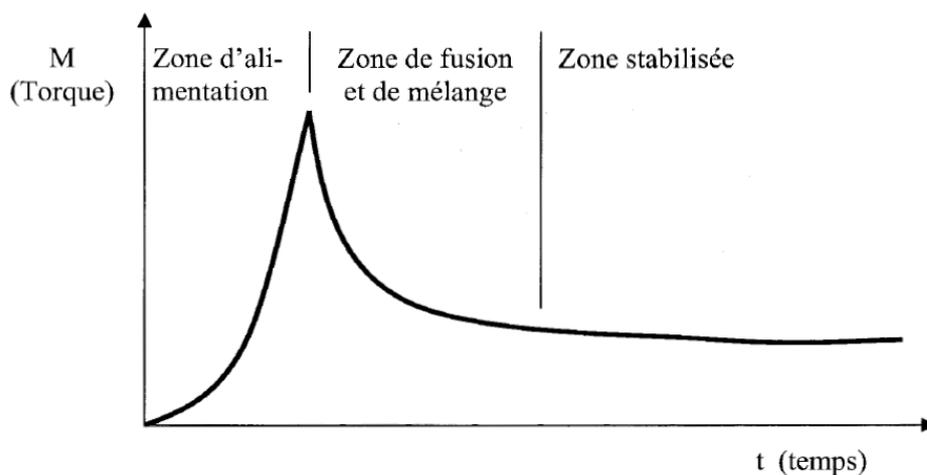


Figure II.13 : Courbe typique montrant les étapes de l’évolution torque-temps dans un rhéomètre à torque.

- La zone d'alimentation est caractérisée par une augmentation du torque, qui est un moment résistif, dès que le polymère est introduit à l'état solide. La résistance qu'exerce le polymère sur les rotors est maximale et instantanée.
- La zone de fusion et de mélange est caractérisée par une diminution du torque à cause du caractère pseudoplastique du matériau polymérique (plastification de la masse fondue).
- La zone stabilisée est caractérisée par un palier ou un plateau constant indiquant la stabilité d'écoulement.

II.3.3.2. Indice de fluidité

L'indice de fluidité des matières plastiques est le débit gravimétrique mesuré de l'échantillon extrudé à travers une filière sous des conditions normalisées de température d'extrusion et de pression.

Le fluidimètre utilisé est de type Melt-Indexer modèle 5 qui consiste en un cylindre d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité inférieure par une filière standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm. Les essais ont été effectués selon la norme ASTM D1238.

L'indice de fluidité IF (g/10 min), mesuré à la température 200°C sous une charge de 5 kg, est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$IF (200^{\circ}C, 5 \text{ kg}) = \frac{600.m}{t} \quad (\text{g}/10 \text{ min}) \quad (\text{II.4})$$

où : m : masse moyenne des extrudats obtenus, en grammes,

t : intervalle de temps entre deux coupes d'extrudat, en secondes.

II.3.3.3. Propriétés rhéologiques en régime permanent

L'étude des propriétés rhéologiques en régime permanent a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre à capillaire Controlab type 102 Cop 10. Les résultats obtenus de la variation de la perte de charge dans le capillaire (ΔP) en fonction de la vitesse de déplacement du piston (v_p) ont été utilisés pour calculer la contrainte de cisaillement apparente à la paroi (τ), la vitesse de cisaillement apparente à la paroi ($\dot{\gamma}$), la viscosité du polymère à l'état fondu (η) et l'indice d'écoulement (n), exprimés par :

$$\tau = \frac{\Delta P.R_c}{2L_c} \quad (\text{Pa}) \quad (\text{II.5})$$

où : R_c : rayon du capillaire ($R_c = 0,95$ mm),

L_c : longueur du capillaire ($L_c = 40$ mm).

$$\gamma = \frac{4v_p \cdot R_p^2}{R_c^3} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{II.6})$$

où : R_p : rayon du piston ($R_p = 10$ mm).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (\text{II.7})$$

$$n = \frac{d(\log \tau)}{d(\log \gamma)} \quad (\text{II.8})$$

Les mélanges ont été testés à des température de 180 et 200°C pour des vitesses linéaires du piston fixées entre 10 et 40 mm/min.

II.3.4. Caractérisation thermique

II.3.4.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique (ou calorimétrique) différentielle, que l'on notera DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique. Ce changement d'état est initié par chauffage ou par refroidissement de l'échantillon à vitesse constante.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix[®] ASC, sur une gamme de températures allant de -130 à 200°C à une vitesse de 10°C/min (Figure II.14) sous atmosphère d'azote (20 ml/min), pour des échantillons de 4-5 mg.

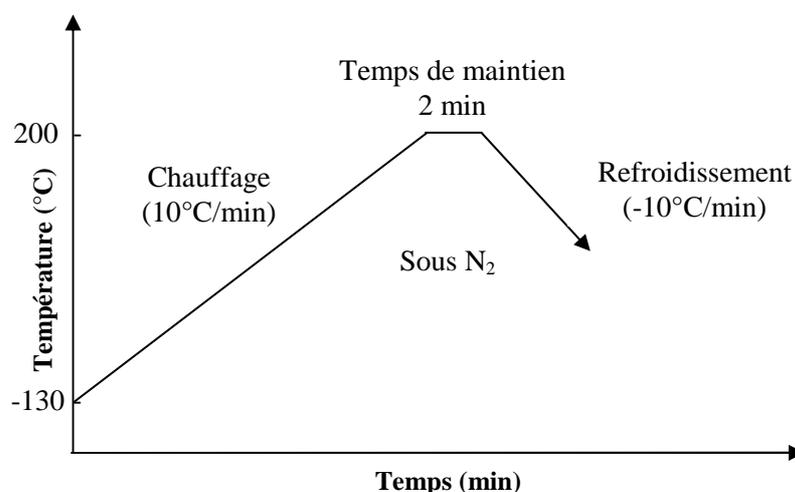


Figure II.14 : Cycle thermique appliqué pour les échantillons au cours des analyses DSC.

II.3.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction du cycle de température qui lui est appliqué. L'échantillon est placé dans la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à un cycle de température (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant l'évolution de sa masse. Il est possible de choisir l'atmosphère sous laquelle l'échantillon est soumis à ce cycle de température.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA 4000 de Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer. Des échantillons de 4 à 10 mg ont été chauffés sous une atmosphère d'azote (20 ml/min) à une vitesse de 10 °C/min en balayant de 30 à 800°C.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Analyse structurale et morphologique

III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La caractérisation par spectroscopie IRTF a été effectuée pour confirmer la modification organophile de la maghnite sodique et pour analyser le pic caractéristique de l'argile dans les différents mélanges préparés.

La figure III.1 illustre les spectres IRTF de la maghnite sodique (MTS) et la maghnite organophile (MTO). L'insertion de molécules organiques d'agent modifiant (sel d'alkylammonium quaternaire), triméthyl-octadécylammonium ($3\text{CH}_3\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+$), dans la maghnite est révélée par la présence de bandes d'absorption dans l'intervalle $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-H.

Le spectre IRTF de la Bentone 38 (B38), reporté sur la figure III.2, indique l'apparition de la même absorption de liaison C-H qui est attribuée, également, à la présence de molécules organiques d'agent modifiant (sel d'alkylammonium quaternaire), diméthyl-dioctadécylammonium ($2\text{CH}_32\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+$).

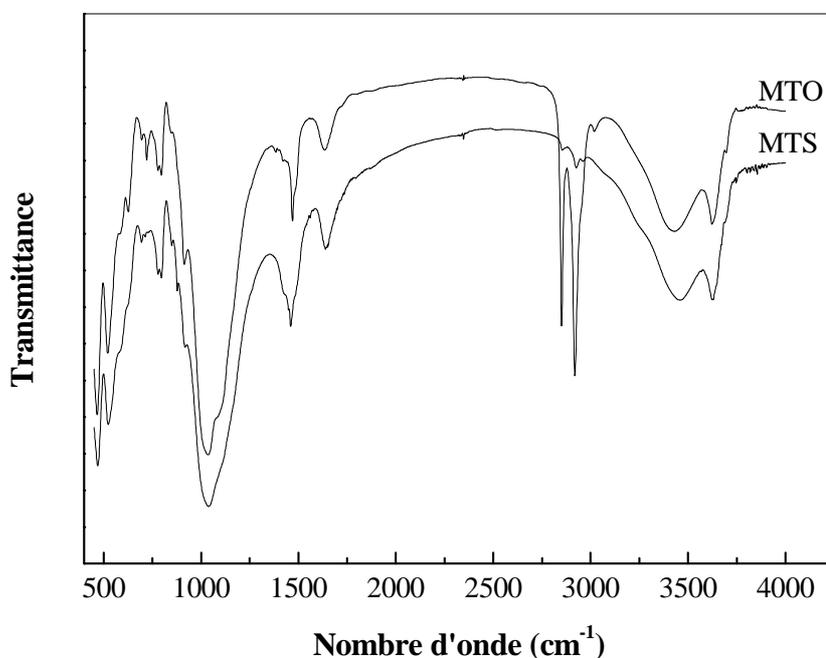


Figure III.1 : Spectres IRTF de la maghnite sodique et la maghnite organophile.

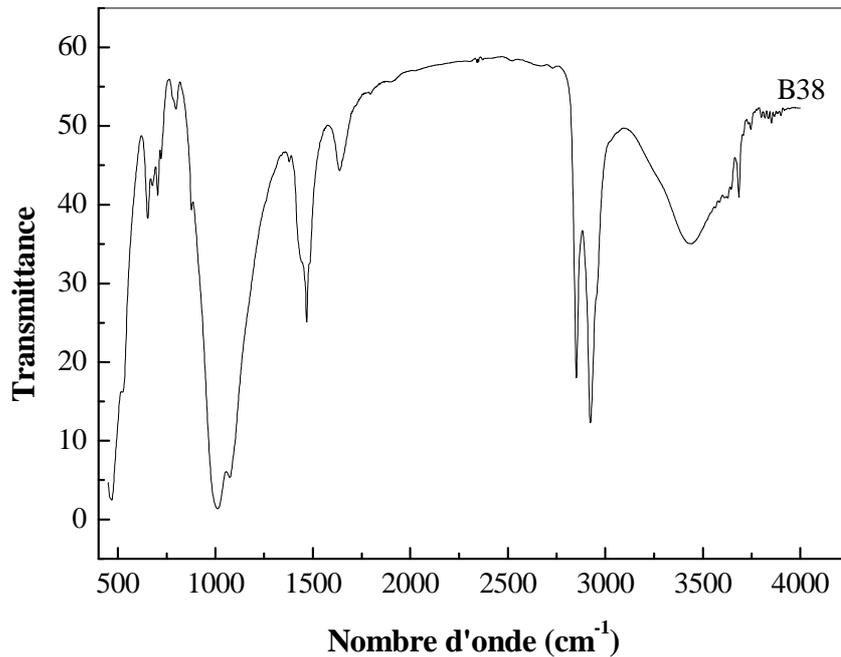


Figure III.2 : Spectre IRTF de la Bentone 38.

La figure III.3 représente les spectres IRTF du mélange PS/PEBD et des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge. On peut observer, à partir de cette figure, l'apparition du pic relatif à l'argile à 464 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation de la liaison Si-O. Les spectres des nanocomposites montrent, d'autre part, que l'intensité du pic relatif à l'argile est proportionnelle au taux d'argile utilisé.

L'examen des spectres IRTF des nanocomposites PS/PEBD/B38, reportés sur la figure III.4, conduit à des observations similaires à celles mentionnées, ci-dessus, sur les spectres des nanocomposites PS/PEBD/MTO (Figure III.3).

L'insertion des molécules d'agent modifiant dans l'argile ainsi que des particules d'argile dans le polymère a donc été prouvée par analyse spectroscopique par IRTF. Néanmoins, on ne peut parler d'une intercalation des chaînes alkyles de l'agent modifiant ainsi que des chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile sans analyse par diffraction des rayons X (DRX).

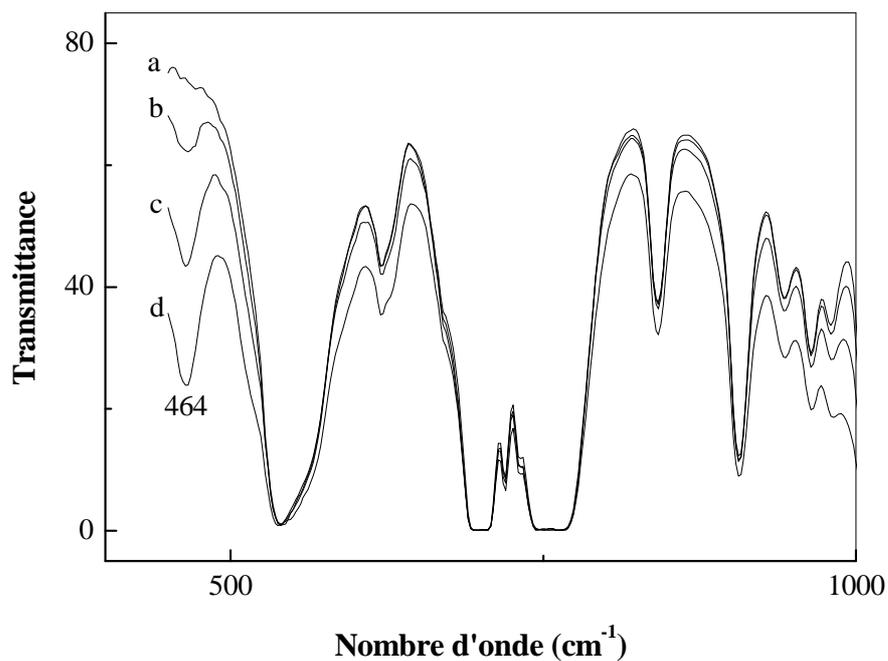


Figure III.3 : Spectres IRTF de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% MTO, (c) PS/PEBD/1,5% MTO et (d) PS/PEBD/3% MTO.

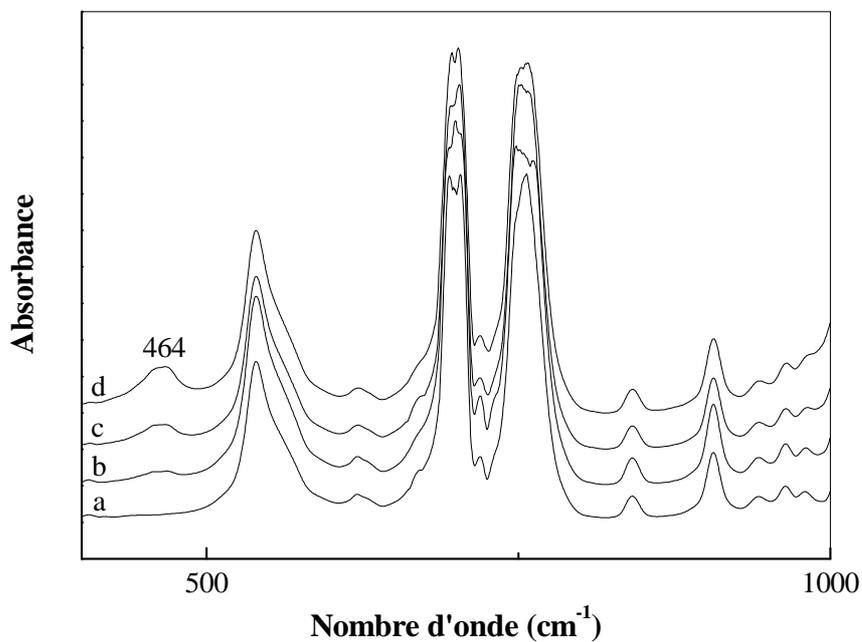


Figure III.4 : Spectres IRTF de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% B38, (c) PS/PEBD/1,5% B38 et (d) PS/PEBD/3% B38.

III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX a pour fin de déterminer la structure des différents nanocomposites préparés, suivant l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire de l'argile.

La figure III.5 représente les diffractogrammes de la maghnite sodique (MTS) et la maghnite organophile (MTO). On peut remarquer, sur le premier diffractogramme, un pic de diffraction situé à $2\theta = 6,37^\circ$, permettant de calculer la distance interfoliaire de la maghnite sodique ($d_{001} = 1,38 \text{ nm}$). Le deuxième diffractogramme, correspondant à la maghnite organophile, montre le déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles ($2\theta = 4,11^\circ$) et par conséquent l'augmentation de la distance interfoliaire de 1,38 nm à 2,14 nm, indiquant ainsi l'intercalation des chaînes d'alkylammonium dans les galeries interfoliaires de la maghnite sodique [56].

Concernant les nanocomposites PS/PEBD/MTO, on peut observer sur les spectres DRX (Figure III.6), par rapport au spectre DRX du mélange PS/PEBD pur (Figure III.6a), que le pic caractéristique de l'argile n'apparaît que lorsque le taux de charge atteint les 3% en poids (le taux le plus élevé).

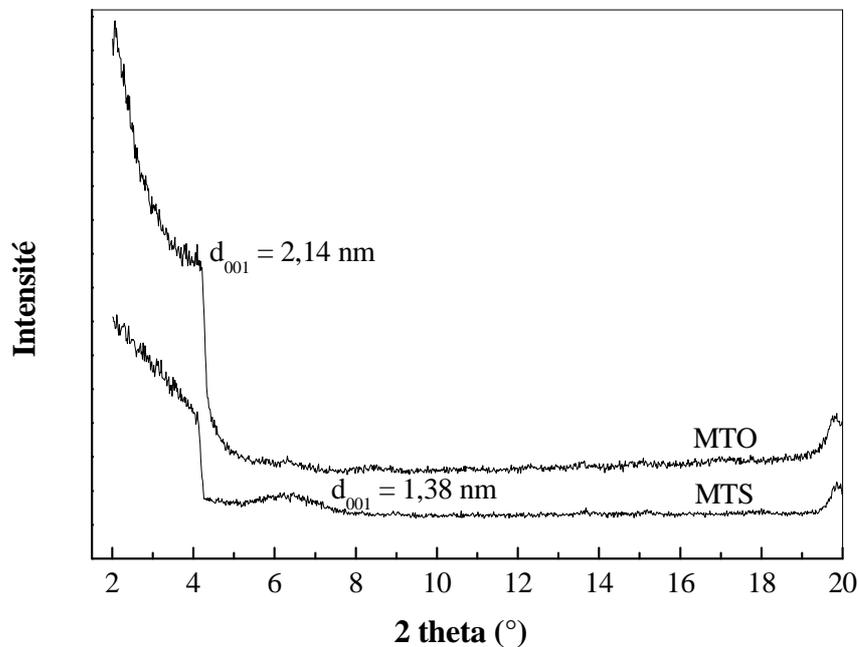


Figure III.5 : Spectres DRX de la maghnite sodique et la maghnite organophile.

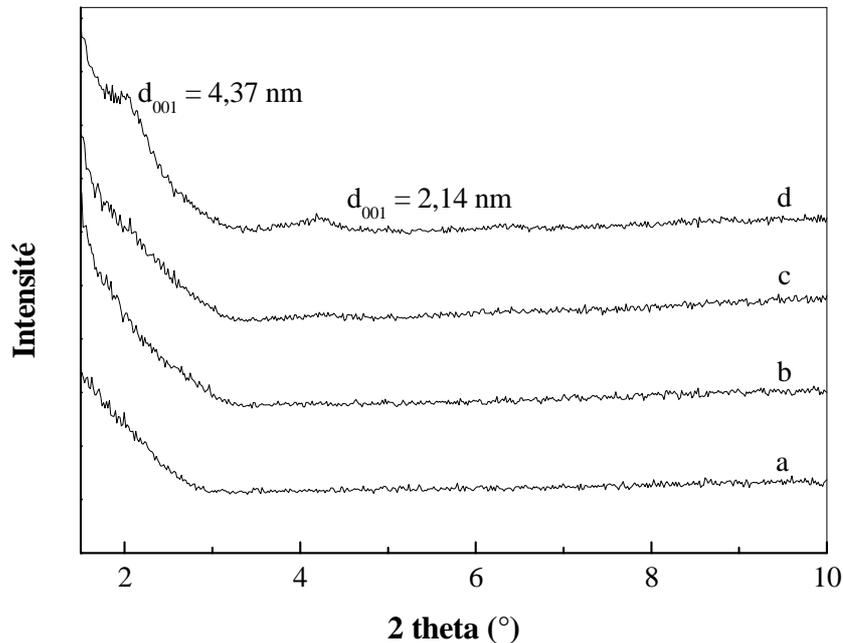


Figure III.6 : Spectres DRX de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% MTO, (c) PS/PEBD/1,5% MTO et (d) PS/PEBD/3% MTO.

D'après la figure III.6d, le spectre DRX correspondant au nanocomposite PS/PEBD/3% MTO démontre l'existence d'une structure partiellement intercalée. Ceci est justifié par le décalage du pic caractéristique de l'argile vers les petits angles ($2\theta = 2,02^\circ$). L'équation de Bragg (Equation II.1) associée à l'angle $2\theta = 2,02^\circ$ une distance interfoliaire $d_{001} = 4,37 \text{ nm}$. Cette augmentation de la distance interfoliaire, par rapport à celle de la maghnite organophile ($d_{001} = 2,14 \text{ nm}$), est due à l'intercalation des chaînes de la matrice PS/PEBD dans l'espace interfoliaire de la maghnite organophile.

Pour ce qui est de la figure III.6b et III.6c, la disparition du pic caractéristique de l'argile correspond, généralement, à l'état de dispersion exfoliée [57]. Par ailleurs, il a été montré que, dans certains cas, l'amas d'argile, bien qu'intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction [58,59]. L'orientation préférentielle des plaquettes dans la matrice, la faible quantité d'amas existants, la mal définition de la distance entre plaquettes au sein d'un même amas et le faible nombre de plaquettes contenues dans les amas peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction [60].

Le spectre DRX obtenu pour la Bentone 38 (B38) est représenté sur la figure III.7. On peut voir, à partir de cette figure, que le pic de diffraction du plan (001) de la Bentone 38 est situé à $2\theta = 2,75^\circ$, correspondant à une distance interfoliaire de 3,21 nm. Ce résultat a été précédemment obtenu [9] pour la Bentone 38.

La figure III.8 compare les spectres DRX des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du taux de charge. Pour les nanocomposites PS/PEBD/0,5% B38 et PS/PEBD/1,5% B38 (Figure III.8b et III.8c), la DRX ne montre aucun pic caractéristique de l'argile. L'absence du pic de diffraction peut être due soit à l'exfoliation de l'argile, soit aux faibles taux d'argile utilisés. Cependant, le pic relatif à l'argile est observé dans le cas du nanocomposite PS/PEBD/3% B38 (Figure III.8d), à $2\theta = 2,28^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 3,87$ nm. Il s'agit donc d'une augmentation de la distance interfoliaire de la Bentone 38, qui est une indication d'une structure intercalée du nanocomposite PS/PEBD/3% B38.

Les études sur le comportement mécanique et rhéologique des nanocomposites apparaissent également comme une méthode indirecte permettant de caractériser globalement l'état de dispersion.

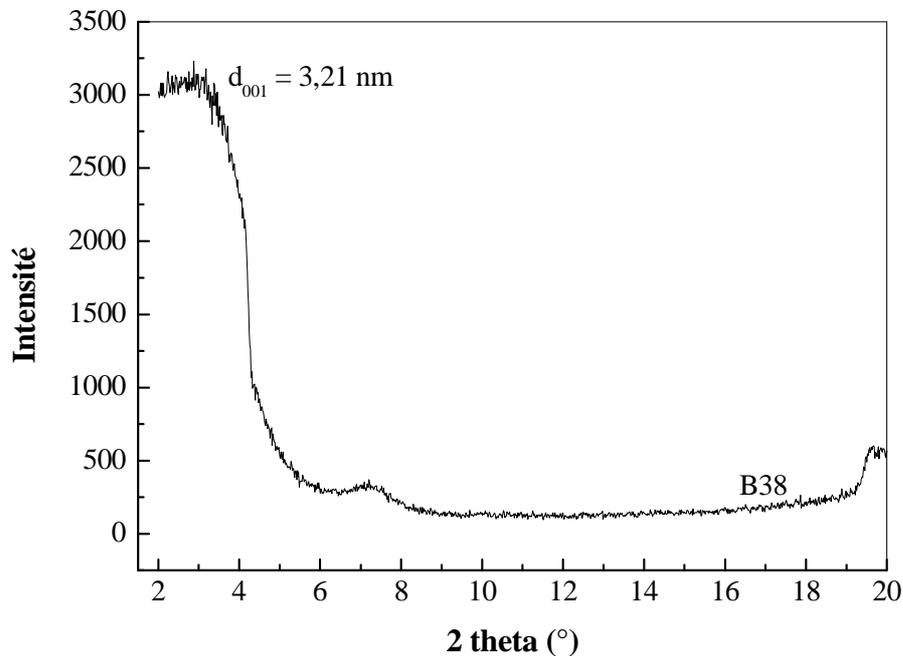


Figure III.7 : Spectre DRX de la Bentone 38.

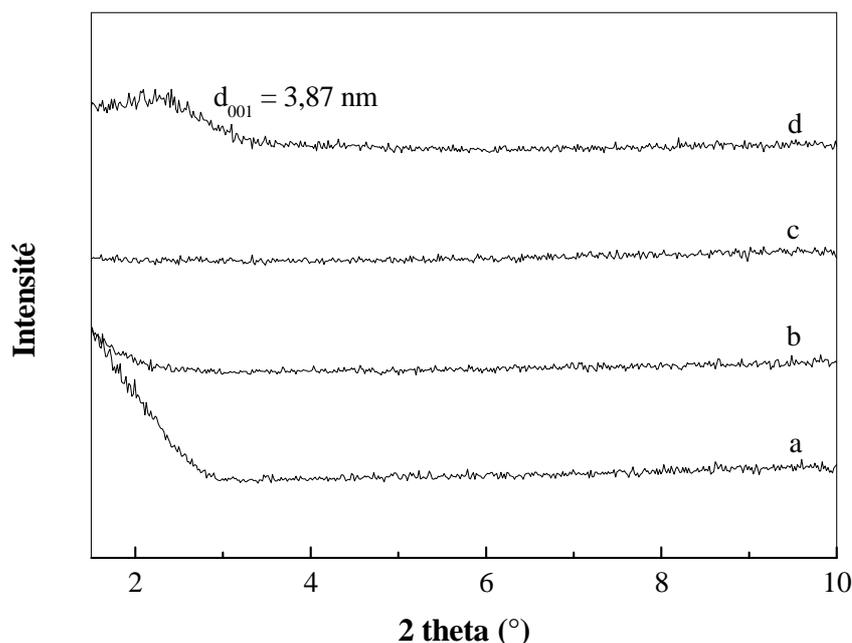


Figure III.8 : Spectres DRX de (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/0,5% B38, (c) PS/PEBD/1,5% B38 et (d) PS/PEBD/3% B38.

III.1.3. Microscopie optique (MO)

Les observations au microscope optique ont été réalisées sur le mélange PS/PEBD pur et les nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO à 0,5 et 3% en poids de la charge. C'est ce qui est mis en évidence par les micrographies présentées sur les figures III.9 et III.10.

Par rapport au mélange PS/PEBD exempt d'argile (Figure III.9), on remarque que les nanocomposites PS/PEBD/0,5% B38 (Figure III.10a) et PS/PEBD/0,5% MTO (Figure III.10b) ne présentent pas de particules d'argile agrégées. Par contre, des agrégats d'argile de différents diamètres apparaissent sur les images des nanocomposites PS/PEBD/3% B38 (Figure III.10c) et PS/PEBD/3% MTO (Figure III.10d) avec une mauvaise dispersion dans la matrice polymère.

Par ailleurs, les images de microscopie optique à faible grossissement du mélange PS/PEBD sans et avec charge d'argile (Figures III.9 et III.10) montrent un aspect uniforme de la phase dispersée de PEBD dans la matrice PS. Autrement dit, ces images montrent une phase homogène des deux composants du mélange PS/PEBD .



Figure III.9 : Observation au microscope optique du mélange PS/PEBD pur.

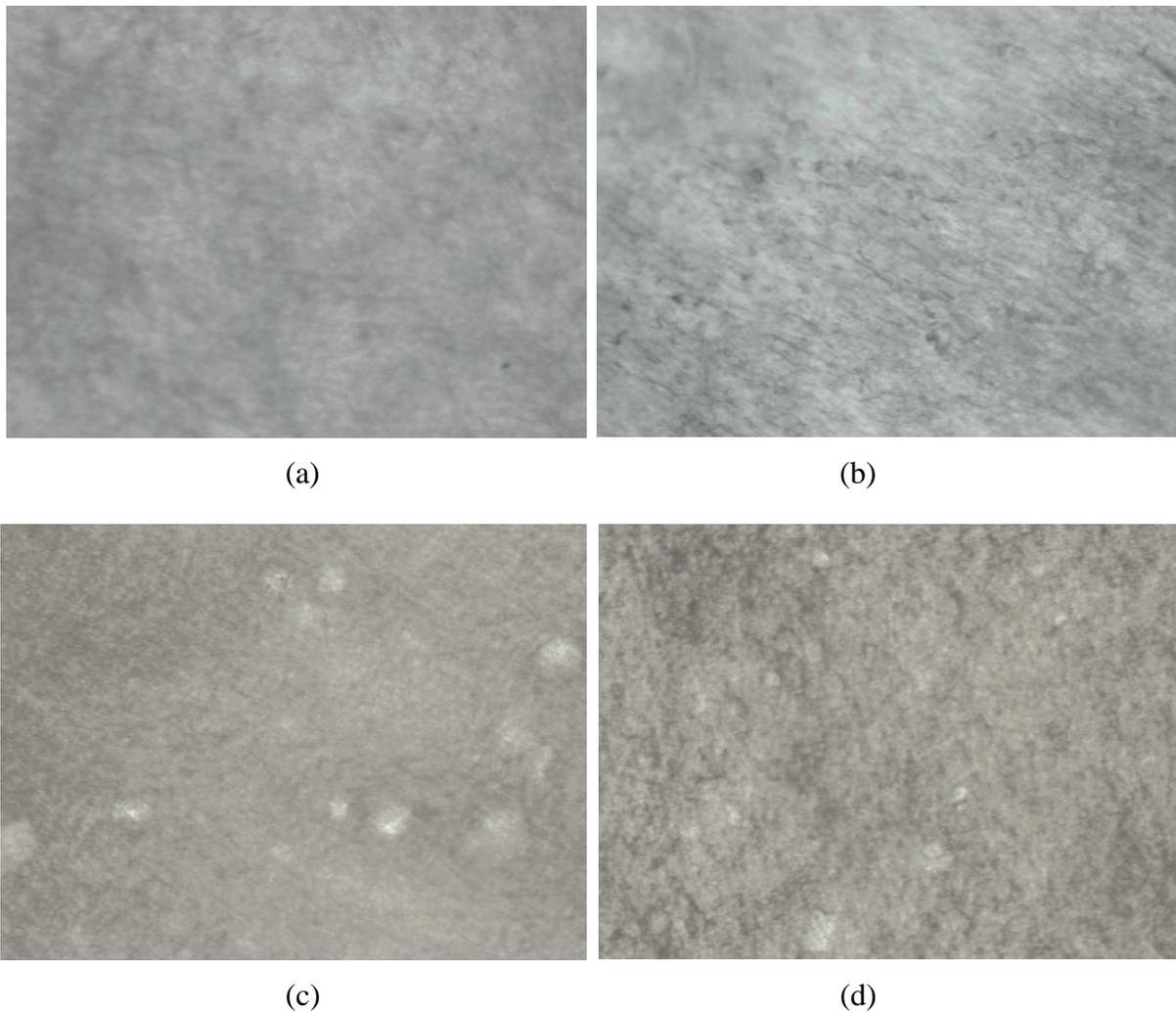


Figure III.10 : Observations au microscope optique des nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% B38, (b) PS/PEBD/0,5% MTO, (c) PS/PEBD/3% B38 et (d) PS/PEBD/3% MTO.

III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation morphologique des mélanges par microscopie optique (MO) a été étayée par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB).

Il apparaît de la micrographie MEB du mélange PS/PEBD pur (Figure III.11), que la morphologie du mélange est caractérisée par la coexistence de nodules et de fibres de la phase dispersée PEBD. Cette structure en fibres reflète le détachement des particules de PEBD de la matrice PS, dû à la faible adhésion interfaciale entre le PS et le PEBD. En outre, le mélange PS/PEBD exempt d'argile présente une large distribution de taille des particules de la phase minoritaire avec une taille moyenne d'environ 7 μm .

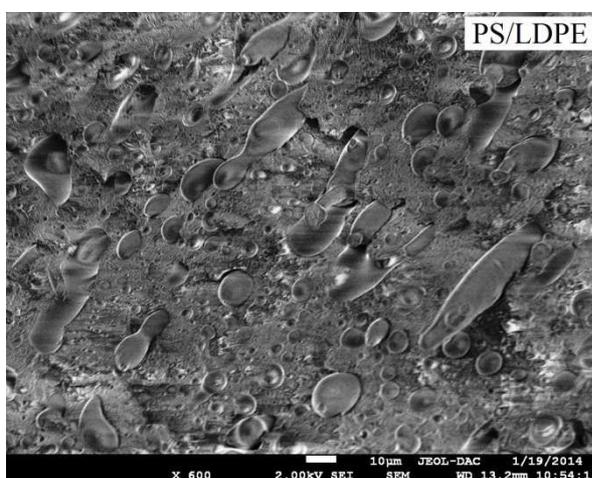


Figure III.11 : Micrographie MEB de surface fracturée du mélange PS/PEBD pur.

L'effet de l'argile B38 sur les caractéristiques morphologiques du mélange de polymères immiscibles PS/PEBD est mis en évidence par la diminution de la distance entre les particules de PEBD ayant une taille moyenne d'environ 5 et 6 μm pour 0,5 et 3% en poids d'argile respectivement (Figure III.12). Cependant, la distribution des domaines dispersés de PEBD dans la phase de PS est plus homogène à 0,5% en poids d'argile par rapport au cas où le taux d'argile est de 3% en poids.

En effet, la faible coalescence et la distribution étroite des tailles de particules de PEBD, observées particulièrement à 0,5% en poids de la charge, peuvent être expliquées par l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre le PS et le PEBD, ainsi que l'effet compatibilisant de l'argile B38 [61,62]. A propos de la réduction de la taille de particules dispersées, Sinha Ray et Bousmina [63] ont évoqué deux effets possibles : (i) l'augmentation de la viscosité du mélange de polymères après l'addition de l'argile et ainsi des contraintes élevées sont imposées aux particules dispersées et (ii) la dispersion de l'argile dans la région interfaciale

qui peut agir comme un véritable compatibilisant. L'utilisation de charge pour compatibiliser un mélange de polymères en se basant sur l'interaction des deux polymères avec la surface de la charge a été rapportée dans la littérature [64].

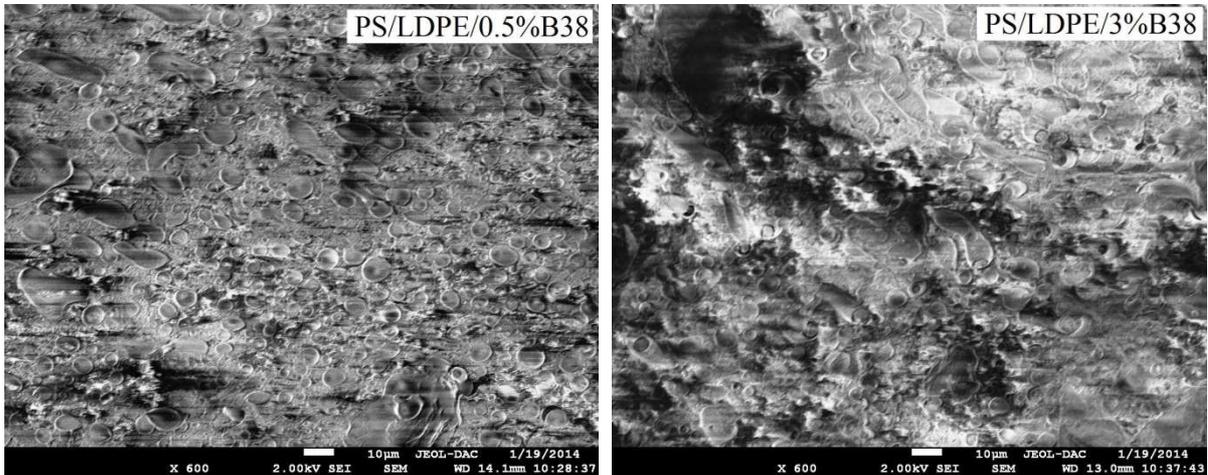


Figure III.12 : Micrographies MEB de surfaces fracturées des nanocomposites PS/PEBD/0,5% B38 et PS/PEBD/3% B38.

La figure III.13 représente la micrographie MEB du mélange PS/PEBD chargé de 0,5% en poids de l'argile MTO. En comparant cette figure avec la figure III.12 correspondant au nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38 (même taux de charge), on constate que l'effet de l'argile sur les caractéristiques morphologiques du mélange PS/PEBD est meilleur dans le cas de la Bentone 38. Pour la magnhite organophile, la taille moyenne des particules de la phase dispersée PEBD est d'environ 5,5 µm, quoique les tailles de ces particules ainsi que leur distribution dans la matrice PS ne sont pas uniformes.

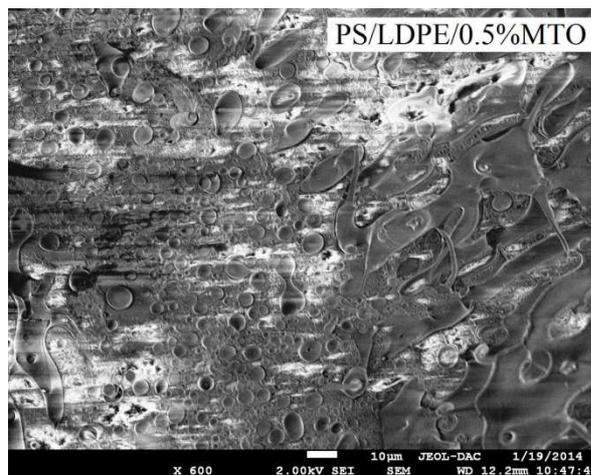


Figure III.13 : Micrographie MEB de surface fracturée du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.

III.1.5. Microscopie à force atomique (AFM)

Afin de définir la morphologie des matériaux à différentes échelles, une étude complémentaire par microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée. Les figures III.14-16 représentent les images obtenues en mode non-contact à partir des films du mélange PS/PEBD exempt d'argile (Figure III.14) et des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO renforcés par 0,5 et 3% en poids d'argile (Figures III.15 et III.16).

On peut observer, à partir de ces images 2D et 3D, l'affinement de la morphologie du mélange de polymères en présence d'argile due au changement (diminution) de la tension de surface. L'argile, surtout à 0,5% en poids, a fait donc diminuer la coalescence des particules de la phase dispersée PEBD en jouant le rôle d'agent compatibilisant qui tend à se localiser à l'interface entre les phases polymères [65,66]. La localisation de la charge à l'interface entre deux polymères a été précédemment rapportée [67].

On note que par rapport à la microscopie électronique, l'analyse des nanocomposites par la microscopie à force atomique permet d'accéder à la morphologie des matériaux polymériques sans la nécessité d'une préparation de l'échantillon qui pourrait le modifier (revêtement conducteur ou, dans la plupart du temps, coloration) [65].

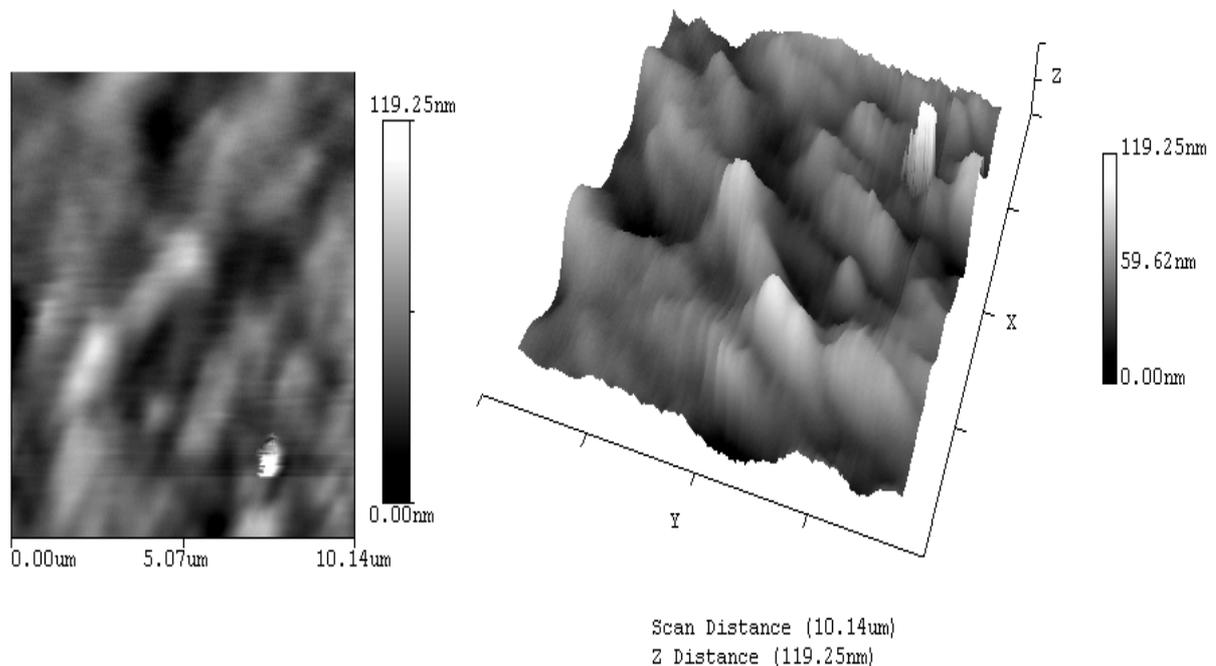


Figure III.14 : Images 2D et 3D obtenues par AFM en mode non-contact pour le mélange PS/PEBD pur.

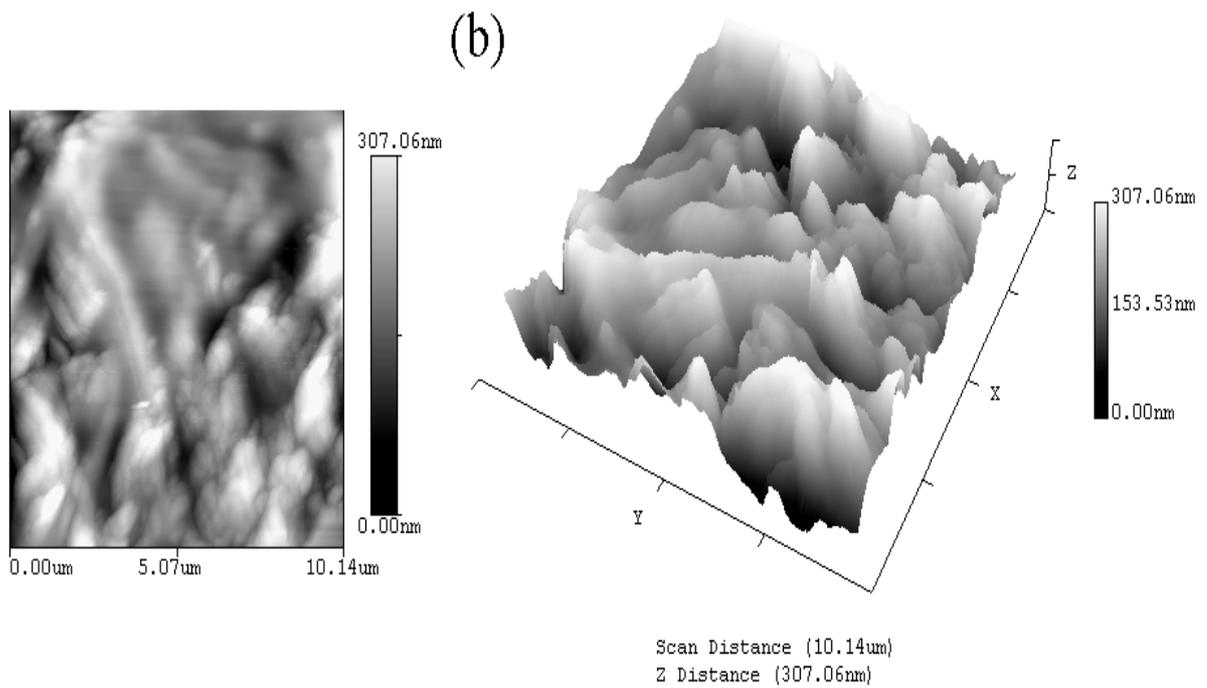
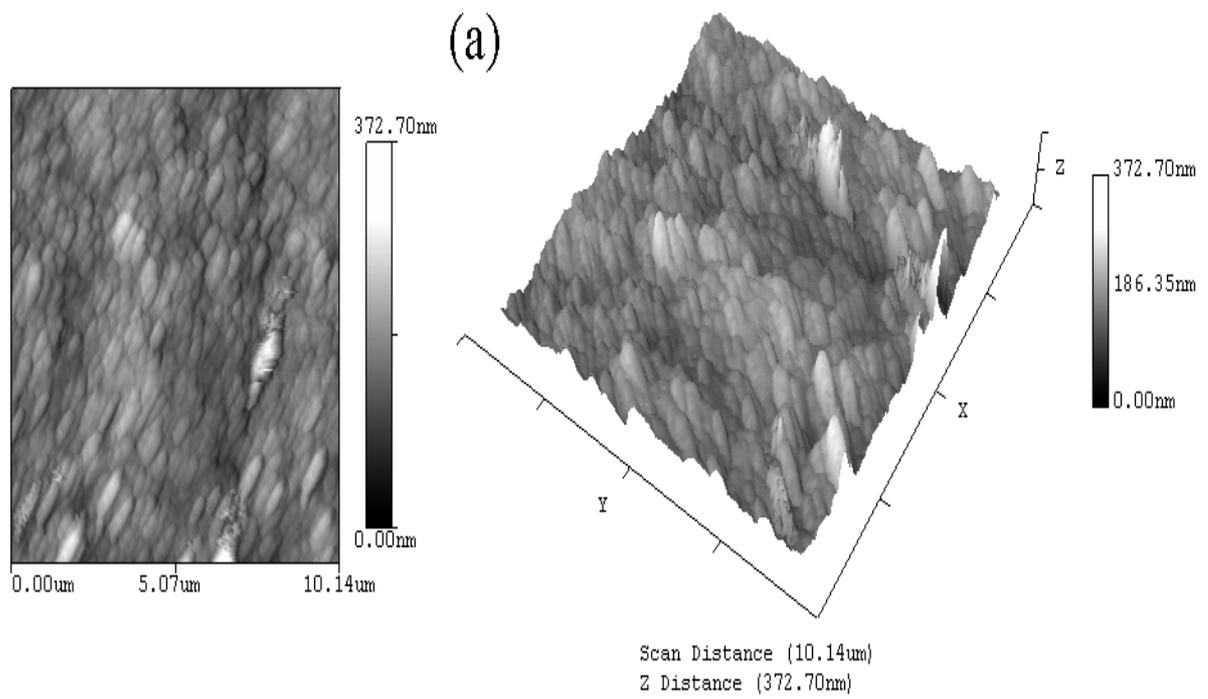


Figure III.15 : Images 2D et 3D obtenues par AFM en mode non-contact pour les nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% B38 et (b) PS/PEBD/3% B38.

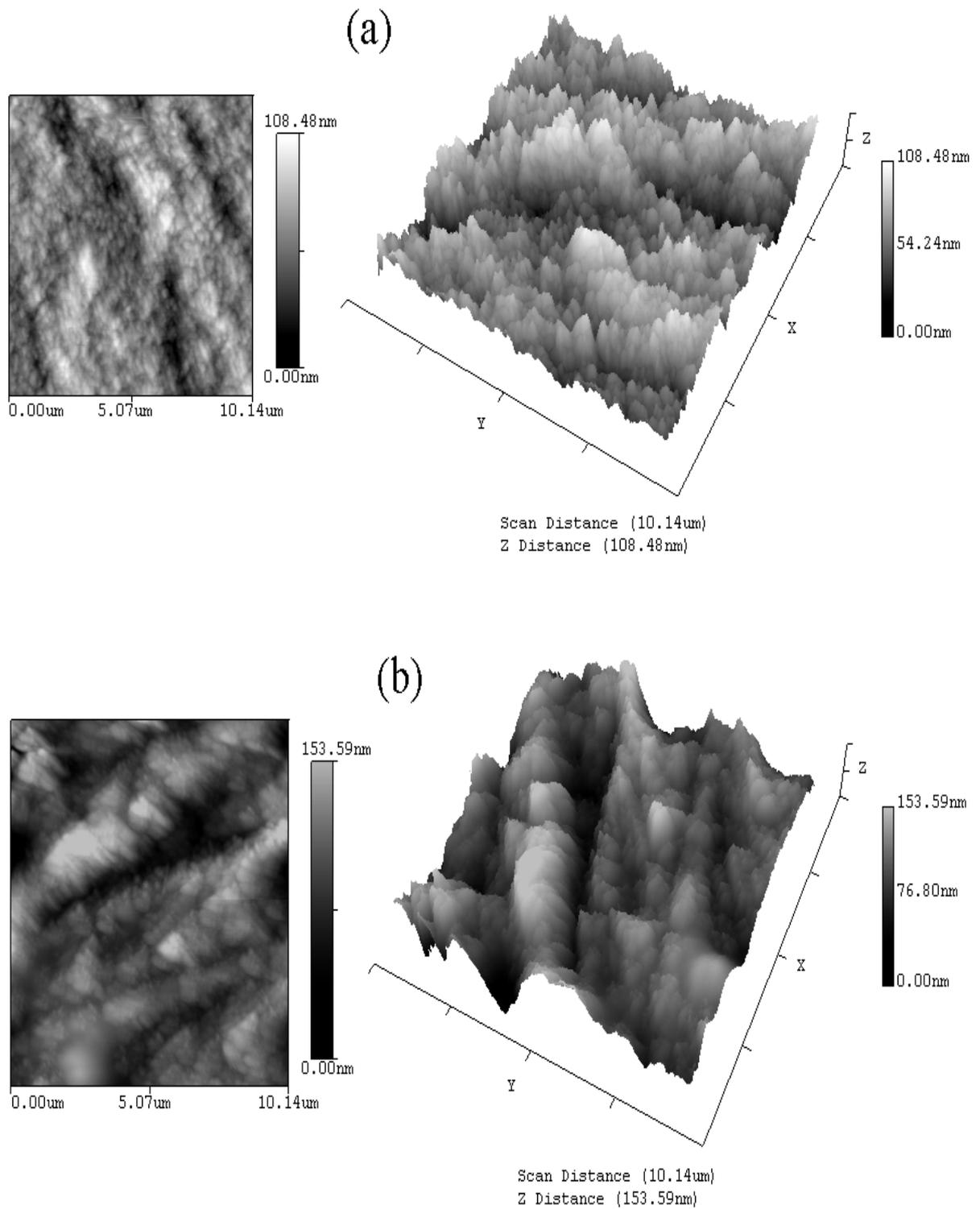


Figure III.16 : Images 2D et 3D obtenues par AFM en mode non-contact pour les nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% MTO et (b) PS/PEBD/3% MTO.

La figure III.17 donne une explication schématique, de façon générale, de situations possibles de compatibilisation de l'argile organophile, en illustrant la manière dont l'interface entre deux polymères peut être stabilisée par les plaquettes d'argile en fonction de la force d'interaction. Dans la situation représentée sur la figure III.17a, l'argile est une espèce de couplage entre les deux polymères qui joue un rôle analogue à celui d'un copolymère bloc. Cette image, bien que très schématique, a l'avantage de visualiser les différents cas, mais la preuve expérimentale de la nature et la quantité de couplage est très difficile à obtenir [52].

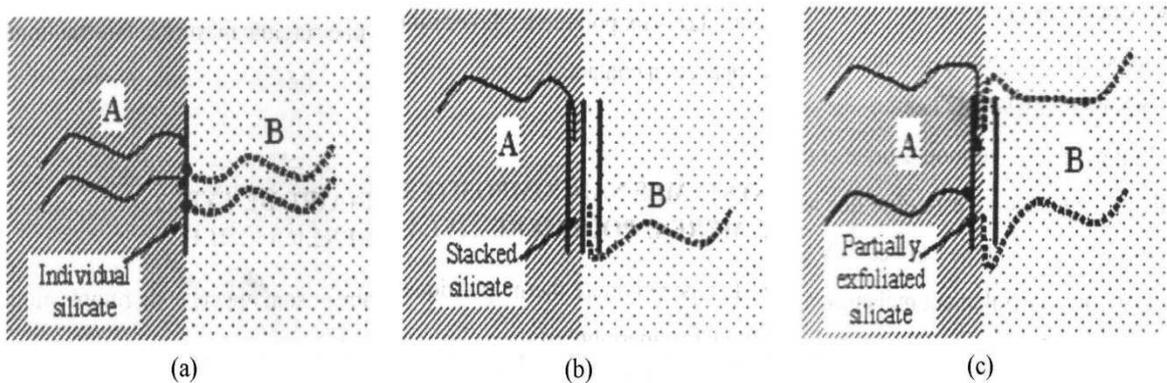


Figure III.17 : Hypothèse sur les mécanismes de compatibilisation par les plaquettes d'argile. (a) les polymères A et B ont une forte interaction avec l'argile, (b) les deux polymères ont une faible interaction avec l'argile, (c) le polymère A possède une forte interaction avec l'argile contrairement au polymère B [52,68].

III.2. Propriétés mécaniques

III.2.1. Traction uniaxiale

Les résultats des essais de traction (module de Young (E), déformation à la rupture (ϵ_r), contraintes au seuil d'écoulement (σ_y) et à la rupture (σ_r), travail à la rupture (W_r)) à vitesse égale à 20 mm/min pour les nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO à différents taux de charge sont illustrés dans le tableau III.1. Il ressort de ces résultats que les nanocomposites à 0,5% en poids d'argile (PS/PEBD/0,5% B38 et PS/PEBD/0,5% MTO) semblent avoir les meilleurs comportements en traction.

Les figures III.18 et III.19 représentent les courbes contrainte-déformation caractéristiques du mélange PS/PEBD sans et avec charge, soit : 0,5, 1,5 et 3% en poids de la Bentone 38 et la maghnite organophile respectivement. Excepté le cas du nanocomposite

PS/PEBD/0,5% MTO, l'incorporation de l'argile a accentué le comportement fragile du mélange de polymères d'autant plus dans le cas de la Bentone 38. Ceci est traduit par la diminution de l'allongement à la rupture du matériau en présence de particules d'argile (Figure III.20). Cette diminution peut apparaître comme une conséquence de l'introduction de particules rigides incapables de se déformer. Une tendance similaire de la résistance à la rupture a également été observée pour des systèmes nanocomposites à matrice thermoplastique [69-71]. On note que l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement observée dans le cas du nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38 (Figure III.21) peut être associée à l'existence d'une certaine adhésion interfaciale entre l'argile et la matrice polymère.

Revenons au cas du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO qui met en évidence l'influence de l'ion modifiant de l'argile en terme de déformation à la rupture (Figure III.20), d'énergie à la rupture (Figure III.22) et de module de Young (Figure III.23). L'augmentation de la déformation à la rupture après l'ajout de 0,5% en poids de maghnite organophile reflète un effet d'agent de compatibilité dans le système PS/PEBD : adhésion entre la phase flexible et la matrice rigide ce qui contribue au contrôle de la fissuration et de cisaillement [72]. En outre, l'adhésion interfaciale est révélée par l'augmentation de l'énergie à la rupture [72] qui a été déterminée par intégration de l'aire sous la courbe contrainte-déformation. C'est une caractéristique qui dépend plus de l'allongement à la rupture, c'est-à-dire la ductilité du matériau, que de sa contrainte à la rupture. L'effet du comportement ductile du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO est traduit par la diminution du module de Young (comme de la résistance à la traction). Cependant, une absence de variation du module est observée pour les autres nanocomposites.

A partir de l'évaluation de l'effet de l'argile sur la contrainte à la rupture du mélange PS/PEBD (Figure III.24), on peut constater que l'effet renforçant de l'argile B38 est meilleur que celui de l'argile MTO. L'augmentation relative de la contrainte à la rupture à 0,5% en poids de la Bentone 38 peut être expliquée par l'amélioration de l'adhésion et des interactions polymère/polymère [73], par conséquent, l'effet compatibilisant de l'argile entre les deux phases du mélange PS/PEBD. Certains auteurs [74] ont indiqué que l'amélioration des propriétés mécaniques à faible concentration de nanoargile peut être due à l'uniformité de l'argile dispersée. Aux grandes concentrations en argile, des agglomérats argileux se forment dans la matrice provoquant alors des points de concentration des contraintes ; et durant la déformation en tension, le matériau tendra à se déformer d'une manière cassante et donc présentera une faible résistance à la traction [75].

Tableau III.1 : Résultats des essais de traction (module de Young (E), déformation à la rupture (ϵ_r), contraintes au seuil d'écoulement (σ_y) et à la rupture (σ_r), énergie de rupture (W_r)) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.

Echantillon	E (GPa)	ϵ_r (%)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	W_r (J)
PS/PEBD	1,385±0,049	4,400±0,707	14,115±0,571	12,182±0,857	2,130±0,290
PS/PEBD/0,5% B38	1,385±0,021	2,300±0,282	15,480±0,353	13,682±1,101	1,090±0,148
PS/PEBD/1,5% B38	1,415±0,021	1,250±0,070	13,403±0,462	13,047±0,666	0,423±0,047
PS/PEBD/3% B38	1,295±0,077	2,400±0,989	14,038±0,244	12,317±1,346	1,013±0,531
PS/PEBD/0,5% MTO	1,021±0,492	5,150±1,343	13,567±1,564	11,846±2,257	2,408±1,114
PS/PEBD/1,5% MTO	1,440±0,014	4,200±0,707	13,615±0,217	11,326±0,245	1,908±0,372
PS/PEBD/3% MTO	1,303±0,126	2,233±0,550	11,371±0,807	9,570±1,280	0,795±0,225

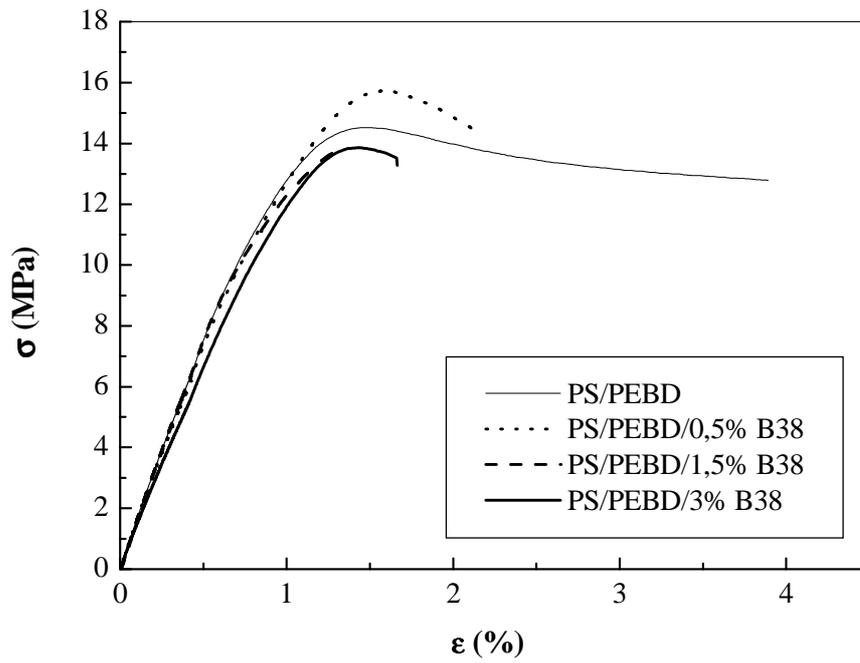


Figure III.18 : Courbes contrainte-déformation des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.

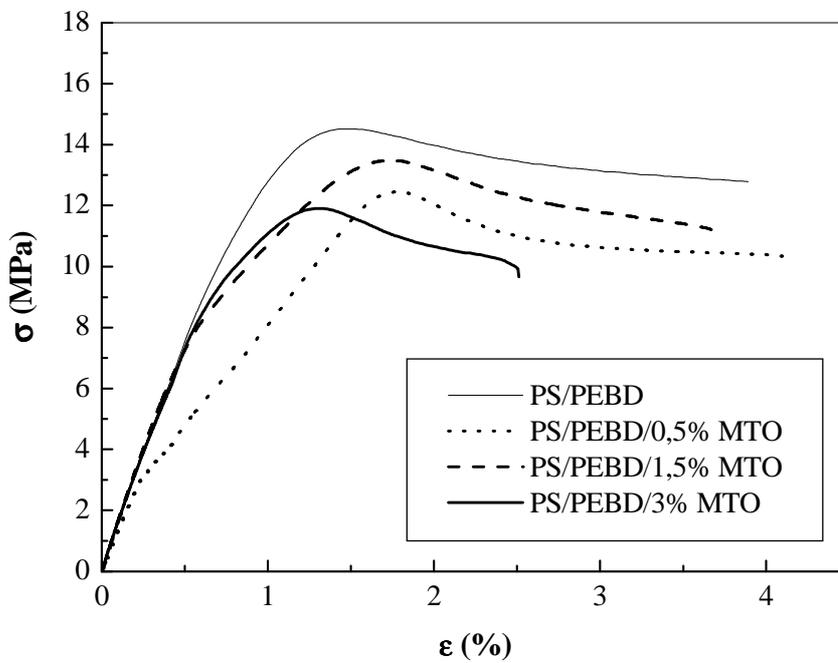


Figure III.19 : Courbes contrainte-déformation des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.

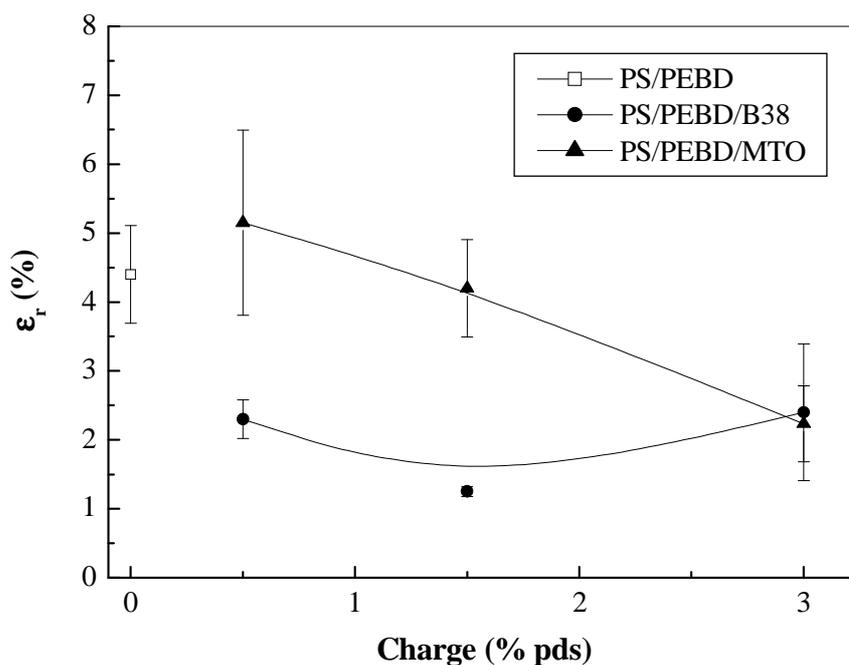


Figure III.20 : Variation de la déformation à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

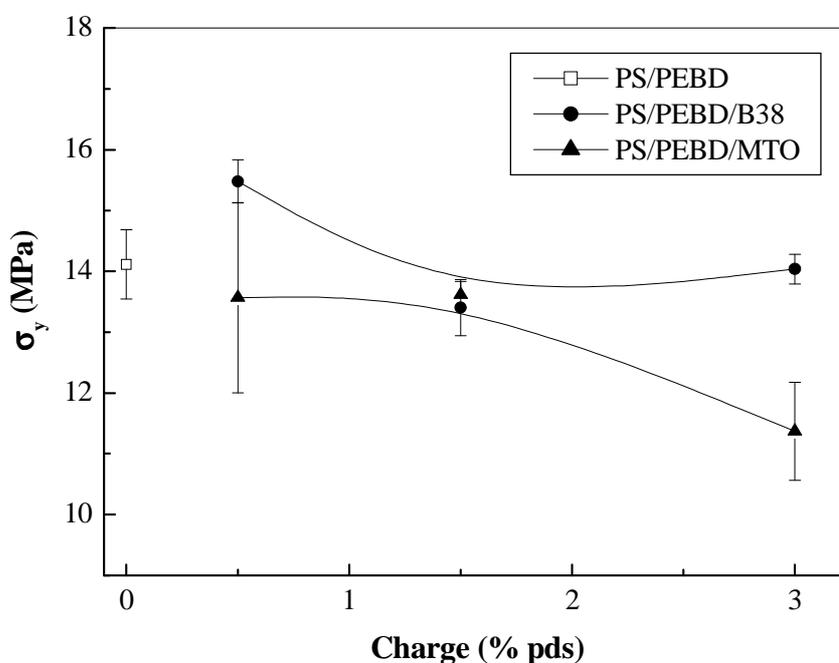


Figure III.21 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

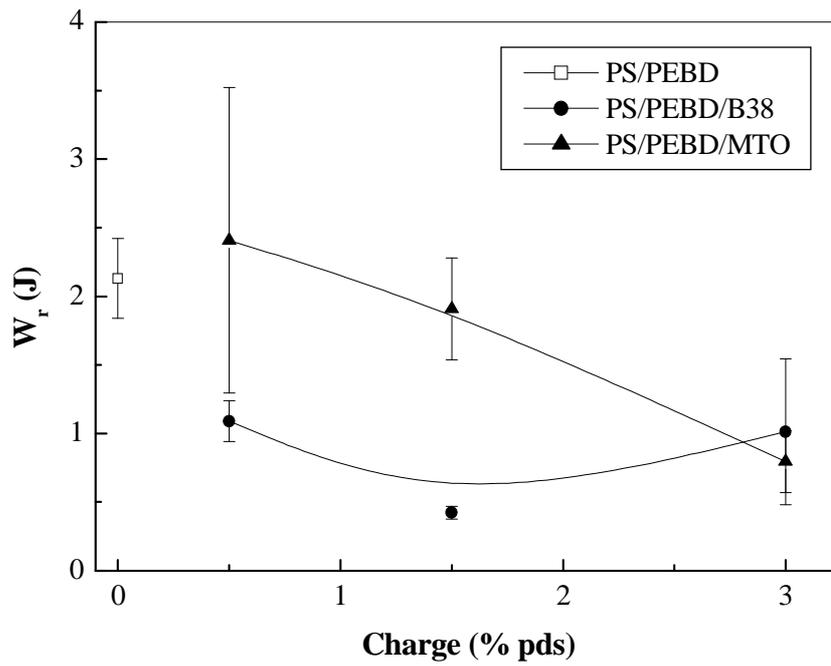


Figure III.22 : Variation du travail à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

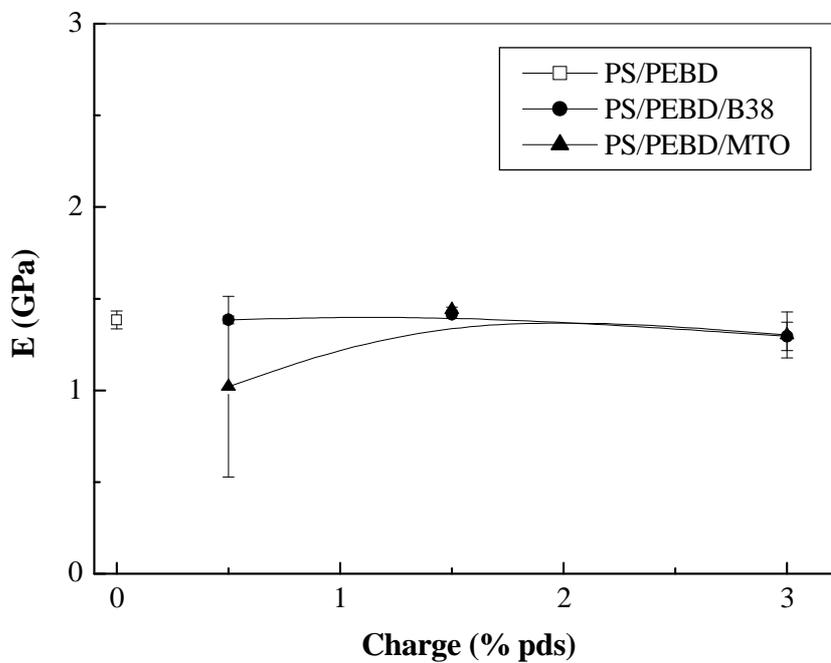


Figure III.23 : Variation du module de Young des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

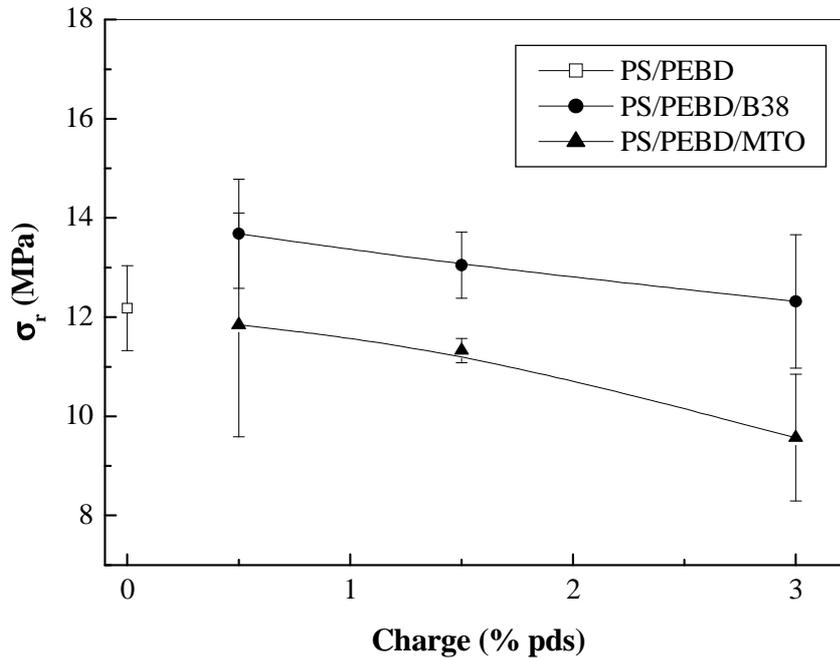


Figure III.24 : Variation de la contrainte à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

Un effet positif des renforts lamellaires sur les propriétés mécaniques a été observé dans des nanocomposites PS/argile. Zhu et coll. [76] ont montré que la contrainte à la rupture augmente d'autant plus pour un tel nanocomposite ayant une morphologie exfoliée par rapport à celui ayant une morphologie mixte intercalée-exfoliée ou une morphologie intercalée. La détermination de la relation entre le degré d'exfoliation de l'argile dans un nanocomposite avec ses propriétés mécaniques permet de comprendre les mécanismes de renforcement induits par l'argile dans une matrice polymère [77].

De façon globale, la valorisation des polymères par l'ajout d'argile est étroitement liée à l'adhésion entre le polymère et l'argile et à la qualité de sa dispersion dans le polymère. Ces deux paramètres ne sont pas indépendants et varient en fonction d'une multitude de sous facteurs que sont la texture de l'argile à l'état naturel, la nature de l'ion organique que l'on substitue aux cations inorganiques, le taux de recouvrement de l'argile par ce surfactant, la nature du polymère et le mode d'élaboration du nanocomposite [38].

III.2.2. Dureté Vickers

La dureté caractérise la résistance du matériau (échantillon) à la pénétration d'un poinçon (corps plus dur). Les valeurs expérimentales de la microdureté du mélange PS/PEBD et de ses nanocomposites sont représentées sur la figure III.25 et dans le tableau III.2. On peut remarquer que les nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO ont des valeurs différentes de la microdureté : l'ajout de l'argile MTO au mélange PS/PEBD provoque une diminution de la microdureté qui, au contraire, augmente lorsque le mélange de polymères est chargé de 0,5 et 3% en poids de l'argile B38. En effet, la contribution la plus significative pour l'ajout de plaquettes d'argile est l'amélioration de la dureté du matériau. Pour les résultats obtenus, on peut noter qu'ils reflètent l'état de l'interaction interfaciale entre l'argile et le mélange de polymères, étant donné que la microdureté est proportionnelle à la force de liaison interfaciale entre la charge et la matrice [78].

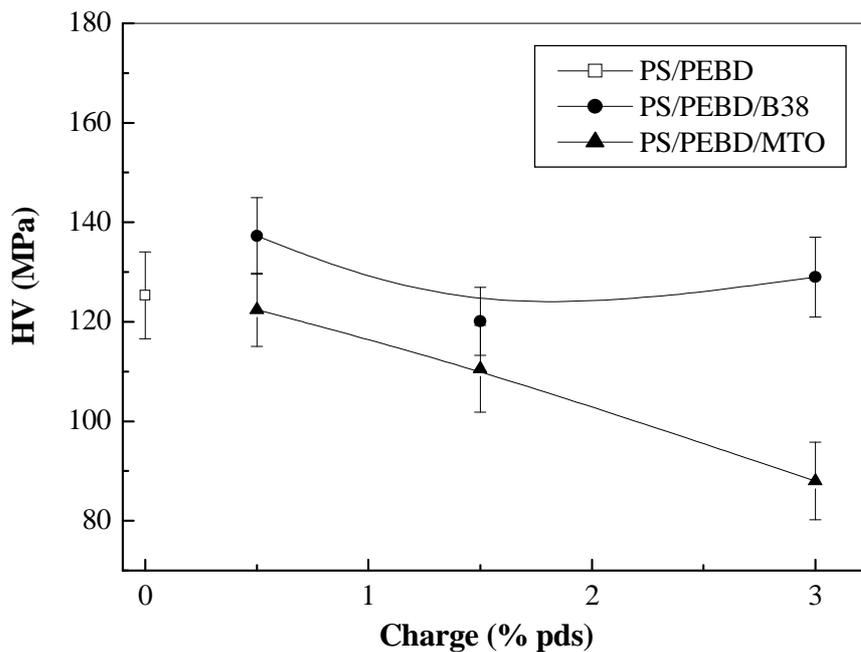


Figure III.25 : Variation de la dureté Vickers des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

Tableau III.2 : Résultats des essais de dureté Vickers pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.

Echantillon	HV (MPa)
PS/PEBD	125,333±8,733
PS/PEBD/0,5% B38	137,285±7,696
PS/PEBD/1,5% B38	120,125±6,833
PS/PEBD/3% B38	129,000±8,049
PS/PEBD/0,5% MTO	122,428±7,367
PS/PEBD/1,5% MTO	110,571±8,753
PS/PEBD/3% MTO	88,000±7,788

III.2.3. Résistance au choc

L'effet de l'ajout de l'argile sur la résistance au choc du mélange PS/PEBD est représenté sur la figure III.26. Il apparaît qu'aussi bien pour la Bentone 38 que pour la maghnite organophile, une diminution de la résistance au choc est observée. Cette faible tenue au choc des nanocomposites peut être expliquée par l'immobilisation des chaînes macromoléculaires par les particules d'argile, ce qui limite leur possibilité d'adaptation à la déformation [74]. C'est un effet de fragilisation qui a été attribué, pour des systèmes nanocomposites polymère/argile, à l'absence de la déflexion de la fissure et la cavitation [79]. En outre, il a été rapporté [80,81] que l'agglomération de l'argile à taux élevé peut induire des concentrations de contraintes locales dans les composites et initier des micro-fissures.

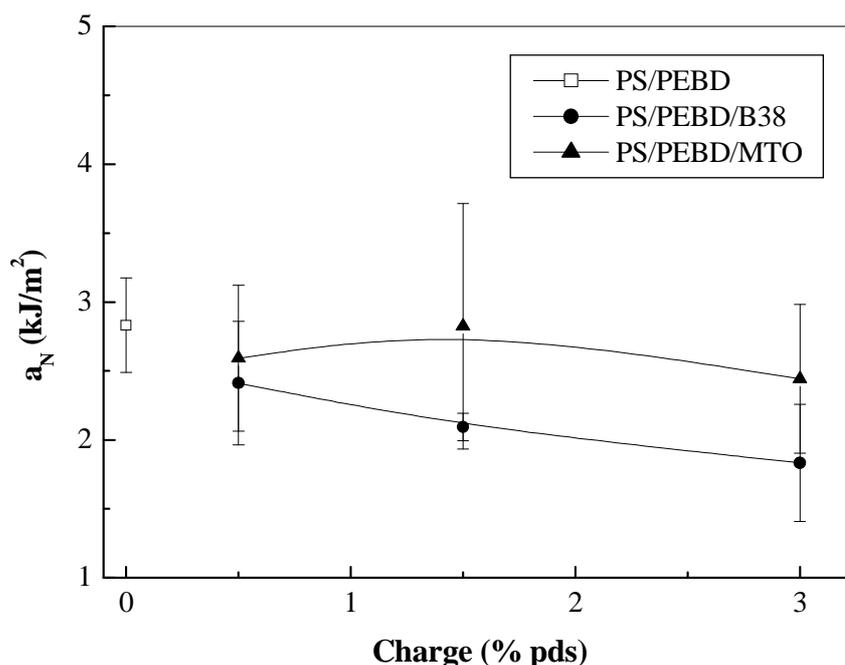


Figure III.26 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

III.3. Propriétés rhéologiques

III.3.1. Plastogrammes des mélanges

L'évolution du torque mesuré au cours du malaxage est directement liée au comportement rhéologique du mélange à des conditions données [82]. A partir des figures III.27 et III.28, on peut observer initialement une augmentation du torque suivie d'une diminution, qui correspond à la fusion des polymères, jusqu'à atteindre une valeur stable au bout de 7 minutes environ. Ces résultats, obtenus lors de la préparation dans le plastographe Brabender des mélanges PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO, montrent une augmentation relative du torque maximal pour les nanocomposites par rapport au mélange PS/PEBD pur (Tableau III.3). Cette augmentation, plus importante pour le nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38, est apparemment due à l'augmentation de la viscosité du mélange de polymères fondus en présence d'argile [82].

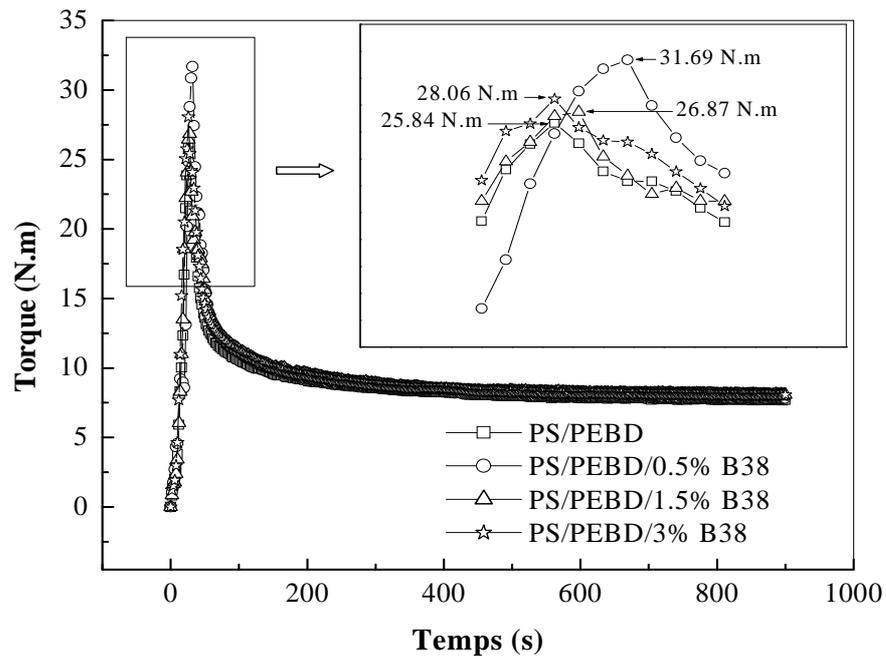


Figure III.27 : Plastogrammes des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.

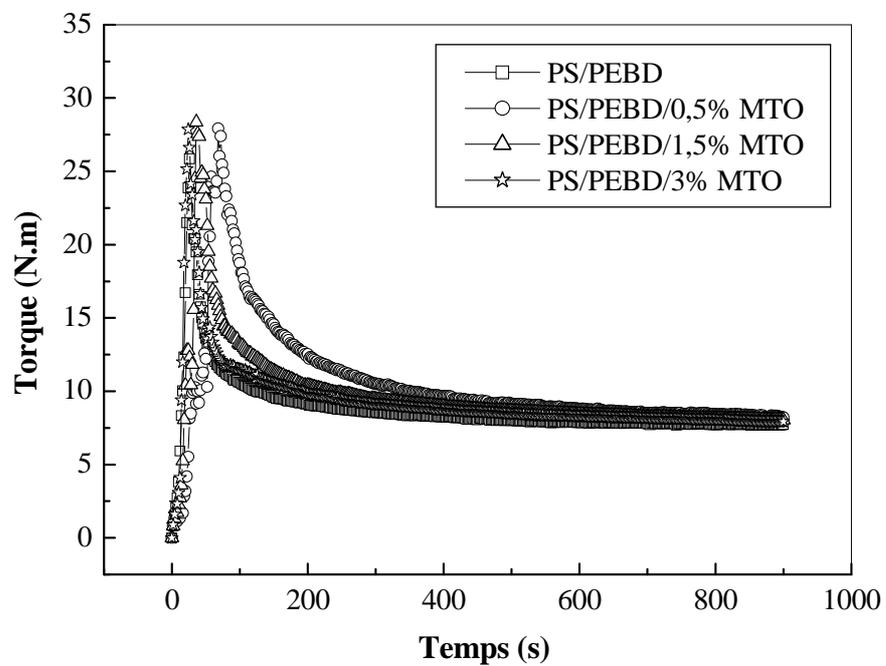


Figure III.28 : Plastogrammes des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.

Par ailleurs, le torque maximal peut être considéré comme étant une mesure de la rigidité ou du module de Young [83]. Ainsi, l'augmentation de la valeur du torque maximal après ajout de 0,5% en poids de Bentone 38 traduit une bonne adhésion interfaciale entre la matrice PS/PEBD et l'argile, et présente une indication indirecte d'amélioration du comportement intercalation/exfoliation [83]. La charge ayant subi un traitement de surface joue donc non seulement le rôle de renfort, mais elle agit comme un agent compatibilisant pour les mélanges immiscibles sans l'addition d'un copolymère [84].

Tableau III.3 : Torque maximal (M_H) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.

Echantillon	M_H (N.m)
PS/PEBD	25,84
PS/PEBD/0,5% B38	31,69
PS/PEBD/1,5% B38	26,87
PS/PEBD/3% B38	28,06
PS/PEBD/0,5% MTO	27,91
PS/PEBD/1,5% MTO	28,36
PS/PEBD/3% MTO	27,86

III.3.2. Indice de fluidité

La figure III.29 présente la variation de l'indice de fluidité des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de l'argile à la température 200°C. Il ressort de cette figure que l'ajout de 0,5% en poids de Bentone 38 au mélange PS/PEBD provoque une augmentation de l'indice de fluidité, par contre, une diminution de l'indice de fluidité est observée lorsque le taux d'argile augmente (1,5 et 3% en poids). Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation de la viscosité du mélange de polymères pour des concentrations massiques en argile supérieures à 0,5%. Ceci dépend principalement de la forme, la taille et la concentration de la charge [85]. Quant à l'augmentation de l'indice de fluidité (diminution de la viscosité) dans le cas du nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38, elle peut être liée à l'amélioration de l'écoulement en raison d'un glissement des chaînes polymériques sur les parois et sur les plaquettes d'argile dispersées [85,86].

Le comportement d'écoulement à l'état fondu des nanocomposites dépend de l'état de dispersion de l'argile organophile dans la matrice polymère (morphologie). Ce dernier dépend de nombreux facteurs, y compris le degré de compatibilisation entre la matrice polymère et l'argile organophile [85].

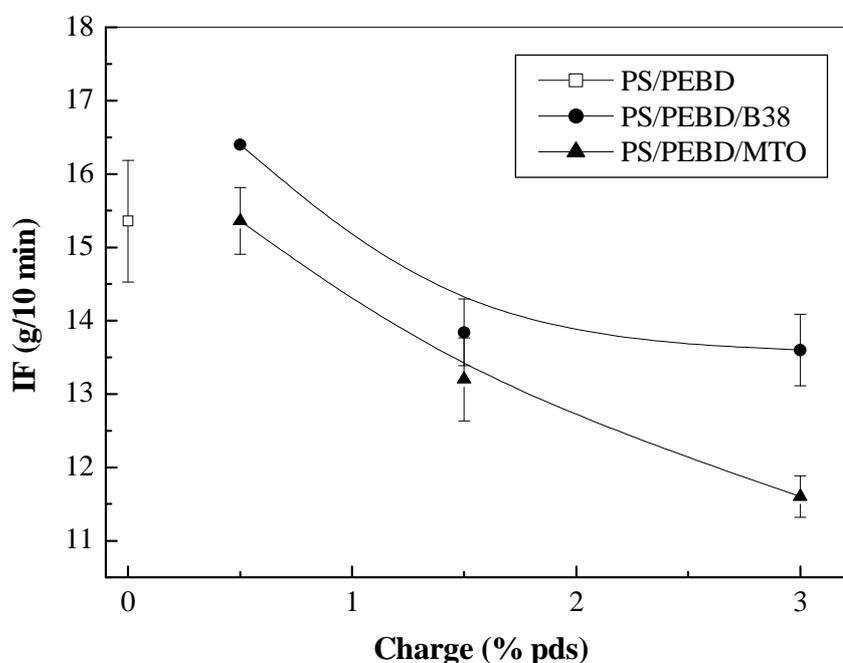


Figure III.29 : Variation de l'indice de fluidité des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge.

III.3.3. Propriétés rhéologiques en régime permanent

Les courbes d'écoulement représentant les variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO sont reportées sur les figures III.30, III.31, III.32 et III.33 à 180 et 200°C. L'ensemble des résultats obtenus montre l'augmentation de la contrainte de cisaillement avec la vitesse de cisaillement, due à l'augmentation de frottement entre les chaînes macromoléculaires et les parois internes du capillaire.

Une augmentation relative de la contrainte de cisaillement avec l'augmentation du taux de charge a aussi été observée, sans être influencée par la variation de la température qui

n'avait donc pas d'effet significatif sur la contrainte de cisaillement. Ainsi, l'incorporation des particules d'argile accroît la rigidité du mélange de polymères PS/PEBD.

Selon les valeurs de l'indice d'écoulement inférieures à l'unité (Tableaux III.4 et III.5), les matériaux étudiés ont un comportement non newtonien de type pseudoplastique. Le caractère pseudoplastique s'accroît d'autant plus pour les matériaux chargés (Figures III.34-37) et il serait attribué à la présence des particules solides d'argile qui peuvent constituer une entrave au libre écoulement des chaînes macromoléculaires.

Les figures III.38-41 illustrent les variations de la viscosité des matériaux à l'état fondu avec la vitesse de cisaillement. On peut remarquer, à partir de ces figures, que la viscosité des matériaux chargés est relativement supérieure à celle de la matrice pure (signe de l'augmentation du caractère pseudoplastique). La diminution observée de la viscosité de l'ensemble des matériaux étudiés lorsque la vitesse de cisaillement augmente peut être expliquée par l'augmentation des forces d'interaction et la friction entre les chaînes macromoléculaires entraînant une augmentation de la température du système et par conséquent une diminution de la viscosité.

Tableau III.4 : Indices d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38.

T (°C)	Pourcentage en poids de la charge			
	0%	0,5%	1,5%	3%
180	0,6926	0,5876	0,6672	0,7078
200	0,7323	0,6950	0,6242	0,6191

Tableau III.5 : Indices d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/MTO.

T (°C)	Pourcentage en poids de la charge			
	0%	0,5%	1,5%	3%
180	0,6926	0,6663	0,5184	0,6452
200	0,7323	0,6704	0,6751	0,6296

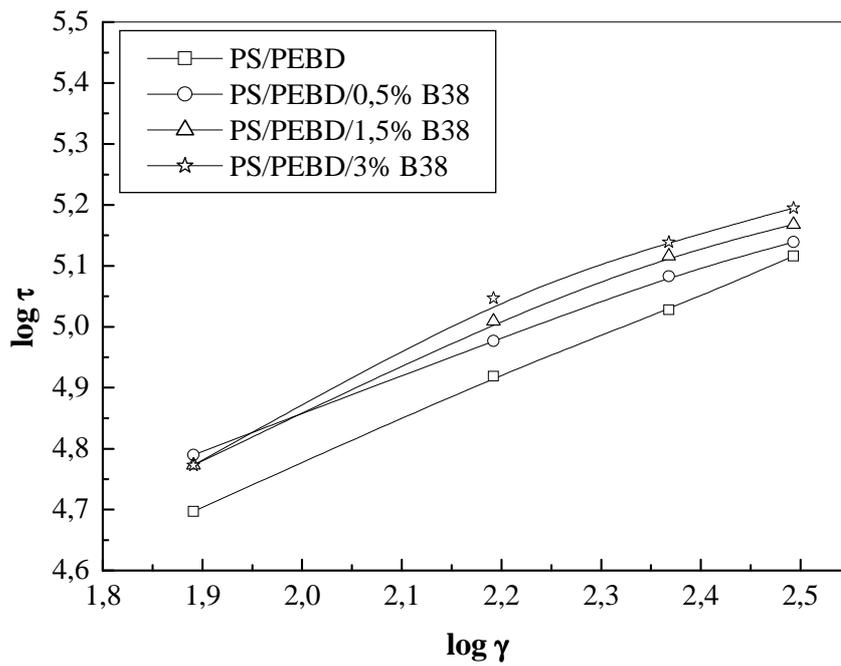


Figure III.30 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à 180°C.

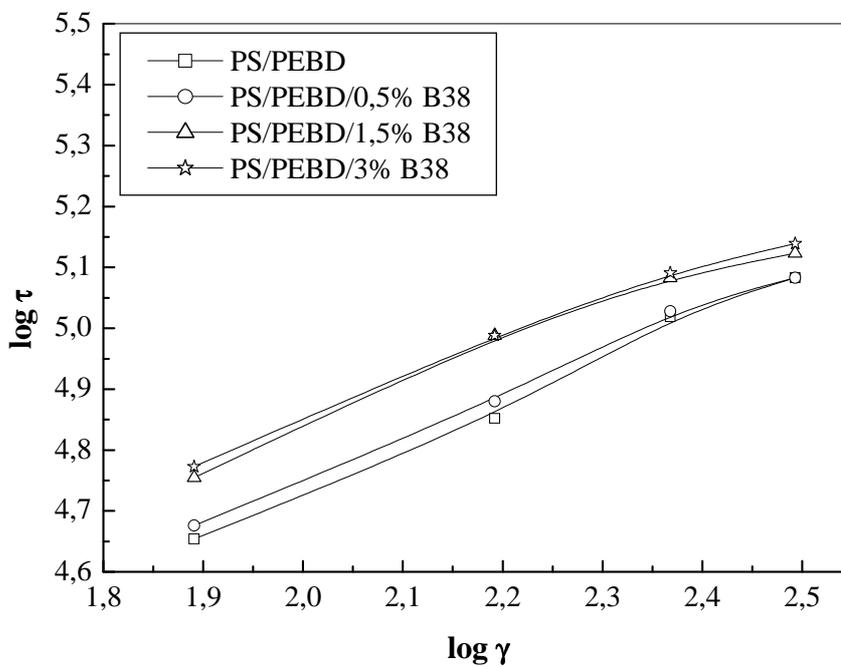


Figure III.31 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à 200°C.

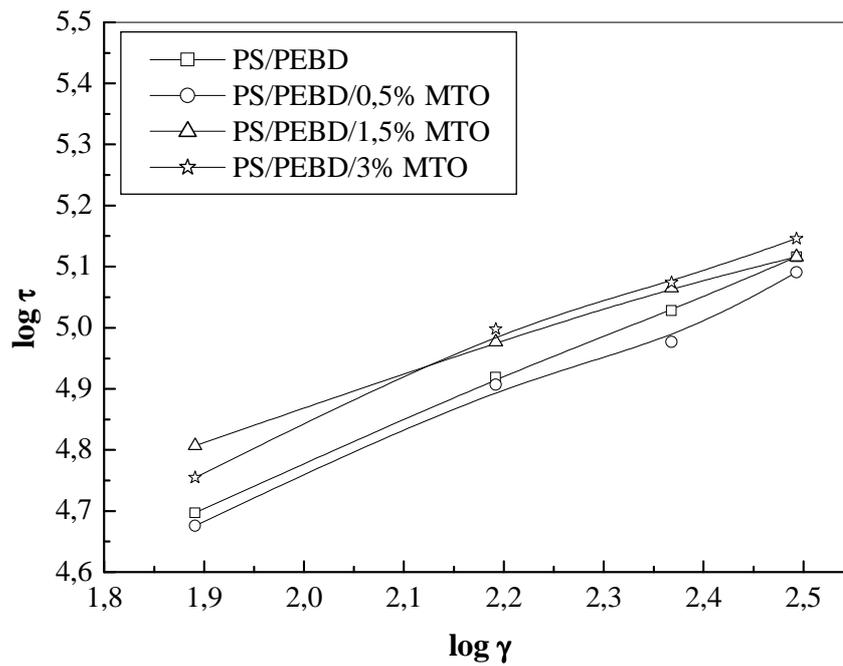


Figure III.32 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 180°C.

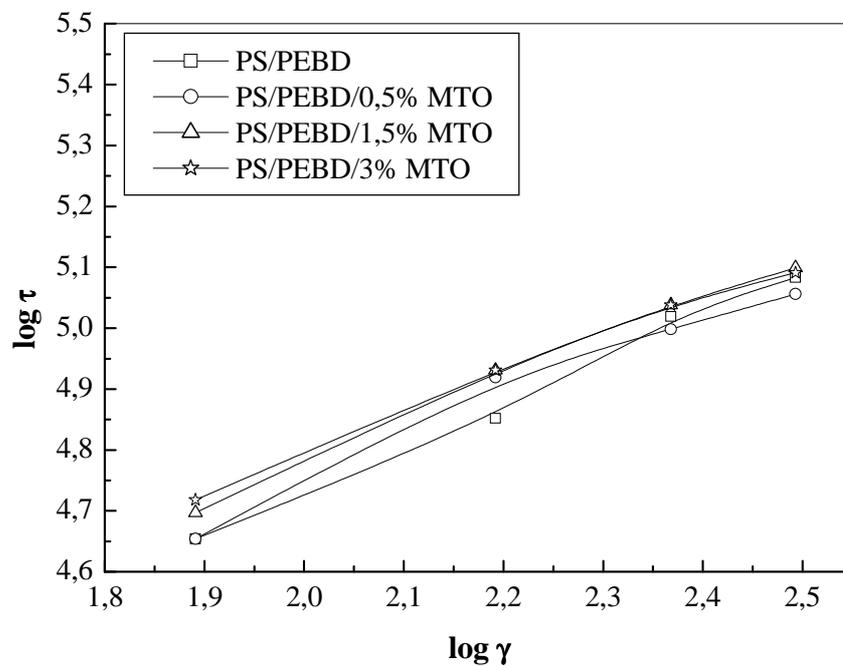


Figure III.33 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 200°C.

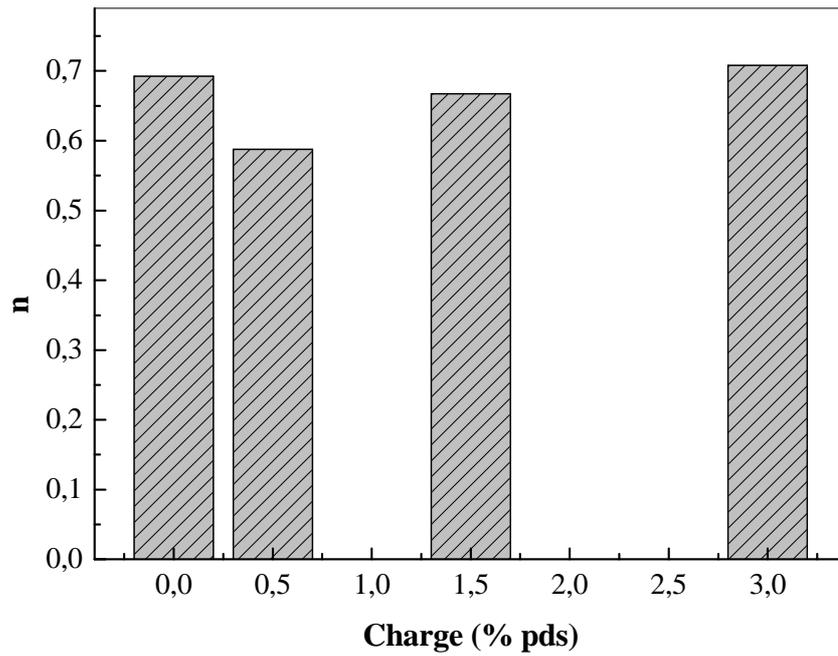


Figure III.34 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge à 180°C.

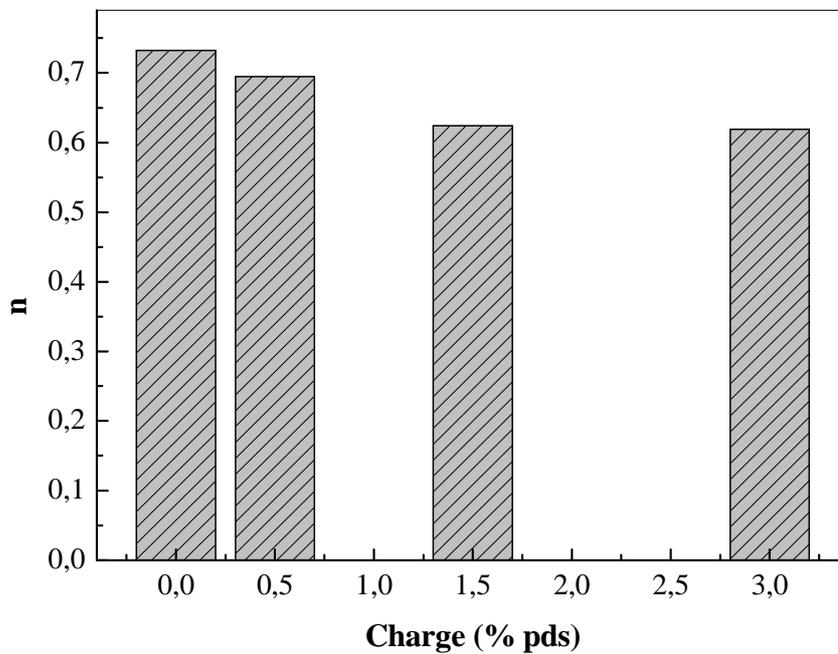


Figure III.35 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge à 200°C.

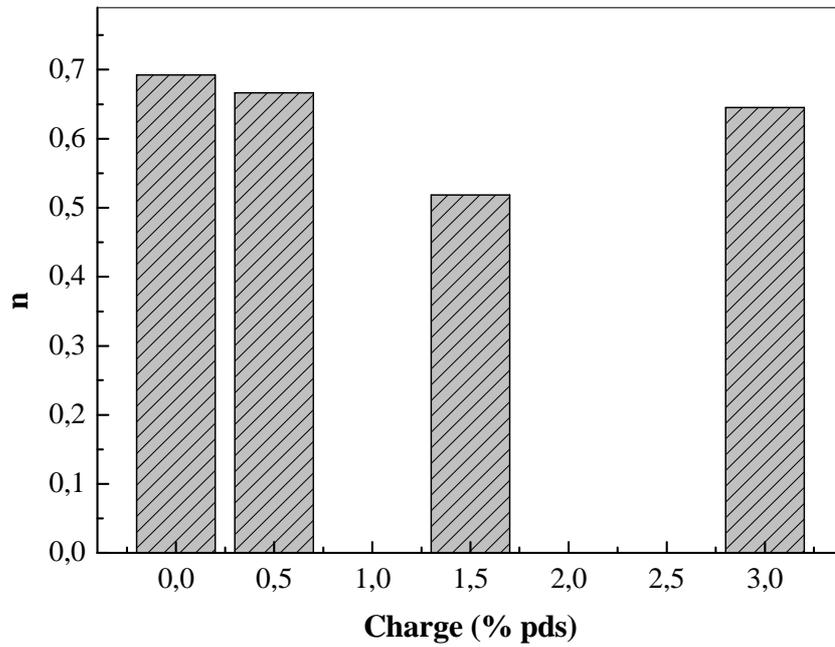


Figure III.36 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge à 180°C.

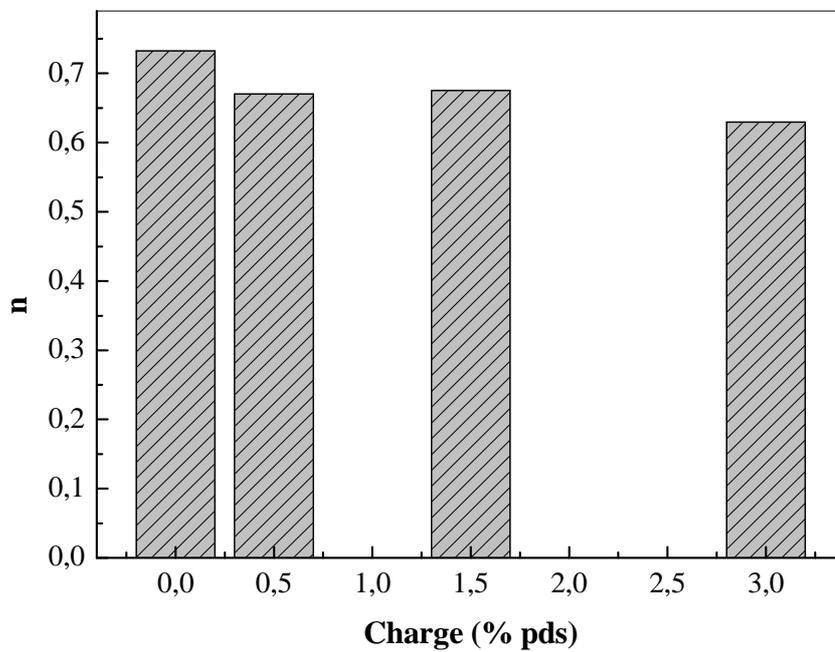


Figure III.37 : Variation de l'indice d'écoulement des nanocomposites PS/PEBD/MTO en fonction du pourcentage en poids de la charge à 200°C.

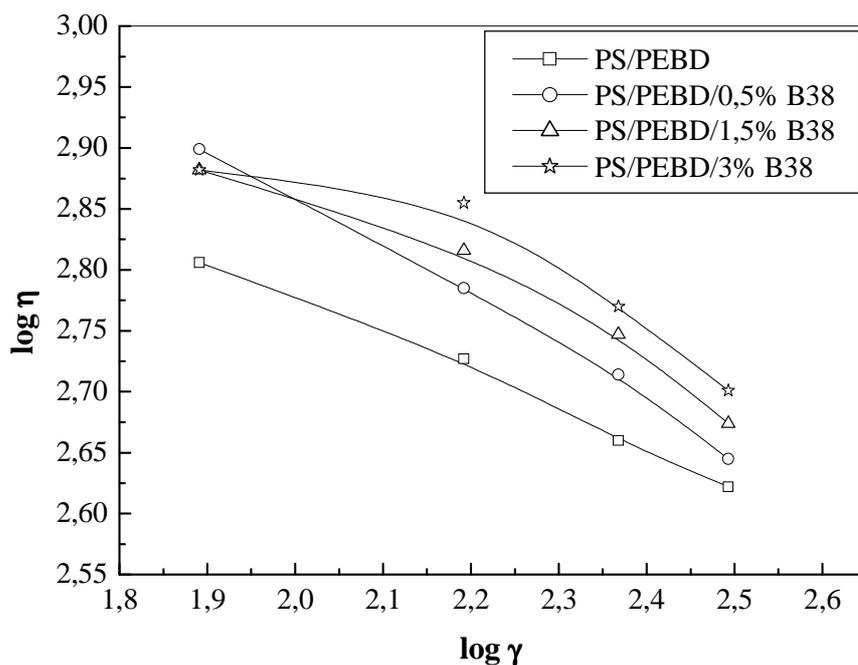


Figure III.38 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nano-composites PS/PEBD/B38 à 180°C.

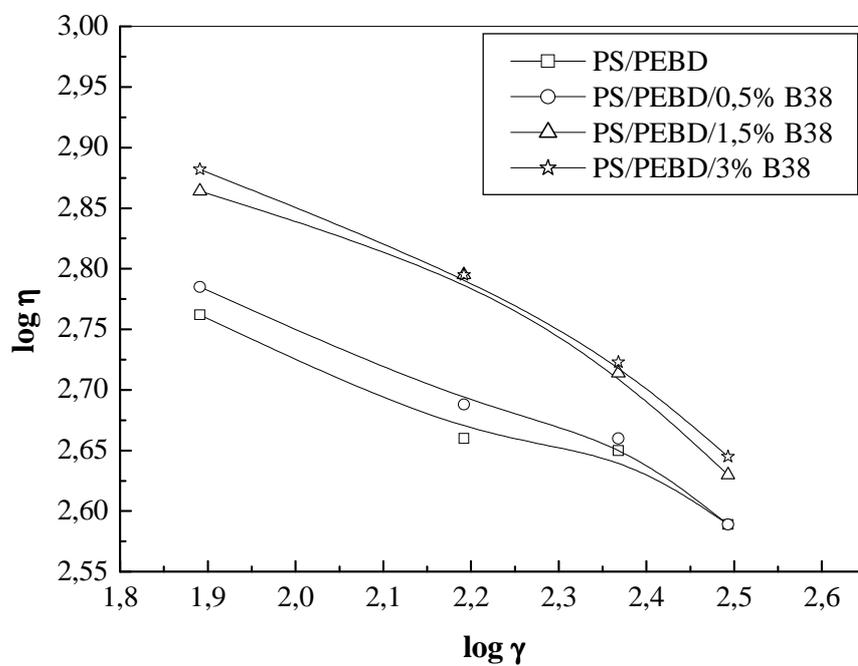


Figure III.39: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nano-composites PS/PEBD/B38 à 200°C.

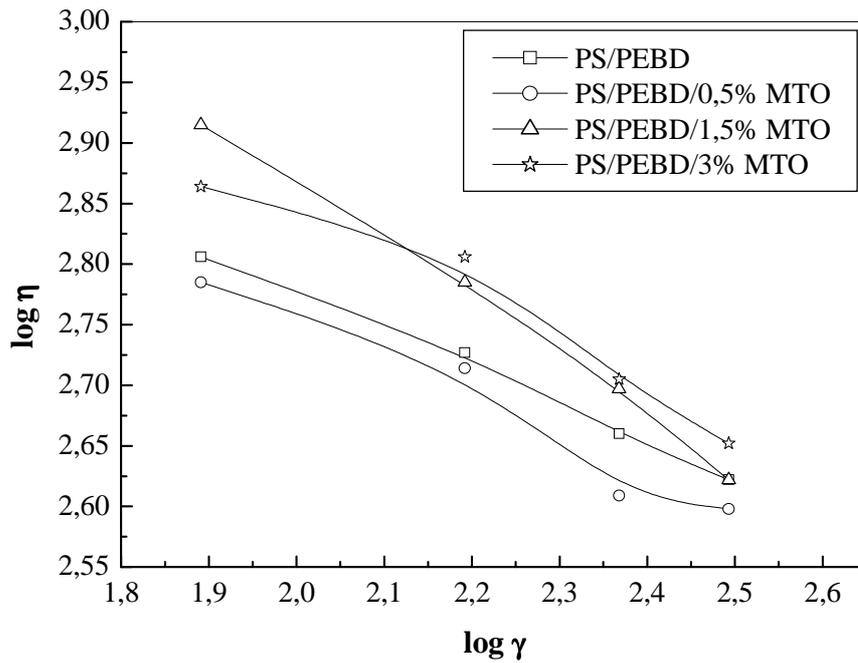


Figure III.40 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 180°C.

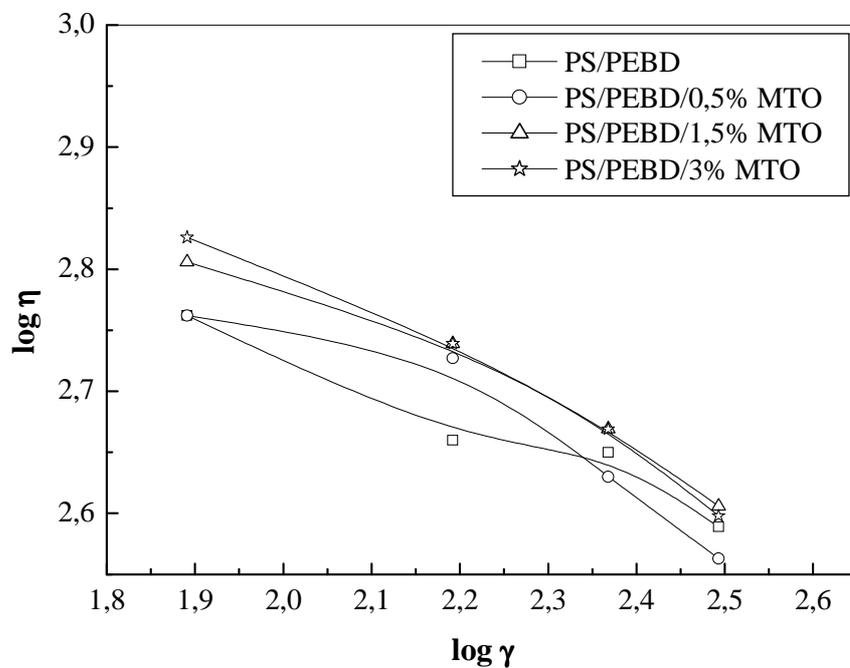


Figure III.41 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à 200°C.

III.4. Propriétés thermiques

III.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO à différents taux de charge ont été analysées par DSC à 10°C/min, afin d'observer l'effet de l'addition des charges sur les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ainsi que le taux de cristallinité (X_c) du mélange de polymères. Les thermogrammes obtenus sont reportés sur les figures III.42, III.43, III.44 et III.45, et les valeurs de T_g , T_f , T_c et X_c correspondantes sont présentées dans le tableau III.6.

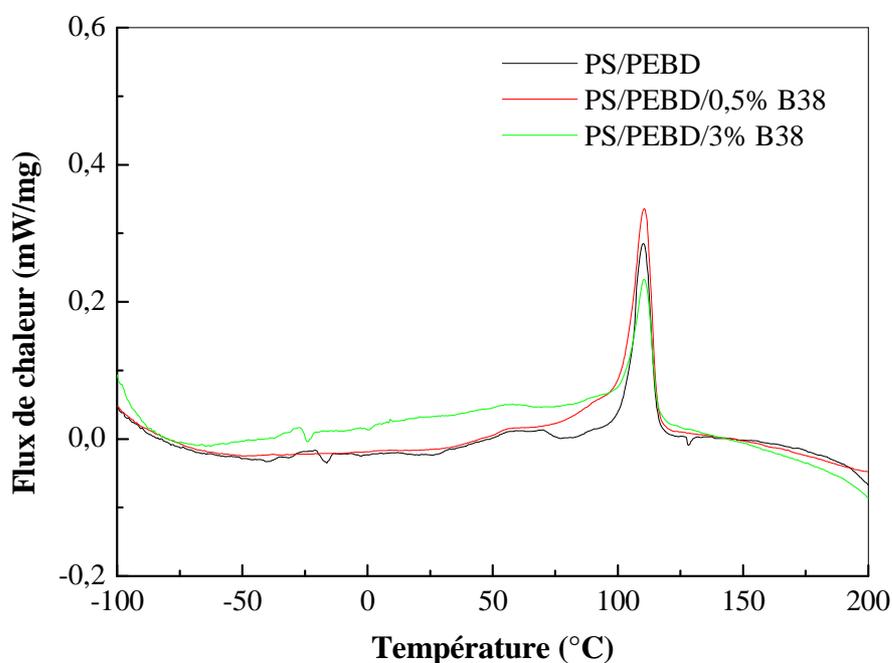


Figure III.42 : Thermogrammes DSC de chauffage des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.

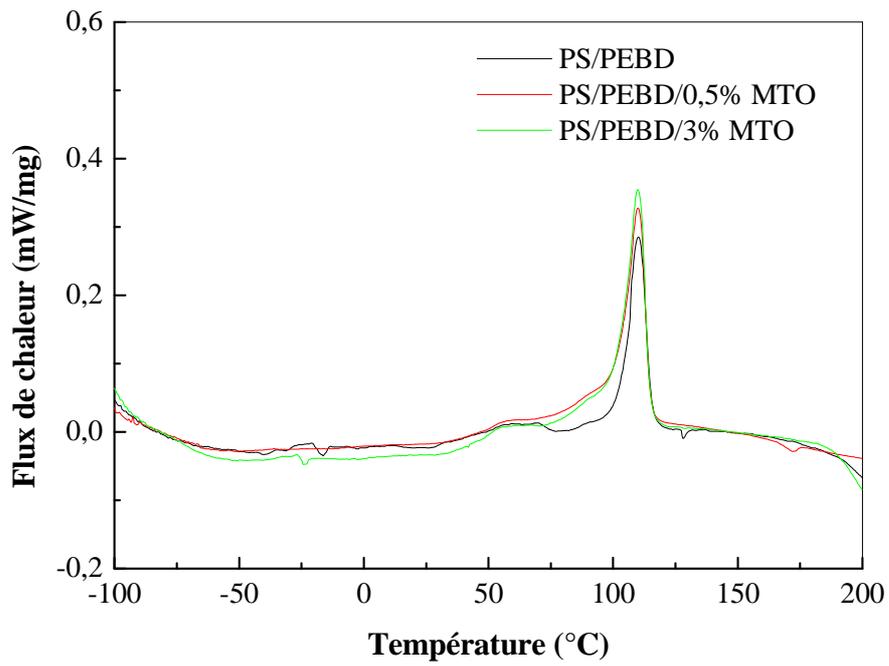


Figure III.43 : Thermogrammes DSC de chauffage des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.

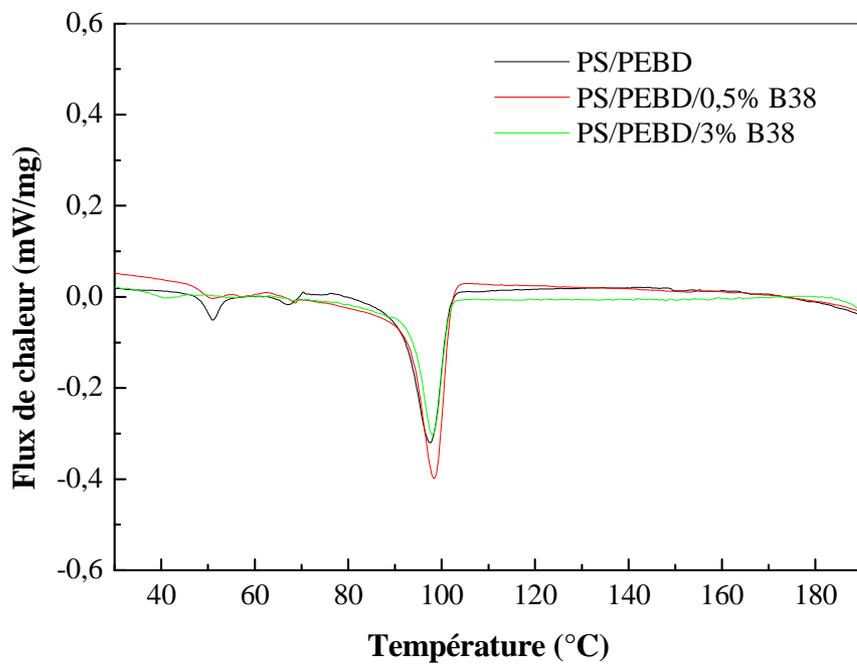


Figure III.44 : Thermogrammes DSC de refroidissement des nanocomposites PS/PEBD/B38 à différents taux de charge.

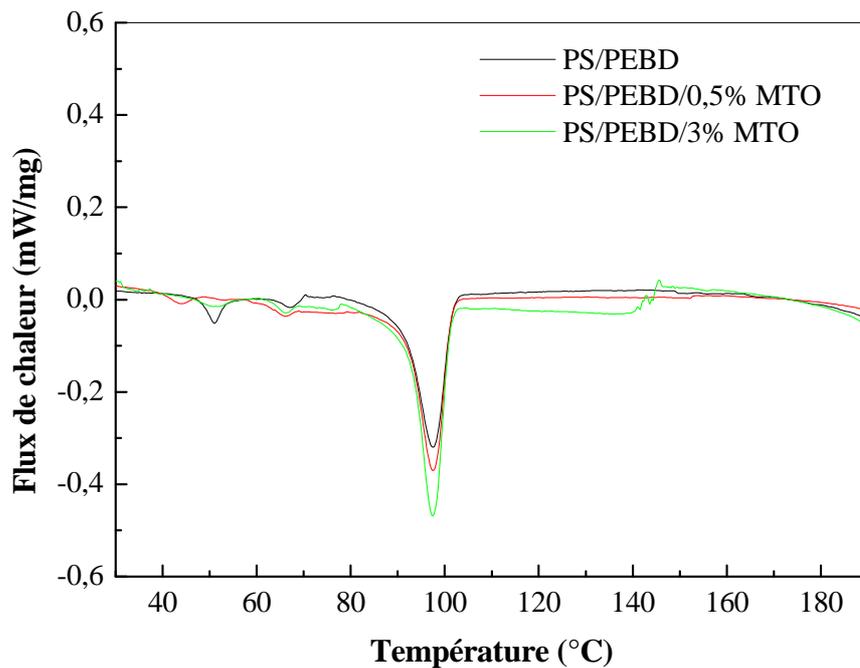


Figure III.45 : Thermogrammes DSC de refroidissement des nanocomposites PS/PEBD/MTO à différents taux de charge.

Tableau III.6 : Résultats de l'analyse DSC (température de transition vitreuse (T_g), température de fusion (T_f), température de cristallisation (T_c), taux de cristallinité (X_c)) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.

Echantillon	T_{gPS} (°C)	T_{gPEBD} (°C)	T_{fPEBD} (°C)	T_{cPEBD} (°C)	X_c (%)
PS/PEBD	73,8	-20,1	110,1	97,4	27,37
PS/PEBD/0,5% B38	53,5	–	110,5	98,4	39,80
PS/PEBD/3% B38	52,9	-26,1	110,5	98,0	25,40
PS/PEBD/0,5% MTO	53,7	–	110,0	97,5	38,24
PS/PEBD/3% MTO	49,2	-25,8	109,9	97,4	42,59

A partir des résultats de DSC, on constate que les T_g du PS et du PEBD (dans le mélange PS/PEBD) diminuent après l'addition des charges d'argile (B38 et MTO). Pour le PS,

des valeurs de T_g relativement indépendante du taux d'argile sont enregistrées, par contre, la transition vitreuse du PEBD n'est plus décelable dans les nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO à 0,5% en poids de la charge.

D'après certains auteurs [87], la transition vitreuse ne serait plus décelable dans les nanocomposites lorsque la taille des domaines de polymère est inférieure à 15 nm. Quant à la diminution de la T_g , Xu et coll. [88] l'ont attribué à la présence d'humidité et d'hydroxyle excessif dans les particules d'argile. Ainsi, l'humidité va jouer le rôle de plastifiant provoquant la diminution à la fois de la T_g et de la résistance du polymère.

En outre, on peut remarquer que le PS et le PEBD ont des T_g plus proches en présence des charges d'argile. Ceci peut être considéré comme un signe de l'amélioration de la compatibilité du mélange PS/PEBD, surtout lorsque le taux de charge est de 0,5% en poids, car le fait de ne déceler qu'une seule T_g signifie que les T_g des deux polymères sont très proches [89,90].

Les figures III.42 et III.43 montrent les pics endothermes relatifs à la température de fusion de la phase cristalline du PEBD (T_{fPEBD}) pour les nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO respectivement. Il ressort de ces figures que par rapport au mélange de polymères PS/PEBD pur, T_{fPEBD} est restée constante pour les différents nanocomposites (Tableau III.6).

Concernant les exothermes de refroidissement enregistrés pour les mêmes échantillons (Figures III.44 et III.45), on n'observe pas d'évolution de la température du pic de cristallisation du PEBD (T_{cPEBD}) suite à l'incorporation des charges d'argile à différents taux dans le mélange PS/PEBD (Tableau III.6).

L'effet des charges d'argile sur la microstructure du mélange de polymères étudié à été mis en évidence par le calcul du taux de cristallinité (X_c) selon la relation :

$$X_c (\%) = [(\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) / w] \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion du PEBD dans les nanocomposites (correspondant à l'aire de l'endotherme de fusion), ΔH_f° est l'enthalpie de fusion du PE 100% cristallin ($\Delta H_f^\circ = 293$ J/g), w est la fraction massique du PEBD dans les nanocomposites. Excepté le cas du nanocomposite PS/PEBD/3% B38 (effet diluant de l'argile), des valeurs croissantes du taux de cristallinité ont été obtenues (Tableau III.6) indiquant que les particules d'argile peuvent agir comme un agent de nucléation et donc faciliter la cristallisation du PEBD [91,92].

III.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les figures III.46-48 illustrent les courbes de la décomposition thermique (TG) et la dérivée de ces courbes (TGD) pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites à 0,5% en poids de charge respectivement. Les informations qui servent à caractériser la stabilité thermique de ces matériaux (température de début de dégradation ($T_{5\%}$), température de décomposition ($T_{\text{décomp}}$), perte de masse, résidu) sont résumées dans le tableau III.7.

Il ressort des résultats présentés que les températures de début de décomposition (correspondantes à 5% de perte de masse) et les températures de décomposition maximales (correspondantes à la vitesse maximale de dégradation (pic de TGD)) des nanocomposites sont plus élevées que celle de la matrice pure. Ceci indique que la présence d'argile améliore la stabilité thermique du mélange PS/PEBD. Par ailleurs, la quantité de résidu s'accroît également lorsqu'il y a ajout d'argile. Ceci est dû au fait que les feuillets d'argile, lorsqu'ils sont bien dispersés (intercalés ou exfoliés), ralentissent ou gênent le transfert de chaleur responsable de la dégradation du mélange [93]. En outre, l'augmentation de la température de dégradation est une indication d'une meilleure compatibilité entre les deux polymères [94].

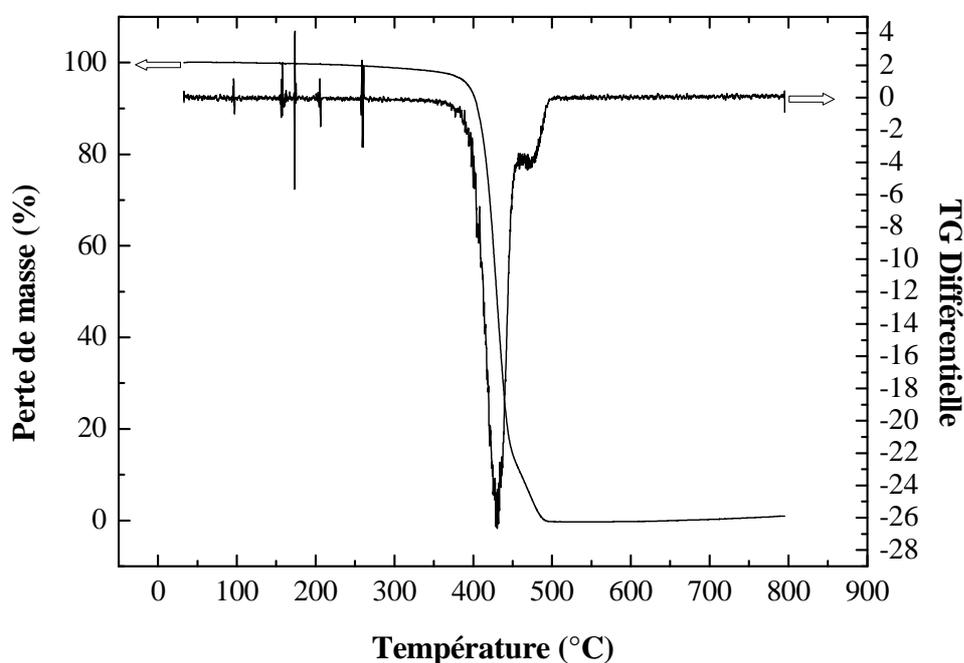


Figure III.46 : Courbes TG et TGD du mélange PS/PEBD pur.

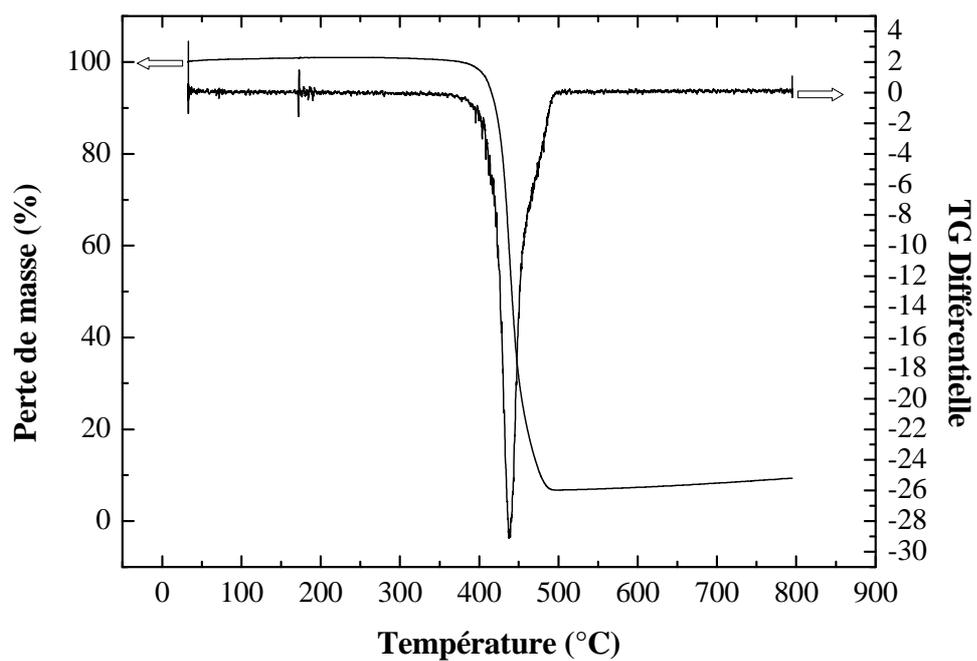


Figure III.47 : Courbes TG et TGD du nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38.

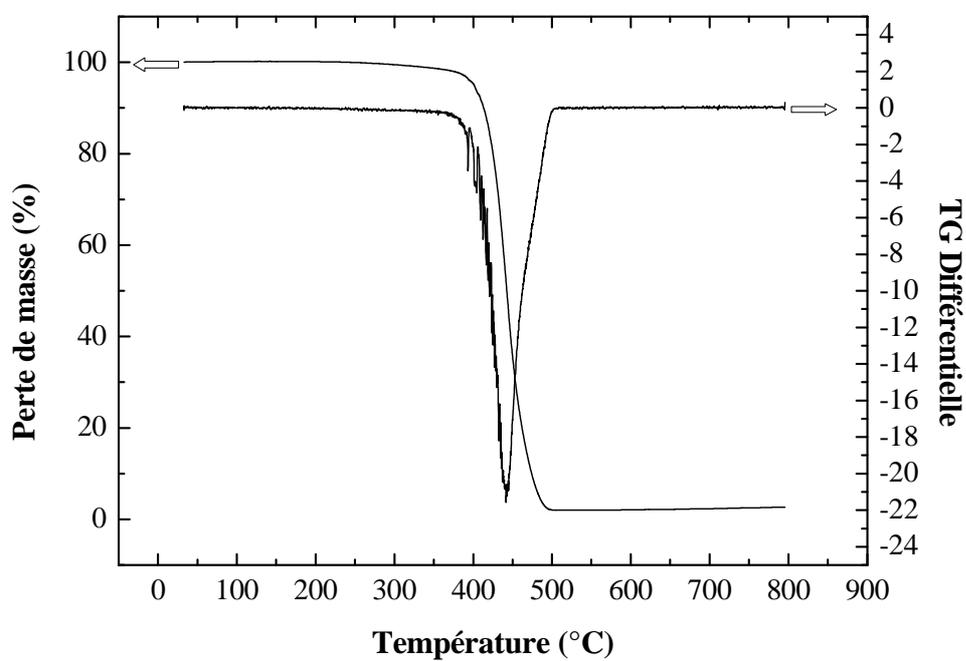


Figure III.48 : Courbes TG et TGD du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.

Tableau III.7 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique pour le mélange PS/PEBD et ses nanocomposites.

Echantillon	T _{5%} (°C)	T _{décomp} (°C)	Perte de masse (%)	Résidu à 700°C (%)
PS/PEBD	393,7	429,0	99,78	0,22
PS/PEBD/0,5% B38	412,2	439,3	91,75	8,25
PS/PEBD/0,5% MTO	401,2	441,4	97,67	2,33

Il peut aussi être noté à partir du tableau III.7 que le nanocomposite PS/PEBD/0,5%B38 possède la stabilité thermique la plus élevée étant donné qu'il présente la perte de masse la plus faible. Cet effet favorable peut être expliqué par une diminution de la diffusion de l'oxygène et des produits volatils à travers le matériau composite [53].

La perte de masse montre que la dégradation du mélange de polymères et de ses nanocomposites se produit en une seule étape. Ceci se manifeste sur les thermogrammes TGD par un pic de forte intensité, ce qui indique que le PS et le PEBD ont le même comportement de pyrolyse en raison des liaisons chimiques similaires dans leurs structures moléculaires [95].

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude expérimentale a été conduite en vue d'examiner l'effet de l'incorporation de l'argile organophile sur les propriétés du mélange PS/PEBD. Les résultats obtenus ont permis d'envisager un mécanisme pour l'adhésion interfaciale entre les phases PS et PEBD qui peut expliquer la bonne adhésion révélée à 0,5% en poids d'argile.

La figure III.49 montre l'intercalation simultanée des macromolécules de PS et de PEBD entre les plaquettes d'argile localisées à l'interface entre la phase PS et la phase PEBD. Par conséquent, les plaquettes d'argile agissent comme un compatibilisateur pour les deux phases polymères, étant donné que la présence des ions alkylammonium crée une phase organique entre les plaquettes et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles (les ions alkylammonium jouent le rôle de surfactant).

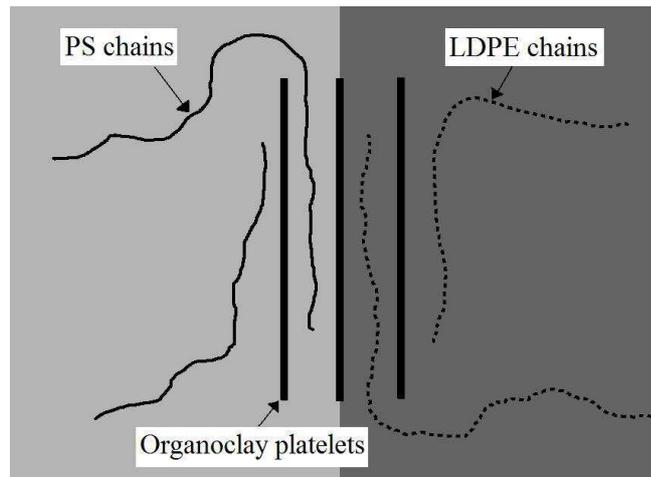


Figure III.49 : Représentation schématique d’une situation possible de compatibilisation par l’argile organophile entre la phase PS et la phase PEBD [96].

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence de l'incorporation de nanocharges argileuses (B38, MTO) organiquement modifiées sur les propriétés du mélange de thermoplastiques immiscibles PS/PEBD. Pour cela, des systèmes ternaires PS/PEBD/argile ont été élaborés par intercalation à l'état fondu.

Vu la diversité des interactions dans de tels systèmes composites, une combinaison de différentes techniques de caractérisation expérimentales a été utilisée pour permettre de répondre aux questions de compatibilité polymère-polymère et polymère-argile.

De l'ensemble des résultats obtenus par caractérisation structurale, morphologique, mécanique, rhéologique et thermique, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

- L'intercalation des chaînes de polymères entre les feuillets de l'argile ne peut être mise en évidence par diffraction des rayons X pour des taux de charge inférieurs à 3% en poids.
- Les observations microscopiques au MEB et AFM des mélanges nanocomposites ont révélé une amélioration remarquable de l'adhésion à faible taux d'argile (0,5% en poids) caractérisée par l'affinement de la morphologie. La réduction de la taille des domaines dispersés de PEBD est attribuée à la suppression de la coalescence due à la diminution de la tension interfaciale, soulignant ainsi le caractère compatibilisant de l'argile localisée à l'interface.
- L'étude du comportement en traction des mélanges nanocomposites fait apparaître l'effet de la fraction massique d'argile sur les propriétés mécaniques : plus la fraction d'argile est faible meilleure sera la tenue mécanique du matériau. L'ajout de l'argile à un taux de 0,5% en poids améliore la contrainte au seuil d'écoulement et à la rupture, dans le cas de l'argile B38, et l'allongement et l'énergie à la rupture, dans le cas de l'argile MTO. Ceci pourrait traduire une qualité d'interface relativement bonne.
- L'interprétation des résultats met en évidence que les propriétés mécaniques des nanocomposites sont liées aux morphologies obtenues dans les différents mélanges qui à leur tour sont liées aux interactions entre les différents constituants des mélanges.
- Il a été démontré que l'amélioration de la microdureté et l'indice de fluidité du nanocomposite PS/PEBD/argile se produit pour un pourcentage de 0,5% en poids d'argile B38. Cela signifie que la formulation PS/PEBD/0,5% B38 assure un état favorable d'interaction interfaciale entre l'argile et le mélange de polymères.

- Le comportement rhéologique lors du mélange confirme l'effet optimal de l'argile B38 à 0,5% en poids à travers les valeurs du torque maximal pour les nanocomposites PS/PEBD/B38 et PS/PEBD/MTO à différents pourcentages d'argile.
- L'étude des propriétés rhéologiques en régime permanent des matériaux a permis de montrer que les matériaux chargés présentent un caractère pseudoplastique plus marqué que celui de la matrice pure.
- L'analyse des propriétés thermiques des nanocomposites par DSC a permis de révéler que la transition vitreuse du PEBD n'est plus décelable pour une fraction massique d'argile égale à 0,5%. Ce phénomène suggère une amélioration de la compatibilité du mélange PS/PEBD.

Le travail présenté a contribué à mettre en évidence la complexité des relations liant les caractéristiques de nanocomposites polymère1/polymère2/argile. L'évaluation de l'effet compatibilisant de l'argile organophile relativement aux propriétés finales des nanocomposites étudiés permet d'envisager l'ajout d'argile organophile comme une façon de compatibiliser un mélange de polymères immiscibles. Celle-ci permet, à un taux de charge de 0,5% en poids, d'améliorer le renforcement et la stabilité thermique, la résistance au choc restant à améliorer.

Parmi les perspectives à ce travail en terme de valorisation de l'argile algérienne, il serait intéressant de perfectionner le traitement de surface de la maghnite utilisée en proposant, par exemple, un autre organomodifiant qui donnerait une meilleure dispersion des feuilletts.

Par ailleurs, l'utilisation d'autres dispositifs de mise en œuvre (extrudeuse double vis par exemple), dans le but d'optimiser le procédé d'élaboration, permettrait d'affiner les relations entre les structures induites par le procédé et les propriétés finales des nanocomposites.

Références bibliographiques

- [1] S. Pimbert, Etude de mélanges de polymères, Editions universitaires européennes, Allemagne, 2010.
- [2] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majeste, Ph. Cassagnau, Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles, *Polymer*, 48, 6029-6040, 2007.
- [3] H. F. Guo, S. Packirisamy, R. S. Mani, C. L. Aronson, N. V. Gvozdic, D. J. Meier, Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends, *Polymer*, 39(12), 2495-2505, 1998.
- [4] G. E. Schoolenberg, F. Doring, G. Ingenbleek, Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: experiments on a PS-PE model system, *Polymer*, 39(4), 765-772, 1998.
- [5] T. Kossentini Kallel, Etude de mélanges PE/PS : Contribution au recyclage, Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2003.
- [6] D. R. Paul, L. M. Robeson, Polymer nanotechnology : nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- [7] D. Lemény, J. Soulestin, M.-F. Lacrampe, P. Krawczak, F. Laoutid, S. Khélifi, Mélanges nanocomposites polypropylène/polyamide6/montmorillonite: effet des nanocharges sur la morphologie et les propriétés mécaniques résultantes, JNC 17-Poitiers, 2011.
- [8] S. Motahari, B. Kafashi, S. Taranehjoo, M. Sarrafi, PMMA/polyamide6/silica ternary nanocomposites ; investigation of dynamic rheology, crystallization and blend phase morphology, *Canadian Journal on Environmental, Construction and Civil Engineering*, 3(2), 80-93, 2012.
- [9] C. Bendjaouahdou, S. Bensaad, Properties of polypropylene/(natural rubber)/organomontmorillonite nanocomposites prepared by melt blending, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 17, 48-57, 2011.
- [10] J. Ville, J. Huitric, P. Médéric, T. Aubry, Morphologie et propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PE/PA/argile : influence du mode d'élaboration et de la fraction d'argile, 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 27-31 août 2007.
- [11] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 1119-1198, 2008.

- [12] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.*, 15, 11-29, 1999.
- [13] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641, 2003.
- [14] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 902-958, 2010.
- [15] Z. Vuluga, D. Donescu, C. Radovici, S. Şerban, D. M. Vuluga, C. Delaite, M. Teodorescu, Etude de compatibilité polymère/silicate stratifié dans les nanocomposites à matrice de polystyrène, *Rev. Roum. Chim.*, 52(4), 367-374, 2007.
- [16] A. Gurses, M. Ejder-Korucu, S. Karaca, Clay-organoclay and organoclay/polymer nanocomposites, Nova Science Publishers, Inc., Chapter 4, 2011.
- [17] C. Bathias et coll., *Matériaux composites*, Dunod, Paris, 2005.
- [18] T.-Y. Tsai, *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- [19] H. Attayebi, Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, Thèse Ph.D., Université Laval, Québec, 2011.
- [20] Q. T. Nguyen, D. G. Baird, Preparation of Polymer-clay nanocomposites and their properties, *Adv. Polym. Tech.*, 25(4), 270-285, 2006.
- [21] B. Zidelkheir, S. Boudjemaa, M. Abdel-Goad, B. Djellouli, Preparation and characterization of polystyrene/montmorillonite nanocomposite by melt intercalative compounding, *Iran. Polym. J.*, 15(8), 645-653, 2006.
- [22] A. P. Kumar, D. Depan, N. S. Tomer, R. P. Singh, Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 479-515, 2009.
- [23] J.-M. Lefebvre, Nanocomposites, polymer/clay, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [24] E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek, Clay mineral-and organoclay-polymer nanocomposite, *Handbook of Clay Science*, Elsevier Ltd., Chapter 10.3, 2006.
- [25] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1-63, 2000.

- [26] L. Liu, Q. I. Zongneng, Z. Xiaoguang, Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71(7), 1113-1139, 1999.
- [27] S. Chaoui, A. Mehamha, J.-M. Lefebvre, V. Miri, R. Seguela, D. Benachour, N. H. Belkham, M. L. Cerrada, The effect of PP-g-MA/montmorillonite ratio on the rheological behaviour of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Adv. Comp. Letters*, 18(6), 203-210, 2009.
- [28] Y.-J. Sun, W. E. Baker, Polyolefin/polystyrene in situ compatibilization using Friedel-Crafts alkylation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 1385-1393, 1997.
- [29] Y.-J. Sun, R. J. G. Willemsse, T. M. Liu, W. E. Baker, In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion, *Polymer*, 39(11), 2201-2208, 1998.
- [30] Z. Wang, C.-M. Chan, S. H. Zhu, J. Shen, Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process, *Polymer*, 39(26), 6801-6806, 1998.
- [31] H. E. Hermes, D. G. Bucknall, J. S. Higgins, R. L. Scherrenberg, The ordering of semi-crystalline PS-b-hPB copolymers at a PE/PS interface and their effects on interfacial strength, *Polymer*, 39(14), 3099-3108, 1998.
- [32] M. F. Diaz, S. E. Barbosa, N. J. Capiati, Polyethylene-polystyrene grafting reaction : effects of polyethylene molecular weight, *Polymer*, 43, 4851-4858, 2002.
- [33] J. G. Ryu, H. Kim, M. H. Kim, J. W. Lee, Morphology and mechanical properties of LDPE/PS blends prepared by ultrasound-assisted melt mixing, *Korea-Australia Rheol. J.*, 16(3), 147-152, 2004.
- [34] Z. Horak, I. Fortelny, J. Kolarik, D. Hlavata, A. Sikora, Polymer blends, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Inc., 2005.
- [35] F. Prochazka, D. Barbier, M. Castro, Evolution de morphologie pendant le processus de mélange des polymères incompatibles, *Rhéologie et procédés de transformation (GFR 2005)*, Nice : France, 2005.
- [36] A. Azzouz, *Physicochimie des tamis moléculaires*, OPU, Alger, 1994.
- [37] L. Morel, S. Monticelli, Renforcement des polymères par des nanocharges, Master Professionnel MQM, Université Nice, 2007.

- [38] L. Le Pluart, Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2002.
- [39] J. Ville, Alliages de thermoplastiques immiscibles polyéthylène/polyamide chargés de nanoparticules d'argile: relations structure-morphologie-rhéologie, Thèse de doctorat, Université Europeene de Bretagne, France, 2009.
- [40] A. Meunier, Argiles, Contemporary Publishing International, GB Science Publisher, Paris, 2003.
- [41] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. Valenzuela Diaz, Organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.*, 42, 8-24, 2008.
- [42] M. Lahmani, C. Bréchnac, P. Houdy, Les nanosciences. Tome 2 : Nanomatériaux et nanochimie, Editions Belin, Paris, 2006.
- [43] W. Lertwimolnum, B. Vergnes, Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile, *Rhéologie*, 5, 27-35, 2004.
- [44] Y. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, Compatibilization of immiscible poly(propylene)/polystyrene blends using clay, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 231-235, 2003.
- [45] H. Essawy, D. El-Nashar, The use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blend, *Polym. Test.*, 23, 803-807, 2004.
- [46] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer*, 45, 8403-8413, 2004.
- [47] Q. Zhang, H. Yang, Q. Fu, Kinetics-controlled compatibilization of immiscible polypropylene/polystyrene blends using nano-SiO₂ particles, *Polymer*, 45, 1913-1922, 2004.
- [48] S. S. Ray, M. Bousmina, Effect of organic modification on the compatibilization efficiency of clay in a immiscible polymer blend, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 1639-1646, 2005.
- [49] M. Si, T. Araki, H. Ade, A. L. D. Kilcoyne, R. Fisher, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays, *Macromolecules*, 39, 4793-4801, 2006.

- [50] Z. Fang, C. Harrats, N. Moussaif, G. Groeninckx, Location of a nanoclay at the interface in an immiscible poly(epsilon-caprolactone)/poly(ethylene oxide) blend and its effect on the compatibility of the components, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 3125-3135, 2007.
- [51] L. T. Vo, E. P. Giannelis, Compatibilizing poly(vinylidene fluoride)/nylon-6 blends with nanoclay, *Macromolecules*, 40, 8271-8276, 2007.
- [52] F. Fenouillot, P. Cassagnau, J. -C. Majesté, Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids : morphology development in polymer blends, *Polymer*, 50, 1333-1350, 2009.
- [53] J. G. Ryu, H. Kim, J. W. Lee, Characteristics of polystyrene/polyethylene/clay nanocomposites prepared by ultrasound-assisted mixing process, *Polym. Eng. Sci.*, 44(7), 1198-1204, 2004.
- [54] W. Lertwimolnum, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [55] T. S. George, A. Krishnan, R. Anjana, K. E. George, Studies on nano kaolin clay reinforced PS-HDPE nanocomposites, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 1(4), 201-206, 2013.
- [56] M. Kozak, L. Domka, Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *J. Phys. Chem. Solids*, 65, 441-445, 2004.
- [57] X. Liu, Q. Wu, PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer*, 42, 10013-10019, 2001.
- [58] A. B. Morgan, J. W. Gilman, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: a comparative study, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1329-1338, 2003.
- [59] R. Vaia, W. Liu, X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites: model and practice, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 40, 1590-1600, 2002.
- [60] A. Vermogen, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires, Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2006.

- [61] A. Tabtiang, S. Lumlong, R. A. Venables, Effects of shear and thermal history on the microstructure of solution polymerized poly(methyl methacrylate)-clay composites, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 39(2), 293-303, 2000.
- [62] S. M. Zhu, Y. Liu, M. Rafailovich, J. Sokolov, D. Gersappe, D. A. Winesett, H. Ade, Confinement induced miscibility in thin film polymer blends, *Nature*, 400, 49-51, 1999.
- [63] S. Sinha Ray, M. Bousmina, Role of organically modified layered silicate both as an active interfacial modifier and nanofiller for immiscible polymer blends, PPS-23, Salvador, Brazil, P12-033, May 27-31, 2007.
- [64] H. Ishida, N. Scherbakoff, Interphase compatibilization of composites with immiscible blends as matrix: glass beads filled nylon 6/polypropylene blend composite, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 50, 157-170, 1991.
- [65] F. D. B. De Sousa, C. H. Scuracchio, The use of atomic force microscopy as an important technique to analyse the dispersion of nanometric fillers and morphology in nanocomposites and polymer blends based on elastomers, *Polímeros*, 24(6), 661-672, 2014.
- [66] Z. Ali, H. H. Le, S. Ilisch, T. Thurn-Albrecht, H.-J. Radusch, Morphology development and compatibilization effect in nanoclay filled rubber blends, *Polymer*, 51, 4580-4588, 2010.
- [67] Y. Rodriguez, H. Ishida, Effect of surface treated fillers on the flow behavior and morphology of an immiscible blend. System: polycarbonate/polypropylene, *Macromol. Symp.*, 104, 89-111, 1996.
- [68] Z. Fang, Y. Xu, L. Tong, Effect of clay on the morphology of binary blends of polyamide 6 with high density polyethylene and HDPE-graft-acrylic acid, *Polym. Eng. Sci.*, 47, 551-559, 2007.
- [69] D. C. Lee, L. W. Jang, Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117-1122, 1996.
- [70] M. W. Noh, D. C. Lee, Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization, *Polym. Bull.*, 42, 619-626, 1999.
- [71] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, K. Kamigaito, Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55(1), 119-123, 1995.

- [72] S.-A. Xu, C.-M. Chan, Polystyrene/high density polyethylene blends compatibilized by a tri-block copolymer I. Properties and morphology, *Polym. J.*, 30(7), 552-558, 1998.
- [73] N. Scherbakoff, H. Ishida, Study of the role of silane-treated filler on the compatibility of polypropylene/polystyrene blends at different ratios, *J. Adhesion*, 64, 203-228, 1997.
- [74] M. Z. A. Razak, A. Arsad, A. R. Rahmat, A. Hassan, Influence of MMT as reinforcement on rheological behavior, mechanical and morphological properties of recycled PET/ABS thermoplastic nanocomposites, *J. Polym. Eng.*, 32, 177-183, 2012.
- [75] J. K. Mishra, G. H. Kim, I. Kim, I. J. Chung, C. S. Ha, A new thermoplastic vulcanizate (TPV)/organoclay nanocomposite: preparation, characterization, and properties, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42(15), 2900-2908, 2004.
- [76] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. Wilkie, Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites, *Chem. Mater.*, 13(10), 3774-3780, 2001.
- [77] T. D. Fornes, D. R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44, 4993-5013, 2003.
- [78] L. Wang, C. Li, M. Senna, High-affinity integration of hydroxyapatite nanoparticles with chemically modified silk fibroin, *J. Nanopart. Res.*, 9, 919-929, 2007.
- [79] M. Frounchi, A. Dourbash, Oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite films, *Macromol. Mater. Eng.*, 294, 68-74, 2009.
- [80] W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak, U. S. Ishiaku, J. Karger-Kocsis, A. A. Apostolov, The effect of organoclay on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 6/polypropylene nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 175-189, 2004.
- [81] P. Mareri, S. Bastide, N. Binda, A. Crespy, Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler : effect of filler surface treatment, *Compos. Sci. Technol.*, 58, 747-752, 1998.
- [82] W. Brostow, T. Holjevac Grguric, O. Olea-Mejia, V. Rek, J. Unni, Polypropylene + polystyrene blends with a compatibilizer. Part I. Morphology thermophysical properties, *e-Polymers*, 033, 1-9, 2008.
- [83] P. L. Teh, Z. A. Mohd Ishak, A. S. Hashim, J. Karger-Kocsis, U. S. Ishiaku, Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 40, 2513-2521, 2004.

- [84] N. Scherbakoff, H. Ishida, Effect of treated filler on the compatibility of poly(methyl methacrylate)/polystyrene blends, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 70/71, 459-472, 1993.
- [85] W. Abdallah, U. Yilmazer, Polyamide 66 nanocomposites based on organoclays treated with thermally stable phosphonium salts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 772-783, 2013.
- [86] K. Nevalainen, R. Suihkonen, T. McNally, E. Harkin-Jones, S. Syrjälä, J. Vuorinen, P. Järvelä, N. Isomäki, Rheological properties of melt-compounded nanocomposites of atomic-layer-deposition-coated polyamide and polystyrene powders, *Ann. Trans. Nordic Rheol. Soc.*, 17, 149-156, 2009.
- [87] M. Motomatsu, T. Takahashi, H.-Y. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto, Microstructure study of acrylic polymer-silica nanocomposite surface by scanning force microscopy, *Polymer*, 38(1), 177-182, 1997.
- [88] B. Xu, W. M. Huang, Y. T. Pei, Z. G. Chen, A. Kraft, R. Reuben, J. Th. M. De Hosson, Y. Q. Fu, Mechanical properties of attapulgite clay reinforced polyurethane shape-memory nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 45, 1904-1911, 2009.
- [89] S. S. Ray, M. Bousmina, A. Maazouz, Morphology and properties of organoclay modified polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 1121-1129, 2006.
- [90] V. Massardier, Etat de l'art concernant la compatibilité des matières plastiques, Rapport final, INSA, Lyon, 2001.
- [91] H. Xiong, Y. Gao, H. M. Li, Non-isothermal crystallization kinetics of syndiotactic polystyrene-polystyrene functionalized SWNTs nanocomposites, *eXPRESS Polym. Lett.*, 1(7), 416-426, 2007.
- [92] J. Y. Kim, S. H. Kim, *Polymer nanocomposite research advances*, Nova Science Publishers, Inc., Chapter 7, 2008.
- [93] S. Wang, Y. Hu, Z. Wang, T. Yong, Z. Chen, W. Fan, Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 157-161, 2003.
- [94] R. N. Jana, P. G. Mukunda, G. B. Nando, Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethyl siloxane) rubber, *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 75-82, 2003.

- [95] A. Aboulkas, K. El Harfi, A. EL Bouadili, M. Nadifiyine, M. Benchanaa, A. Mokhlisse, Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry, *Fuel Process. Technol.*, 90, 722-728, 2009.
- [96] A. Mekroud, D. Benachour, S. Bensaad, Influence of organoclay filler on the properties of polystyrene/low-density polyethylene blend, *Compos. Interfaces*, 22(9), 809-822, 2015.

Annexe

Tableau A.1 : Propriétés physico-chimiques de l'argile brute de Magnhia.

Composition	Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
	%	60,60	14,86	3,46	1,02	3,63	0,12
Masse volumique ; g/cm ³	2,52						
Surface spécifique Blaine ; cm ² /g	1459						

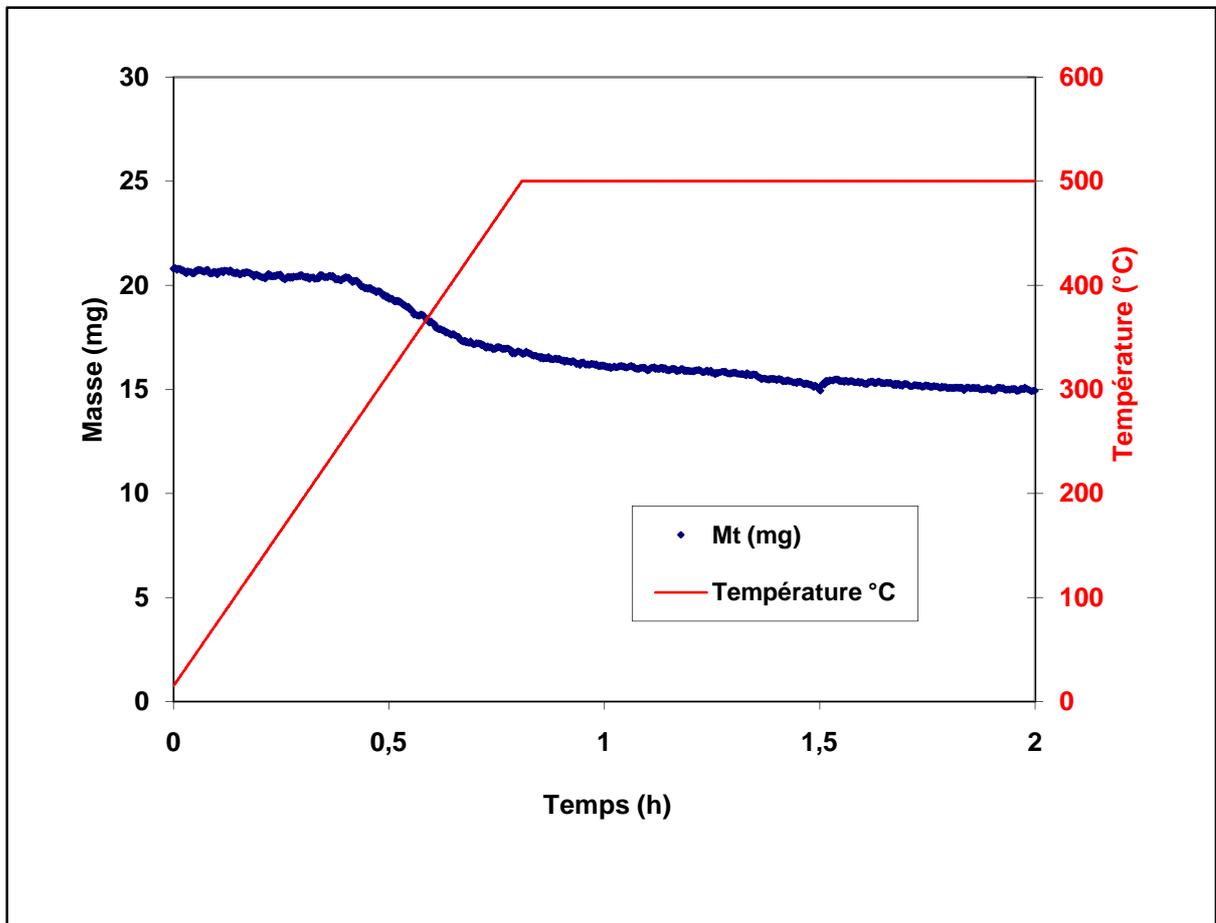


Figure A.1 : Courbe TG de la Bentone 38.

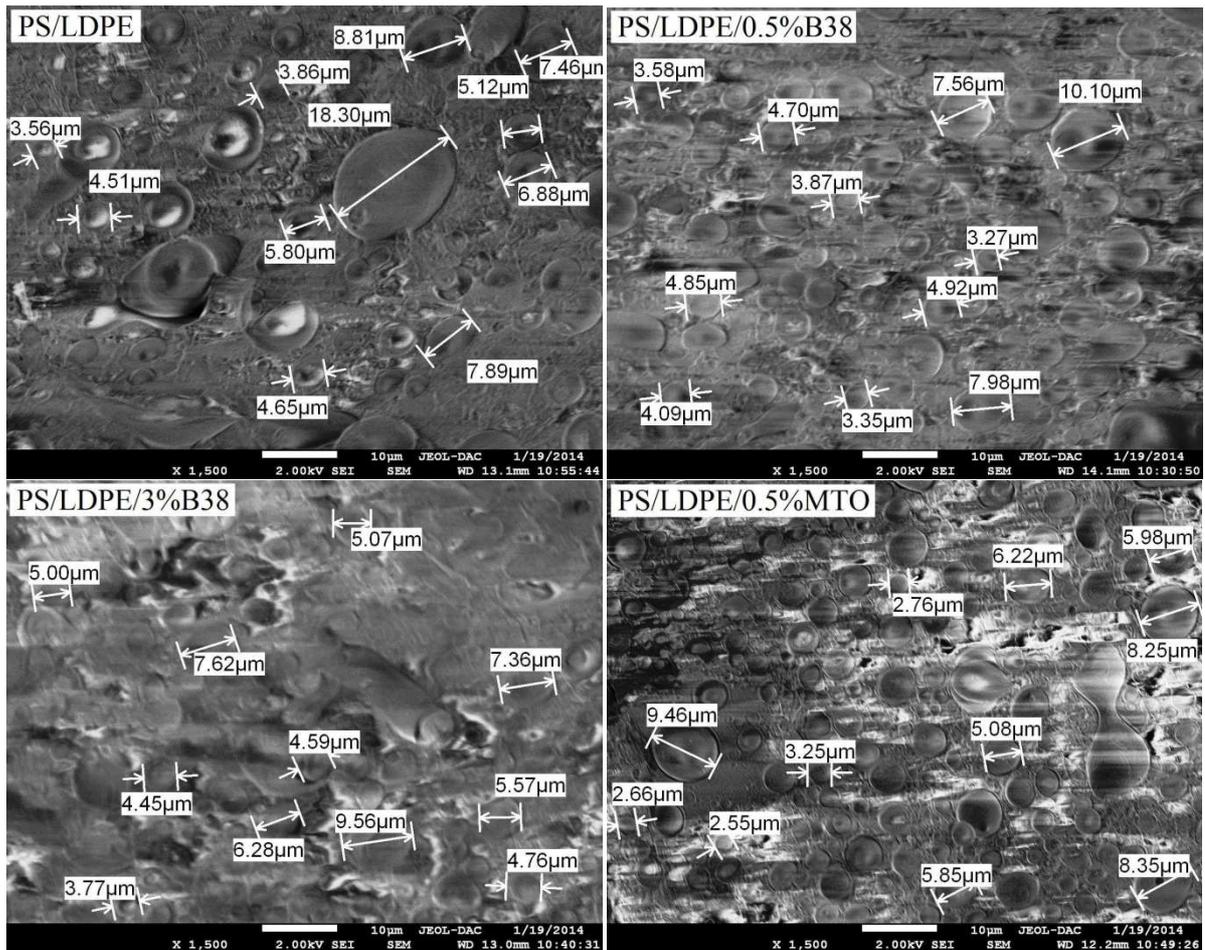


Figure A.2 : Micrographies MEB de surfaces fracturées des mélanges préparés montrant les tailles des particules de la phase dispersée PEBD.

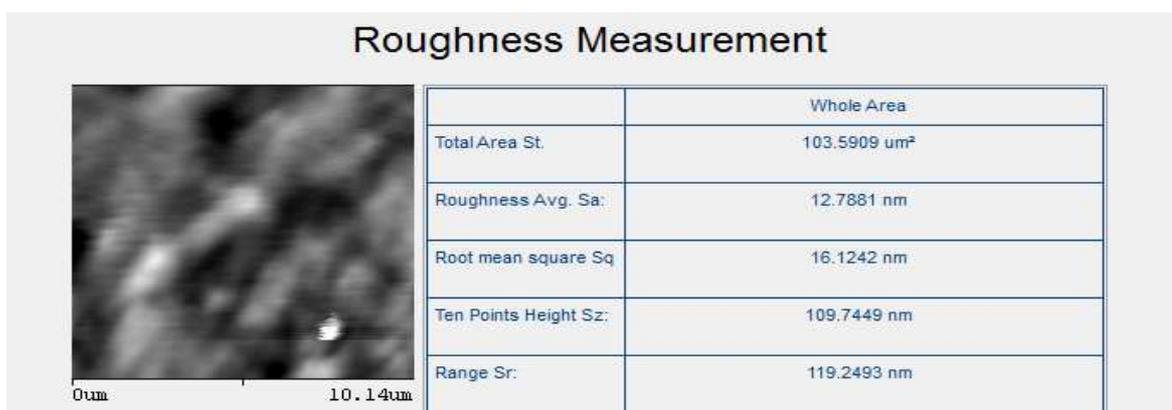


Figure A.3 : Mesures de rugosité par AFM de la surface du mélange PS/PEBD pur.

Roughness Measurement

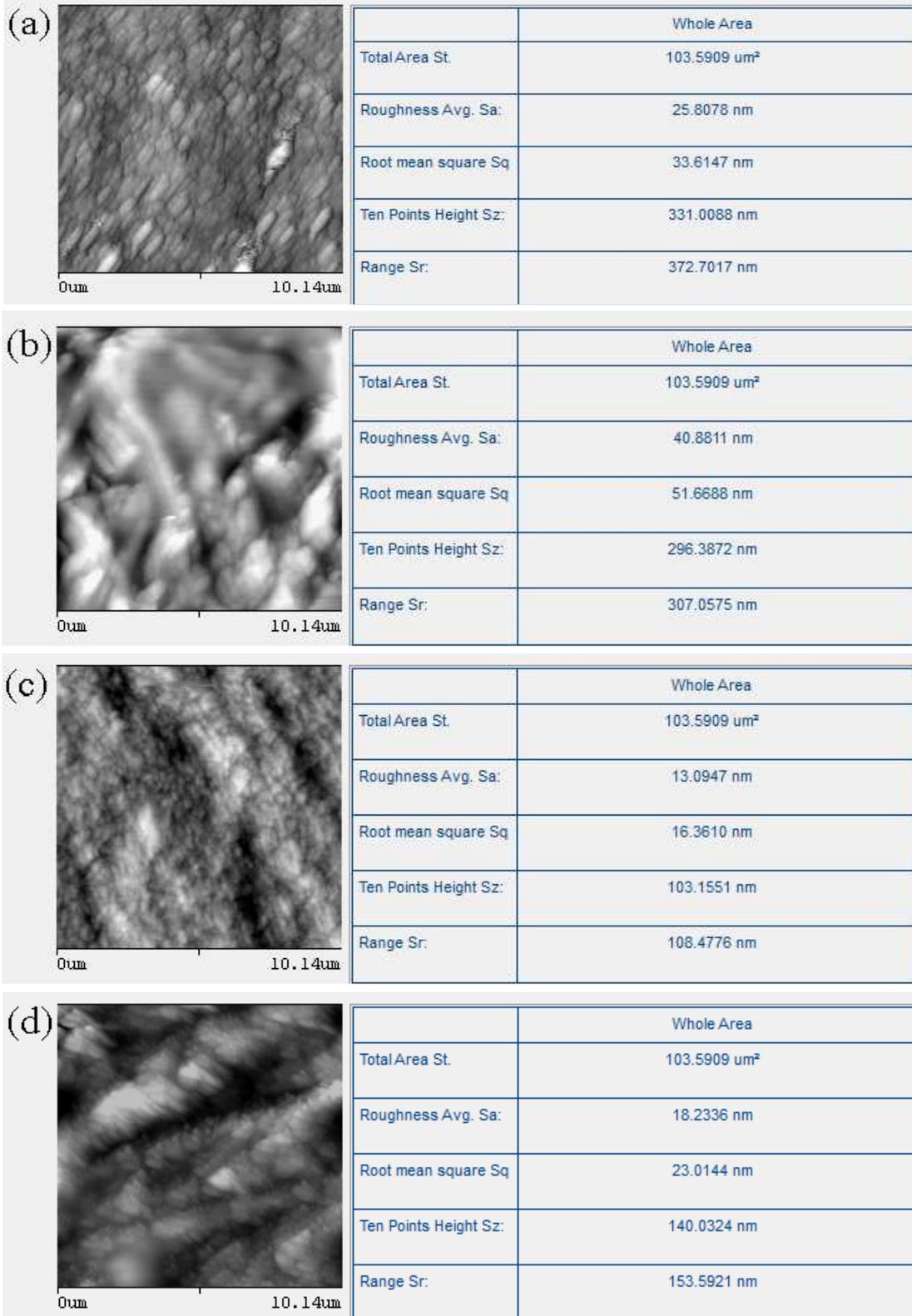
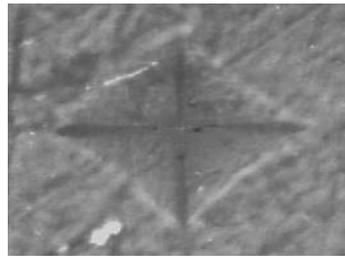
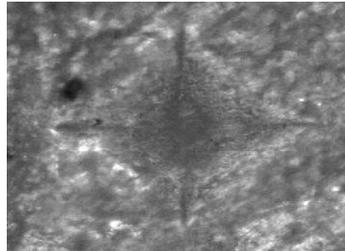


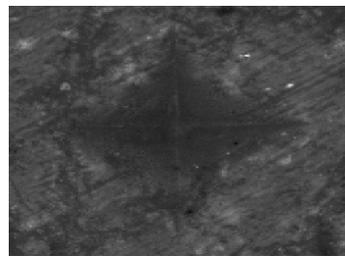
Figure A.4 : Mesures de rugosité par AFM des surfaces des nanocomposites (a) PS/PEBD/0,5% B38, (b) PS/PEBD/3% B38, (c) PS/PEBD/0,5% MTO et (d) PS/PEBD/3% MTO.



(a)



(b)



(c)

Figure A.5 : Micrographies MO montrant l'indentation pour (a) PS/PEBD, (b) PS/PEBD/3% B38 et (c) PS/PEBD/3% MTO.

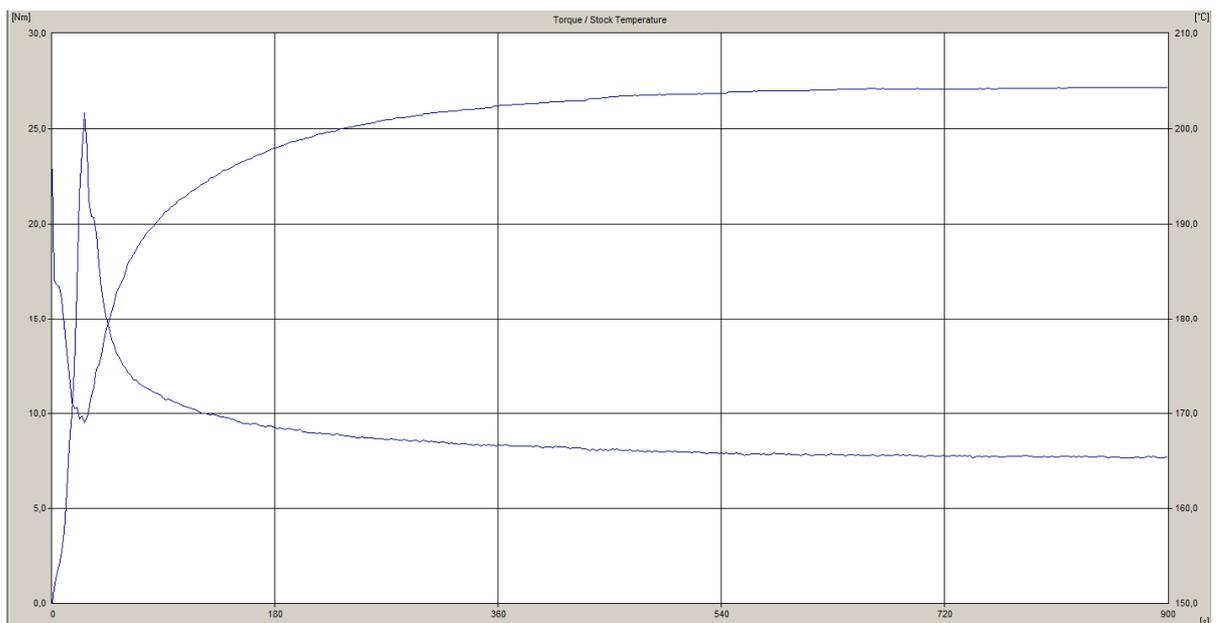


Figure A.6 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le mélange PS/PEBD pur.

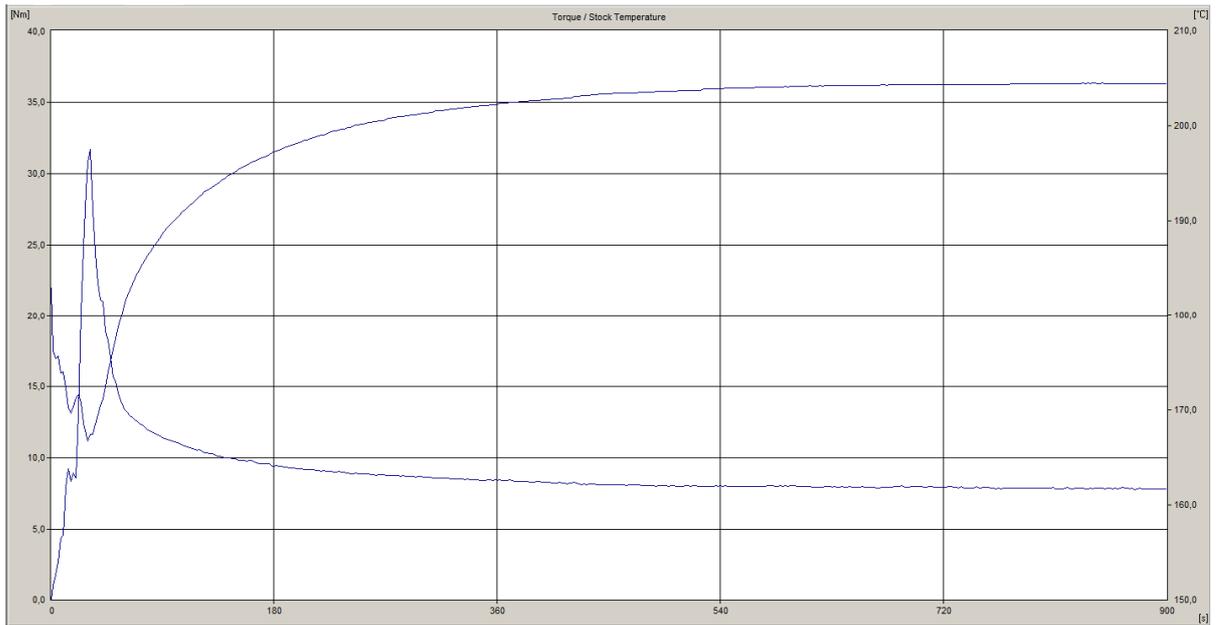


Figure A.7 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38.

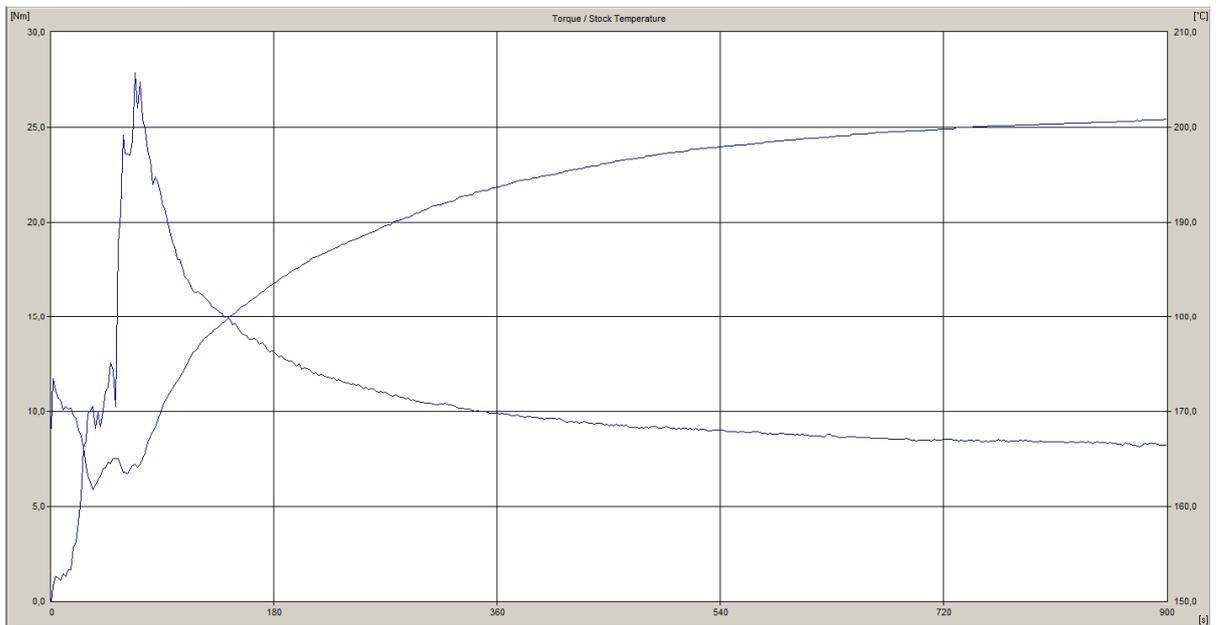


Figure A.8 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.

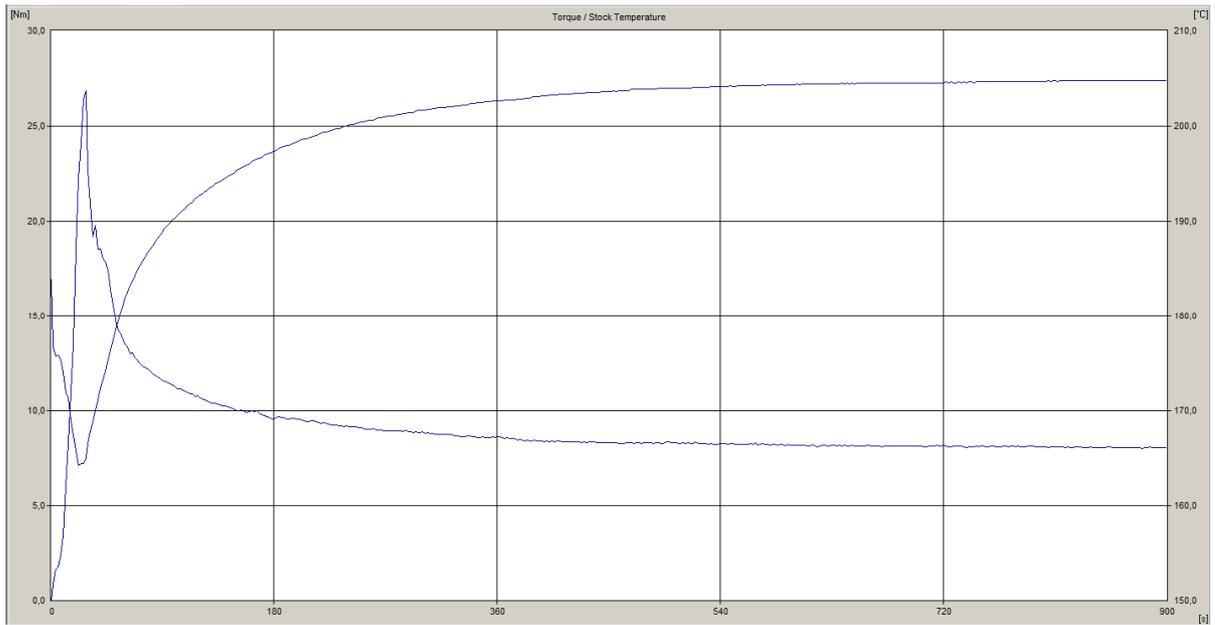


Figure A.9 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le nanocomposite PS/PEBD/1,5% B38.

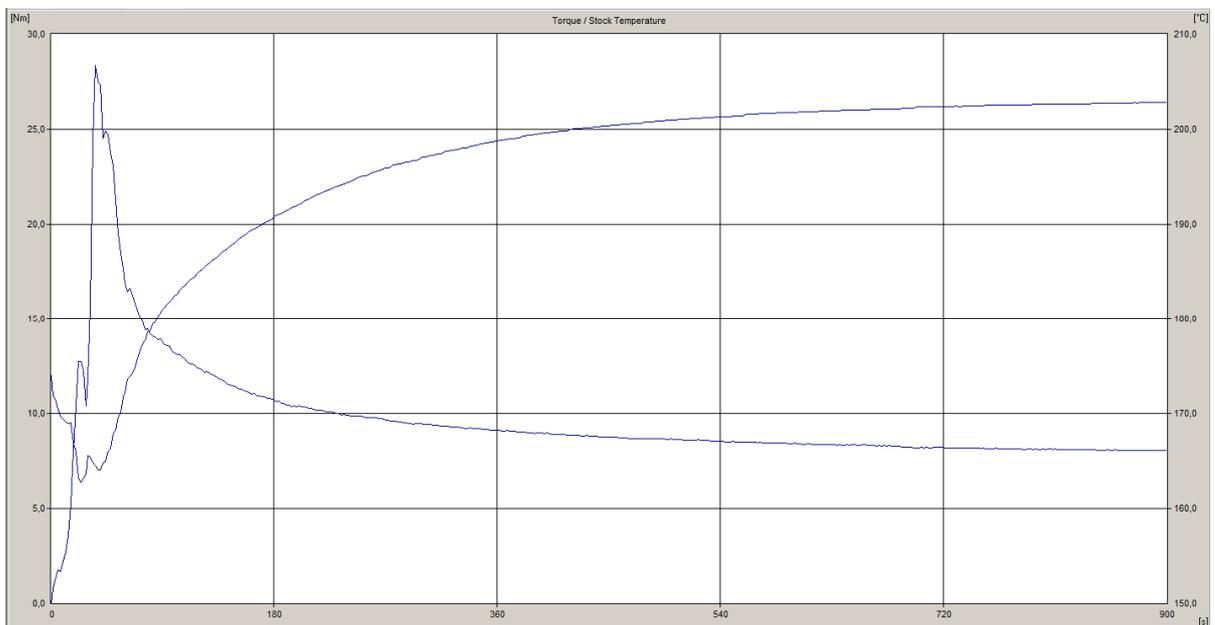


Figure A.10 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le nanocomposite PS/PEBD/1,5% MTO.

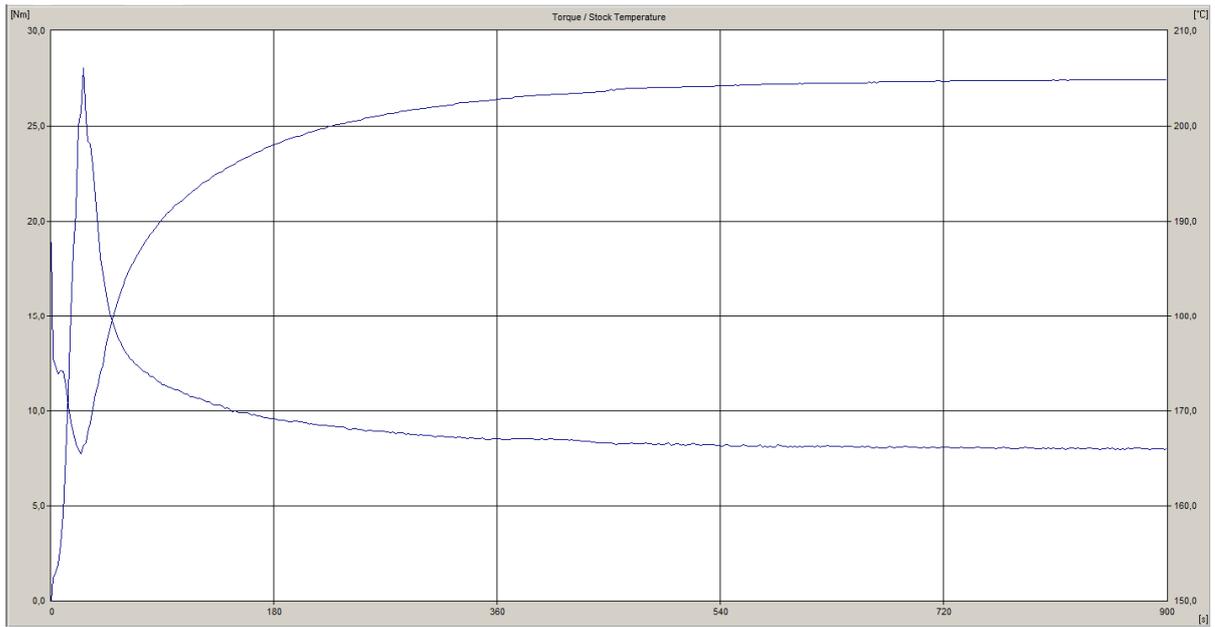


Figure A.11 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le nano-composite PS/PEBD/3% B38.

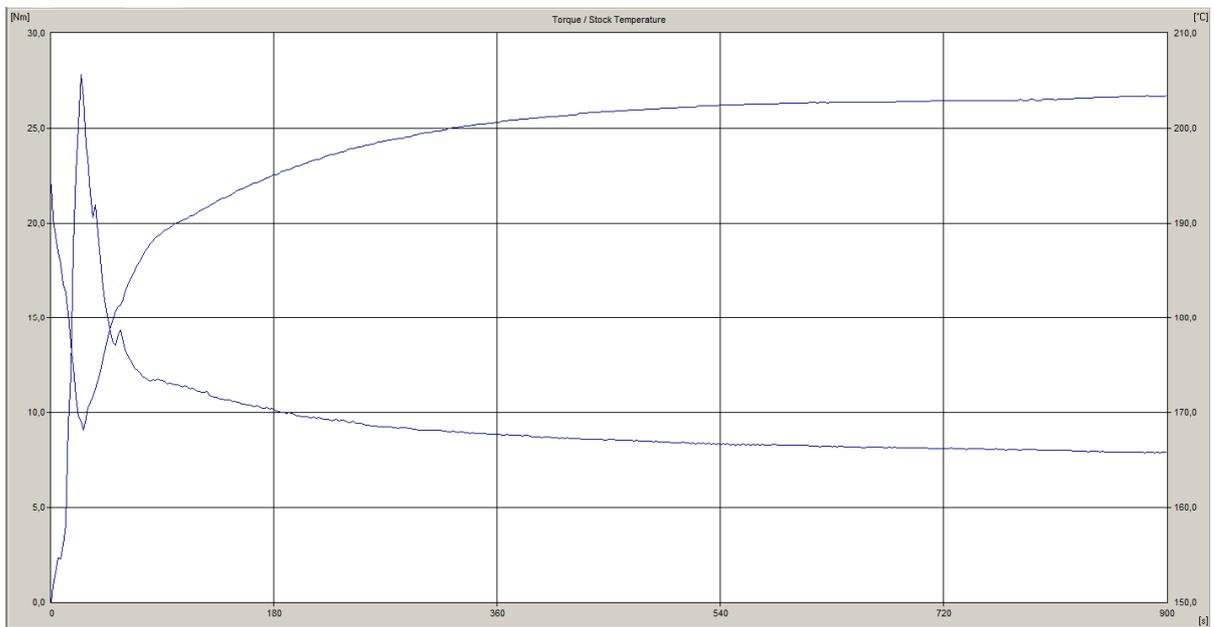


Figure A.12 : Evolution du torque et de la température en fonction du temps pour le nano-composite PS/PEBD/3% MTO.

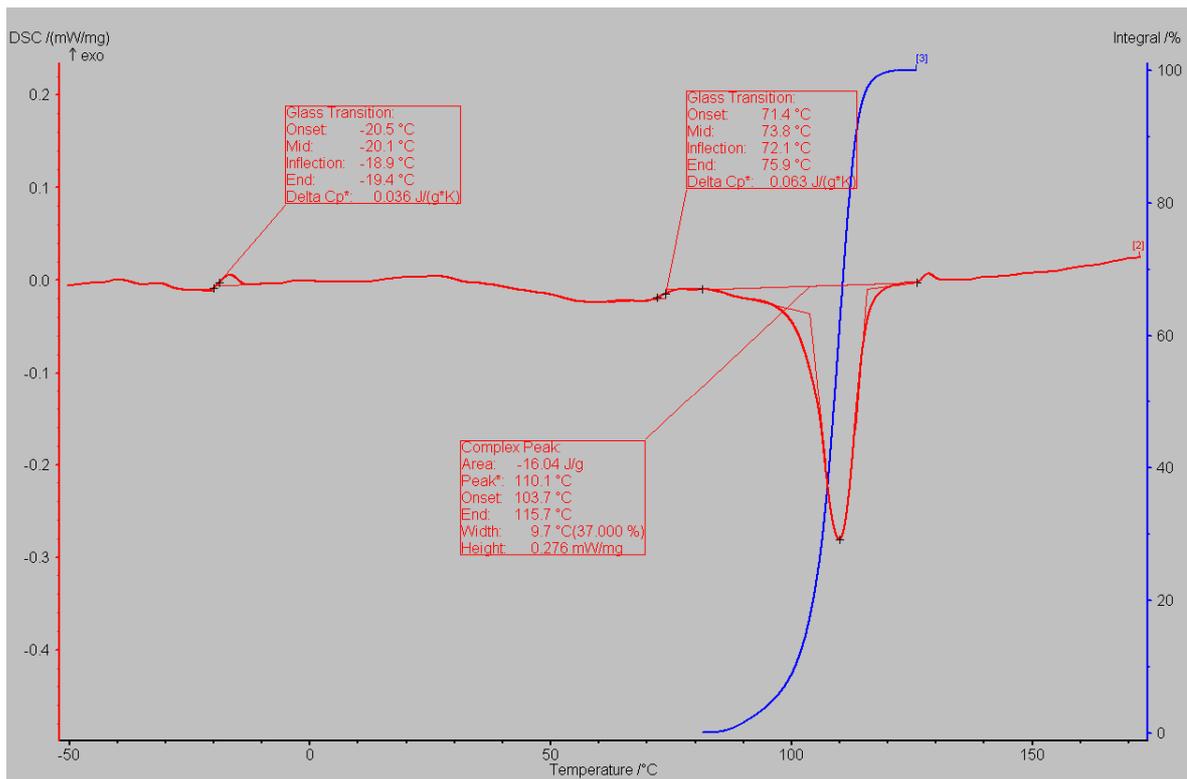


Figure A.13 : Endotherme de chauffage du mélange PS/PEBD pur.

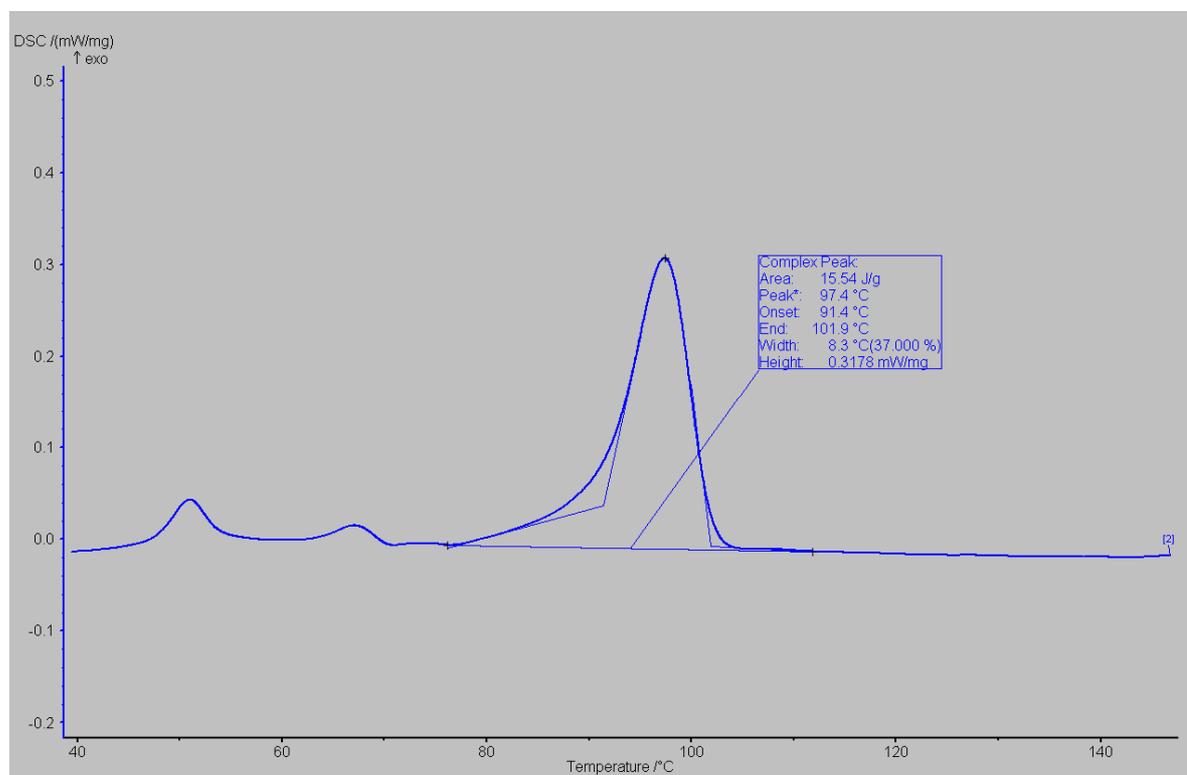


Figure A.14 : Exotherme de refroidissement du mélange PS/PEBD pur.

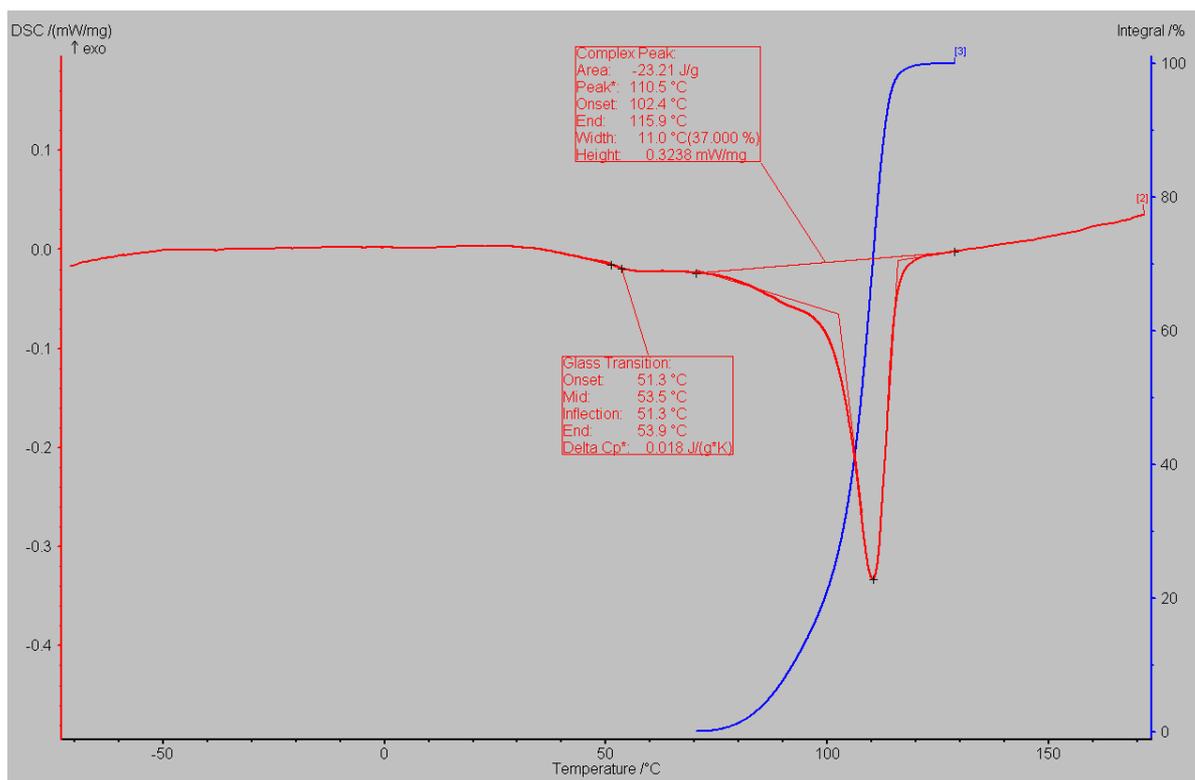


Figure A.15 : Endotherme de chauffage du nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38.

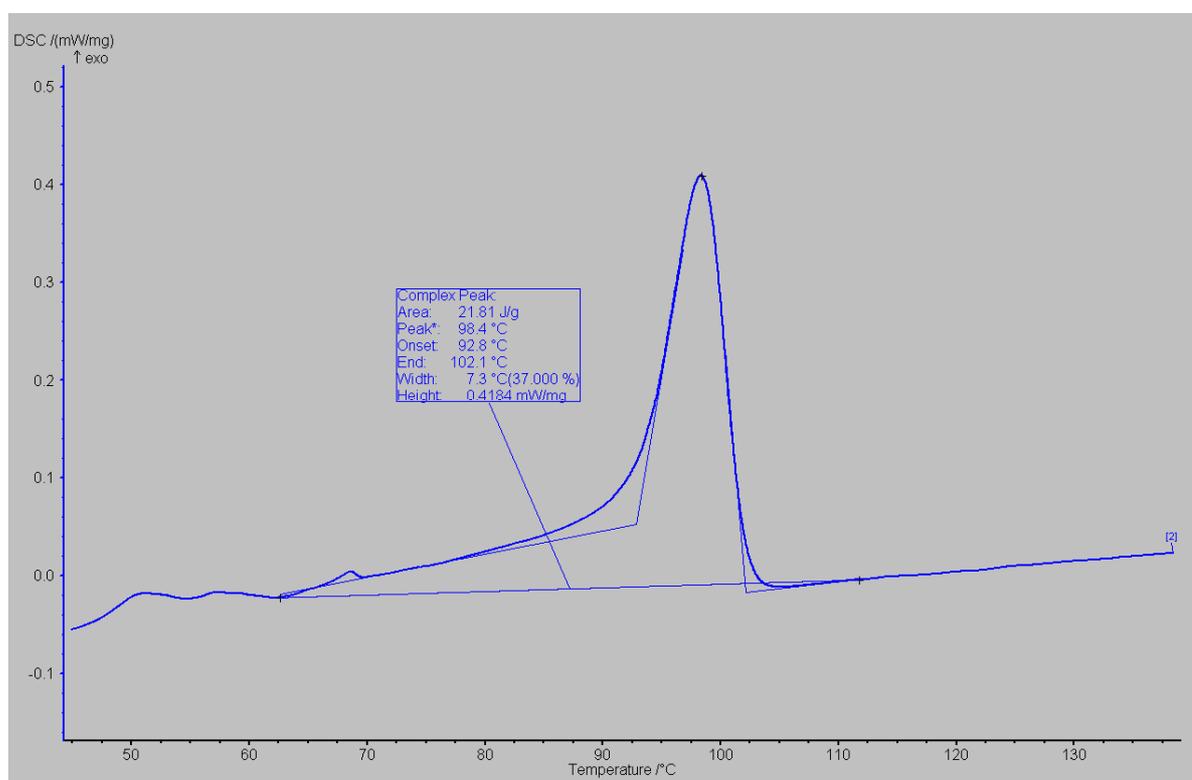


Figure A.16 : Exotherme de refroidissement du nanocomposite PS/PEBD/0,5% B38.

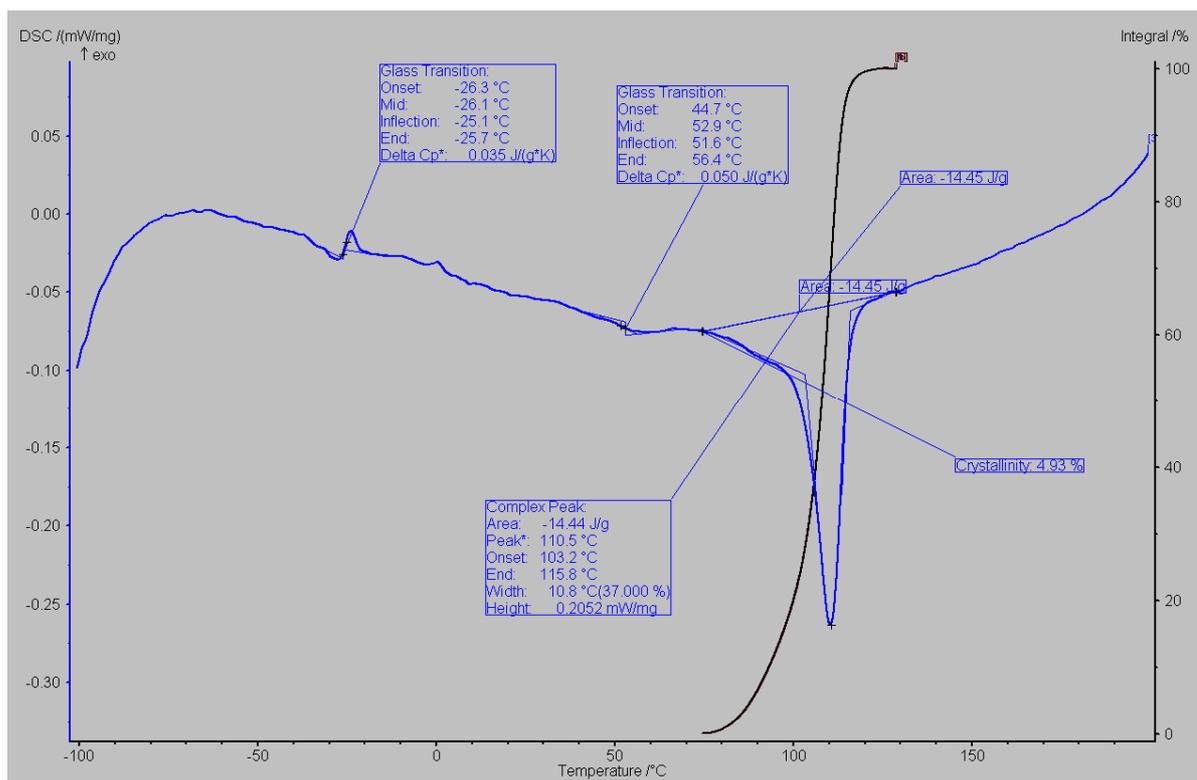


Figure A.17 : Endotherme de chauffage du nanocomposite PS/PEBD/3% B38.

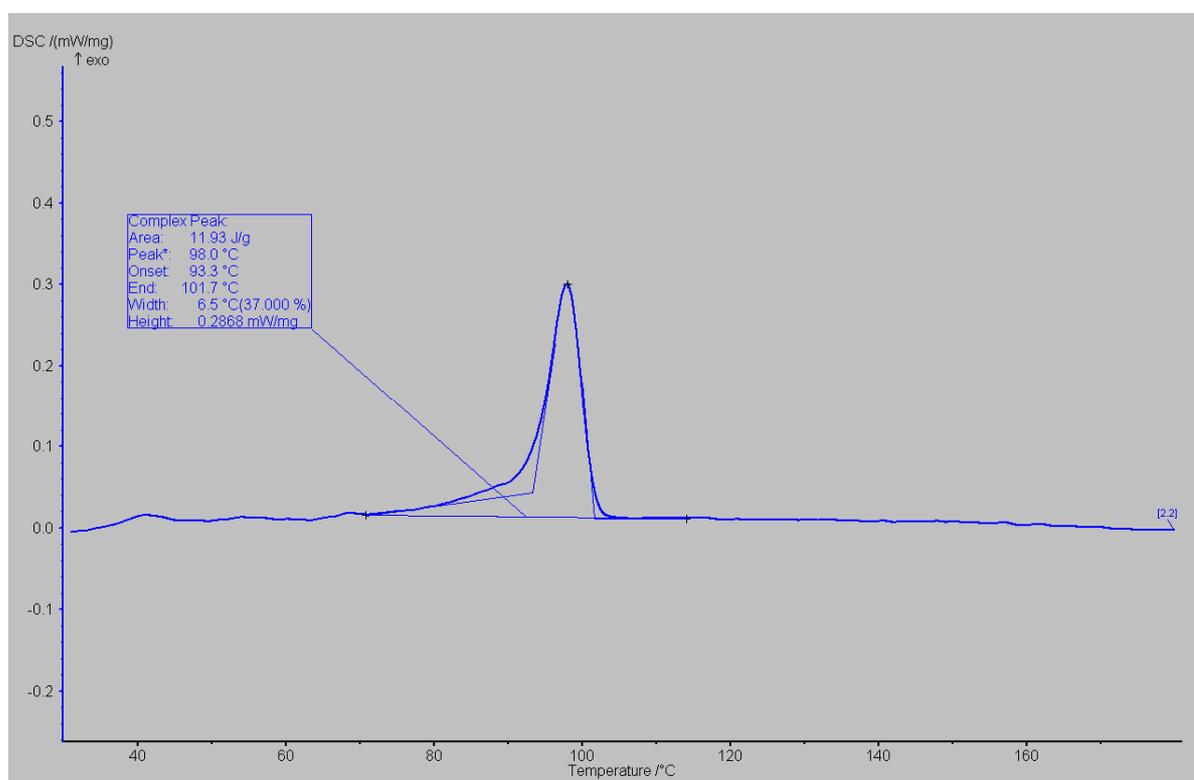


Figure A.18 : Exotherme de refroidissement du nanocomposite PS/PEBD/3% B38.

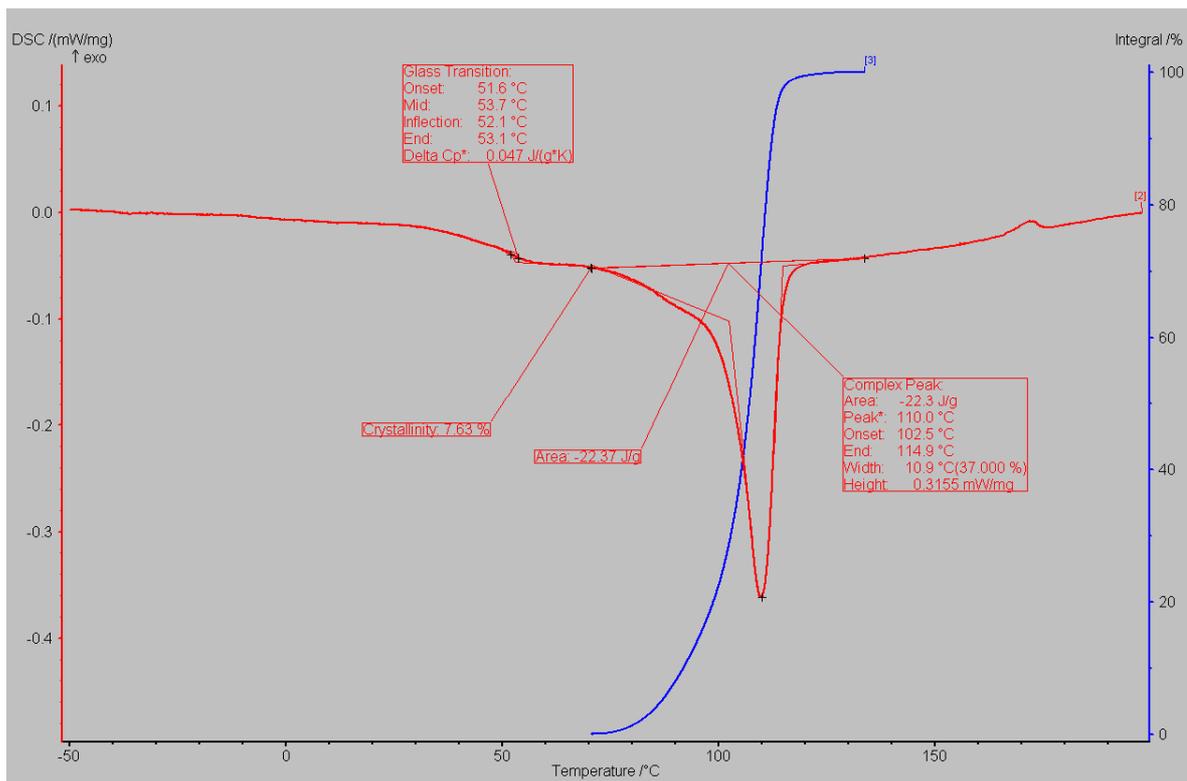


Figure A.19 : Endotherme de chauffage du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.

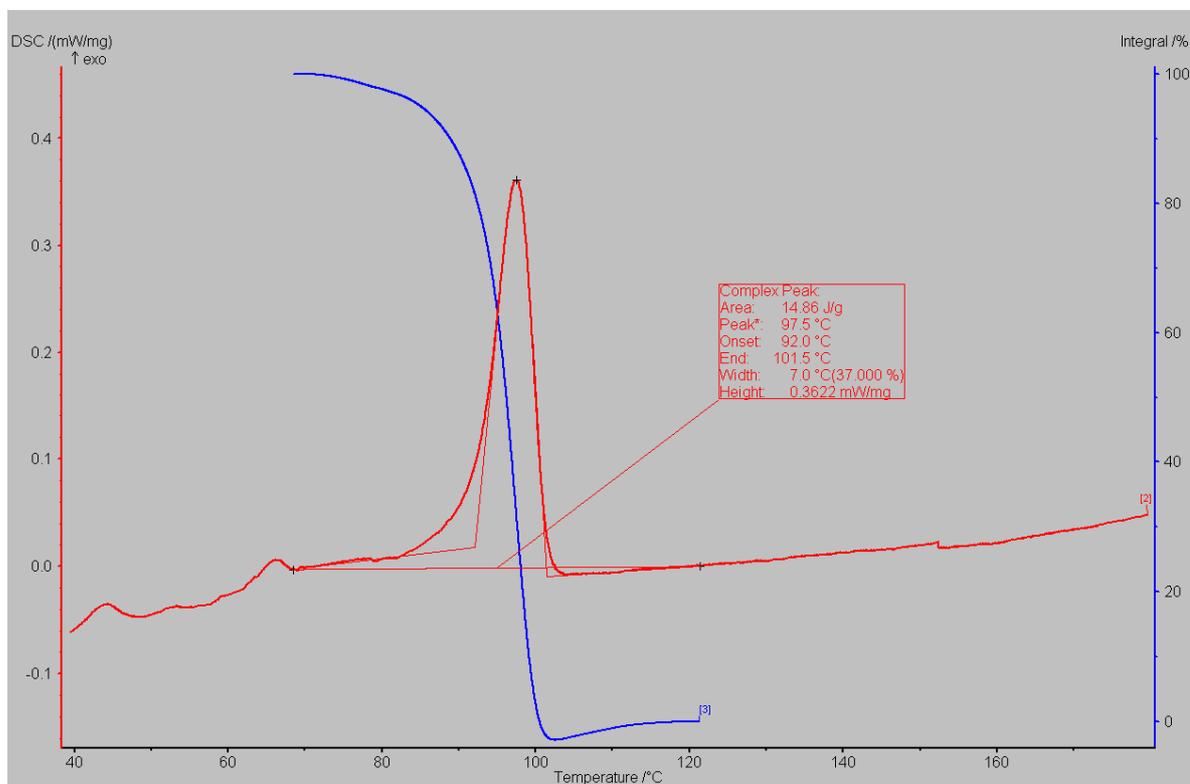


Figure A.20 : Exotherme de refroidissement du nanocomposite PS/PEBD/0,5% MTO.

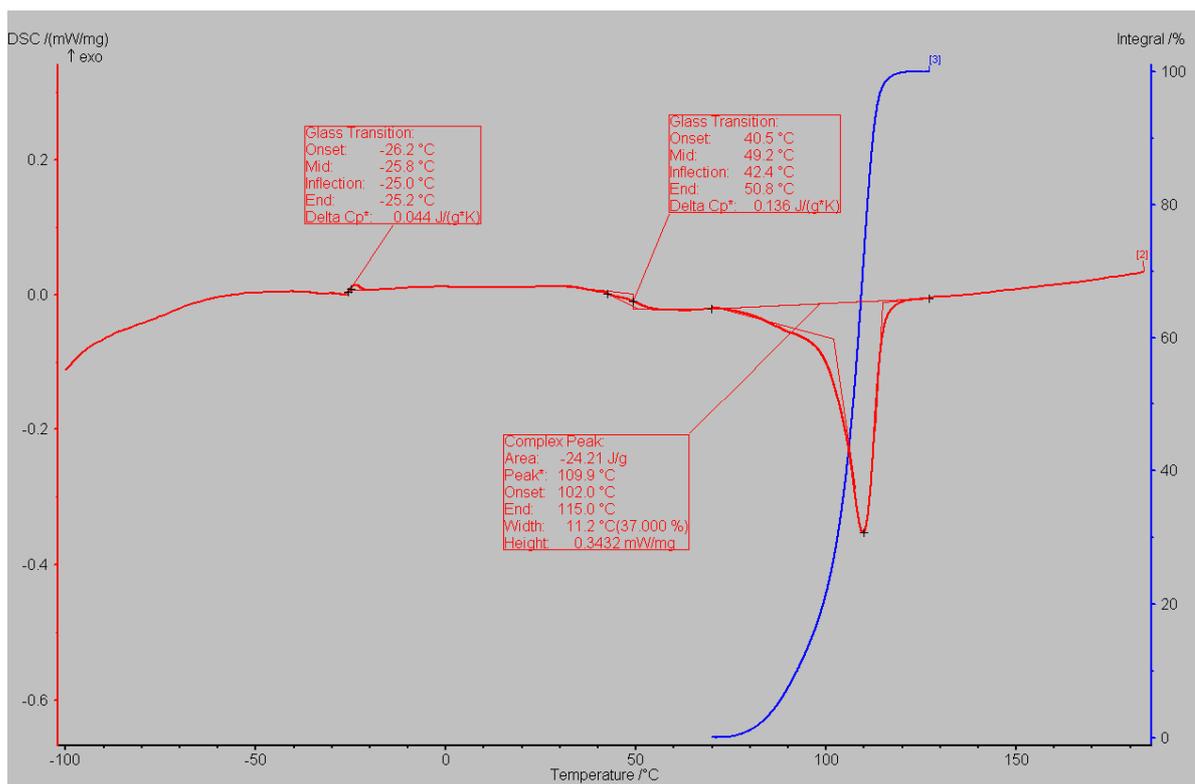


Figure A.21 : Endotherme de chauffage du nanocomposite PS/PEBD/3% MTO.

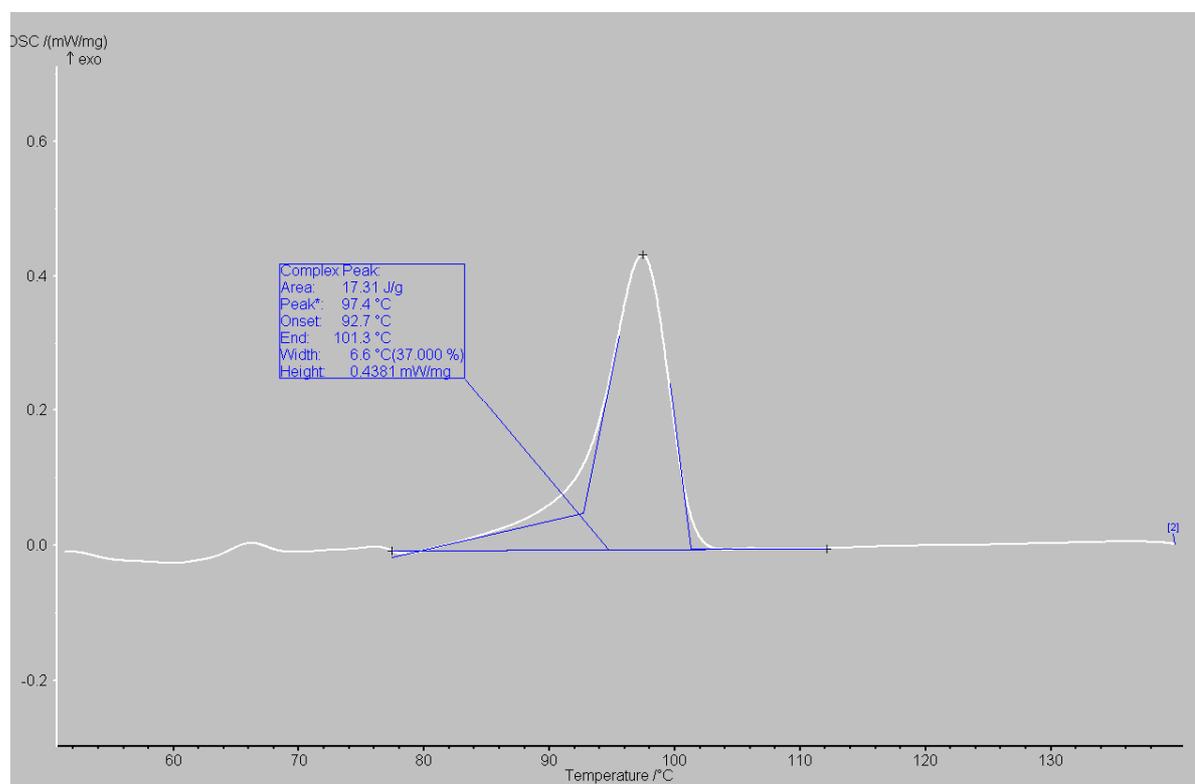


Figure A.22 : Exotherme de refroidissement du nanocomposite PS/PEBD/3% MTO.

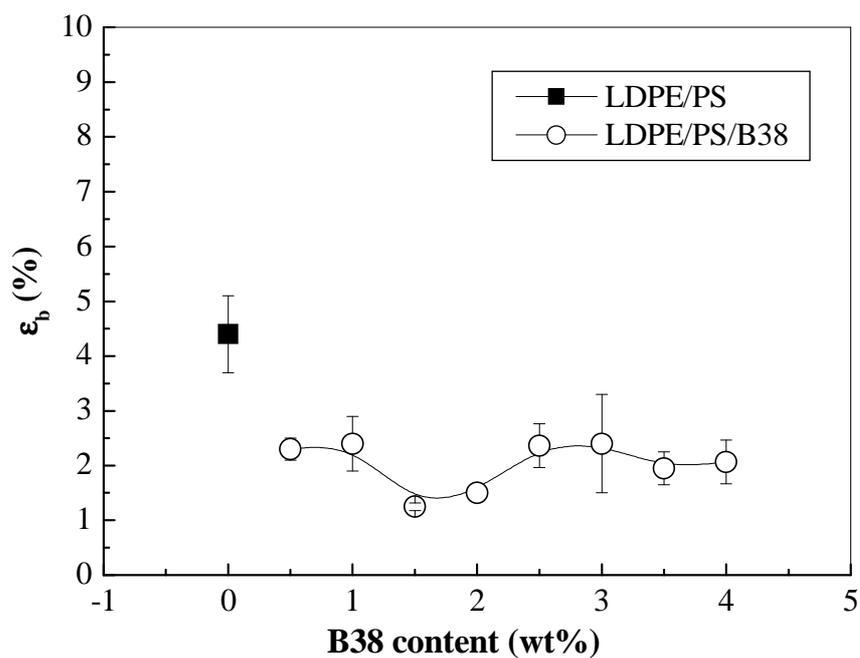


Figure A.23 : Variation de la déformation à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge (0,5-4%).

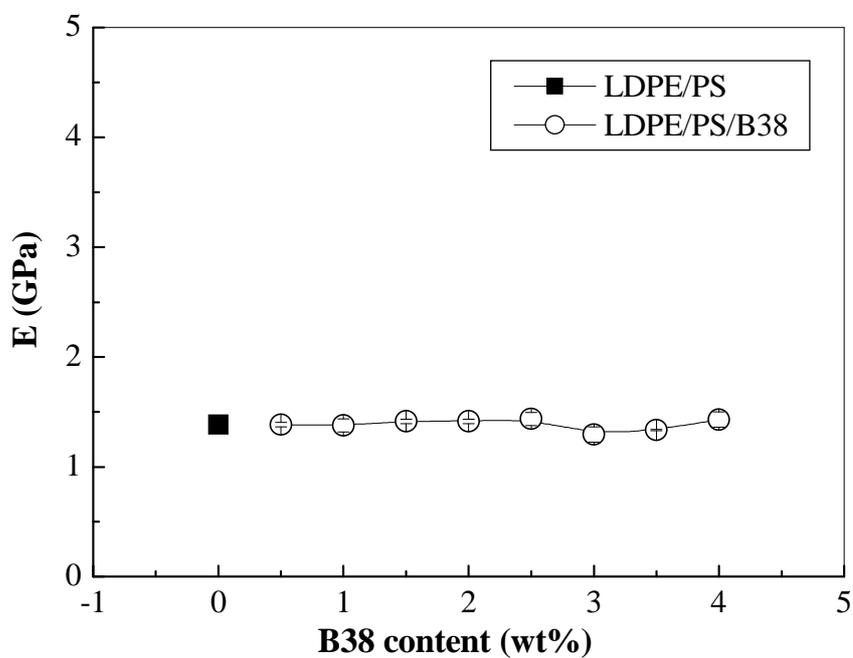


Figure A.24 : Variation du module de Young des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge (0,5-4%).

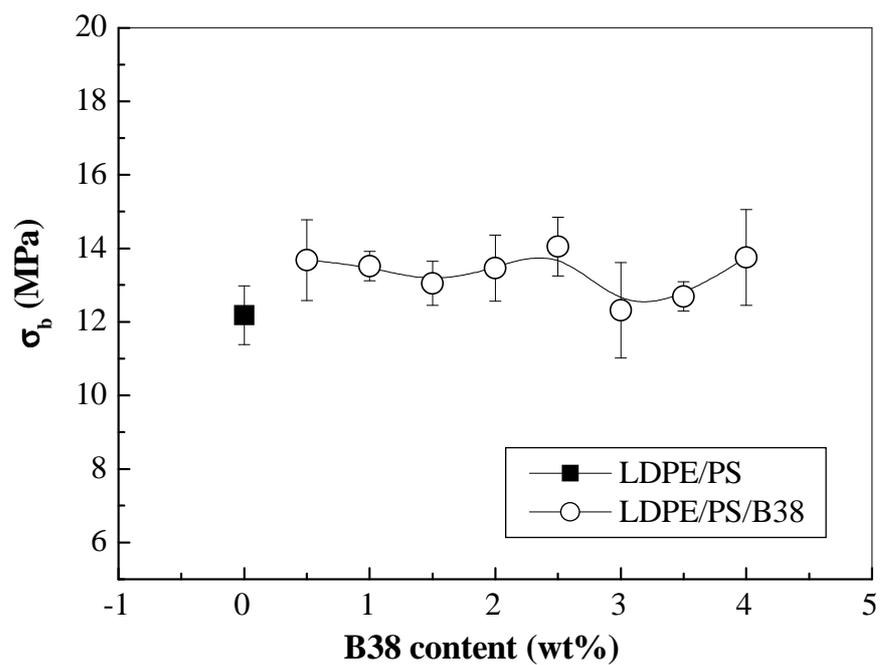


Figure A.25 : Variation de la contrainte à la rupture des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge (0,5-4%).

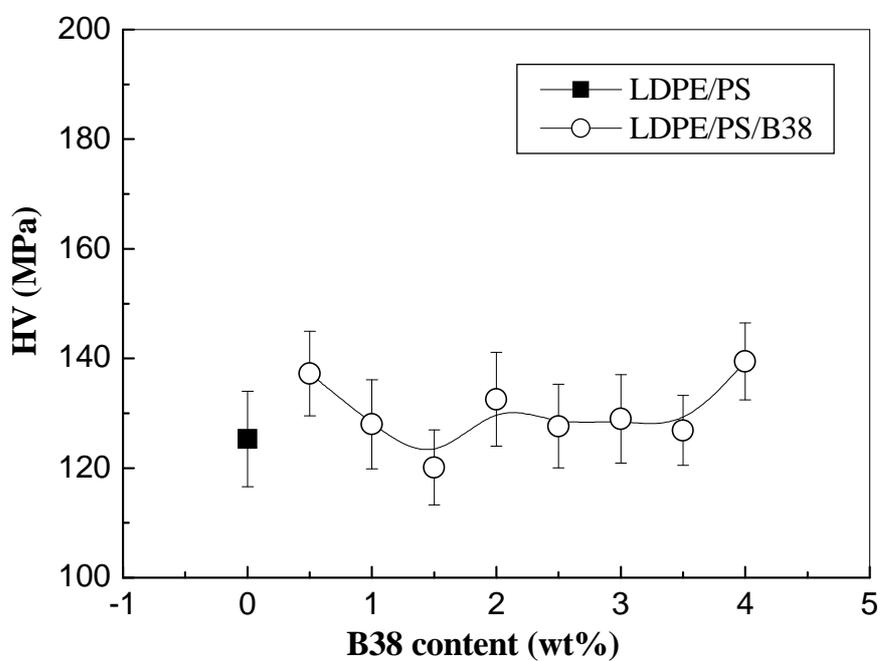


Figure A.26 : Variation de la dureté Vickers des nanocomposites PS/PEBD/B38 en fonction du pourcentage en poids de la charge (0,5-4%).

Valorisation des travaux de recherche doctorale

Publication

- ◆ A. Mekroud, D. Benachour and S. Bensaad

Influence of organoclay filler on the properties of polystyrene/low-density polyethylene blend.

Article publié au journal Composite Interfaces, Vol. 22, No. 9, p. 809-822, 2015.

Communications

- ◆ A. Mekroud, D. Benachour et S. Bensaad

Propriétés du mélange PEBD/PS chargé d'une argile organophile.

Communication Poster au Quatrième Colloque International de Chimie, Batna, 25-27 Novembre 2014.

- ◆ A. Mekroud, D. Benachour et S. Bensaad

Caractérisation du mélange de polymères immiscibles PEBD/PS en présence de nanocharge d'argile.

Communication par affiche aux Journées d'Etudes des Matériaux Polymères, Béjaia, 02-03 Octobre 2013.

- ◆ A. Mekroud, D. Benachour et S. Bensaad

Influence de la modification organophile de la charge sur les propriétés mécaniques du nanocomposite PEBD/PS/Argile.

Communication par affiche au 5^{ème} Congrès Magrébin de Génie des Procédés, Boumerdes, 02-04 Juin 2013.

- ◆ A. Mekroud, D. Benachour et S. Bensaad

Compatibilisation du mélange binaire PEBD/PS par traitement thermomécanique.

Communication Poster au 2^{ème} Séminaire National sur les Matériaux et leurs Applications, USTHB, 2012.

◆ A. Mekroud, D. Benachour et S. Bensaad

Effet de l'incorporation d'une charge minérale sur les propriétés mécaniques et rhéologiques du mélange PEBD/PS.

Communication Poster aux 4^{èmes} Journées de Chimie, EMP Bordj-El-Bahri, 29-30 Mars 2011.

Résumé :

Ce travail de thèse consiste à confronter les caractéristiques structurales, morphologiques, mécaniques, rhéologiques et thermiques des mélanges de polymères immiscibles polystyrène (PS)/polyéthylène basse densité (PEBD) en l'absence et en présence de charge argileuse. Deux argiles organophiles (B38, MTO) ont été utilisées pour réaliser les nanocomposites PS/PEBD/argile par mélange à l'état fondu. L'effet compatibilisant de l'argile à un faible taux massique (0,5%) a été mis en évidence en utilisant différentes techniques telles que : les analyses microscopiques au MEB et AFM, la traction uniaxiale et la calorimétrie différentielle à balayage. Le mécanisme responsable de cette compatibilisation est lié à la localisation de l'argile à l'interface entre les deux phases polymères PS et PEBD.

Mots clés: nanocomposite; mélange PS/PEBD; argile organophile; intercalation à l'état fondu

خلاصة :

يعتمد هذا العمل على دراسة مدى تأثير إدماج الأرجيل على الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الميكانيكية، الريولوجية و الحرارية لخليط من البوليمرات الغير قابلة للإمتزاج بوليستيرين (PS)/بولينيثيلين منخفض الكثافة (PEBD). لقد تمّ استعمال نوعين من الأرجيل المعدلة عضويا (B38، MTO) لتحضير المواد المركبة PS/PEBD/أرجيل عن طريق الخلط في الحالة المنصهرة. من أجل إظهار تأثير الأرجيل في المنطقة بين الطّورين PS و PEBD، تمّ اللّجوء إلى مختلف التقنيات مثل: التحاليل المجهريّة بال MEB و ال AFM، الجذب أحادي المحور و التحليل الحراري بال DSC. إنّ الميكانيزم المسؤول عن التأثير الإيجابي للأرجيل عند النسبة المئوية الكتلية المقدّرة ب 0,5% يكمن في تموقع الأرجيل في المنطقة بين الطّورين PS و PEBD.

الكلمات المفتاحية: المواد المركبة؛ الخليط PS/PEBD؛ أرجيل معدّل عضويا؛ الخلط في الحالة المنصهرة

Abstract :

The aim of this work is to compare the structural, morphological, mechanical, rheological and thermal characteristics of polystyrene (PS)/low density polyethylene (LDPE) immiscible polymer blends without and with clay as filler. Two organophile clays (B38, MTO) were used to prepare PS/LDPE/clay nanocomposites by melt mixing. The compatibilization effect of the clay at low contents (0.5% wt) was demonstrated using various techniques such as: microscopic analyses SEM and AFM, uniaxial tensile and differential scanning calorimetry. The mechanism responsible of this compatibilization is relied to the localization of the clay at the interface between the two polymer phases PS and LDPE.

Keywords: nanocomposite; PS/LDPE blend; organoclay; melt intercalation