

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés
Pour l'Obtention du Titre de

DOCTEUR en SCIENCES
Option: Génie des Polymères

Par

Mme. BOUFASSA SAMIA

Nanocomposites à base de système polymères / Renfort de structure lamellaire : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux.

Soutenue le: 25 / 06 / 2015

Devant le jury

Président :	Pr. D. BENACHOUR	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Rapporteur :	Pr. R. DOUFNOUNE	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Examineurs :	Pr. M .T. BENANIBA	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
	Pr. A. BOUKERROU	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
	Pr. H. DJIDJELLI	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
	Pr. M. DJENNAD	Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem
Invité	Pr. N. HADDAOUI	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés
Pour l'Obtention du Titre de

DOCTEUR en SCIENCES
Option: Génie des Polymères

Par

Mme. BOUFASSA SAMIA

Nanocomposites à base de système polymères / Renfort de structure lamellaire : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux.

Soutenue le: 25 / 06 / 2015

Devant le jury

Président :	Pr. D. BENACHOUR	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Rapporteur :	Pr. R. DOUFNOUNE	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
Examineurs :	Pr. M .T. BENANIBA	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1
	Pr. A. BOUKERROU	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
	Pr. H. DJIDJELLI	Université Abderrahmane MIRA, Béjaia
	Pr. M. DJENNAD	Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem
Invité	Pr. N. HADDAOUI	Université Ferhat ABBAS, Sétif -1

DEDICACES

A mon mari

A mon fils Sofiane

A mes filles Malek, Djihane et Nour El Houda

A mes parents

A mes frères et sœurs surtout Linda

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Ma profonde gratitude va à mon mari A. HELLATI, sans lui, rien de tout cela n'aurait été possible, je remercie en lui la patience, la disponibilité, ses encouragements et conseils qui se sont manifestés en une contribution quotidienne à ce travail.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leurs soutien permanent.

Je remercie en premier lieu Pr.R. DOUFNOUNE, Directrice de l'Unité de Recherche des Matériaux Emergents (URME) de Sétif, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, ainsi que pour avoir accepté de m'encadrer et me supporter tout au long de ce travail, qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance et mes remerciements.

Mes remerciements vont plus particulièrement au Pr. D. BENACHOUR pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury de ma thèse.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude au Pr N. HADDAOUI, directeur du laboratoire de physico-chimie des hauts polymères (LPCHP) de Sétif, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

J'adresse mes remerciements aux Pr. M.T. BENANIBA, Pr. H. DJEDJELI, Pr. A. BOUKERROU et Pr. M. DJENNAD de m'avoir honorés de leurs présences en acceptant d'évaluer mon travail.

Je remercie et reste reconnaissante à toutes les personnes qui m'ont facilité la tâche pour la réalisation et l'accomplissement de ce travail.

Je pense particulièrement à Madame Dr ; Esperanza Cagiao, et Pr. Francisco Balta Calleja ainsi que tout le personnel de l'institut de la structure de la matière, département Macromolecular physics (CSIC, Serrano, Madrid) pour leur orientation et accueil sympathique lors de mon séjour en Espagne.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire de polymère (Faculté de technologie de Sétif) qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des matières	iii
Listes des figures	viii
Listes des tableaux	xiii
Abréviations	xiv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	4
MELANGES ET MORPHOLOGIE DES POLYMERES	4
I-1- Introduction	4
I-2- Définition	4
I-3- Préparation des mélanges de polymères	4
I-4-Techniques de mélange	5
I-4-1- Malaxage mécanique	5
I-4-2- Mélange en solution	5
I-5- Avantages et inconvénients des deux méthodes	5
I-6- Utilisation des mélanges dans l'industrie	5
I-7- Compatibilité des polymères	6
I-8 - Notion de miscibilité thermodynamique	6
I-9- Modèle mathématique de l'énergie libre de mélange (ΔG_m)	8
I-10- Critère pratique de miscibilité	9
I-11- Morphologie des mélanges	10
I-12- Aspect théorique de la morphologie	11

I-12-1- Etude de la rupture de gouttes	11
I-12-2- Etude de la coalescence	12
I-13- Aspect pratique de la morphologie	13
I-13-1- Développement de la morphologie pendant la mise en œuvre	13
I-13-2- Les différents types de morphologies	14
I-13-3- Facteurs fondamentaux affectant la morphologie	15
I-13-3-1- Effet du rapport de viscosité	15
I-13-3-2- Effet de la vitesse de cisaillement	15
I-13-3-3- Effet de la concentration	15
I-13-3-4- Effet de la cristallisation sur la morphologie du mélange	15
CHAPITRE II	20
LES MELANGES POLYPROPYLENE/POLYETHYLENE (PP/PE)	20
II-1- Introduction	20
II-2- Origine de l'incompatibilité PP/PE	20
II-3- Cristallisation, morphologie et mécanique des mélanges à base de PP/PEHD	21
II-3-1- Cristallisation des mélanges PP/PEHD	22
II-3-2- Morphologie des mélanges PP/PE	23
II-3-3- Propriétés mécaniques des mélanges PP/PE	23
II-4- Compatibilisation des mélanges	24
II-4-1- Objectifs de la compatibilisation	24
II-4-2- Les différentes méthodes de compatibilisation	24
II-4-2-1- Principe d'utilisation d'un copolymère préformé	25
II-4-2-2- Influence de la nature du copolymère	25
II-4-2-3- Effet du taux de copolymère	27

II-4-2-4- Influence de la masse molaire du copolymère	27
II-4-3- Principe de la compatibilisation réactive in - situ	28
II-4-3-1- Architecture des compatibilisants formés	28
II-5- Exemples de mélanges commerciaux compatibilisés	29
II-6- Les mélanges PP/ Elastomers	29
II-7- Les mélanges binaires PP / EPR	29
II-7-1- Influence de la composition et des propriétés des composants	29
II-7-2- Influence des conditions de mise en œuvre	31
II-7-3- Morphologie du PP en présence d'un élastomère	31
II-8- Les mélanges ternaires (PP / ELASTOMERE / PE)	32
II-8-1- Morphologie des systèmes ternaires	32
II-8-2- Influence des proportions et des propriétés des composants	32
II-8-3- Influence des conditions de mise en œuvre	32
II-8-4- Addition de peroxyde	33
II-8-5- Addition d'EPR (Ethylène-Propylène Rubbers)	34
II-8-6- Addition d'EPDM et d'EVA	34
CHAPITRE III	45
PHYLLOSILICATES ET NANOCOMPOSITES	45
III-1- Introduction	45
III-2- Interface et interphase	45
III-2-1- Adsorption physique	46
III-2-2- Adsorption chimique	46
III-3- Nature du mode d'adsorption	46
III-4- Principaux facteurs influençant l'adsorption	47

III-5- Faible synergie ou interphase molle	47
III-6- Forte synergie ou interphase rigide	48
III-7- Généralités sur les argiles	48
III-8- Minéralogie, structure et propriétés chimiques des argiles	49
III-8-1- Minéralogie et classification des argiles	49
III-9- Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)	52
III-9-1- Les cations compensateurs	52
III-9-1-a- Phyllosilicates non-expansibles	52
III-9-1-b- Phyllosilicates expansibles	53
III-9-2- Mesures de la capacité d'échange cationique	53
III-9-3- La surface spécifique des adsorbants	54
III-10- Introduction aux argiles organophiles	55
III-10-1- Principe de préparation (organophilisation)	55
III-10-1-1- Organophilisation par les ions d'alkyl ammoniums	55
III-10-2- Effets de l'organophilisation	57
III-11- Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et caractérisation	58
III-11-1- Polymérisation in situ	58
III-11-2- Utilisation de solvant	59
III-11-3- Mélange à l'état fondu	60
III-12- Applications industrielles	60
III-13- Influence de la présence des nanocharges	61
III-13- 1- Sur la microstructure de la matrice thermoplastique	61
III-13-2- Sur la microstructure cristalline des matrices	61
III-13-3- Sur la mobilité moléculaire de la matrice	62

III-14-a- Morphologies Microcomposites	63
III-14-b- Morphologies Intercalées	63
III-14-c- Morphologies Exfoliées	64
III-15- Contrôle des morphologies par le procédé de mise en œuvre	64
III-15-1- Effet du cisaillement dans le fondu	64
III-15-2- Effet de la diffusion dans le fondu	65
III-15-3- Contrôle des morphologies par la gestion des interactions aux interfaces	66
III-16- Introduction d'agents compatibilisants formés	67
III-16-1- Greffage d'anhydride maléique	68
III-16-1-1- Détermination du taux de greffage	68
III-16-2- Compatibilisation des nanocomposites	68
III-16-2-1- Mécanisme de greffage radicalaire	68
III-17- Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites	70
	90
CHAPITRE IV	
MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	90
IV-1- Résines	90
IV-1-a- Polyéthylène haute densité (PEHD)	90
IV-1-b- Polypropylène (PP)	90
IV-1-c- Agents compatibilisants	91
IV-1-c-1- L'anhydride maléique (MAH)	92
IV-1-c-2- le peroxyde de dicumyle (DCP)	93
IV-1-c-3- Greffage de PP-g-MAH et de PEHD	93
IV-1-c-4- EPDM-g-MAH	94

IV-1-c-5- SEBS-g-MAH	95
IV-2- Détermination de taux de greffage des polymères fonctionnalisés	95
IV-3- Montmorillonite	96
IV-3-a- Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)	96
IV-3-b- l'organophilisation (O-MMT)	97
IV-3-b-1- les tensioactifs (octadecylamine)	98
IV-4- TECHNIQUES EXPERIMENTALES	98
IV-4-1- Elaboration des nanocomposites	98
IV-4-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)	99
IV-4-3- Mesure de l'indice de fluidité	100
IV-4-4- Comportement mécanique des nanocomposites	100
IV-4-4-1- Essai de choc	100
IV-4-4-2- Essai de traction	101
IV-4-4-3- Essais de Microdureté	101
IV-4-5- Comportement thermique des nanocomposites	102
IV-4-5-1- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	102
IV-4-5-2- Analyse thermogravimétrique (ATG)	103
IV-4-6- Diffraction RX	103
IV-4-7- Caractérisation microscopique des nanocomposites	103
IV-4-8- Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB	104
CHAPITRE V	106
Résultats et Discussions	106
V-1- SPECTROSCOPIE IRTF DES MONTMORILLONITES	106
V-1-1 Spectroscopie IRTF de la montmorillonite sodique (Na-MMT) et organophile	106

V-1-2- Spectroscopie IRTF des Polymères Greffés	107
V-1-3-Spectroscopie Infrarouge de l'EPDM et l'EPDM-g-MAH	109
V-1-4- Spectroscopie Infrarouge du SEBS-g-MAH	109
V-1-5- Analyse quantitative des polymères greffés par dosage chimique	110
V-2- Corrélation résistance aux chocs - propriétés ultimes	110
V-3- Comportement mécanique des nanocomposites	115
V-3-1- Résistance à la Traction	115
V- 3-1- a - Approches au seuil d'écoulement	115
V-3-2- Poursuite de la déformation	116
V-3-2-a- Comportement mécaniques des nanocomposites M_2	126
V-4- Comportement thermique des composites	133
V-4-1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	133
V-5- Caractérisation des composites par diffraction des rayons-X	146
V-6- Microdureté	155
V-7- Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG) et (DTG)	160
V-8- Observation par microscope optique	163
V-8-1- Observation par microscope électronique à balayage (MEB)	166
Conclusion générale	170
Perspectives	173

Liste des Figures

- Figure I-1** Variation de l'énergie libre d'un mélange binaire en fonction de la composition
- Figure I-2** Modèle de réseau de FLORY
- Figure I-3** Illustration de l'influence de l'énergie d'interaction entre polymère Λ_{AB} sur la structure et les propriétés des mélanges
- Figure I-4** Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires
- Figure I-5** Types des morphologies possibles dans les mélanges polymériques
- Figure II-1** Structure chimique de PE et de PP
- Figure II-2** Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce actives en surface d'un mélange
- Figure II-3** Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique
- Figure II-4** Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface
- Figure II-5** Illustration schématique de la morphologie des particules composites PEP-PEHD dans les mélanges ternaires à matrice PP : structure cœur –écorce
- Figure II-6** Evolution (a) de la contrainte limite et (b) de l'élongation à rupture et (c) du module de Young en fonction de la composition pour différents mélanges PP/PEHD avec des taux croissants de copolymère à bloc PP-PE
- Figure II-7** Développement de la morphologie et l'effet de la compatibilisation dans un mélange de polymères immiscibles
- Figure II-8** La morphologie des mélanges PP/PEHD (a) sans compatibilisant(b) avec compatibilisant
- Figure II-9** Diminution du rayon de volume moyen des mélanges PP/PEHD (80/20) avec l'ajout de différents compatibilisants (EPDM, EVA et SEBS)
- Figure II-10** Spectre de relaxation des mélanges PP/PEHD (80/20) compatibilisé avec 10% d' EPDM
- Figure II-11** Morphologie des mélanges (H₁₀-H₉₀) obtenues

- Figure III-1** Structure de la montmorillonite
- Figure III-2** Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites et des illite/pyrophyllite
- Figure III-3** Réaction d'échange entre les ions d'alkyl ammonium et les cations inter lamellaires
- Figure III-4** Schéma représentant la technique de polymérisation in situ
- Figure III-5** Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant
- Figure III-6** Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu
- Figure III-7** Schéma des morphologies nanocomposites rencontrées
- Figure III- 8** Représentation schématique du mécanisme de dispersion des nanocharges dans la matrice PP avec de PP-g-MAH
- Figure III-9** Mécanisme de greffage proposé par Heinen
- Figure III-10** Mécanisme de greffage proposé par De Roover
- Figure III-11** Micrographes de PP / PEHD avec CaCO₃ non traité **(a)** et traité avec le Lica 12 **(b)**
- Figure III-12** Micrographes de PP/PEHD avec deux tailles de CaCO₃**(a)** 3.0 µm, **(b)** 1.8 µm
- Figure III-13** Variation de l'intensité en fonction de 2 Thêta des nanocomposites
- Figure III-14** Micrographies MET du (nanocomposites: (a) PP/C3, (b) PEHD/C3, (c) PP/PEHD/C3, (d) PP/PEHD/PE-MAH/C3, (e) PP / PEHD / PP-MAH/C3
- Figure III-15** Thermogrammes DSC des échantillons (a) 1°C/min, (b) 10 °C/min
- Figure III-16** ThermogrammesATG des échantillons: (a) dans un environnement (N₂); (b) dans un environnement d'air
- Figure III-17** Micrographies MEB des matériaux : (a) PP/PEHD; (b) PP/PEHD/EPDM-MAH; (c)PP/PEHD/C5; (d) PP/PEHD/EPDM-MAH/C5
- Figure III-18** Thermogrammes ATG desnanocomposites étudiés
- Figure III-19** Micrographies MEB : copolymère PE pur (A) et PE nanocomposite polymère-argile dans la zone de propagation (B)

- Figure III-20** Microscope optique, transmis de la sphérolites (A) polypropylène pur et (B) 4% en poids d'argile nanocomposite
- Figure III-21** Clichés MET (a) PE05, (b) PE20, (c) PP20 et(d) PE20M
- Figure IV-1** Organigramme de l'élaboration des différents matériaux
- Figure IV-2** Indenteur et l'empreinte d'indentation
- Figure V-1** Spectres IRTF de la montmorillonite sodique (Na-MMT) et organophile (O-MMT)
- Figure V-2** Spectres IRTF (a) PEHD et (b) PEHD-g-MAH
- Figure V-3** Spectres IRTF (a) PP et (b) PP-g-MAH
- Figure V-4** Spectres IRTF (a) EPDM et (b) EPDM-g-MAH
- Figure V-5** Spectres IRTF SEBS-g-MAH
- Figure V-6** Variation de la résistance au choc des nanocomposites M_1 compatibilisés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH
- Figure V-7** Variation de la résistance au choc des nanocomposites M_1 compatibilisés avec le SEBS-g-MAH, l'EPDM et l'EPDM-g-MAH
- Figure V-8** Variation de la résistance au choc des nanocomposites M_2 compatibilisés avec SEBS-g-MAH, EPDM et EPDM-g-MAH
- Figure V-9** Variation de la résistance au choc des nanocomposites M_2 compatibilisés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH
- Figure V-10** Variation de la contrainte en fonction de la déformation des mélanges M_1 (PP/PEHD) (80/20)
- Figure V-11** Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-12** Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /PEHD-g-MAH /taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-13** Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /PP-g-MAH/taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-14** Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /SEBS-g-MAH/taux

d'O-MMT (%) en fonction de la déformation

- Figure V-15** Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /EPDM/ taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-16** Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /EPDM-g-MAH/ taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-17** Variation de la contrainte des mélanges M_1 /compatibilisants en fonction de la déformation
- Figure V-18** Variation du module relative des mélanges M_1 compatibilisés avec les différents compatibilisants
- Figure V-19** Variation de la contrainte à la rupture relative des mélanges M_1 compatibilisés avec les différents compatibilisants
- Figure V-20** Variation de la déformation à la rupture relative des mélanges M_1 compatibilisés avec les différents compatibilisants
- Figure V-21** Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 / taux de O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-22** Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /PEHD-g-MAH /taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-23** Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /PP-g-MAH/taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-24** Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /EPDM /taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-25** Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /EPDM-g-MAH /taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-26** Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /SEBS-g-MAH /taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation
- Figure V-27** Variation de la contrainte des mélanges M_2 /compatibilisants en fonction de la déformation

- Figure V-28** Variation de module relatif des nanocomposites M_2 compatibilisés avec les différents compatibilisants
- Figure V-29** Variation de la contrainte à la rupture relative des nanocomposites M_2 compatibilisés avec les différents compatibilisants
- Figure V-30** Variation de la déformation à la rupture relative des nanocomposites M_2 Compatibilisés avec les différents compatibilisants
- Figure V-31** Thermogrammes DSC des mélanges M_1 , M_2 et M_3
- Figure V-32** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 /EPDM-g-MAH/ (a)1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-33** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 /EPDM/ (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-34** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 / (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-35** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 /PE-g-MAH/ (a) 1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT
- Figure V-36** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 /PP-g-MAH/ (a)1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-37** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 /SEBS-g-MAH/(a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT
- Figure V-38** Thermogrammes DSC des nanocomposites (M_2 /PE-g-MAH/ (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-39** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_2 /PP-g-MAH/(a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-40** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_2 /SEBS-g-MAH/ (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-41** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_2 /(a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-42** Thermogrammes DSC des nanocomposites M_2 /EPDM/(a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de

taux d'O-MMT en fonction de la température

- Figure V-43** Thermogrammes DSC des nanocomposites $M_2/EPDM-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-44** Diffractogrammes DRX des Montmorillonites sodique et organophilisée
- Figure V-45** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_1/EPDM/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-46** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_1/EPDM-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux de O-MMT
- Figure V-47** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_1/PE-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-48** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_1/PP-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-49** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_1/SEBS-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-50** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_1/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-51** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_2/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-52** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_2/EPDM/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-53** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_2/EPDM-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-54** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_2/PEHD-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-55** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_2/PP-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT
- Figure V-56** Diffractogrammes DRX des nanocomposites $M_2/SEBS-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT

- Figure V-57** Histogrammes représentant la microdureté des nanocomposites M₁ en fonction de taux de la montmorillonite et les différents compatibilisants
- Figure V-58** Histogrammes représentant la microdureté des nanocomposites M₂ en fonction de taux de la montmorillonite et les différents compatibilisants
- Figure V-59** Variation de la microdureté en fonction du Module des matériaux M₁ étudiés
- Figure V-60** Variation de la microdureté en fonction du taux de cristallinité des matériaux M₁ étudiés
- Figure V-61** Variation de la microdureté en fonction de module des matériaux M₂ étudiés
- Figure V-62** Variation de la microdureté en fonction de taux de cristallinité des matériaux M₂ étudiés
- Figure V-63** Thermogrammes ATG des matériaux étudiés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH
- Figure V-64** Thermogrammes ATG des matériaux étudiés avec SEBS-g-MAH et EPDM
- Figure V-65** Thermogrammes ATG des matériaux étudiés
- Figure V-66** Microscope optique des nanocomposites : (a) M₁/1% O-MMT (b) M₁/SEBS-g-MAH/1% O-MMT (c) M₂/SEBS-g-MAH/1% O-MMT
- Figure V-67** Microscope optique des nanocomposites (a) M₁/1% O-MMT (b) M₁/EPDM/1% O-MMT (c) M₁/SEBS-g-MAH/1% O-MMT et (d) M₁/EPDM-g-MAH/1% O-MMT
- Figure V-68** Microscope optique des nanocomposites : (a) M₁/1% O-MMT/SEBS-g-MAH (b) M₁/3% O-MMT/SEBS-g-MAH et (c) M₁/5% O-MMT/SEBS-g-MAH
- Figure V-69** Microscope optique des nanocomposites (a) M₁/EPDM/1% O-MMT (b) M₁/EPDM/3% O-MMT et (c) M₁/EPDM/5% O-MMT
- Figure V-70** Microscope optique des nanocomposites (a) M₁ /EPDM-g-MAH/1% O-MMT (b) M₁ /EPDM-g-MAH/3% O-MMT et (c) M₁ /EPDM-g-MAH/5% O-MMT
- Figure V-71** Micrographies MEB des nanocomposites (a) M₁/O-MMT et (b) M₁compatibilisés avec EPDM
- Figure V-72** Micrographies MEB des nanocomposites (a) M₁ compatibilisés avec EPDM-g-MAH et (b) M₁ compatibilisés avec PP-g-MAH
- Figure V-73** Micrographies MEB des nanocomposites M₂compatibilisés avec EPDM (a) 1 et (b) 3 % d'O-MMT
- Figure V-74** Micrographies MEB des nanocomposites M₂compatibilisés avec SEBS-g-MAH (a) 1 et (b) 3 % d'O-MMT

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1	Exemples de réactions chimiques classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères immiscibles
Tableau II-2	Propriétés mécaniques des différents mélanges de PP / PEHD
Tableau III-1	Variation de la distance d_{001} en fonction de l'alkylammonium utilisé
Tableau III-2	Propriétés mécaniques de PP/PEHD/nf - EPR /CaCO ₃
Tableau III-3	Composition des matériaux étudiés
Tableau III-4	Représentation des données thermiques et mécaniques des échantillons étudiés
Tableau III-5	Données obtenues lors de l'analyse calorimétrique différentielles des nanocomposites
Tableau III-6	Les propriétés mécaniques des polyoléfines et des composites polyoléfines/silice
Tableau IV-1	Les principales caractéristiques de PEHD
Tableau IV-2	Les principales caractéristiques de PP
Tableau IV-3	Les principales caractéristiques de MAH
Tableau IV-4	Les principales caractéristiques de l'EPDM
Tableau IV-5	Les principales caractéristiques de SEBS-g-MAH
Tableau IV-6	Composition chimique de la bentonite algérienne issue du gisement Roussel de Maghnia
Tableau V-1	Caractéristiques thermiques des nanocomposites (M ₁) par DSC et DRX
Tableau V-2	Variation des épaisseurs des lattices de PP et de PEHD des nanocomposites M ₁
Tableau V-3	Variation de l'enthalpie de fusion et de taux de cristallinité par DSC des nanocomposites M ₁
Tableau V-4	Taux de cristallinité par DSC des Mélanges M ₂ (20/80)
Tableau V-5	Température de fusion des mélanges M ₂ (20/80)
Tableau V-6	Variation des épaisseurs des lattices de PP et de PEHD des nanocomposites M ₂
Tableau V-7	Taux de cristallinité des différents matériaux M ₁ déterminé par DRX
Tableau V-8	Taux de cristallinité par DRX des Mélanges M ₂ (20/80)
Tableau V-9	Résultats de la microdureté des nanocomposites M ₁ étudiés
Tableau V-10	Résultats de la microdureté des nanocomposites M ₂ étudiés

Abréviations

PP : Polypropylène

PEHD : Polyéthylène haute densité

MAH : Anhydride maléique

PP-g-MAH : Polypropylène greffé par anhydride maléique

PE-g-MAH : Polyéthylène greffé par anhydride maléique

EPDM:Ethylène propylène diène monomères

EPDM-g-MAH: Ethylène Propylène Diène Monomères greffé par anhydride maléique

SEBS-g-MAH:Styrène Ethylène Butadiène Styrene greffé par anhydride maléique

O-MMT: Montmorillonite organophile

Na-MMT: Montmorillonite sodique

M₁: Mélange (PP/PEHD) = (80/20)

M₂: Mélange (PP/PEHD) = (20/80)

M₃: Mélange (PP/PEHD) = (50/50)

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier

ATG: Analyse Thermogravimétrique

DTG : Analyse Thermique Différentielle

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

DRX : Diffraction des rayons-X

TEM : Microscopie Electronique à Transmission

SAXS : Diffusion des rayons X à faibles angles

MEB:Microscopie Electronique à Balayage

INTRODUCTION GENERALE

Les nanomatériaux sont considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus spectaculaire. Ils ont mobilisé un nombre toujours croissant de chercheurs et d'ingénieurs aussi bien dans la recherche fondamentale que dans la recherche appliquée. De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à la compréhension des interactions entre les argiles et les différents types d'additifs organiques dont des polymères et tensioactifs.

On désigne par nanocomposites les matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique. Leur particularité, par rapport aux composites classiques, est de présenter une très grande interface (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$), et une petite distance inter-particulaire (de l'ordre de 10^{-8} m). Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à l'interface, vont jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique de ces matériaux. Les forces d'interaction entre particules de renforts (charges), mêmes faibles, peuvent donner lieu à une agrégation des charges, allant jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation). La percolation des charges peut entraîner une augmentation très importante des propriétés mécaniques élastiques [1].

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "*bentonite*", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Sous sa forme pâteuse ou à l'état de poudre, ce type d'argile est employé dans la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels, ménagers (géomembranes bentonitiques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactées). La bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques... A l'état liquide, la bentonite joue généralement le rôle d'un composant "viscosifiant" dans les boues de forage des puits pétroliers dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer les polyoléfines, essentiellement le polyéthylène et le polypropylène, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis des propriétés mécaniques, barrière, et de surface intéressants. Afin de répondre à la course incessante vers l'accroissement des propriétés des matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherches ont été explorées et notamment le renforcement de matériaux polymère par l'insertion d'objets de taille nanométrique. Ces travaux montrent en effet une amélioration globale des propriétés mécaniques, module de rigidité, tenue au choc. Ces nanocharges sont des Montmorillonites modifiées, phyllosilicates de la famille des smectites [2].

Cette avance technologique constitue le point de départ du développement des matériaux polymères nanocomposites. Une zone interfaciale, appelée « interphase », fait l'objet de

beaucoup de travaux pour comprendre sa nature, son épaisseur et sa portée au sein des échantillons car plusieurs études ont proposé une dynamique des chaînes dans cette zone différente de celles du polymère en masse [3].

La majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence un faible niveau d'interaction créé entre les nanocharges et la matrice polymère apolaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés. Généralement cet agent est un polymère greffé anhydride maléique, agent de couplage, promoteur d'adhésion, agent compatibilisant interfaciale [2]. Mais dans tous les cas, cet agent induit une diminution de la tension interfaciale.

Dans la synthèse bibliographique de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les nanocomposites polyoléfines/argile et plus précisément sur l'incorporation de la Montmorillonite organiquement modifiée dans une matrice polyéthylène haute densité et polypropylène. Cela passe par la connaissance des matériaux, notamment la synthèse et la mise en œuvre des nanocomposites, les caractéristiques générales de la Montmorillonite, les généralités sur les mélanges polyoléfines et enfin par les méthodes utilisées pour la caractérisation des nanocomposites.

Néanmoins, la relation entre les propriétés mécaniques et la structure microscopique des mélanges (bentonite-polymères et/ou tensioactif) n'a pas été clairement établie.

De ce fait, notre contribution a pour objectif d'améliorer la compatibilité des matériaux nanocomposites constitués d'un mélange de deux polyoléfines (PP/PEHD) initialement incompatibles et de nanocharge montmorillonite modifiée par des ions alkylammonium. Le but étant d'étudier les relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques, thermiques et spectroscopiques des nanocomposites.

Cette thèse comporte cinq chapitres :

Le **premier chapitre** est consacré à une synthèse bibliographique sur les mélanges polymériques. Il comporte une présentation générale sur la thermodynamique des mélanges et quelques notions sur la miscibilité et la compatibilité des mélanges polymériques. Il expose quelques notions sur la morphologie, développe essentiellement les aspects théoriques et pratiques ainsi que les facteurs fondamentaux affectant la morphologie des mélanges PP/PEHD.

Le **deuxième chapitre** décrit les mélanges à base de PP/PEHD, il illustre l'origine de l'incompatibilité de ces deux polymères ainsi que la morphologie du système étudié. Il expose

également quelques travaux de recherches permettant la description surtout des propriétés mécaniques du mélange polyoléfinique.

Le **troisième chapitre** donne une présentation générale sur les caractéristiques des nanocomposites ainsi que les nanocharges. L'intérêt porte sur l'influence de l'incorporation des nanoparticules sur les propriétés globales des nanocomposites. Une attention particulière a été accordée aux différents traitements de surface appliqués sur la surface des nanocharges. Plus particulièrement, il a été mis l'accent sur quelques travaux de recherches décrivant les synergismes issus des modifications chimiques des nanocharges aux effets de l'incorporation des compatibilisants sur les propriétés mécaniques des composites. Quelques travaux de recherches ont été exposés afin de mieux cerner les techniques et les phénomènes décrivant les interactions spécifiques pouvant être générées dans l'interface.

Le **quatrième chapitre** décrit la méthodologie expérimentale ainsi que quelques techniques mises en œuvre pour la caractérisation des matériaux étudiés. Ceux-ci concernent d'une part, les essais mécaniques (traction et choc), thermique (DSC) et d'autre part, les essais spectroscopiques (IRTF et DRX) et morphologique (microscopie.....).

Le **cinquième chapitre** est consacré à l'ensemble des résultats trouvés et à leur interprétation ainsi qu'une conclusion générale et des recommandations.

CHAPITRE I

MELANGES ET MORPHOLOGIE DES POLYMERES

I-1-Introduction

Depuis de longues années, les études sur la structure et les propriétés des systèmes polymériques ont reçu beaucoup d'intérêt. Ces mélanges, formés par combinaison de deux ou plusieurs polymères par des méthodes variées permettent d'atteindre des améliorations considérables dans les propriétés physiques, dans la transformation et même une réduction dans le coût de production par le mélange de matériaux appropriés. Les propriétés des produits résultants dépendent de la morphologie des deux polymères, qui dépend à son tour de leur compatibilité. La plupart des mélanges sont incompatibles et, même s'ils sont compatibles à l'état fondu, ils présentent une séparation de phase lors du processus de refroidissement [4].

I-2-Définition

Les mélanges sont des polymères et/ou copolymères chimiquement différents, ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de fabrication. Ils peuvent être classifiés suivant la miscibilité et la morphologie (amorphe, semi-cristallin, cristallin) mais aussi selon la méthode de préparation (mécano-chimique, thermomécanique, solvation) [4,5].

I-3-Préparation des mélanges de polymères

Il existe trois voies principales pour préparer de nouveaux matériaux polymères :

1- Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouvelles méthodes de polymérisation.

2- Copolymérisation d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont liées à sa structure.

- ✓ Copolymère statistique : extension de la fenêtre d'utilisation des homopolymères correspondants.

- ✓ Copolymère à blocs : système hétérogène (exemple : élastomères thermoplastiques).

3- Mélange de deux polymères ou plus :

- ✓ Mélanges de polymères miscibles : propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent ;

- ✓ Mélanges de polymères immiscibles : systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues.
- ✓ Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples.

I-4-Techniques de mélange

La structure des mélanges polymériques est très étroitement dépendante de la technique utilisée pour les préparer:

I-4-1-Malaxage mécanique

Dans cette méthode, la température de transformation doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est semi-cristallin ou cristallin). Pour que la dispersion soit efficace, les forces de cisaillement engendrées par le malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle des mélanges.

I-4-2-Mélange en solution

Le mélange peut être réalisé à partir de la mise en solution des deux polymères dans un même solvant. Si les deux solutions sont miscibles, le mélange se fait dans des conditions idéales. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par évaporation du solvant, ou par co-précipitation.

I-5-Avantages et inconvénients des deux méthodes

La technique de malaxage mécanique paraît comme la technique la plus utilisée industriellement, cette méthode permet une bonne dispersion d'une phase dans l'autre grâce aux forces de cisaillements engendrées par le malaxage, par contre la deuxième méthode semble être plus coûteuse.

I-6-Utilisation des mélanges dans l'industrie

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que :

- La réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux);
- La réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût;
- La diminution du nombre de grades à produire et des stocks;

- L'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique et chimique)[4].

I-7-Compatibilité des polymères

Selon TAGER [5], Le terme compatibilité était utilisé pour les mélanges homogènes ayant de bonnes propriétés mécaniques. Il reflète la solubilité mutuelle des composants et la formation d'une solution vraie. Mais il est difficile d'estimer cette solubilité à l'état solide des deux polymères. Alors en premier lieu, la compatibilité des polymères a été estimée en solution. Dans ce cas, lorsque la solution reste claire, il est supposé que les polymères sont compatibles, mais lorsqu'elle devient trouble et se sépare en deux couches, ils sont incompatibles. L'utilisation de cette méthode pour étudier 78 couples de polymères conduisait à l'obtention de 3 paires seulement qui sont compatibles, même si les polymères sont similaires l'un à l'autre par la structure chimique, ils se séparent en solution. Il s'ensuit donc que la compatibilité est une exception quant à l'incompatibilité, elle restera une règle générale.

Jusqu'à présent, il n'existe pas une dénomination unique pour les termes solubilité, compatibilité et miscibilité. OLABISI et al [6] considèrent que la solubilité est un terme valable au mélange solvant-solvant, ou polymère-solvant, qui forme une seule phase, tandis que le terme miscibilité est valable pour le mélange polymère-polymère qui présente un système monophasique stable.

On peut avoir une miscibilité totale comme dans le cas du mélange PS/PaMeS où la miscibilité en toute proportion est atteinte lorsque chacun des deux composés possèdent un poids moléculaire inférieur à 75000 g/mole [7]. Ainsi qu'une miscibilité limitée lorsqu'une forte adhésion entre les deux polymères s'exerce à l'interface. On peut distinguer la non-miscibilité (immiscibilité) si le mélange se manifeste comme un système biphasique ou polyphasique. Dans ce cas, les deux polymères peuvent être compatibles et forment un système micro-hétérogène de grande adhésion entre les constituants, ou non compatibles et forment un système macro-hétérogène.

Dans son sens industriel, la compatibilité est reliée à la facilité de fabrication et à la résistance pour la séparation de phase durant le refroidissement à partir d'un mélange fondu homogène ou hétérogène [6].

I-8 - Notion de miscibilité thermodynamique

La notion de miscibilité est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélanges s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S \dots \dots \dots \text{(I.1)}$$

Dans l'équation I.1, ΔG_m représente l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue. La **Figure I-1** montre trois dépendances possibles, pour lesquelles l'énergie libre de mélange peut varier avec la composition du mélange binaire, exprimée en fraction volumique Φ d'un des constituants.

Dans le cas **(i)**, l'énergie libre de mélange est toujours positive et les deux composants ne sont jamais miscibles, quelles que soient les proportions.

Dans le cas **(iii)**, c'est l'inverse qui se produit et les composants sont complètement miscibles en toute proportion.

Néanmoins, une énergie libre de mélange négative est une condition nécessaire, mais insuffisante, pour qu'un mélange homogène ne démixe pas, comme l'illustre le cas **(ii)** dans cette configuration, le mélange peut développer des niveaux d'énergies faibles en se séparant en deux phases, ceci résulte de la miscibilité partielle pour certaines valeurs de la composition. Le critère complet pour avoir une miscibilité totale devient :

$$\Delta G_m < 0 \text{ et } [\partial^2 \Delta G / \partial \Phi^2]_{T,P} > 0 \dots \dots \dots \text{(I.2)}$$

L'expression **(I-2)** doit être vérifiée sur toute la gamme de composition. La deuxième inégalité permet de s'assurer de l'absence de point d'inflexion sur la courbe.

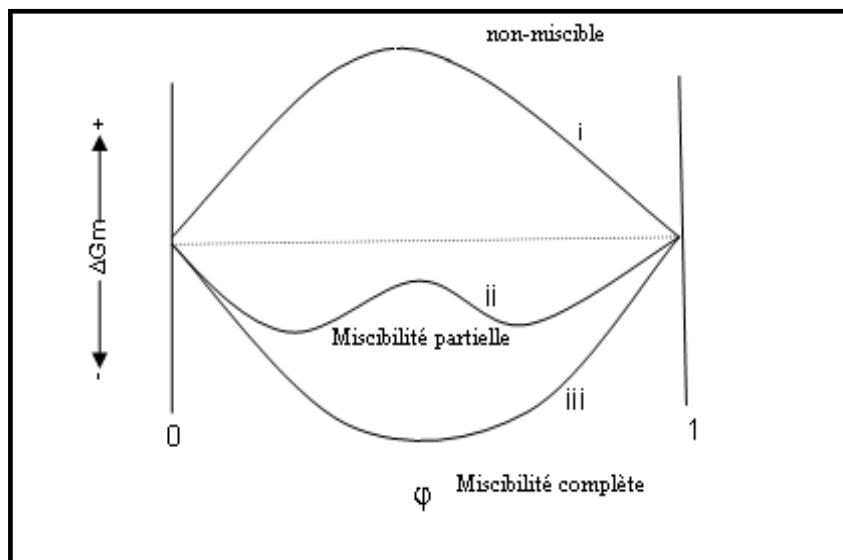


Figure I-1: Variation de l'énergie libre d'un mélange binaire en fonction de la composition [8]

L'entropie de mélanges, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est positif, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négatif ou proche de zéro.

I-9-Modèle mathématique de l'énergie libre de mélange (ΔG_m)

La théorie de Flory-Huggins [9] permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères. Il est traité comme une solution régulière. Le mélange est représenté sur un maillage régulier **Figure I-2** ou chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire. Différentes hypothèses simplificatrices ont été utilisées dans le développement de ce modèle:

- ❖ Isomolécularité des chaînes (les chaînes ont presque la même longueur);
- ❖ Chaînes idéales (modélisation des chaînes par une marche au hasard sur le réseau);
- ❖ Système incompressible;
- ❖ Interaction effective entre les monomères constante dans l'ensemble du système (forces de type London et Van der Waals).

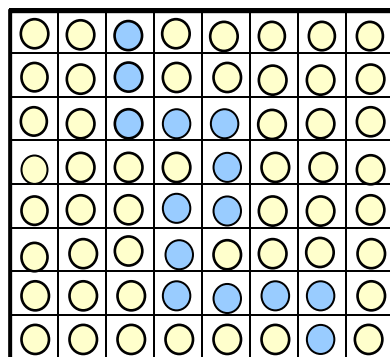


Figure I-2 : Modèle de réseau de FLORY [9]

Dans le modèle de Flory-Huggins, l'énergie libre de mélange de deux polymères, polymère **A** et polymère **B**, est alors donné par l'équation :

$$\Delta G_m = kT (\theta_A/N_A \ln \theta_A + \theta_B / N_B \ln \theta_B + X_{AB} \theta_A \theta_B) \dots \dots \dots (I.3)$$

Où θ_A et θ_B sont les fractions volumiques des motifs constitutifs **A** et **B**, X_{AB} le paramètre d'interaction de **Flory** qui caractérise l'interaction effective entre un motif **A** et un motif **B**, N_A et N_B les degrés de polymérisation des polymères **A** et **B**, **k** est la constante de Boltzmann et **T** représente la température absolue.

Le paramètre d'interaction de Flory, X_{AB} , peut être exprimé à partir de la variation d'énergie consécutive au remplacement d'une liaison A-A et d'une liaison B-B par deux liaisons A-B :

$$kT X_{AB} = \xi_{AB} - \frac{1}{2} (\xi_{AA} + \xi_{BB}) \dots \dots \dots (I.4)$$

Où ξ_{AB} est l'énergie d'interaction entre A et B, ξ_{AA} et ξ_{BB} sont les énergies d'interaction entre deux motifs A et B.

I-10-Critère pratique de miscibilité

La relation **I.2** peut être modifiée pour faire apparaître un critère pratique de miscibilité, Λ_{AB} , la densité d'énergie libre du mélange (par cm^3) est donné par l'équation :

$$\Delta G = RT [\theta_A / V_A \ln \theta_A + \theta_B / V_B \ln \theta_B] + \Lambda_{AB} \theta_A \dots \dots \dots (I.5)$$

Où Λ_{AB} est l'énergie d'interaction entre les polymères **A** et **B**, V_A et V_B constituent les volumes molaires des motifs **A** et **B**. En fonction de la valeur de Λ_{AB} , on distingue trois cas, la **Figure I-3** est l'illustration de l'influence de l'énergie d'interaction entre polymères sur la structure et les propriétés des mélanges:

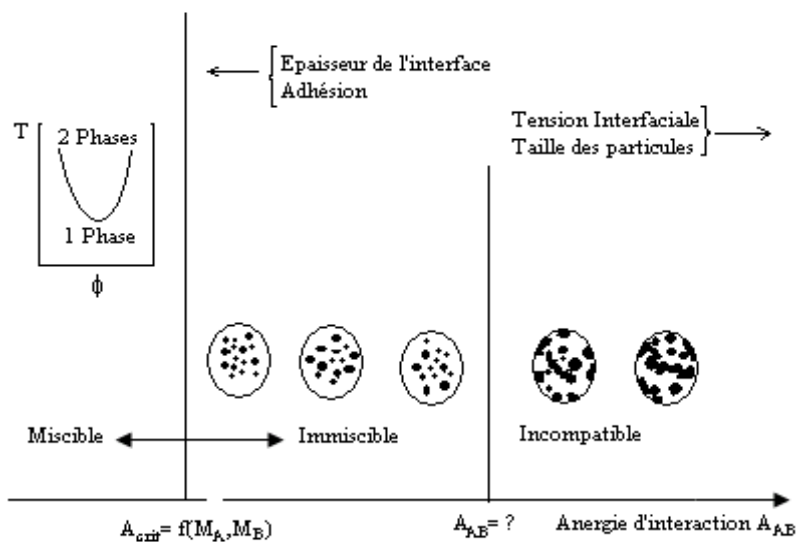


Figure I-3 : Illustration de l'influence de l'énergie d'interaction entre polymère Λ_{AB} sur la structure et les propriétés des mélanges [4]

✓ Si $\Lambda_{AB} < \Lambda_{crit}$, le mélange est thermodynamiquement miscible. La valeur Λ_{crit} dépend entre autre de la nature et de la masse molaire des constituants.

✓ Si $\Lambda_{AB} \geq \Lambda_{crit}$, les composants du mélange sont immiscibles, le système est constitué de deux phases. La tension interfaciale est cependant faible, une bonne dispersion peut donc être obtenue. L'interface entre phases est large, l'adhésion est forte, le mélange présente alors de bonnes propriétés et est dit compatible.

✓ Si $\Lambda_{AB} \gg \Lambda_{crit}$, la tension interfaciale est plus forte, la dispersion est mauvaise (inclusion de grande taille). L'adhésion entre phases est faible et l'interface très fine. Les propriétés de ce mélange, dit incompatible, sont faibles.

Λ_{AB} est un paramètre d'interaction empirique entre les polymères qui composent le mélange. Il dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité d'Hildebrand par la relation :

$$\Lambda_{AB} = V_r / RT (\delta_A - \delta_B)^2 \dots\dots\dots (I.6)$$

Où δ_A et δ_B sont les paramètres de solubilité des polymères **A** et **B**, V_r est le volume molaire de référence, **R** est la constante des gaz parfaits, **T** est la température absolue [9].

I-11 MORPHOLOGIE DES MELANGES

I-11 Morphologie des mélanges

La morphologie est la forme prise par les deux phases et/ou l'arrangement des deux phases. Les mélanges hétérogènes sont des mélanges de polymères non miscibles, ils se caractérisent donc par une structure multiphase. Ces mélanges sont généralement incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. La notion de compatibilité n'a qu'une signification qualitative : un mélange est dit incompatible, si ses propriétés ne sont pas intéressantes économiquement. En plus d'être mauvaises par rapport à celles des constituants du mélange, les propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent imprévisibles et non reproductibles. Ceci résulte du fait qu'elles dépendent non seulement des propriétés intrinsèques et du taux de chaque constituant, mais aussi de la morphologie. La qualité de la dispersion d'une phase dans l'autre dépend elle-même du procédé et des conditions de mise en œuvre.

Les propriétés d'un mélange polymérique dépendent intimement de sa morphologie, la forme et la dimension de la phase mineure jouent un rôle particulier par rapport aux propriétés finales du mélange comme sa résistance au choc, son élongation à la rupture sa perméabilité et ses propriétés d'écoulement. Les mauvaises propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent liées à une morphologie grossière associée à une faible adhésion inter faciale. Donc, la morphologie est

l'un des principaux facteurs influençant les propriétés des mélanges hétérogènes. Celle-ci dépend de nombreux paramètres, tels que les conditions de mise en œuvre et les propriétés élastiques de chacune des phases. Quand les polymères sont immiscibles, la morphologie est souvent instable et difficilement prévisible. De fait, les propriétés des mélanges sont souvent peu intéressantes.

La façon la plus importante de modifier la morphologie d'un mélange non miscible est de modifier la quantité relative de chacun des polymères dans le mélange. Dans le cas des composites la morphologie c'est l'état de dispersion des particules de charges dans la matrice polymère. La morphologie c'est en générale tout ce qui concerne la granulométrie [10].

I-12-Aspect théorique de la morphologie

Selon la rhéologie, en régime permanent, il a été montré expérimentalement que la morphologie d'un mélange hétérogène est établie après quelques minutes de malaxage en mélangeur interne qui n'est plus modifiée par la suite dans le temps. Cette morphologie atteinte correspond à un équilibre entre rupture et coalescence des gouttelettes de phase dispersée. Celui-ci dépend bien des conditions de mise en œuvre [11-12].

I-12-1-Etude de la rupture de gouttes

Dans ce domaine, les travaux effectués sur les mélanges de polymères se sont inspirés des recherches de Taylor [13-14] concernant la rupture d'une goutte de fluide newtonien dans un champ de cisaillement simple. Cet auteur a modélisé la taille de goutte à partir du rapport de viscosités, et du nombre capillaire

$$\eta_r = \eta_d / \eta_m \dots \dots \dots (I.1)$$

$$Ca \equiv \gamma \eta_m D / 2 \Gamma \dots \dots \dots (I.2)$$

Où η_m est la viscosité de la matrice, η_d la viscosité de la phase dispersée,

γ la vitesse de cisaillement, D le diamètre de la goutte et Γ la tension interfaciale.

En égalisant les forces interfaciales et les forces de cisaillement, Taylor obtient une relation permettant le calcul du diamètre maximal stable en régime de cisaillement simple, ce qui correspond au diamètre minimal accessible :

$$D = 4\Gamma(\eta_r + 1) / \gamma \eta_m \left(\frac{19}{4} \eta_r + 4 \right) \dots \dots \dots (I.3)$$

L'équation I-3 n'est valable que dans le cas de petites déformations des fluides newtoniens. La théorie de Taylor prévoit une impossibilité de rupture de goutte pour $\eta_r > 2,5$. Ces résultats

ont été plus ou moins confirmés, la rupture de gouttes n'a pu être observée lorsque le rapport de viscosités est supérieur à 4. En écoulement élongationnel pur, il a été montré que la rupture de gouttes pouvait se produire même pour des rapports de viscosité supérieurs à 2.5.

Le caractère viscoélastique des chaînes macromoléculaires implique que la théorie développée par Taylor n'est pas valable dans le cadre des mélanges de polymères. Le diamètre de Taylor peut tout de même être considéré comme la valeur minimale de diamètre que peuvent atteindre les particules de phase dispersée. Dans le cas des mélanges de polymères, l'effet de la valeur du rapport de viscosité sur la morphologie a été étudié expérimentalement [15-17].

Wu[18] a établi expérimentalement la relation I-4 donnant le diamètre final des particules de phase dispersée en fonction du rapport de viscosité :

$$D = 4\Gamma \cdot \eta_r^{\pm 0.84} / \gamma \eta_m \dots \dots \dots (I.4)$$

Si $\eta_r > 1$, l'exposant prend le signe (+)

I-12-2-Etude de la coalescence

Les études théoriques et expérimentales de la coalescence dans les mélanges de polymères se placent dans des conditions voisines de celles supportées par les matériaux après leur préparation, de sorte à prévoir l'évolution de la morphologie lors des étapes de transformation et de mise en forme. Deux types de conditions modèles sont utilisés :

- ✓ **Coalescence en statique** : le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure
- ✓ **Coalescence en dynamique** : le mélange est remis en œuvre dans des conditions de cisaillement contrôlées.

Dans les deux cas, les auteurs étudient l'évolution du diamètre moyen des particules de phase dispersée, ainsi que de leur distribution de tailles, en fonction du temps. En statique, et plus de la coalescence, un second processus de grossissement des particules de phase dispersée a été envisagé, il correspond au mécanisme de murissement d'Ostwald (migration de macromolécules des petites particules vers les plus grosses) [19-20].

Le processus de coalescence entre deux gouttes peut être divisé en quatre étapes [21-22] :

- 1 - Rapprochement de deux gouttelettes;
- 2 - Déformation des particules sous l'effet de forces axiales et évacuation de la matrice emprisonnée entre les gouttes;

3 - Pour une épaisseur critique, rupture du film de matrice;

4 - Coalescence des deux particules.



Figure I-4 : Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires [22]

La première étape est gérée par la force de rapprochement entre les particules. La nature de celle-ci est différente en fonction des conditions de coalescence.

- ✓ **En dynamique** : les particules sont amenées en contact par le champ de cisaillement. Le temps de contact est limité, il est inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement [15].
- ✓ **En statique** : les forces impliquées dans le rapprochement des gouttes peuvent être le mouvement brownien, la gravité, des interactions au niveau macromoléculaire (Van der Waals) le temps de contact n'est pas a priori limité [23-24].

La seconde étape dépend de la mobilité interfaciale et de la capacité de déformation des gouttelettes. Pour ce qui est de la mobilité interfaciale, trois cas modèles ont été distingués : **i)** interface mobile, **ii)** interface partiellement mobile et **iii)** interface immobile [21].

La mobilité de l'interface dépend à la fois des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée et de l'interface. Dans le cas des mélanges de polymères immiscibles, l'interface est considérée comme partiellement mobile.

I-13-Aspect pratique de la morphologie

I-13-1- Développement de la morphologie pendant la mise en œuvre

Lors de la préparation d'un mélange de polymères immiscibles en malaxeur, il a été constaté que le maximum de réduction de tailles avait lieu au cours des toutes premières minutes de mise en œuvre [12-25]. Plochokiet al.[26] ont proposé un mécanisme initial de dispersion correspondant à l'abrasion des granulés solides ou partiellement fondus sur les parois de l'appareillage de transformation. Macoskoet al.[27] ont expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films et de rubans se rompant rapidement sous l'effet de la tension interfaciale et du cisaillement, pour donner une taille de particules de l'ordre du micromètre.

Après une dizaine de minutes, la morphologie à l'équilibre, correspondant aux conditions de mise en œuvre, semble atteinte [27-28].

D'autres études ont été réalisées en extrudeuse; elles ont montré que le maximum de réduction de taille avait lieu dans la zone de fusion des granulés [29-31]. D'autres ont étudié l'évolution de la morphologie tout au long du profil et ont montré que la morphologie finale dépend des conditions de cisaillement subies par le matériau juste avant sa sortie de l'extrudeuse [32-34].

I-13-2- Les différents types de morphologies

Les morphologies des mélanges polymériques non miscibles peuvent être divisées en trois classes :

- ✓ **Les morphologies à phase dispersée** : la phase dispersée peut adapter une forme quelconque (nodule, fibrille, ... etc) exemple : PS/PB. Le polybutadiène se met sous forme de petites sphères et forme la phase dispersée et le polystyrène forme la phase continue, le mélange obtenu est ductile.
- ✓ **Les morphologies à phases stratifiée ou lamellaire** : les deux constituants s'interpénètrent dans deux dimensions. Exemple : PET/PVA le mélange obtenu se sépare sous forme de couches. Ce mélange est utilisé pour fabriquer des bouteilles en plastique destinées à contenir des boissons gazeuses, le PET rend les bouteilles solides, alors que les couches de PVA ont un rôle très important car le dioxyde de carbone ne peut pas passer à travers le PVA.
- ✓ **Les morphologies Co-continues** : les phases sont simultanément continues et forment un réseau de type éponge

La **Figure I-5** montre les différentes morphologies possibles dans les mélanges polymériques[10].

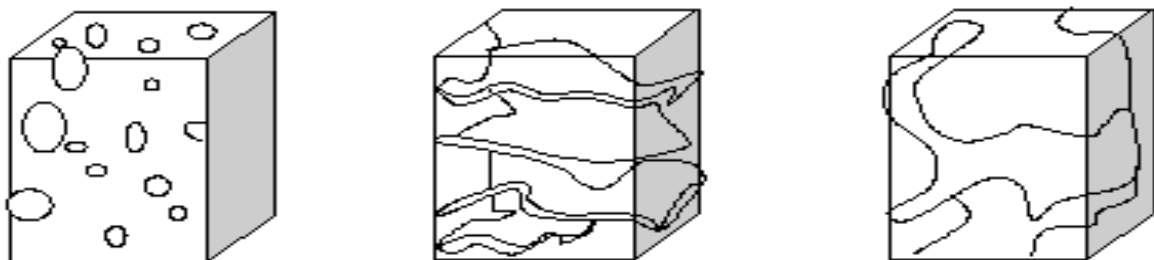


Figure I-5 :Types des morphologies possibles dans les mélanges polymériques [10]

I-13-3-Facteurs fondamentaux affectant la morphologie

Le contrôle de la morphologie des mélanges durant la transformation est très important car les dimensions ainsi que la distribution de la phase dispersée dépendent du mode de préparation de mélange et de transformation [35].

I-13-3-1- Effet du rapport de viscosité

L'équation I.4 établie expérimentalement par Wu [18] prévoit que la rupture de goutte est facilitée pour un rapport de viscosité égal à 1. Pour ce rapport de viscosité, la taille de la phase dispersée devrait donc être la plus faible. Ceci a été vérifié par l'auteur ainsi que dans d'autres travaux [36-38].

I-13-3-2-Effet de la vitesse de cisaillement

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de la phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Expérimentalement, il a été plusieurs fois observé que le diamètre des particules de phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente [11,16, 36].

Ce phénomène résulte des effets superposés de la coalescence et de la viscosité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente :

- La vitesse des gouttelettes augmente, la collision est donc plus brutale, mais parallèlement, le temps de contact est diminué ;
- La viscosité (élongation elles) de la matrice diminue, le film de matrice peut donc s'évacuer plus rapidement lors de la coalescence ;
- Le diamètre critique minimal de phase dispersée diminue.

I-13-3-3-Effet de la concentration

Pour de très faibles concentrations en phase dispersée (au maximum quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte [12, 38,40]. Les morphologies alors obtenues sont en général peu sensibles à la coalescence. Pour des concentrations en phase dispersée plus élevée, la taille de la phase dispersée est plus élevée et la morphologie est instable.

I-13-3-4-Effet de la cristallisation sur la morphologie du mélange

La plupart des travaux théoriques et pratiques sur les propriétés des mélanges polymériques ont porté principalement sur les systèmes ayant des composés amorphes. Récemment, pour des raisons fondamentales et pratiques, les mélanges contenant au moins un composé cristallisable ont reçu une très grande attention. Ces mélanges sont hétérogènes au-dessous des températures

de fusion de leurs constituants bien que le phénomène de miscibilité dans les phases amorphes restantes peut être possible. C'est en les refroidissant de l'état fondu ou une compatibilité peut exister que la cristallisation va séparer les constituants. Les aspects les plus intéressants de ces systèmes cristallisables concernent l'influence de la composition, de transformation et des conditions de cristallisation de morphologie, de vitesse de cristallisation, de nucléation primaire et de cristallinité.

Il est important de connaître que lorsqu'un polymère cristallise en présence d'un état fondu dans lequel une quantité du polymère non cristallisable est présente la vitesse de croissance des sphérulites est influencée, non seulement par la composition initiale du mélange, mais aussi par les changements locaux de la composition à l'état fondu. Ce qui conduit à un rejet des espèces non cristallisables à partir des cristaux en formation [12].

REFERENCES

- [1] M. Xanthos, Functional fillers for plastics, Part II. **In:** «Surface Modifiers and Coupling agents », 2^{ed} Edition, John Wiley and Sons, New York, **2005**, 57-68.
- [2] M. Xanthos, Functional fillers for plastics, Part II. **In:** « Clay, Nanoclay and nanocomposites », 2^{ed} Edition, John Wiley and Sons, New York, **2005**, 176-187.
- [3] L. Leblanc, «Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds». Journal of Polymer Science, **2002**, 27, 627-687.
- [4] M. Xanthos, Functional fillers for plastics, Part II. **In:** « Blend of polymers », 2^{ed} Edition, John Wiley and Sons, New York, **2005**, 22-34.
- [5] A. Tager, « Compatibility of Polymers », Journal of Physical and Chemistry of Polymer, **1978**, 19,565-570.
- [6] O. Olabisi, L.M. Robenson et M.T. Shaw, « Miscibility and Compatibility of Blends », Academic Press, New York, **1997**.
- [7] J.M.Widmaiert et G.Mignard, « Miscibility of Polymer Blends», European Polymer Journal, **1987**,23, 12-15.
- [8] D. Heiken, « Thermodynamic of Polymer Blends », Journal of Physical and Chemistry of Polymer, **1982**, 31, 165-171.
- [9] P.J. Flory, « Principles of Polymer Chemistry », Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**,541.
- [10] R. Fayt, P. Hadjiandreou et P. Teyssic, «Morphology of Blends » Journal of Polymer Chemistry, **1985**,23, 337-345
- [11] A. Plochocki, S. Dagli et R. Andrews, « The Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer: Effect of Industrial Mixing Processes and of Coalescence », Journal of Polymer Engineering and Science, **1990**,30, 741-752.
- [12] B. Favis, « The Effect of Processing Parameters on the Morphology of Immiscible Binary Blends », Journal of Applied Polymer Science, **1990**, 39, 285-300.
- [13] G. Taylor, « The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluids », Proceedings of The Royal Society of London, **1932**,138, 41-48.
- [14] G. Taylor, « The Formation of Emulsion in Definable Fields of Flow », Proceedings of the Royal Society of London, **1934**,146, 501-508.
- [15] G. Serpe, J. Jarrin et F. Dawans, « Morphology-processing relationships in Polyethylene-Polyamide Blends », Journal of Polymer Engineering and Science, **1990**, 30, 553-565.
- [16] B. Favis et J. Chalifoux, « the Effects of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene

- / Polycarbonate Blends During Processing », *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1987**,27, 1591-1600.
- [17] H. Jean et J. Kim, « Morphological Development with Time for Immiscible Polymer Blend with an in Situ Compatibilizer Under Controlled Shear Conditions », *Journal of Polymer*, **1998**,39, 54-60.
- [18] S. Wu, « Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects », *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1987**,27, 335-343.
- [19] L. Li, L. Chen et P. Bruin, « Morphology Evolution and Location of Ethylene-Propylene Copolymer in Annealed Polyethylene / Polypropylene Blends », *Journal of Polymer Science*, **1997**,35, 979-991.
- [20] A. Chesters, « The Modeling of Coalescence Processes in Fluid-Liquid Dispersions: A Review of Current Understanding », *Transactions of the Institution of Chemical Engineering*, **1991**,69, 259-270.
- [21] C. Roland et G. Böhm, « Shear –Induced Coalescence in Two Phases Polymeric Systems », *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **1984**, 22, 79-93.
- [22] I.Fortelny et A.Zivny, « Coalescence in Molten Quiescent Polymer Blends », *Journal of Polymer*, **1995**,36, 4113-4118.
- [23] K. Sondergaard et J. Lyngaae-Jorgensen, « Coalescence in an Interface-Modified Polymer Blend as Studied by Light Scattering Measurements », *Journal of Polymer*, **1996**,37,509-517.
- [24] C. Scott et C. Macosko, « Model Experiments Concerning Morphology Development During The Initial Stages of Polymer Blending », *Polymer Bulletin*, **1991**,26, 341-348.
- [25] U. Sundararaj, C. Macosko et R. Rrolando, « Morphology Development in Polymer Blends », *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1992**,32, 1814-1823.
- [26] A.P. Plochoki, « Morphology Development of Polymers», *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1983**,23, 618-624.
- [27] G. Macosko, P. Guegan et A. Khandpur, « Compatibilizers for Melt Blending Premade Block Copolymers », *Journal of Macromolecular*, **1996**,29, 5590-5598.
- [28] D. bourry et B. Favis, « Morphology Development in a Polyethylene/Polystyrene Binary Blend During Twin-Screw Extrusion », *Journal of Polymer*, **1998**,39, 1851-1856.
- [29] H. Potente, M. Bastian et A. Gehring, « Experimental Investigation of the Morphology Development of Polyblends in Corotating Twin –Screw Extruders », *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**,76, 708-721.
- [30] H. Potente et U. Melisch, « Theoretical and Experimental Investigations of the Melting of Pellets in Co-Rotating Twin- Screw Extruders », *International Polymer Processing*, **1996**,6, 101-108.
- [31] A. Machado, J. Covas et M.V. Duin, « Evolution of Morphology and Chemical Conversion Along the Screw in a Co-Rotating Twin-Screw Extruder », *Journal of Applied Polymer*

Science, **1999**,71, 135-141.

- [32] K. Kim, J. White et J. Fellers « Development of Phase Morphology in Incompatible Polymer Blends During Mixing and its Variation in Extruder », Journal of Polymer Engineering and Science, **1984**, 24, 1327-1336.
- [33] J. Lee et C. Han, « Evolution of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder », Journal of Polymer, **2000**,41, 1799-1815.
- [34] D. Paul et C. Bucknall, «Introduction in Polymer Blends», Journal of Polymer, **2001**, 1, 1-14.
- [35] U. Sundararaj et C.W. Macosko, « Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: the Effects of Concentration and Compatibilization », Journal of Macromolecules, **1995**, 28,2647-2657.
- [36] S. Lyu, F. Bates et C.W. Macosko, « Coalescence in Polymer Blends During Shearing», AICHE Journal, **2000**, **46**, 229-238.
- [37] K. Wallheinke, P. Pötschke et C. Macosko, «Coalescence in Blends of Thermoplastics Polyurethane with Polyolefins », Journal of Polymer Engineering and Science, **1999**, 39, 1022-1034.
- [38] J. Janssen et H. Meijer, « Droplet Breakup Mechanisms; Stepwise Equilibrium Versus Transient Dispersion », Journal of Rheology, **1993**, 37, 597-608.
- [39] L. Yang, T. Smith et D. Bigio, « Melt Blending of Linear Low Density Polyethylene and Polystyrene in a Haake Internal Mixer. Morphology Processing Relationships», Journal of Applied Polymer Science, **1995**,58, 129-141.
- [40] T. Sabu et G. Groeninckx, « Nylon6/Ethylene Propylene Rubber (EPM) Blends: Phase Morphology Development During Processing and Comparison With Literature Data », Journal of Applied Polymer Science, **1999**,71, 1405-1429.

CHAPITRE II

LES MELANGES POLYPROPYLENE/POLYETHYLENE (PP/PE)

II-1- Introduction

Les mélanges polypropylène/polyéthylène sont étudiés depuis de nombreuses années. Les mélanges à matrice polypropylène ont surtout attiré l'attention des chercheurs universitaires et industriels, du fait de l'intérêt commercial que représente l'amélioration de la résistance aux chocs de ce polymère à basse température. A cette fin, la voie qui consiste à mélanger le polypropylène avec un composé de plus basse température de transition vitreuse ou de plus grande ductilité (élastomères, PE...) a été beaucoup exploitée.

Malgré des structures chimiques très similaires, le PP et le PE sont immiscibles et incompatibles dans la majorité des cas. Leurs mélanges présentent des propriétés mécaniques souvent peu intéressantes et imprévisibles, du fait de l'influence sur celles-ci de nombreux paramètres tels que la morphologie et la cristallinité. Afin d'améliorer les propriétés des mélanges, des méthodes de compatibilisation ont été développées. Elles permettent en général d'améliorer l'une des propriétés (résistance aux chocs, par exemple), au détriment d'une autre (rigidité, par exemple) [1].

II-2- Origine de l'incompatibilité PP/PE

Le polypropylène et le polyéthylène sont deux polyoléfines. Ils sont donc constitués de chaînes hydrocarbonées saturées. Les structures chimiques de ces deux polymères sont données sur la **Figure II-1**

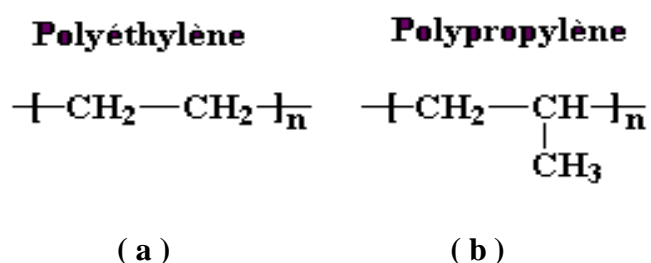


Figure II-1 : Structure chimique de PE et de PP [1]

Commercialement, il existe un type principal de PP et plusieurs types de PE qui se distinguent par le nombre et la longueur des branchements portés par la chaîne principale :

-Le polypropylène isotactique (iPP), dans lequel, les groupements méthyle sont tous orientés du même côté de la chaîne. La cristallinité du polypropylène dépend, entre autre, de sa stéréorégularité et de la longueur de ses chaînes.

- Le polyéthylène haute densité (PEHD) est généralement obtenu par catalyse Ziegler-Natta, il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements.

- Le polyéthylène basse densité (PEBD) est synthétisé par voie radicalaire sous pression, ces chaînes portent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire.

Malgré la similarité chimique de leurs chaînes et des paramètres de miscibilité très proches (16.8 et 17 (J/cm^3)^{1/2} pour le PP et le PE respectivement), le PP et le PE sont immiscibles. Wignall et al.[2] ont été les premiers à mettre en évidence la séparation de phases à l'état fondu dans un mélange PP/PE, par des mesures de diffraction des neutrons aux petits angles. Cependant, même si ces mélanges sont immiscibles au repos, il a été montré plus récemment que sous des conditions de température élevée et de gradient de cisaillement important, le PP et le PEHD pouvaient être miscibles l'un dans l'autre. Il semblerait que cette miscibilité, tout au moins partielle, dépend en partie de la structure du PE mélangé au PP[3].

Une séparation de phase est de toute façon toujours observée lors du refroidissement du mélange, quelle que soit la composition de celui-ci. Celle-ci est liée à la cristallisation séparée des deux polymères. En effet, même s'ils cristallisent tous deux dans une structure lamellaire et une morphologie sphérulitique, les deux polymères cristallisent lors du refroidissement sous des formes différentes. Le PE cristallise sous une forme **orthorhombique**, alors que le PP peut cristalliser sous deux formes, l'une **α -monoclinique** et l'autre **β -hexagonale**(et même éventuellement une troisième forme γ sous certaine condition de cisaillement).

De plus, même si aucune répulsion n'existe entre les deux types de chaînes, aucune interaction spécifique ne peut intervenir entre les carbones saturés qui les composent. Ainsi, en plus d'être immiscibles, les mélanges PP/PE sont souvent incompatibles, leurs propriétés sont en général non intéressantes par rapport à celles des homopolymères purs qui les composent [3,4].

II-3-Cristallisation, morphologie et mécanique des mélanges à base de PP/PEHD

Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés d'un mélange PP/PE dépendent non seulement des caractéristiques propres à chaque phase et de la composition

du système, mais aussi de l'adhésion entre les phases et de la morphologie, comme dans tous les mélanges de polymères incompatibles. Ainsi elles sont liées à :

- ✓ La structure macromoléculaire des chaînes en présence (possibilité d'enchevêtrement à l'interface, miscibilité partielle...);
- ✓ Le rapport de viscosités entre les phases;
- ✓ Les conditions de mise en œuvre (nature du procédé, température...), dans le sens où elles influent sur la morphologie du mélange;
- ✓ Les traitements thermiques et le vieillissement subis par le système après sa mise en œuvre. Un refroidissement rapide peut par exemple piéger des macromolécules aux interfaces, alors qu'un refroidissement lent ou un recuit favorise l'organisation des phases en présence. Le traitement thermique et le vieillissement influencent également la cristallinité[3,4].

II-3-1-Cristallisation des mélanges PP/PEHD

- ✓ Les mélanges PP/PEHD sont extrêmement complexes d'un point de vue de la cristallisation. Il existe au moins deux phases cristallines et deux phases amorphes. Même s'il peut être mis en évidence qu'aucune cocrystallisation n'a lieu dans les mélanges PP/PEHD, il ressort de façon évidente de la littérature que la cristallinité de chaque phase en mélange est différente de celle du polymère pur pris isolément. En mélange, la cristallisation est également perturbée par la dispersion d'une phase dans l'autre.
- ✓ La présence de PE dans le PP entraîne une diminution de la taille des sphérulites de PP (réduction de 100 à 30 μm de diamètre), cet effet est peut-être lié au rôle d'agent nucléant joué par les chaînes de PE. Aucune autre tendance ne peut être tirée concernant les températures de cristallisation et de fusion de chaque phase, ainsi que le taux de cristallinité de celles-ci.
- ✓ Les propriétés thermiques de chaque phase sont influencées par la composition du mélange et le type de processus de refroidissement adopté. Les deux phases ne cristallisent ni à la même température, ni à la même vitesse.
- ✓ La vitesse de refroidissement est également importante car un refroidissement rapide peut piéger des macromolécules aux interfaces et ainsi créer des interconnexions entre les phases. La cristallinité de chacune des phases en présence dans le milieu est donc

l'un des facteurs à prendre en compte pour interpréter les propriétés des mélanges PP/PEHD[5-11].

II-3-2-Morphologie des mélanges PP/PE

La morphologie des mélanges dépend du rapport de viscosité entre chacune des phases. Une taille minimale de phase dispersée est obtenue pour un rapport de viscosité proche de 1 dans le cas d'un mélange à matrice PP, alors que dans le cas d'une matrice PE, la morphologie la plus fine est observée pour le PP de plus faible viscosité [12].

Généralement, la phase minoritaire est dispersée sous forme de particules sphériques dans la matrice. La composition à l'inversion de phases dépend de la viscosité et de la nature de chacun des constituants du mélange. Au cours de la transformation à l'état fondu, il se produit une conversion de la phase dispersée à partir d'un état de gouttelettes à un état fibrillaire. Le paramètre majeur pour la formation de la fibre est le rapport des viscosités μ_d/μ_m du fluide dispersé dans le milieu ou la matrice. Lorsque le rapport de viscosité est proche de l'unité, il se forme des fibrilles sous forme de filaments uniformes. Par exemple, pour le système PE/PS, la morphologie de ces filaments uniformes se produit lorsque μ_d/μ_m est entre 0.3-1. Les gouttelettes dispersées se forment quand μ_d/μ_m est supérieur à 2.2. On peut donc conclure que lorsque la phase dispersée présente une viscosité inférieure à celle de la phase continue, les gouttelettes peuvent s'allonger par effet de la contrainte de cisaillement et forment des fibrilles parallèles à la direction de l'écoulement [13].

II-3-3-Propriétés mécaniques des mélanges PP/PE

Certains auteurs ont cependant mis en évidence l'existence de mélanges « techniquement compatibles », c'est-à-dire qui présentent une propriété mécanique intéressante, même si c'est aux dépens d'une autre :

- ❖ L'ajout d'une faible quantité de PE dans le PP permet d'obtenir une augmentation de la résistance aux chocs du PP à basse température [14-16].
- ❖ L'incorporation d'un faible pourcentage de PP dans le PE donne un PE plus transparent, mais moins résistant à la fissuration sous contrainte environnementale.

Globalement les mélanges polymériques à base de PP et de PE, montrent une diminution rapide dans l'allongement à la rupture qui est attribuée au caractère biphasique de ces mélanges vu l'incompatibilité des deux homopolymères. Le relâchement est observé pour toute les compositions [14]. Cependant dans une autre étude [17] les auteurs ont trouvés que ce relâchement ne se produit qu'avec les homopolymères et la composition 80/20 du mélange

PP/PE. Pour les autres compositions la rupture se fait avant tout relâchement et l'étirage à basse température montre clairement que les deux polymères sont incompatibles et les mélanges résultants ressemblent à un composite formé de sphérulites individuelle du PP et du PE respectivement.

La présence d'une seconde phase, même si elle présente une morphologie sphérulitique similaire, produit un affaiblissement des liaisons intersphérulitiques aboutissant à la rupture des mélanges sans aucun étirage à basse température. La contrainte augmente avec l'augmentation du taux de PP.

Le mécanisme par lequel on aboutit à une meilleure résistance au choc est analogue à celui qui fait intervenir un caoutchouc au niveau d'une matrice fragile lors de la modification. Ainsi pour les mélanges à base de PP/PE où le PE est la phase dispersée, il peut être considéré comme une phase caoutchoutique qui améliore la résistance au choc [18].

II-4- Compatibilisation des mélanges

La compatibilisation est une notion très vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie.

II-4-1- Objectifs de la compatibilisation

Par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion;
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau;
- Augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

II-4-2- Les différentes méthodes de compatibilisation

Les deux stratégies les plus fréquemment utilisées dans la compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles sont :

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

II-4-2-1-Principe d'utilisation d'un copolymère préformé

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide comme illustré dans la **Figure II-2**. Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases afin d'interagir avec les constituants du mélange. Dans cette voie de compatibilisation, un phénomène important doit être pris en compte : celui de la diffusion du copolymère à l'interface liquide/liquide ; en effet, la mobilité de ce dernier, dans le milieu fondu, est beaucoup plus réduite. Le choix du copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange. Les copolymères sont considérés comme agents interfaciaux vrais, puisqu'ils tendent à se concentrer et à agir à l'interface comme émulsifiants [19].

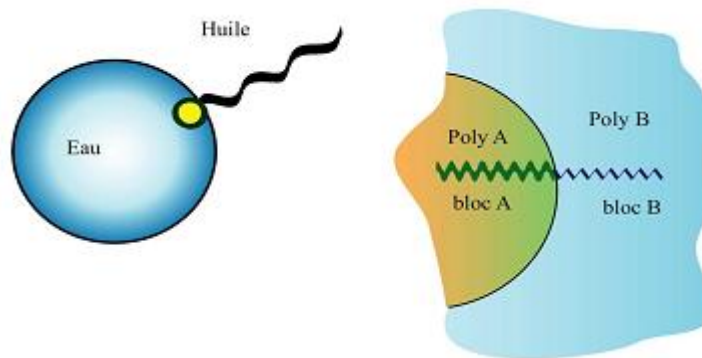


Figure II-2 : Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce actives en surface d'un mélange [19]

II-4-2-2-Influence de la nature du copolymère

Pour les mélanges à comptabiliser, le choix du comptabilisant est basé sur la miscibilité des séquences de ce dernier avec les composants du mélange. De même, la faible masse molaire des chaînes de cet agent compatibilisant va faciliter leur diffusion dans le milieu fondu (viscosité élevée) et va privilégier leur accessibilité et leur concentration dans les zones d'interaction c'est-à-dire l'interface entre les deux phases du mélange [20]. La solubilité des séquences du compatibilisant dans les homopolymères, est un facteur clef; elle contrôle la morphologie du mélange, sa stabilité ainsi que l'adhésion à l'interface. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface **Figure II-3**. Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les chaînes de copolymère statistiques se positionnent de façon désordonnée. De ce fait, la couche de

copolymère à l'interface a tendance à s'épaissir quand les taux de copolymère statiques dans le mélange augmentent [19-22].

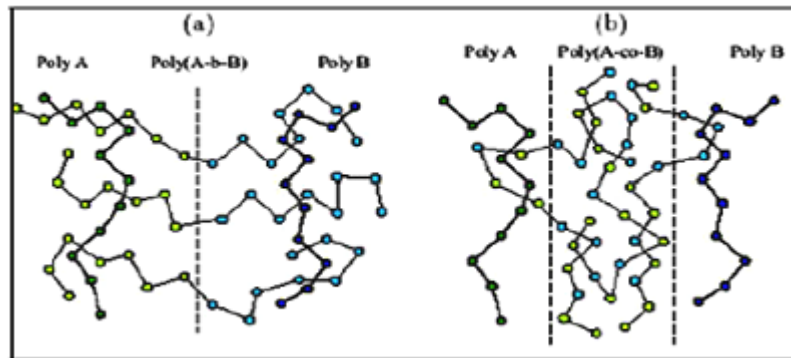


Figure II-3 : Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique [19]

En comparant les effets des copolymères dibloc et tribloc, il a été mis en évidence qu'un copolymère dibloc était plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire. Par contre, l'utilisation d'un copolymère tribloc donne de meilleurs résultats sur les propriétés mécaniques [23] et la stabilisation de la morphologie [24]. Ceci pourrait résulter de la différence d'ancrage de ces deux types de copolymères à l'interface **Figure II-4** Tous les copolymères dibloc n'ont pas forcément le même effet compatibilisant. Un copolymère symétrique (même longueur de blocs) semble plus efficace qu'un copolymère dissymétrique [25].

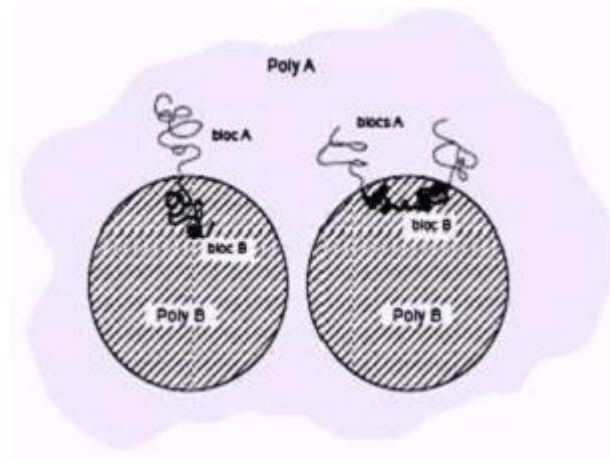


Figure II-4 : Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface [19]

II-4-2-3-Effet du taux de copolymère

Théoriquement, quelques pourcents de copolymère dibloc symétrique suffisent pour comptabiliser un mélange de polymères immiscibles [26]. Expérimentalement, la taille des particules de phase dispersée a tendance à diminuer quand le taux de copolymère ajouté dans le milieu augmente, puis se stabilise ou augmente en fonction de la nature du copolymère [27]. Cependant, quelques pourcents en poids de copolymère diblocs symétrique sont suffisants pour diminuer fortement la taille moyenne des domaines de phase dispersée [28, 29], ceci a également été montré théoriquement [30]. Cette quantité n'est pas forcément suffisante pour stabiliser le mélange. Il a été estimé que 5 % et 20 % de la surface des particules doivent être recouverte pour limiter la coalescence [28, 30]. Parfois, un taux de copolymère plus important est nécessaire. Les écarts observés entre théorie et expérience résultent de deux phénomènes superposés : Les chaînes de copolymère doivent diffuser vers l'interface. La cinétique de diffusion dépend de la viscosité du milieu mais aussi de la longueur des chaînes de copolymère. Il est possible que des micelles de copolymère se forment dans l'une ou l'autre des phases.

II-4-2-4-Influence de la masse molaire du copolymère

La concentration de copolymère à bloc symétrique nécessaire pour atteindre la taille minimale de phase dispersée diminue lorsque la masse molaire globale du copolymère augmente [27]. Par contre, cette taille minimale semble indépendante de la longueur du copolymère. A taux égal de compatibilisant dans le milieu, la morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée. Ces constatations peuvent s'expliquer par le meilleur ancrage des longues branches dans chacune des phases par enchevêtrement. Les blocs doivent donc être d'une masse molaire supérieure ou égale à la masse molaire critique d'enchevêtrement, pour que le copolymère soit efficace pour la compatibilisation. En revanche, plus la masse molaire du copolymère est élevée plus la concentration à partir de laquelle des micelles peuvent se former diminue. De plus, plus les copolymères sont de masses molaires élevées, plus leur cinétique de diffusion vers l'interface est lente. Il faut donc choisir au mieux le copolymère, si cela est possible, de sorte à prendre en compte ces deux facteurs [26].

II-4-3- Principe de la compatibilisation réactive in - situ

La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère bloc ou greffé par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases. Les effets sur la

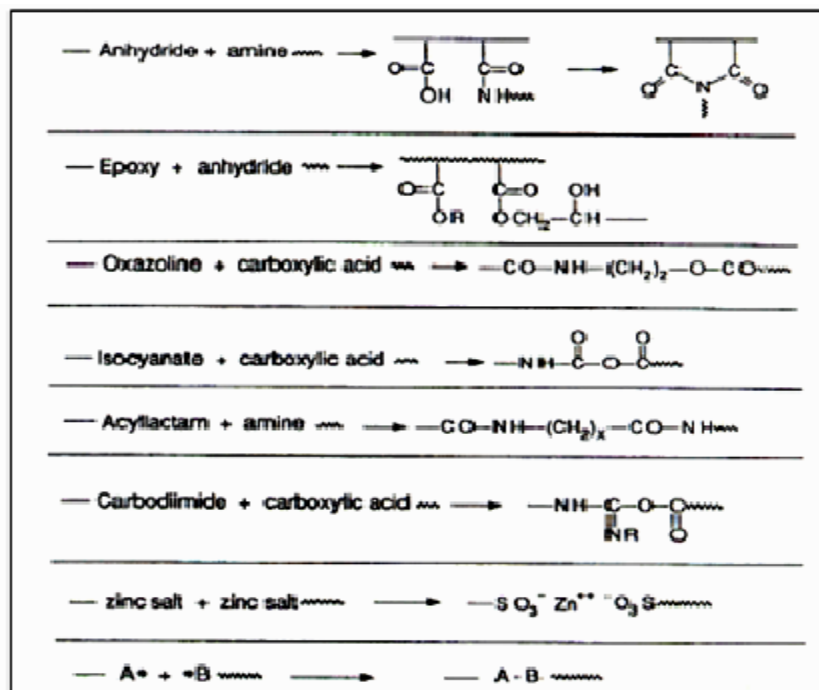
tension interfaciale et la taille de la phase dispersée sont identiques à ceux observés en compatibilisation non réactive [30].

II-4-3-1-Architecture des compatibilisants formés

Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisants qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation. Les principales réactions utilisées pour la compatibilisation réactive des mélanges de polymères sont présentées sur le **Tableau II-1**[31]. Les deux caractéristiques principales de ces réactions sont les suivantes :

- Les groupements fonctionnels impliqués sont hautement réactifs et stables dans les conditions de mise en œuvre ;
- La réaction est rapide, faiblement exothermique et irréversible.

Tableau II-1 : Exemples de réactions chimiques classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères immiscibles [31]



II-5-Exemples de mélanges commerciaux compatibilisés

De nombreux mélanges commerciaux à matrices polyamide existent. Lorsque l'objectif principal est une amélioration des propriétés aux chocs du polyamide, un élastomère est

ajouté dans le système (EPR, EPDM, SEBS ...), pour améliorer la comptabilité des composants du système, des chaînes, d'élastomères greffées anhydride maléique ou fonctionnalisées acide carboxylique sont ajoutées. Les applications de ces matériaux sont nombreuses : chaussures de ski, composants électriques, équipements de vélo ou de voiture ...

Des mélanges polyamides/polyoléfines sont également commercialisés. En diluant le polyamide avec un polymère hydrophobe, l'absorption d'eau totale du système diminue. Pour améliorer les propriétés à rupture du mélange, des chaînes de polyoléfines greffées anhydride maléique sont additionnées [32].

II-6-Les mélanges PP/Elastomers

Les mélanges de polypropylène (PP) et d'élastomères [EPR (Ethylène-Propylène-Rubber) ou EDPM (Ethylène Propylène Diène Monomère)...] : composants principalement destinés à améliorer les propriétés aux chocs) sont très utilisés dans plusieurs domaines en particulier la fabrication des accessoires d'automobiles (exemples : les pare-chocs, les tableaux de bords,...)[32,33].

II-7-Les mélanges binaires PP/EPR

Les mélanges de polypropylène et d'élastomères EPR (copolymère d'éthylène et de propylène) sont parmi les premiers systèmes qui ont fait leur apparition sur le marché. Ils ont été depuis longtemps abusivement appelés « copolymères », alors qu'ils sont en fait des mélanges de polymères incompatibles et ayant une morphologie bi-phasique. La morphologie des mélanges de polymères non miscibles, influence considérablement les propriétés finales du matériau. Il serait donc intéressant d'étudier de près cette morphologie et de suivre ses évolutions possibles en fonction des caractéristiques moléculaire des composants du mélange et des paramètres de mise en œuvre [32].

II-7-1-Influence de la composition et des propriétés des composants

Daneesi et al. [33] estiment que la phase dispersée est constituée par le composant quantitativement minoritaire. Selon que sa viscosité limite newtonienne à l'état fondu η_0 est inférieure ou supérieure à celle de la matrice, la dispersion sera respectivement fine et homogène ou bien grossière. Parallèlement, Dorazio et al. [34, 35] ainsi que d'autres [36] observent que la matrice d'un système binaire PP + EPR est formée par le composant de faible viscosité η_0 . Tous s'accordent à dire que la taille et la distribution de taille des nodules de la phase dispersée varient comme pour la viscosité relative μ_r , en fonction du rapport des viscosités Newtoniennes des deux entités à l'état fondu.

D'autres auteurs[37] montrent que le diamètre moyen des nodules et leur dispersion augmente quand la viscosité limite Newtonienne de l'EPR (phase minoritaire) dans le mélange PP/EPRaugmente. Pukanszky et al. [38] notent des différences morphologiques pour les mélanges PP/EPDMselon que l'élastomère est statistique ou séquencé. Dans le premier cas, le système est formé de nodules de petits diamètres (entre 0,5 et 1 μm) alors que pour les copolymères séquencés, les nodules sont plus gros (diamètre entre 8 et 10 μm). Par contre, la stabilité dans le temps de ces derniers est plus forte que les petits nodules des copolymères statistiques qui coalescent en quelques mois. En ce qui concerne les nodules d'EPR, Dorazio et al. [34, 35] montrent qu'une augmentation jusqu'à 43 % de leur teneur en polypropylène conduit à une augmentation de la taille des nodules de la phase élastomère mais que des proportions supérieures entraînent une réduction de leurs dimensions. Marceau et al. [39] notent, en observant un film aumicroscopique optique, que les phases élastomères de forme nodulaire, sont rejetées à la surface du film pendant la cristallisation, et qu'ils s'orientent le long des lignes de flux induites par la cristallisation de l'iPP.

Fortenly [40], Yang et al. [41] montrent que la taille des particules varie comme le pourcentage d'EPR présent dans le mélange, ce qui ne prévoit pas la théorie générale de Wei [42]qui estime la taille des nodules seulement fonction des conditions de malaxage et de la viscosité relative. Fortenlyet al. [40] estiment que ce rayon est indépendant de la proportion de la phase dispersée. Enfin, Jancar [43]aboutit à ce résultat : dans un mélange PP/EPRstatistique, le PPdemeure la phase continue du système même lorsqu'il devientle composant minoritaire. Dorazio[44] relève le même phénomène d'inversion de phase dans le cas d'un mélange PP/EPRvulcanisé. Pour des proportions d'élastomères de 40 % à 60 % et un rapport μ proche de 1, Danesiet al. [33] observent la coexistence de deux phases continues. Dorazio et al. [34, 35] notent que la distribution de la taille des particules ainsi que la valeur de la viscosité limite Newtonienne de la phase dispersée augmente avec la masse molaire et l'indice de polymolécularité de l'EPR. Yang et al. [41] mesurent une taille d'environ 0,2 à 0,5 μm pour des nodules d'EPDM présents à raison de 5 à 20 % dans du PP.

II-7-2-Influence des conditions de mise en œuvre

Dans la majorité des cas, la morphologie d'une pièce injectée à partir d'un mélange PP/élastomère est évolutive depuis l'intérieur vers l'extérieur de la pièce; elle est dite de type cœur-peau (Core-Shell). En effet, elle comprend à l'intérieur un cœur constitué de nodules

sphériques de phase dispersée (EPR) noyés dans la matrice PP et à l'extérieur une peauformée d'une couche de PP d'épaisseur comprise entre 15 et 20 μm ; entre les deux, on distingue une zone intermédiaire de structure proche de celle de cœur. La morphologie de l'ensemble est caractérisée par une concentration en nodules d'élastomère décroissante depuis le cœur vers l'extérieur et par une déformation elliptique de ces particules décroissante au fur et à mesure que l'on se rapproche du cœur. En s'intéressant à la morphologie des mélanges PP/EPDM, Pukanszky et al. [38] ont constaté que l'évolution de la taille des nodules de la phase dispersée EPDM lors du cycle thermomécanique de malaxage et de plastification en extrudeuse était principalement liée aux paramètres de mise en œuvre (vitesse, température ...). De ce fait, ils ont pu noter que la taille des nodules évolue en permanence lors du processus de mélange.

II-7-3-Morphologie du PP en présence d'un élastomère

Certaines influences de l'EPR sur la morphologie du mélange final PP/EPR sont largement admises, notamment son effet nucléant sur le PP favorisant ainsi la formation des cristallites. Beaucoup d'auteurs [43] observent en effet un accroissement du nombre de sphérolites couplé à une diminution de leur taille quand le taux d'EPRs'élève. Pour exemple chiffrés, le diamètre des sphérolites passe de 100 μm à 40 μm lorsqu'on introduit 10 % d'EPR dans le PPhomopolymère. Jang et al. [45] constatent qu'en introduisant 15 % d'EPDM, la taille des sphérolites est divisée par deux et passe de 50 μm à 20 μm . Ces observations visuelles sont couplés à des mesures micro-calorimétriques mettant en évidence une diminution de la température de fusion et une augmentation de la température de cristallisation du système. Dorazio[34, 35] pour un EPR ainsi que Pukanszky[38] pour EPDM, ont remarqué une évolution croissante de l'épaisseur de la couche amorphe interlamellaire de PP accompagnée d'une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines de PP quand le taux d'élastomère augmente. Ils ont alors conclu que la présence d'élastomère inhibe la croissance cristalline du PP.

II-8-Les mélanges ternaires (PP/ELASTOMERE/PE)

Les mélanges ternaires « PP-chocs » sont issus d'un mélange mécanique, comme les systèmes ternaires précédemment étudiés. Un des intérêts de ces mélanges ternaires PP/PEHD/EPR est qu'ils possèdent à la fois une bonne résistance au choc à froid (grâce à l'élastomère et au PEHD).

II-8-1-Morphologie des systèmes ternaires

Des expériences ont montré que le PP, le PEHD et l'EPR sont quasiment insolubles les uns par rapport aux autres à températures ambiante et demeurent incompatibles à l'état fondus. Pourtant Stehling et al. [46] ont observé en microscopie électronique que l'EPR et le PEHD présentaient une certaine affinité l'un pour l'autre et tendaient à s'associer pour former une structure cœur-écorce avec pour écorce l'EPR et pour cœur le PEHD [47]. L'EPR tend à envelopper le PEHD plutôt que l'inverse. Ceci peut être justifié par des considérations d'énergie interfaciales. En effet pour qu'il y ait inclusion du PEHD, il faut que l'énergie interfaciale entre le PP et l'EPR soit inférieure à l'énergie interfaciale entre le PP et le PEHD, ce qui est démontré par les théories d'Helfand[48] et de Krause [49]. Ainsi l'EPR ajouté à un système PP/PEHD se comporte non seulement comme une charge de renfort pour choc, mais également un rôle important d'agent comptabilisant en se positionnant à l'interface du PP et du PEHD [50, 51]. Dorazio et al. [34] font l'hypothèse d'une solubilité partielle mais mutuelle des nodules d'EPR avec celles de PEHD ou de PP qui présentent des masses molaires et des degrés de cristallinité assez faibles.

II-8-2-Influence des proportions et des propriétés des composants

Le PEHD n'est que partiellement enveloppé par l'EPDM si ce dernier ne se trouve pas en quantité suffisante dans le système, auquel cas le PEHD se retrouve lié à la matrice par certains points d'attache. A teneur en phase dispersée (PEHD+EPDM) constante et égale à 20 %, une augmentation de la teneur des nodules en EPDM entraîne un accroissement du nombre et la taille des sphérolites PP [50].

II-8-3-Influence des conditions de mise en œuvre

Une morphologie cœur-écorce se développe également quand on prépare des pré-mélanges PP-EPR et PEHD-PP avant de réaliser le mélange ternaire correspondant [46] **Figure II-5.** Dans le cas où le pré-mélange est composé de PEHD-EPR, celui-ci présente une morphologie de réseaux interpénétrés. Dès ajouts du PP, les particules les plus grosses participeront à la sauvegarde de ce réseau tandis que les plus petites adopteront une structure cœur-écorce.

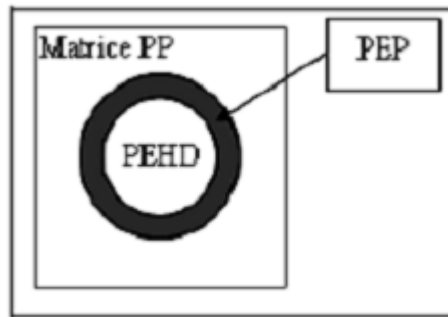


Figure II-5 : Illustration schématique de la morphologie des particules composites PEP-PEHD dans les mélanges ternaires à matrice PP :structure cœur –écorce [46]

II-8-4-Addition de peroxyde

D'une façon générale, les performances des mélanges incompatibles peuvent être modifiées par addition d'un peroxyde [52]. Par exemple, pour des mélanges PE/PP (15/85) réalisés en mélangeur à cylindre, le module et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent en fonction de la quantité de peroxyde, puis redescendent à partir d'une certaine valeur. La résistance à l'impact est diminuée en présence de peroxyde. Si le mélange est réalisé en extrudeuse, l'addition de peroxyde entraîne une détérioration des propriétés [53].

L'addition de petites quantités de peroxydes peut conduire à des réticulations et extensions de chaînes entraînant une augmentation du module et de la résistance à la traction. Par contre, si l'on augmente trop la quantité de peroxyde, les réactions de dégradation peuvent devenir prépondérantes et les propriétés chutent. En extrudeuse, le fort cisaillement et les hautes températures peuvent entraîner une prédominance des réactions de dégradation. Des analyses par DRX et DSC ont montré que la cristallinité avait tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de peroxyde. De plus, il apparaît de nouveaux pics liés aux modifications engendrées par le peroxyde. Les points de fusion et cristallisation du PE et du PP diminuent avec l'augmentation de la concentration en peroxyde.

Dans les mélanges PE/PP avec peroxyde, le PE a tendance à réticuler alors que le PP subit essentiellement des coupures de chaînes. On peut limiter ce problème en utilisant des additifs favorisant la réticulation PP/PP ou PP/PE [54,55].

Un des problèmes majeurs dans la modification par un peroxyde est le contrôle de la dégradation du PP. On constate que l'écoulement est amélioré pour les mélanges riches en PE, alors qu'il est diminué pour les mélanges riches en PP.

II-8-5-Addition d'EPR (Ethylène-Propylène Rubbers)

En général, l'addition d'EPR dans le PP ou le PE améliore la résistance aux chocs mais diminue la limite élastique et le module. On constate des résultats similaires dans le cas des mélanges PE/PP, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture. L'amélioration de la résistance aux chocs semble provenir de l'effet compatibilisant de l'EPR [56,57].

II-8-6-Addition d'EPDM et d'EVA

Les propriétés mécaniques des mélanges d'iPP (polypropylène isotactique) et PEHD (polyéthylène haute densité) peuvent être améliorées en présence d'EPDM (copolymère éthylène/propylène/diène) ou d'EVA (copolymère éthylène/acétate de vinyle). Ainsi, l'addition de 5% d'EPDM à un mélange iPP/PEHD (90/10) conduit à des propriétés mécaniques proches de celles de PEHD. On observe la même tendance avec l'addition d'EVA, sauf pour la résistance à l'impact où ce copolymère est moins performant. Quand les viscosités des homopolymères sont trop différentes, EVA et EPDM se révèlent inefficaces dans les mélanges iPP/HDPE (90/10) [58, 59].

Blom et al. [59] ont étudié le cas de mélanges recyclés (PCR : postconsumer resin : contenant 66,7% de PE et 33,3% de PP) additionnés de PP vierge : PP/PCR. Ils ont montré que le module en flexion était peu affecté par le taux de polymère recyclé mais que la résistance à l'impact était fortement diminuée avec les fortes teneurs en PCR (qui contient beaucoup de PE).

L'utilisation d'un copolymère à bloc polypropylène/polyéthylène partiellement cristallin semble permettre d'éviter la perte de rigidité. Par exemple, l'ajout de 15% d'un tel copolymère dans un mélange PP/PEHD permet de tripler la contrainte à la rupture, tout en maintenant le module constant et en doublant l'élongation à la rupture. La présence de gouttelettes de compatibilisant seul dans le système peut entraîner une amélioration des propriétés aux chocs [60]. La **Figure II-6** montre l'évolution des propriétés mécaniques au seuil d'écoulement et à la rupture des mélanges PP/PEHD.

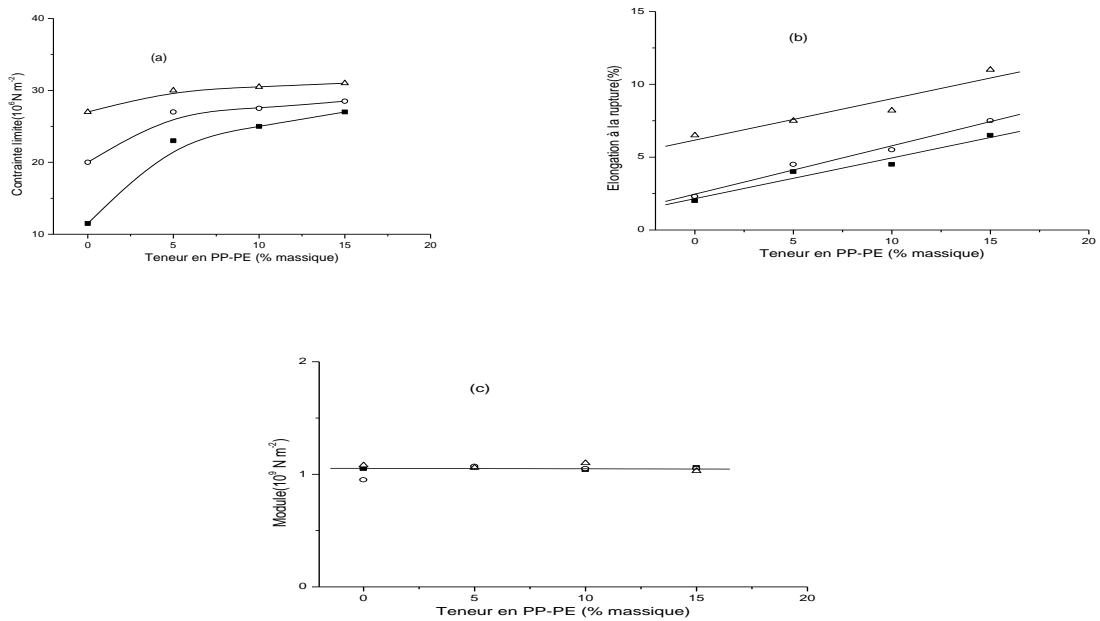


Figure II-6 : Evolution (a) de la contrainte limite et (b) de l'élongation à rupture et (c) du module de Young en fonction de la composition pour différents mélanges PP/PEHD avec des taux croissants de copolymère à bloc PP-PE [60]

Le développement de la morphologie et l'effet de la compatibilisation dans un mélange de polymères immiscibles sont illustrés par la **Figure II-7**.

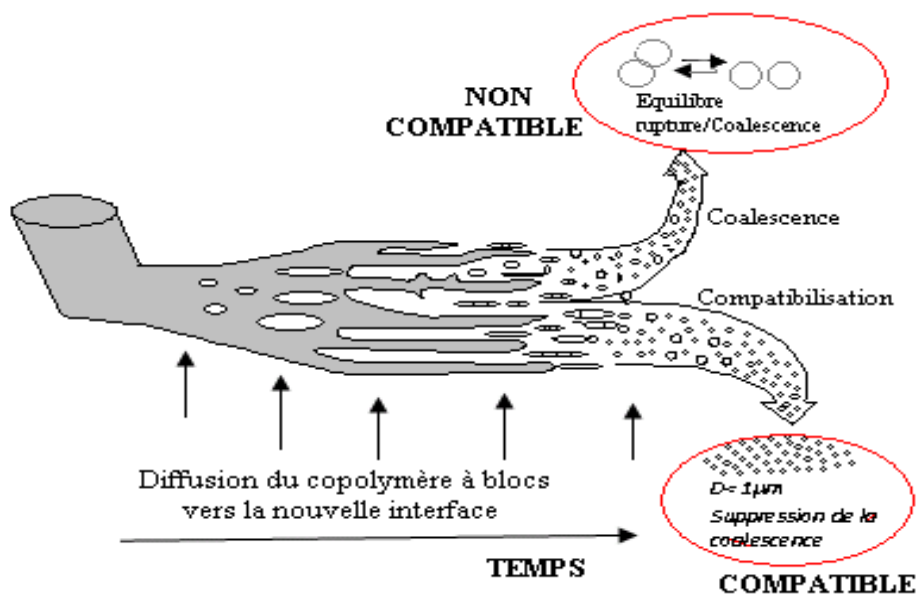


Figure II-7 : Développement de la morphologie et l'effet de la compatibilisation dans un mélange de polymères immiscibles [60]

Souza et al.[61] ont étudié l'influence de la tension interfaciale sur la morphologie des mélanges PP/PEHD compatibilisés par trois différents compatibilisants à savoir l'éthylène

propylène diène monomère (EPDM), l'éthylène vinyle acétate (EVA) et le styrène éthylène butène styrène (SEBS). Trois différentes composition ont été préparés pour ce système PP/PEHD : 80/20, 90/10, 99/1 en poids. Les concentrations du compatibilisant varient entre 0 et 20 % en poids. Les mélanges ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis en deux étapes, la première étape consiste à mélanger le compatibilisant avec la phase mineure (PEHD), puis l'ajout du mélange obtenu à la phase continue (PP).

L'effet des compatibilisants sur la morphologie des mélanges a été étudié par microscopie électronique à balayage en mesurant le rayon volumique moyen. Les micrographes donnés par la **Figure II-8** montre clairement la morphologie du mélange PP/PEHD (80/20) sans et avec l'ajout d'un compatibilisant. Il ressort que la diminution du diamètre de la phase dispersée est clairement observée avec l'incorporation de l'EPDM et que la morphologie est moins grossière.

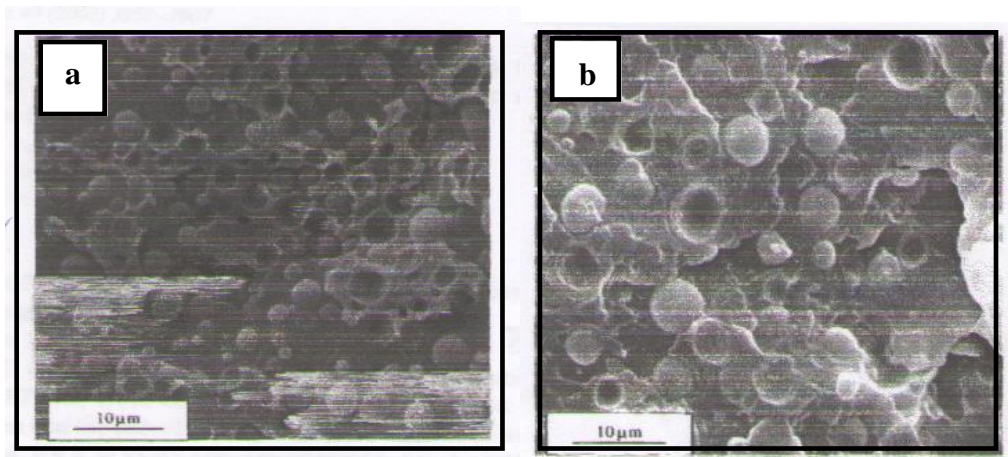


Figure II-8 : Micrographies MEB des mélanges PP/PEHD (a) sans compatibilisant (b) avec compatibilisant [61]

Ils ont trouvé aussi que le rayon volumique moyen de la phase continue diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration du compatibilisant dans les mélanges ceci est illustré dans la **Figure II-9**. Les résultats obtenus montrent l'efficacité de l'EPDM en tant qu'émulsifiant pour les mélanges PP/PEHD.

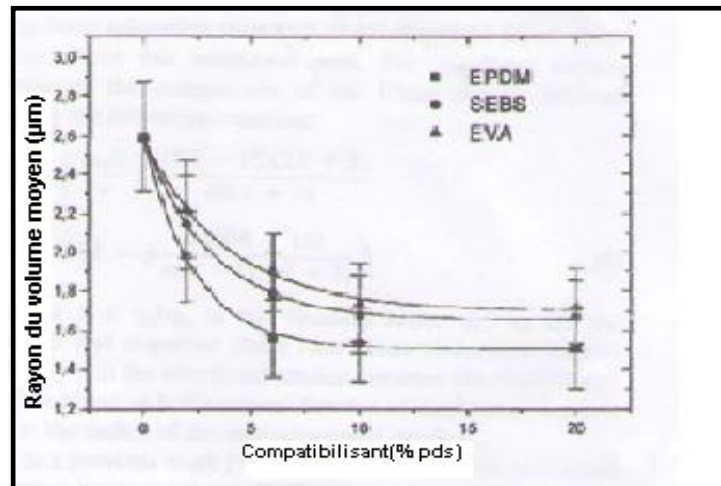


Figure II-9 : Diminution du rayon de volume moyen des mélanges PP/PEHD (80/20) avec l'ajout de différents compatibilisants (EPDM, EVA et SEBS) [61]

L'effet de l'addition du compatibilisant sur la tension interfaciale entre le PP et le PEHD est étudié par la spectroscopie à relaxation moléculaire. Il apparaît d'après la **Figure II-10** que les spectres des mélanges PP/PEHD/EPDM 10% représente trois pics, deux pics correspondent aux relaxations des phases PP et PEHD et le troisième pic correspond au temps de relaxation des gouttelettes en dispersion. Ils ont aussi conclus que l'EPDM contribue énormément à la diminution de la tension interfaciale.

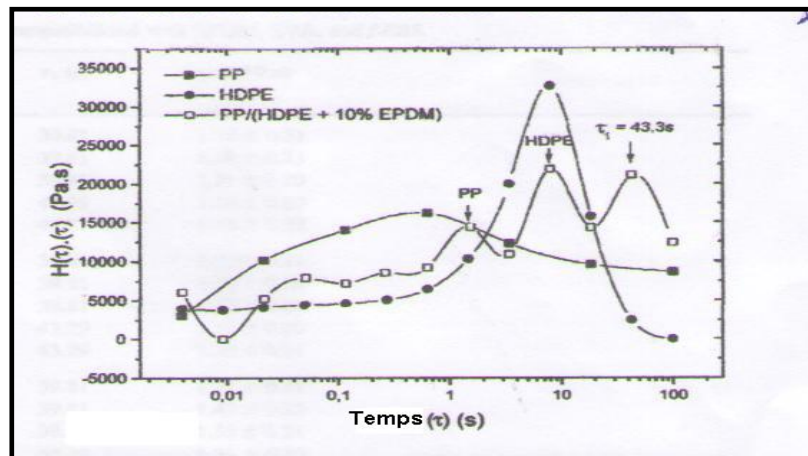


Figure II-10 : Spectre de relaxation des mélanges PP/PEHD (80/20) compatibilisé avec 10% d'EPDM [61]

Jose [62] a étudié la morphologie ainsi que le comportement mécanique des mélanges iPP/PEHD. Le grade du iPP employé est de 3 (gr/10 min), sa densité est de 900 Kg/m^3 . Le PEHD avec un grade 20 (gr/10 min) est caractérisé par une densité de 960 Kg/m^3 . Différents mélanges ont été préparé en variant le taux de PEHD tels que (H_{10} , H_{20} , H_{30} , H_{40} , H_{50} , H_{60} , H_{70} , H_{80} , H_{90}), ou H est le PEHD et l'indice indique le taux en poids du polymère. Les mélanges ont été préparés dans un Brabender à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de 60 Tr/min et un

temps de résidence de 5 min. La cristallisation et le comportement thermique ont été étudiés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'histoire thermique a été éliminée en faisant un recuit. Les échantillons destinés à la mesure de la contrainte-déformation ont été préparés selon la norme ASTM D 412-80. Tandis que les échantillons de la résilience ont été préparés selon les spécifications de la norme ASTM D 256. Cependant la morphologie des mélanges a été suivie par un microscope électronique à balayage, tandis que la taille de la phase dispersée a été suivie par l'analyse d'image. Les propriétés mécaniques à part la dureté et le module de Young représentent une déviation négative. Cela est dû à l'incompatibilité du mélange. Le **Tableau II-2** résume les propriétés mécaniques des différents mélanges de PP/PEHD. D'après les résultats trouvés, la dureté diminue au fur et à mesure que l'on ajoute le PEHD (40-60% en poids) cela signifie que les propriétés de la surface sont liées à la compatibilité du mélange. La résistance au choc diminue aussi avec l'ajout du PEHD dans la mélange jusqu'à la composition 50/50 ou une augmentation significative est remarquée, ces auteurs ont relié la diminution des propriétés en traction à la morphologie et la cristallisation des deux polymères.

Tableau II-2 : Propriétés mécaniques des différents mélanges de PP / PEHD [62]

Mélange	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	a_K (Kj/m ²)	Dureté (Shore D)
H0	36.0	30.7	15	21.9	78
H10	30.3	27.7	12	13.8	77
H20	28.0	25.7	10	11.4	76
H30	24.5	24.1	10	8.3	75
H40	19.6	19.3	10	7.6	73
H50	19.0	18.6	10	14.8	71
H60	18.0	15.2	9	15.5	70
H70	22.8	21.7	9	25.3	69
H80	23.5	22.5	11	48.8	68
H90	26.8	26.7	12	53.3	67
H100	28.7	28.6	20	55.6	63

A l'issue de ce travail ils ont aussi conclu que les micrographes des différents mélanges obtenus par SEM révèlent une morphologie non uniforme et instable à cause du phénomène

de coalescence. Ces auteurs ont observé que lorsque le PEHD est la phase dispersé, le diamètre de cette phase augmente avec le taux de PEHD ajouté. La **Figure II-11** montre clairement cette incompatibilité.

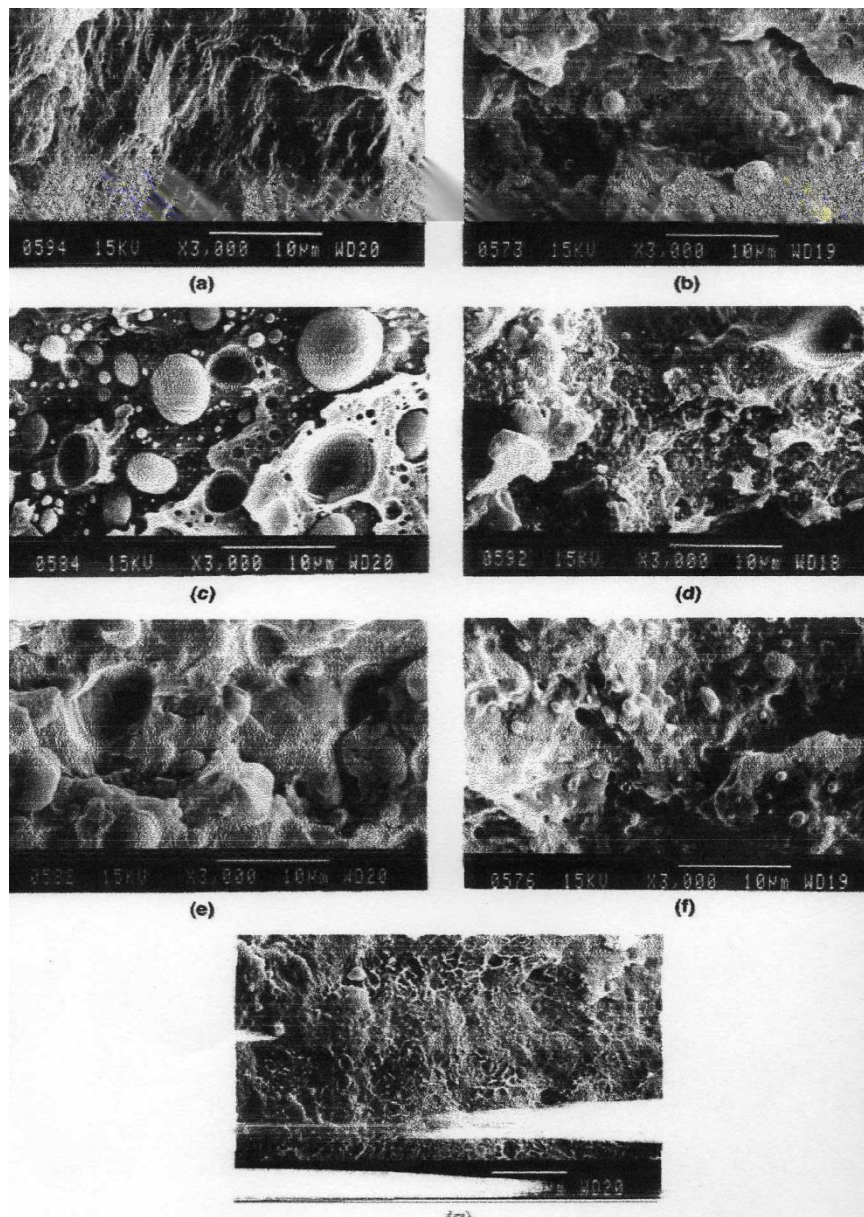


Figure II-11 : Micrographies MEB des mélanges (H₁₀-H₉₀) obtenues [62]

REFERENCES

- [1] L. Utracki, « Commercial Polymer Blends », London; Chapman et Hall, **1998**, 658.
- [2] C. Wignall, « Structural Characterization of Semicrystalline Polymer Blends by Small Angle Neutron Scattering », *Journal of Polymer*, **1982**, 23, 957-964.
- [3] H. Sano, H. Yui and H. Li, « Regular Phase-Separated Structure in An Injection-Molded Blend of Isotactic PP and HDPE », *Journal of Polymer*, **1998**, 39, 5265-5267.
- [4] R. Shanks, J. Li and L. Yu, « PP/PE Blend Morphology Controlled By Time- Temperature Miscibility », *Journal of Polymer*, **2000**, 41, 2133-2139.
- [5] R. Greco, G. Mucciariello and G. Ragosta, « Properties of PE/PP blends Part1: Thermal Swelling and Mechanical Characterization of Extruded Unoriented Specimens », *Journal of Materials Science*, **1980**, 15, 845-853.
- [6] X. Zhou and J. Hay, « Structure-Property Relationships In Annealed Blends of Linear Low Density Polyethylene with Isotactic Polypropylene », *Journal of Polymer*, **1993**, 34, 4710-4716.
- [7] S. Daroudrani, C. Park and M. Kortschot, « Processing and Characterization of Microcellular Foamed High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends », *Journal of Polymer engineering and Science*, **1998**, 38, 1205-1215.
- [8] J. Willis and B. Favis, « Processing-Morphology Relationships of Compatibilizer Polyolefin/Polyamide Blends. Part I, Effect of An Ionomer Compatibilizer on Blend Morphology », *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1988**, 28, 1416-1426.
- [9] S. Milner and H. Xi, « How Copolymer Promote Mixing in Immiscible Homopolymers », *Journal of Rheology*, **1996**, 40, 663-68.
- [10] M. Grigorova and M. Milhailov, « Polyethylene-Polyethylene Modified with An Additive of Isotactic Polypropylene », *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 62, 721-726.
- [11] Y. Lee, Y. Jeong and K. Kim, « Ultralow Density Polyethylene Blends with Polypropylene », *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1991**, 31, 944-953.
- [12] M. Fujiyama and Y. Kawasaki, « Rheological Properties of Polypropylene/High Density Polyethylene Blends Melts », *Journal of Applied Polymer Science*, **1991**, 42, 467-480.
- [13] K. Min and J.L. White, « Morphology of Polyethylene / Polystyrene Blends », *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1984**, 24, 1327-1336.
- [14] J. Teh, A. Rudin and J. Kening, « A review of PP/PE Blends and Their compatibilization », *Journal of Advances In Polymer Technology*, **1994**, 3, 1-23.

- [15] Y. Lin and R. Truss, « Study of Dispersion Morphologies of Isotactic Polypropylene and Low Density Polyethylene blends By Scanning Electron Microscopy », *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 60, 1461-1473.
- [16] V. Floris, S. Stechurand E. Ki, « The Mechanical Behavior of Blends of PP/PE and An Ethylene-Propylene Block Copolymer », *Journal of Applied Polymer Science*, **1992**, 45, 1789-1798.
- [17] J. Sinchi, B. Boutevinand N. Torres, « In Situ Compatibilization of PP/PE Blends », *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 79, 874-880.
- [18] C.M. Tai and R. Li, « Impact Behavior of PP/PE Blends », *Journal of Polymer Testing*, **2000**, 19, 143-154.
- [19] A.Colbeaux, « Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive».Thèse de Doctorat : INSALyon, **2001**, 56-89.
- [20] L.Utrakiand D.Walsh,«Commercial polymer blends», ACS Symposium series, **1998**, 1-5.
- [21] K.Whitmoreand J.Noolaudi, « Theory of phase equilibrate in block copolymer-homopolymer blends»,*Journal of macromolecules*, **1985**, 118, 2486.
- [22] P.Tuckerand D.Paul, «Simple model for enthalpic effects in photo-polymer/block copolymer blends», *Journal of Macromolecules*, **1988**, 22, 2801-2807.
- [23] H.F.GuoandS.Pachirisamy, «Compatibilizing effects of block copolymers in low density polyethylene/polystyrene blends », *Journal of Polymer*, **1998**, 39, 2495-2505.
- [24] L.Yangand T.Smith, « Melt blending of linear low density polyethylene and polystyrene in anhaake internal mixer: compatibilisation and morphology development», *Journal of Applied Polymer Science*, **1995**, 58, 117-127.
- [25] P.CiganaandB.Favis, « Diblock copolymer as emulsifying agents in polymerblends: influence of molecular weight architecture, and chemical composition», *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 34, 1695-1700.
- [26] G.Weiland H.Sue, « toughening and strengthening of polypropylene using the rigid-rigid polymer toughening: morphology and mechanical properties investigations»,*Journal of polymer*, **2000**, 41, 2947-2960.
- [27] G.P. Hellmann, «Random and block copolymers as compatibilizersdirectly compared», *Journal of Macromolecular Symposium*, **2001**, 170, 1-8.
- [28] C. MocoskoandP. Guegan, «Compatibilizers for melts blending premade block copolymers», *Journal of Macromolecules*, **1996**, 29, 5590-5598.

- [29] R.Faytand R.Jerome, « Molecular design of multicomponent polymer systems: control of themorphology of polyethylene/polystyrene blends block copolymers», *Macromolecules*, **1986**, 1187, 837-852.
- [30] T.Tangand B.Huang, « Interfacial behaviour of compatibilizing in polymer blends», *Journal of Polymer*, **1994**, 35, 281-285.
- [31] M.XanthosandS.Dagli, «Compatibilization of polymer blends by reactive processing», *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1991**, 31, 929-935.
- [32] B.Majumdar, «Reactive compatibilization in polymer blends: Formulation», *Wiley-Interscience*, New York, **2000**, 539-579.
- [33] S.DanesiandR.Porter, «Blends of isotactic polymer and ethylene-propylene rubber rheology, morphology and mechanics», *Journal of Rheology*, **1978**, 119, 448-457.
- [34] L.Dorazioand C.Moncarella, «Melt rheology, structure and impact properties of injection-molded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer blends: influence of molecular structure of EPR copolymers», *Journal of Rheology*, **1993**, 34, 3671-3687.
- [35] L. Dorazioand C.Moncarella, « Polypropylene/ethylene co-propylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection- molded samples », *Journal of Polymer*, **1991**, 32, 1186-1194.
- [36] J.Kargerand I.C.Sikai, «Skin-core morphology and failure of injection-molded specimens of impactmodified», *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1987**, 27, 241-253.
- [37] S.Derouetand S.Forgeard, «Application of solid-stat NRM spectroscopy to the characterization of alkenytrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles», *Journal of Polymer Science*, **1998**, 36, 437-453.
- [38] B.Pukanszkyand F.Tudes, «Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends», *Journal of Rheology*, **1989**, 30, 1399-1400.
- [39] M.Marceau, «Study of morphology and mechanical properties of composites based on colloid-silica», *Journal of Polymer*, **2002**, 24, 156-165.
- [40] I.ForlenlyandD. Michalkova, « The effect of conditions mixing of polypropylene/ethylene-propylene elastomer blends on the morphological structure and impact strength », *Journal of Rheology*, **1990**, 1179, 185-201.
- [41] S.Yangand C. Mancarella, « Melt rheology, phase structure and impact properties of injection-molded samples of isotactic propylene/ethylene propylene copolymer blends: influence of molecular structure of EPR copolymers », *Journal of Polymer*, **1993**, 34, 3671-3681.

- [42] G.Wei, «Interface and compatibilization of polymer blends», *Journal of Polymer Engineering and Science*, **2000**, 36, 1574-1585.
- [43] J.Jancarand O.Dianselm, «Failure mechanics in elastomers-toughened polypropylene», *Journal of Polymer*, **1993**, 34, 1684-1694.
- [44] L.Dorazioand C.Mancarella, «Thermoplastic elastomers from iPP/EPR blends: crystallization and phase structure development », *Journal of Applied Polymer Science*, **1994**, 53, 387-404.
- [45] B.JangandN.Uhlman, «Rubber-toughening in polypropylene», *Journal of Polymer*, **1985**, 23, 2485-2504.
- [46] F.Stehlingand T.Huff, «Structure and properties of rubber modified polypropylene impact blends», *Journal of Applied Polymer Science*, **1981**, 29, 2693-2711.
- [47] Y.Sharmaand R.Patel, «The effect of elastomer in the cristallinity polypropylene», *Journal of ThermochemicaActa*, **1982**, 54, 229-232.
- [48] E.HelfandandY.Tagari, «Theory of the interface between immiscible polymers», *Journal of Polymer Science*, **1971**, 19, 741-746.
- [49] S.Krausse, «Interface in polymer matrix composites», *Journal of Macromolecules*, **1972**, 7, 251-314.
- [50] D.Yangand B.Zhung, «Morphology and properties of blends polypropylene with ethylene-propylene- rubber», *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1984**, 24, 612-617.
- [51] L.Bingand T.C. Chung, «Synthesis of maleic anhydride grafted polyethylene and polypropylene, with controlled molecular structure», *Journal of Polymer Engineering and Science*, **2000**, 38, 1337-1343.
- [52] Y. Nakamura, A. Watanabe, K. Mori, K. TamuraandM. Inagaki, «Co-crosslinking blend of incompatible polymers VI: Poly(vinyl chloride) toughened with polyethylene via a co-crosslinking technique», *Journal of Materials Science*, **1986**,21, 4485-4488.
- [53] W.Chiu and S.Fang, «Mechanical properties and morphology of crosslinked PP/PE blends and PP/PE/propylene–ethylene copolymer blends », *Journal of Applied Polymer Science*, **1985**, 30, 1473.
- [54] D.W. Yu, M.Xanthosand C.G. Gogos, «Reactive Melt Modification of Polypropylene/ Unsaturated Polyester Blends », *Journal of Advanced Polymer Technology*, **1990**, 10, 3, 163-172.
- [55] D.W. Yu. M.Xanthosand C.G. Gogos, «Peroxide Modified Polyolefin Blends: Part 2. Effects on LDPE/PP Blends with Components of Dissimilar Initial Viscosities», *Journal of Advanced Polymer Technology*,**1992**, 11, 4, 295-306.
- [56] M. Louizi, V. Massardierand P. Cassagnau, «Contribution of High-shear Processing to the Compatibilization of (PP/EPR)/PE Ternary Blends », *Journal ofMacromolecular Materials and Engineering*, **2014**, 299, 674-688.

- [57] B.L. Schurmann, N.Severin, Ch.Burger, W.Stocker and J.P. Rabe, « Polyethylene (PEHD) Polypropylene (PP) blends Mechanicals properties, structure and morphology», Journal of Polymer, 1998, 39, 5283-5291.
- [58] HP.Blom, JW.The and A.Rudin, «a study on thermal and mechanical properties of mechanically milled HDPE and PP», Journal of Applied Polymer Science, **1996**, 61, 959-968.
- [59] HP.Blom, JW.The and A. Rudin, « PP/PE blends IV. Characterization and compatibilization of blends of postconsumer resin with virgin PP and HDPE», Journal of Applied Polymer Science, **1998**, 70, 2081-2095.
- [60] W. Zhu, X. Zhang and B. Huang, « Modification of PP/PEHD Blends by PP/PE Sequential Polymerization Product », Journal of Applied Polymer Science, **1995**, 58, 515-521.
- [61] A.M.C. Souza and N.R. Demarquette, « Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/PEHD Compatibilized Blends », Journal of Polymer, **2002**, 43, 3959-3967.
- [62] S. Jose, « Phase Morphology, Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/High Density Polyethylene Blends », European Polymer Journal, **2004**, 40, 2105-2115.

CHAPITRE III

PHYLLOSILICATES ET NANOCOMPOSITES

III-1- Introduction

Dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer les polyoléfines, essentiellement le PE et le PP, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis des propriétés mécaniques, barrière, et de surface intéressants. Afin de répondre à la course incessante vers l'accroissement des propriétés des matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherches ont été explorées et notamment le renforcement de matériaux polymère par l'insertion d'objets de taille nanométrique. Depuis une dizaine d'années une équipe de recherche du laboratoire Toyota, Okada et al. [1] ont montré l'intérêt d'incorporer des nanocharges au polymère de type polyamide-6d'améliorer leurs propriétés par rapport à la matrice vierge. Ces travaux montrent en effet une amélioration globale des propriétés mécaniques, module de rigidité, tenu au choc. Ces nanocharges sont des Montmorillonites modifiées, Phyllosilicates de la famille des smectites. Cette avance technologique constitue le point de départ du développement des matériaux polymères nanocomposites. Lors de notre étude, nous avons observé que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence de faible niveau d'interaction créés entre les nanocharges et la matrice polymère apolaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés. Généralement cet agent est un polymère greffé anhydride maléique [2].

III-2 -Interface et interphase

L'interaction entre deux constituants d'un composite peut se décrire par le travail d'adhésion. Le travail d'adhésion correspond à la somme des énergies superficielles des deux composants diminuée de l'énergie interfaciale. Cette grandeur représente le gain d'énergie obtenu par le recouvrement d'un composant par l'autre et est donnée par la relation de Young-Dupré. Elle dépend de l'angle de contact θ établi entre les deux constituants et de l'énergie libre Y_m appelée tension de surface.

$$W_{ad} = Y_m(1 + \cos\theta) \dots \dots \dots (III.1)$$

En terme d'énergie de surface, il y a l'énergie libre de surface non polaire résultant des forces dispersives de London et l'énergie de surface polaire résultant d'interaction du type dipôle-dipôle, dipôle induit liaison hydrogène. Le rôle du mouillage apparaît donc primordial

pour l'adhésion de l'interface qui est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre la matrice et le renfort. Si l'on considère un matériau neutre comme le PP qui n'est capable que d'interactions de dispersion, le travail d'adhésion sera uniquement déterminé par l'énergie de surface dispersive des deux composants.

L'adsorption est défini comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption [3-6].

III-2-1- Adsorption physique : appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

III-2-2-Adsorption chimique : appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [3-6].

III-3- Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importants sont :

- ✓ Liaison de London-Van der Waals ;
- ✓ Liaison ionique ;
- ✓ Liaison hydrogène ;
- ✓ Liaison covalente ;
- ✓ Liaison par transfert de charge ;

III-4-Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- ✓ La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- ✓ La taille de ces molécules ;
- ✓ La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- ✓ Leur solubilité ;
- ✓ La composition du milieu adsorbant (teneur en charge, en eau,...) ;
- ✓ Le pH du milieu.

Donc l'incorporation d'une charge particulière au sein d'un matériau polymère provoque des interactions qui vont avoir lieu entre les particules de la charge et les chaînes macromoléculaires ces derniers vont être exacerbés par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres

- Être réactives vis-à-vis de la matrice, et ainsi participer à sa polymérisation comme lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone.
- Avoir un effet nucléant et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines.

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les charges particulières, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre les particules de la charge et la matrice appelée interphase. De nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés de la matrice pour des taux de charge très faibles inférieurs à 5%.

On peut se demander quels paramètres microstructuraux sont à l'origine de ces améliorations. Pour certaines charges particulières, à grande surface spécifique, le volume de l'interphase va très vite devenir non négligeable par rapport à celui de la matrice.

En pratique, deux synergies extrêmes entre les charges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains composites:

III-5- Faibles synergie ou interphase molle : ce type d'interphase est mis en jeu lorsqu'il y a sorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc.)

Diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase

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

III-6-Forte synergie ou interphase rigide : l'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase.

Les propriétés variées des renforts (module élastique, stabilité thermique, etc.) et leur géométrie (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le développement de matériaux multifonctionnels promettant des combinaisons infinies des propriétés.

Par exemple, l'insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin par exemple de minimiser le retrait de la matrice. A l'inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d'obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité [3-6].

III-7-Généralités sur les argiles

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [7]. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté.

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [8]. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de

"piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [9-10].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

III-8- Minéralogie, structure et propriétés chimiques des argiles

III-8-1- Minéralogie et classification des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- ✓ La couche tétraédrique;
- ✓ La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles(1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994) [11], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- ❖ Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- ❖ Charge globale du feuillet;
- ❖ Nature des cations interfoliaires.
- ❖ L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes :

- **Minéraux à 7 Å:**(kaolinite, Halloysite, Dombasite,)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

- **Minéraux à 10 Å:**(Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- **Minéraux à 14 Å:** (Chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement, est montrée sur la **Figure III-1** [12].

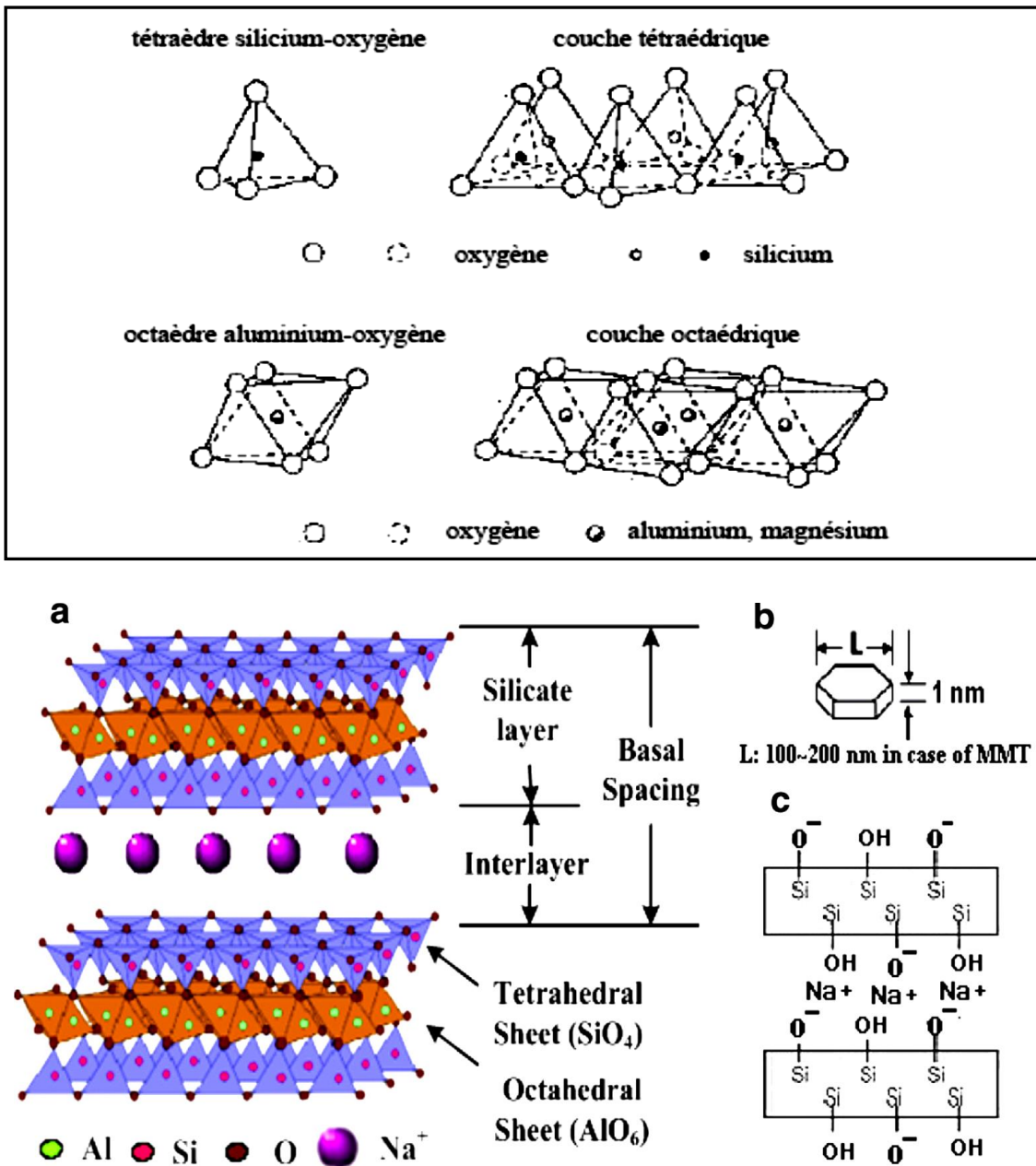


Figure III-1 : Structure de la montmorillonite [12]

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

Il existe un troisième type de smectitedioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III, dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium. Les autres smectites sont trioctaédriques, car tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite).

Dans les illites et la pyrophyllite, la charge provient principalement de substitutions dans les couches silicatées, donc plus proches de la surface, ce qui confère alors à ces argiles des propriétés d'adsorption d'ions relativement différentes de celles des smectites, notamment au niveau de la spécificité des sites, une représentation comparative des smectites et de l'illite/pyrophyllite est donnée sur la **Figure III-2**, montrant l'agencement des feuillets ainsi que la localisation des substitutions[13].

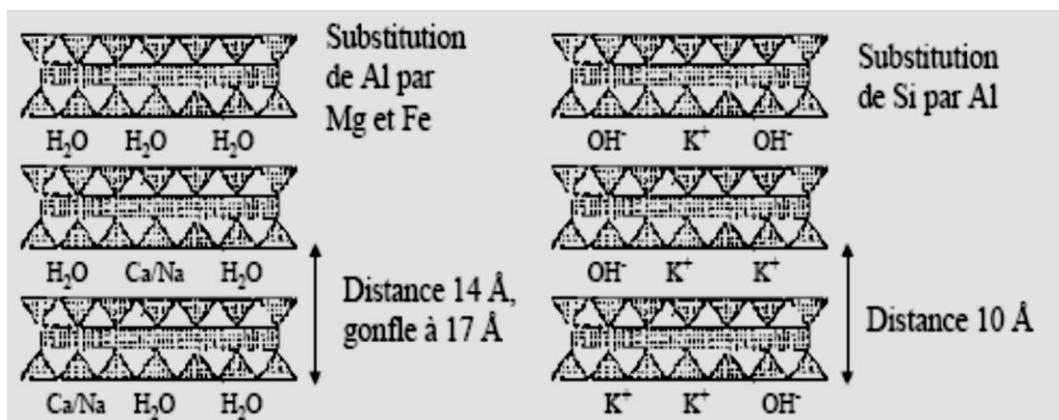


Figure III-2 : Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites et des illites/pyrophyllite[13]

III-9- Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)

III-9-1- Les cations compensateurs

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant dans la capacité d'échange cationique, sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les interfeuillettes, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillettes est parfaitement connue.

Les espaces qui se trouvent entre les feuillettes peuvent être vides ou remplis :

- Ils sont vides lorsque les différents feuillettes sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 [11].

- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillettes de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillettes adjacents, qui est ici de nature ionique [11]. Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Des substitutions suffisamment nombreuses de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

III-9-1-a-Phyllosilicates non-expansibles

Les feuillettes d'illite et de la pyrophyllite, où la charge est compensée par du potassium, constituent un exemple de ce type d'arrangement. Nous avons affaire à des minéraux à espace interfoliaire anhydre et présentant des espacements constants, voisins de l'épaisseur du feuillet (~10). Les cations interfoliaires ne sont pas en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate.

La présence de potassium dans l'espace interfeuille, liant très étroitement les feuillets entre eux et empêchant ainsi le minéral de se gonfler en présence d'eau [7].

III-9-1-b- Phyllosilicates expansibles

Dans ce cas les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate [14].

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné.

III-9-2- Mesures de la capacité d'échange cationique

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [15]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé. Une autre méthode a été engendrée en saturant l'argile avec les ions NH_4^+ , la quantité des ions d'ammonium adsorbée est déterminée par la méthode de la distillation [16].

D'autres méthodes ont été proposées par l'utilisation de surfactants cationiques [17-18]. Le but était de déterminer si la quantité adsorbée pouvait être corrélée à la valeur du CEC ou de la surface spécifique. La problématique générale de l'utilisation des surfactants est que l'excès sera adsorbé sur l'argile, ce qui nécessite alors la détermination du point d'équilibre où la quantité équivalente est adsorbée. Finalement, les complexes organo-métalliques sont employés comme cations échangeables. L'affinité des minéraux argileux vers ce type de cation est grande, afin que l'échange complet puisse être accompli dans une unique étape de traitement [19]. Un excès du complexe est additionné à la dispersion d'argile et il reste seulement de déterminer la concentration restante après la réaction d'échange. Les méthodes utilisant les ions cétypyridinium [17], cobalthéxamine [20], cuivré bis-éthylène diamine [21] ou cuivré triéthylène tétramine [22] peuvent être utilisées pour ce but.

III-9-3- La surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée Q_{ads} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Une discussion compréhensive de la surface spécifique des argiles nécessite la reconnaissance qu'il y a différentes "surfaces spécifiques" pour chaque échantillon d'argile. Différentes méthodes donnent différents résultats. Avant de discuter les méthodes, on doit soigneusement considérer la signification de "la surface spécifique" dans ce type de minéraux. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse S_{μ} représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_{ext} qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques.

Dans l'état sec, les minéraux d'argiles s'organisent sous forme de feuillets de silicates dans une orientation face-face. On peut distinguer entre la surface externe, interne et surface totale. Si l'adsorbat ne peut pas entrer dans les espaces interfeuillets, la quantité adsorbée correspond à la surface externe. Toutefois, l'utilité de la surface externe est restreinte, parce que les pores et les trous peuvent aussi contribuer à cette valeur (comme par exemple dans les mesures d'adsorption de gaz). Dans certains cas, les feuillets se collapsent dans le centre alors qu'à proximité des bords les feuillets sont partiellement étendus. Tous ces facteurs compliquent la définition de la surface externe. Certaines molécules polaires peuvent entrer dans les espaces interfeuillets et créent des espacements. Pour déterminer les surfaces spécifiques, il est important de savoir si c'est une monocouche ou une bicouche qui est présente dans l'espace interfoliaire. Si l'espace interfoliaire est étendu par une bicouche d'adsorbat, la surface totale peut être déterminée. Un point à considérer est la dimension de l'adsorbat en diminuant la dimension de l'adsorbat la "surface spécifique" augmente [23], à cause de l'augmentation du nombre de sites accessibles, comme le cas des trous ou des pores. Une surface plate expose la même surface pour les petites et grandes molécules. Une surface

avec des pores, des bords, des trous et des angles, expose une plus grande surface aux molécules plus petites.

III-10-Introduction aux argiles organophiles

La surface de la montmorillonite est hydrophilique, due à la nature polaire des groupes silanols (SiO). Elle nécessite donc une modification pour la rendre compatible avec la plupart des systèmes de polymères du fait que ces derniers sont de nature organophile. Une autre raison de cette incompatibilité réside dans la structure d'agglomérats de la montmorillonite. L'épaisseur de l'espace interfoliaire est de l'ordre de (10 Å) qui est très faible par rapport au rayon de giration des polymères ($R_g > 10\text{Å}$), d'où une barrière entropique importante va inhiber l'insertion du polymère et par conséquent à se mélanger avec l'argile.

Cette difficulté dans la dispersion de l'argile inorganique dans les milieux organiques est surpassée par traitement de la montmorillonite par des agents compatibilisants dont le rôle est similaire à un détergent. C'est une molécule constituée d'une fonction hydrophilique (qui aime les milieux polaires comme l'argile et l'eau) et d'une fonction organophile (qui aime les molécules organiques comme l'huile et les polymères).

La combinaison entre la nature hydrophobe des tensioactifs et la structure en couche stable des feuillets siliceux conduit à des propriétés physico-chimiques uniques. Ces matériaux sont connus généralement sous le nom «argile organique» ou « argile organophile» et qui sont utilisés industriellement comme agent rhéologique comme peintures, les graisses et les cosmétiques [24].

III-10-1- Principe de préparation (organophilisation): La modification de la surface de la montmorillonite et en se basant sur le processus de gonflement des smectites, peut se réaliser par un mécanisme primaire de réaction d'échange d'ions. Ce mécanisme dont nos expériences font l'objet, implique la substitution des cations interlamellaires par des espèces cationiques de chaîne longue et l'expansion de l'espace interfoliaire est plus remarquable dans la direction (001). Ces réactions se font généralement en milieu aqueux par mélange des smectites (sous forme de poudre) avec les solutions de l'agent tensioactif et les produits de réaction sont séparés par centrifugation ou bien par filtration puis lavés plusieurs fois [24].

III-10-1-1: Organophilisation par les ions d'alkyl ammoniums: La modification de la surface des smectites avec l'intercalation des ions d'alkylammoniums a été largement utilisée pour la préparation de nouveaux matériaux hybrides organique/inorganique fonctionnels. Par l'introduction de ces espèces, l'espace interfoliaire hydrophilique des smectites deviendra

hydrophobique par la substitution des cations échangeables interlamellaires avec ces tensioactifs cationiques. Ces alkylammoniums - montmorillonite ont été étudiés comme précurseur pour les argiles à piliers, adsorbant sélective, membrane, support catalytique et matériau photoactif.

Les ions alkylammoniums les plus utilisés sont composés d'amines aliphatiques primaires où le milieu acide assure la protonation de la fonction amine. Généralement, la réaction d'échange se fait à une température de l'ordre de 80°C d'après la littérature, La formule de ces composés est $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ ou n est entre 1 et 18. L'adsorption des ions alkylammonium a été bien décrit [24] dont le processus de cette adsorption est essentiellement une réaction d'échange **Figure III-3**.

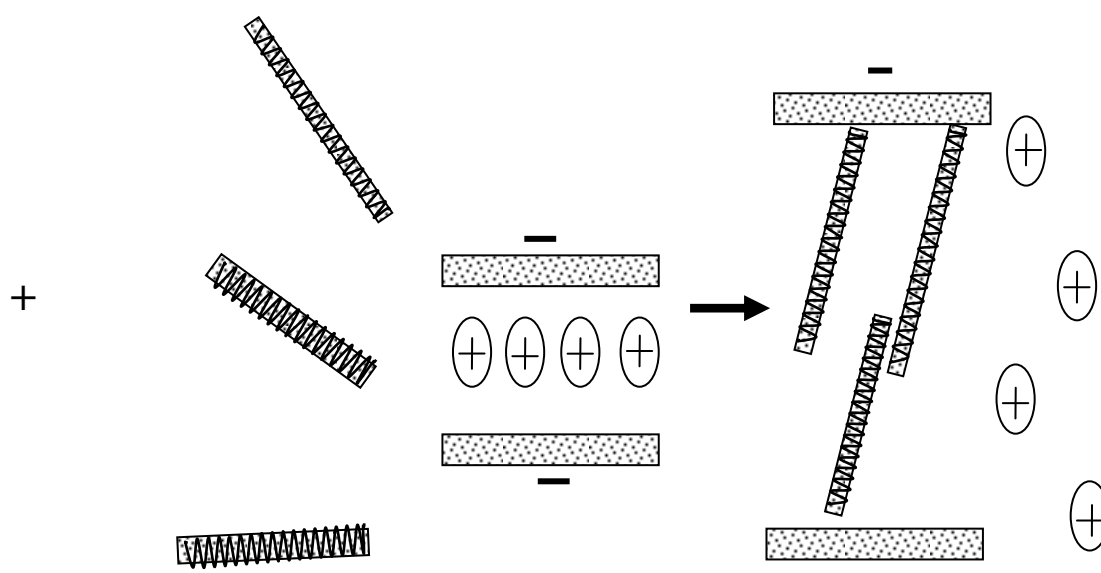


Figure III-3: Réaction d'échange entre les ions d'alkyl ammonium et les cations inter lamellaires [24]

Plusieurs autres types d'alkylammoniums ont été utilisés. Le **Tableau III-1** montre le type d'alkylammonium utilisé et la distance d_{001} détectée par diffraction de Rayons X.

TableauIII-1: Variation de la distance d_{001} en fonction de l'alkylammonium utilisé [24]

Alkylammoniums	Distance d_{001} (nm)
Octyl-ammonium	1.36
Dodecyl-ammonium	1.59
Stearyl-ammonium	1.94
Vinylbenzyl-diméthyl-dodecyl-ammonium	1.92
Tétradécylmethyl-ammonium	1.82
Octadécyl-ammonium	3.82

L'intercalation et l'arrangement des ions alkylammoniums dans l'espace interfoliaire des aluminosilicates ont été largement étudiés. Il est connu que l'orientation de ces agents est déterminée par la densité de charge de la couche et la forme du cation organique. Ces deux critères facilitent la pénétration soit d'un précurseur de polymère ou bien un polymère préformé. En général, plus la longueur de la chaîne d'alkylammonium est importante et plus la densité de charge de la couche de la montmorillonite est élevée, l'expansion de l'espace interfoliaire est importante. D'une part, la longueur de la chaîne hydrocarbonée des cations alkylammoniums affecte considérablement la structure du matériau. Plusieurs chercheurs ont montré que les ions alkylammoniums de chaînes longues sont favorables pour la formation des hybrides délamérés, tandis que les ions alkylammoniums de chaîne courte sont favorables pour la formation des hybrides intercalés [24].

III-10-2- Effets de l'organophilisation

L'échange entre des cations inorganiques tels que le sodium avec d'autres organiques possédant une chaîne longue à plusieurs effets importants.

- ✓ Expansion de l'espace interfoliaire qui est très remarquée dans la direction d_{001} détectée par diffraction des Rayons X. Cette expansion est plus élevée dans le cas où la surface de la montmorillonite possède une densité de charge importante,
- ✓ Diminution de l'énergie de surface de la montmorillonite où les corps organiques de différentes polarités peuvent s'intercaler dans l'espace interfoliaire dans le but de rendre la montmorillonite organophile, Cette dernière signifie dispersion et gonflement de la montmorillonite dans les milieux organiques,

Autre conséquence importante de l'organophilisation réside dans le fonctionnement des agents d'organophilisation comme inhibiteurs de la coagulation des particules argileuses conférant une dispersion stable des suspensions d'organominéral. Ceci signifie que la présence de chaîne longue entre les feuillets fait augmenter la viscosité de ces suspensions par développement d'interactions de Van der Waals entre fragments organiques.

Produire un domaine micro-chimique pour pouvoir polymériser un monomère dans l'espace interfoliaire et considérer ce dernier comme un nanoréacteur où se déroule la polymérisation in situ [25].

Des argiles identiques, mais en utilisant un PP greffé anhydride maléique, noté PP-g-MAH de plus haute masse molaire. Reichtert[26] a étudié l'influence de la longueur de la chaîne modifiante alkyle d'une amine primaire sur la dispersion d'une argile synthétique dans le PP, et a montré que la chaîne doit posséder au minimum 8 carbones pour obtenir l'exfoliation en présence de PP-g-MAH. Pour un polymère donné, la fonctionnalisation organique fournit une liaison chimique entre le polymère et la surface de la charge ce qui facilite l'intercalation du polymère soit à l'état fondu ou en solution. Ceci est aussi réalisable si l'expansion de l'espace interfoliaire atteinte par les agents compatibilisants est supérieure au rayon de giration du polymère $d_{001} > R_g$.

III-11- Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et caractérisation

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [27] :

- ✓ polymérisation in situ.
- ✓ utilisation de solvant.
- ✓ mélange à l'état fondu

III-11-1- Polymérisation in situ

La polymérisation in situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère argile à base de polyamide 6. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est décrit sur la **Figure III-4**. Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère, un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation. La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace intermédiaire. La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère l'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de

l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation [28].

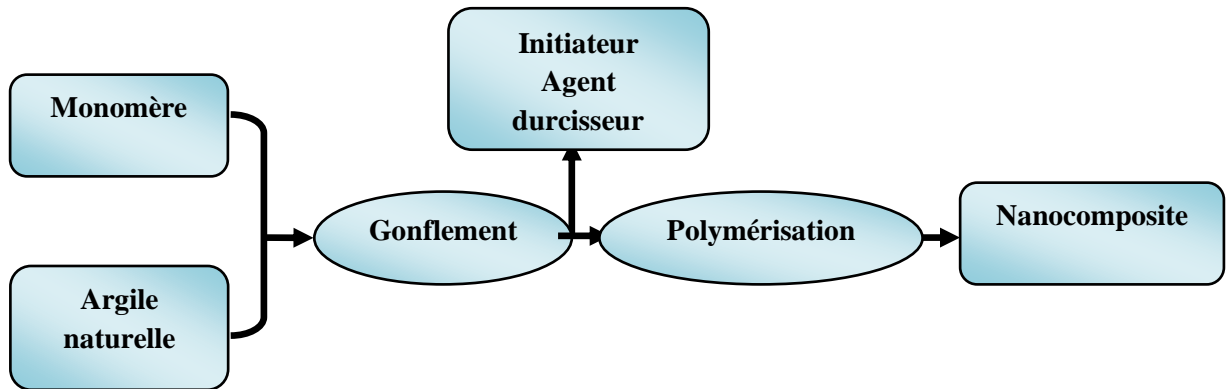


Figure III-4 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ[27]

III-11-2- Utilisation de solvant

Cette voie permet de réaliser la synthèse de nanocomposite à température ambiante sans utilisation systématique d'agent compatibilisant. Les feuillets sont dispersés dans un solvant ayant des interactions spécifiques avec les ligands de l'ion modifiant permettant non seulement d'individualiser les feuillets mais aussi de solubiliser le polymère. Celui-ci va donc pouvoir s'intercaler entre les lamelles d'argile ou s'adsorber. L'évaporation sous vide du solvant ou la précipitation du polymère permettent dans une seconde étape de former le nanocomposite.

Toutefois, elle reste peu utilisée car elle s'avère difficilement industrialisable du fait de la grande quantité de solvants utilisée et de la nécessité à travailler avec des polymères solubles dans les solvants traditionnels. De plus, elle comporte le désavantage de la réagrégation des nanofeuillets au séchage, qui ne conduit donc pas toujours à l'exfoliation (morphologie uniquement intercalée).

Dès lors, les stratégies utilisées pour favoriser les interactions argile/matrice consistent à incorporer la montmorillonite dans un mélange de polymères dont l'un possède de fortes affinités avec l'argile (on parle alors de polymère vecteur) permettant alors de limiter la réagrégation des charges, un des points limitant de cette méthode. Ainsi, cette méthode s'avère adaptée à la synthèse de revêtements nanocomposites, qui sont composés généralement de monomères ou de polymères en solution [29].

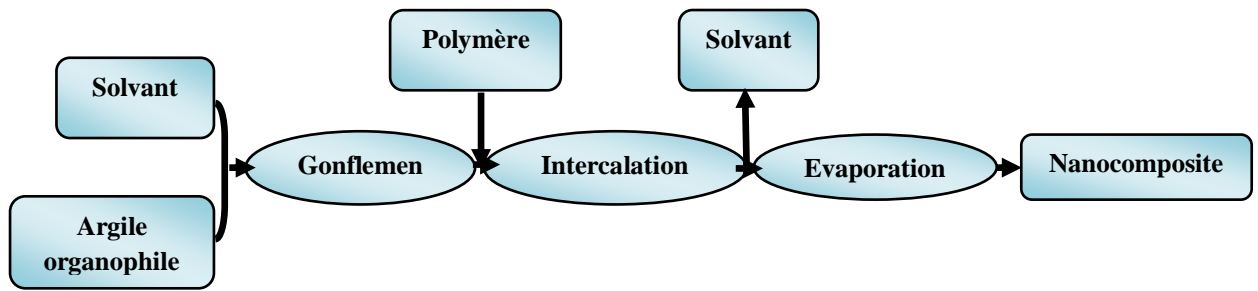


Figure III-5 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant[27]

III-11-3- Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu. Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile [27].

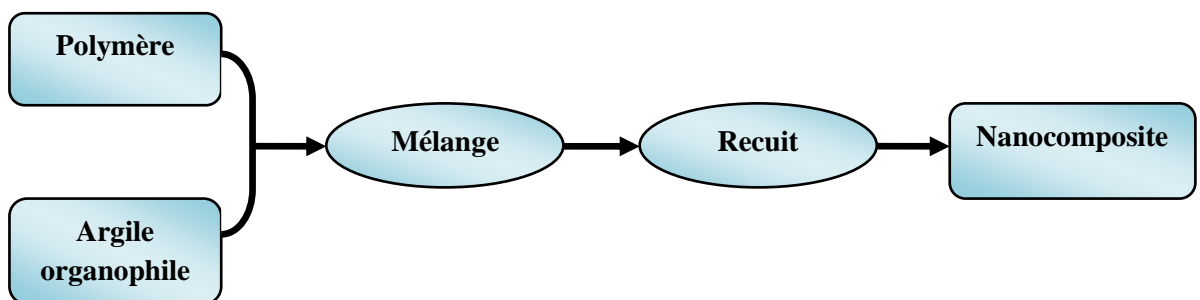


Figure III-6: Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu [27]

III-12- Applications industrielles

- Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels).
- Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance).
- En électricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).
- Dans l'emballage alimentaire (contenants et pellicules).

Les propriétés particulières des nanocomposites polymères ont élargi l'utilisation des résines et des mélanges polymères en particulier ceux à base de polyoléfines, styrènes, polyamides et polyesters[28].

III-13- Influence de la présence des nanocharges

III-13-1- Sur la microstructure de la matrice thermoplastique

La présence de nanocharges dans une matrice polymère va avoir des conséquences sur les propriétés du matériau, comme dans tout système bi-phasé. De plus, l'incorporation de nanofeuillets modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le feuillet modifié chimiquement. La grande surface développée, caractéristique intrinsèque des nanofeuillets de montmorillonite, cette interphase va avoir un rôle non négligeable vis-à-vis du reste de la matrice, et donc sur le comportement global du nanocomposite.

Outre cet effet d'interphase, le deuxième paramètre à prendre en compte est le rapport de taille entre les nano-objets et les chaînes polymères. La taille d'un feuillet de montmorillonite est d'environ $(500 \times 500 \times 1) \text{ nm}^3$, et que cette dimension se situe à une échelle similaire à celle des macromolécules de polymère, contrairement aux renforts inorganiques classiques, de taille micronique. Dès lors, si la structure du nanocomposite est de type exfoliée, les chaînes polymères vont être en contact avec une surface organophile importante, de dimensions comparable à leur taille. Par contre, si la structure est de type intercalée, les chaînes polymères situées dans le volume interfoliaire (c'est-à-dire entre deux feuillets) vont être confinées entre deux surfaces organophiles[30].

III-13-2- Sur la microstructure cristalline des matrices

Un des premiers effets observés de la présence des nanocharges est leur influence sur la cristallisation des matrices thermoplastiques semi-cristallines. Les nano-feuillets peuvent générer l'apparition d'une nouvelle forme cristalline, mais aussi la nucléation d'entités cristallines dont la croissance et la taille seront contrôlées via la structuration des feuillets. Dans le polyamide 6, une phase cristalline de type γ apparaît aux voisinages des feuillets [30- 32], alors que la phase α habituelle subsiste dans la matrice en masse. Cette structuration de type γ est expliquée selon Liu et al [31] par la cristallisation des chaînes de polyamide orientées dans une direction préférentielle due à la présence des nanofeuillets. Strawhecker et al.[33] observent aussi l'apparition d'une phase cristalline directement reliée à la présence des feuillets dans un nanocomposite à matrice polyvinyl alcool (PVA). Dans les deux types de matrice, la proportion de nouvelle phase cristalline est directement reliée au

taux de nanocharges introduit, ce qui confirme l'incidence de la surface inorganique (le plus souvent traitée par un composé organophile) sur cette cristallisation. L'apparition de cette seconde phase cristalline aura des conséquences sur les propriétés mécaniques et/ou barrière aux gaz, ainsi que sur le comportement à la fusion du nanocomposite. Pour le PVA nanocomposite, cette seconde phase induite par les nanocharges présente une température de fusion supérieure de 15 à 22 K par rapport à la fusion de la phase cristalline classique, alors que pour le polyamide, la phase γ est induite à une température de fusion inférieure de 8 K par rapport à la phase classique α . Dans le polypropylène, aucune modification de la structure cristalline n'est signalée. Toutefois, de nombreux auteurs[31,34-36] attribuent le rôle d'agents nucléants aux nanofeuillets, mis en évidence par une augmentation de la température de cristallisation ou une cinétique de cristallisation isotherme plus rapide. Xu et al.[36] modèrent toutefois ces propos en attribuant au compatibilisant polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH), souvent introduit pour effectuer la dispersion, un rôle non négligeable sur la cinétique de cristallisation.

III-13-3- Sur la mobilité moléculaire de la matrice

L'introduction de nanofeuillets peut aussi, par la grande interface générée et par les interactions créées, modifier les mouvements des chaînes polymère de la matrice, et donc avoir un effet sur la température de transition vitreuse de la matrice (phase amorphe de matrices semi-cristallines ou matrices amorphes).

Vaia et al.[37] ont élaboré des nanocomposites à matrice polystyrène de morphologies variées, soit intercalées, soit microcomposites. Ils ont observé par DSC (calorimétrie différentielle à balayage), la disparition du pic de transition vitreuse pour la morphologie intercalée, alors que la transition vitreuse n'est pas affectée lorsque la morphologie est de type microcomposite. Les auteurs attribuent cette disparition de la T_g à la mobilité très restreinte des chaînes polymère confinées dans l'espace interfoliaire. Dans ce cas, c'est un paramètre physique qui est mis en avant pour expliquer les résultats observés. En revanche, Agaget al.[38] ont observé sur des nanocomposites exfoliés à matrice polybenzoxazine une augmentation de température de transition vitreuse de 20K environ avec l'introduction des nanocharges, et cette augmentation ne dépend pas du taux de nanofeuillets introduit. Les auteurs attribuent ici leurs résultats à de fortes interactions entre les feuillets et la matrice, et donc par une diminution des mouvements de chaînes polymères aux interfaces. Un autre effet indirect de la présence de nanofeuillets dans une matrice polymère sur la température de transition vitreuse est observé lorsque les nanocomposites sont réalisés par voie in-situ. Dans ce cas, la présence des nanocharges silicate intervient dès la réaction de polymérisation de la

matrice. Cette hypothèse est émise par Tabtiang et al.[39] qui synthétisent ' *in situ* ' un nanocomposite PMMA/argile. Ils observent une augmentation de la température de transition vitreuse de plus de 10K avec 5% d'argile, et attribuent cette augmentation à un taux de branchement plus élevé dans le PMMA synthétisé, qui limite la dynamique des chaînes. De même, Tyan et al.[40] expliquent l'augmentation de la température de transition vitreuse observée dans les nanocomposites à matrice polyimide élaborés ' *in situ*' par l'augmentation proportionnelle de la masse molaire des chaînes de polyimide avec le taux de nanofeuillets. Donc la présence des feuillettes de montmorillonite a des effets sur les propriétés physico-chimiques de la matrice hôte. Ces effets sont le plus souvent limités à un périmètre voisin de la surface inorganique, mais la très grande surface développée par ces argiles induit des effets observables macroscopiquement. Nous pouvons dissocier deux types de matériaux, ceux présentant de bonnes interactions entre les nanocharges et les macromoléculaires de la matrice polymère de ceux ayant de faibles interactions aux interfaces. Les premiers conduisent à de profonds changements car la zone interfaciale créée possède une morphologie différente du reste de la matrice avec des macromolécules dont la dynamique moléculaire est profondément modifiée par la présence des feuillettes. Par contre, lorsque les interactions sont plus faibles, cas du polypropylène, le matériau ne développe pas une interphase qui influe sur les caractéristiques microstructurales de la matrice polymère [34,35].

La **Figure III-7** représente les trois types de morphologies couramment employées pour décrire les nanocomposites, à savoir:



Microcomposite

Structure intercalée

Structure exfoliée

Figure III-7 : Schéma des morphologies nanocomposites rencontrées [24]

III-14-a-Morphologies Microcomposite: Les feuillettes de montmorillonite ne sont pas gonflés par le polymère et se présentent sous forme d'amas dispersés dans la matrice les termes "amas", "tactoïdes" ou "paquets" sont employés. Cette microstructure est mise en évidence parla conservation de la distance interfoliaire initiale de la montmorillonite par diffraction des Rayons X et par la présence de paquets de feuillettes très denses observés par microscopie électronique à transmission ou même à balayage.

III-14-b-Morphologies Intercalée: des macromolécules ou des segments de chaînes ont pénétré entre les feuillets de montmorillonite, permettant l'augmentation de la distance interfoliaire de quelque angstroms. Toutefois, à l'échelle supérieure, les nanofeuillets gardent une organisation en ensemble qui reste localisés dans la matrice. L'observation par microscopie électronique à transmission à faible grossissement révèle donc une morphologie hétérogène où des zones de matrice vierge côtoient des zones denses en nanofeuillets.

III-14-c-Morphologies Exfoliée: dans ce cas, les nanofeuillets sont tous individualisés et la distance interfoliaire augmente de plusieurs dizaines d'angstroms, jusqu'à ne plus être détectable par diffraction des rayons X (distance supérieure à celle de la limite de la fenêtre d'observation). Les nanofeuillets occupent alors tout le volume du matériau, de façon homogène, quel que soit le grossissement de l'observation par microscopie électronique à transmission. Comme très souvent, la morphologie des nanocomposites résulte plutôt de la combinaison des deux dernières structures intercalées-exfoliées, il est nécessaire d'introduire quelque subtilité dans les termes descriptifs de la morphologie du matériau. Ainsi, Ray et al. [41] introduisent la notion d'interaction entre les feuillets intercalés et proposent l'existence d'une structure intercalée – floculée, dans laquelle des unités de feuillets intercalés sont floculées grâce à des interactions entre les bords des feuillets.

Dans le cas d'une structure exfoliée désordonnée, les spectres de diffraction des rayons X ne comportent pas de pics de corrélation, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles.

Ces types de morphologies sont utilisés dans la littérature afin de décrire les morphologies générées. Mais cette schématisation présente quelques limites.

i) La première concerne l'état intercalé, qui est un état intermédiaire et qui peut donc être soit proche de la morphologie d'un microcomposite lorsque l'augmentation de la distance interfoliaire est faible soit à l'inverse proche de l'exfoliation. Il y a souvent coexistence des deux morphologies qui conduit à une structure mixte.

ii) Une autre limite de cette description schématique est le manque de quantification des populations exfoliée, intercalée ou sous forme d'amas. En effet, l'analyse de la dispersion à partir de la diffraction des rayons X ou de la microscopie électronique ne permet pas de déterminer le taux de feuillets exfoliés, intercalés ou agrégés.

III-15- Contrôle des morphologies par le procédé de mise en œuvre

III-15-1- Effet du cisaillement dans le fondu

Dennis et al.[42] ont réalisé des nanocomposites PA-6 dans différentes extrudeuses, équipées de profils de vis variables. Deux montmorillonites organophiles sont introduites, l'une

favorisant les interactions avec le PA-6, et l'autre non. Ils relient l'état de dispersion et les morphologies obtenues aux temps de séjour dans l'extrudeuse et à l'intensité du cisaillement fourni. Leurs conclusions montrent que le meilleur état d'exfoliation et de dispersion est obtenu lorsque le champ de cisaillement est d'intensité moyenne et que la délamination des plaquettes ne se produit pas sous un champ de cisaillement trop élevé, et ce pour des extrudeuses contra ou co-rotatives. Le meilleur état de dispersion est obtenu avec une extrudeuse contrarotative ou les vis ne sont pas interpénétrées. De plus, ils observent une amélioration de l'état de dispersion avec le temps de résidence.

Cho et al.[43] ont étudié eux aussi l'effet du procédé, et plus particulièrement l'importance du type d'outils utilisé et de la vitesse de rotation de vis de l'extrudeuse. Ils ne mettent pas clairement en évidence des améliorations de l'état de dispersion avec cette vitesse, mais notent une augmentation des propriétés mécaniques, résistance aux chocs et rigidité, qu'ils attribuent à une meilleure dispersion. Concernant l'outil de dispersion, ils montrent clairement l'intérêt d'apporter du cisaillement pour atteindre une bonne dispersion et une bonne exfoliation, et ce malgré des temps de séjour en bi-vis beaucoup plus court que dans le malaxeur. Ils notent également une amélioration de la dispersion lorsque l'opération d'extrusion est renouvelée, c'est-à-dire lorsque le nanocomposite est fondu et malaxé une seconde fois. Cette observation peut être reliée à celle décrite par Dennis et al.[42], qui indique qu'un temps de malaxage long facilite la dispersion et l'exfoliation des feuillets et que l'aspect cinétique, couplé à un champ de cisaillement approprié, révèle avoir une importance dans le procédé.

III-15-2- Effet de la diffusion dans le fondu

Cette partie a pour objet d'approfondir la connaissance des paramètres cinétiques qui gouvernent l'insertion des macromolécules pendant la phase fondue et ainsi permettent l'exfoliation des nanofeuillets. Cet aspect cinétique de l'intercalation est étudié par Vaia et al.[44] avec des molécules modèles de polystyrène d'indices de polymolécularité faibles. La nanocharge est mélangée mécaniquement sous pression avec le polymère, sans passage à l'état fondu et sans cisaillement. Ils observent ensuite l'évolution de la distance interfoliaire. Ainsi, il ressort que la cinétique d'intercalation est rapide lorsque la masse molaire du polymère est faible et lorsque la température est élevée, c'est-à-dire lorsque les mouvements des macromolécules sont facilités. Les auteurs parviennent à décrire le mécanisme de gonflement par une diffusion du polymère fondu au sein de la structure multi-échelles des particules. Ils calculent ainsi un coefficient de transport des macromolécules au sein des galeries, et donc une énergie d'activation d'intercalation. Les valeurs d'énergies obtenues sont proches de celles nécessaires aux mouvements des macrochaînes dans la matrice fondue. Toutefois, la taille micronique initiale des particules primaires est un frein à

ce mécanisme de diffusion, Selon les auteurs, ce frein peut être levé si l'intercalation a lieu sous un champ de cisaillement, qui va casser les amas et faciliter la dispersion. Ces observations découlent d'une étude où le polymère interagit fortement avec les nanocharges, ce qui n'est pas le cas du polypropylène [45].

III-15-3- Contrôle des morphologies par la gestion des interactions aux interfaces

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les nanocharges fonctionnalisées et la matrice PP apolaire ainsi que la nécessité d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés. Généralement dans le cas des nanocomposites à matrice PP, cet agent est un PP greffé anhydride maléique, noté PP-g-AM. L'anhydride maléique polaire peut interagir avec les ions modifiant et la surface des feuillets. Pour Kawasumi et al.[46] l'état d'exfoliation obtenue dans le PP-g-MAH est conservé dans le nanocomposite PP. Selon les auteurs, l'action des ions, outre de rendre l'argile organophile, reste limitée à l'augmentation de la distance interfoliaire, et le mécanisme d'exfoliation pressenti attribue un rôle prépondérant au PP-g-MAH. Celui-ci peut en effet créer des interactions au niveau de la surface des nanofeuillets, lorsque les groupements anhydride ou acide, interagissant avec les oxygènes en surface des feuillets [45 ,46]. La **Figure III-8**.schématise l'insertion, en deux étapes des chaînes polymère par la création d'interactions.

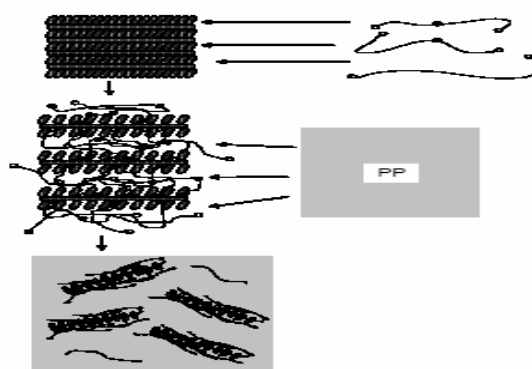


Figure III- 8:Représentation schématique du mécanisme de dispersion des Nanocharges dans la matrice PP avec de PP-g-MAH [45]

Deux paramètres entrent alors en compte dans le choix du compatibilisant quelle quantité d'anhydride doit être introduite pour créer suffisamment d'interactions avec les nanocharges et

quelles doivent être les caractéristiques des chaînes macromoléculaires du compatibilisant pour former une interphase avec la matrice [47]. Afin de répondre à ces interrogations, les auteurs [48] ont observé l'influence de différents polymères PP isotactiques greffés anhydride maléique sur l'état de dispersion des nanocharges et les propriétés mécaniques des nanocomposites obtenus (agent compatibilisants formés in-situ).

III-16- Introduction d'agents compatibilisants formés

Dans le cas des polyoléfines, composés faiblement réactifs, la modification de l'argile pour augmenter les interactions organophiles ne suffit pas pour individualiser les feuillets et permettre leur dispersion. L'action des ions reste limitée à l'augmentation de la distance interfoliaire. Il faut ajouter un agent tiers, qui va permettre l'insertion des chaînes de polymère dans les galeries. Il est appelé agent compatibilisant et crée les interactions nécessaires à la dispersion des feuillets. Généralement cet agent est un polypropylène ou polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique. Cet agent a une action double :

Premièrement, le groupement anhydride ou acide (lorsque l'anhydride est hydrolysé) agit comme une tête polaire capable d'interagir avec les parties polaires des ions compensateurs échangés et avec les atomes d'oxygène en surface des feuillets d'argile. Ces interactions constituent alors la force motrice nécessaire à l'insertion de chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire. L'insertion des chaînes du polymère dans tout le volume de la galerie est alors possible.

Deuxièmement, les chaînes de polypropylène greffées interagissent avec celles de la matrice par inter-diffusion et/ou co-cristallisation si elles sont de même nature et ont une viscosité similaire. Cette action est nécessaire pour éviter l'apparition de deux phases : une renforcée et l'autre pas. En effet, toutes les chaînes ne sont pas greffées. Généralement un mélange de 20% de PP greffé est ajouté à du PP non greffé. De plus, dans le PP greffé, toutes les chaînes ne le sont pas. Le greffage de l'anhydride maléique sur les macromolécules de PP s'effectue par une réaction utilisant un peroxyde qui conduit à de nombreuses réactions rentrant en compétition. Il peut se produire des coupures de chaînes, ce qui implique une diminution de la masse molaire avec le taux de greffage [49]. Il y a apparition de deux populations : les macromolécules greffées, de faible masse molaire, les macromolécules non greffées, de masse molaire plus élevée le choix de l'agent compatibilisant est important pour obtenir l'exfoliation. Les chimistes doivent donc trouver le couple (concentration en peroxyde - concentration en anhydride maléique) qui aboutit sur un couple (taux d'anhydride maléique

greffé - masse molaire) permettant la séparation des feuillets. En effet, il apparaît que le taux de greffage contrôle la force motrice nécessaire à la séparation des feuillets. Cependant, il faut une masse molaire suffisante pour avoir une co-cristallisation et éviter le confinement des feuillets [49,50]. Un optimum est donc à déterminer entre masse molaire et taux de greffage pour permettre l'exfoliation sur tout le volume du matériau. De plus, il faut tenir compte de la viscosité de l'agent compatibilisant :

- Les viscosités de la matrice et de l'agent compatibilisant doivent être similaires à l'état fondu afin d'obtenir un mélange homogène lors de l'extrusion (de plus, le mélange doit pouvoir co-cristalliser).
- La viscosité du compatibilisant doit permettre son insertion par diffusion dans les galeries interfoliaires [49,50].

III-16-1- Greffage d'anhydride maléique

Cette réaction de greffage peut être effectuée selon différentes méthodes par voie solvant [48] dans laquelle le polymère est dissout dans un solvant à chaud, comme le toluène ou le xylène. Un taux faible de peroxyde et d'anhydride maléique sont ajoutés à la solution. Après un temps long de réaction (plusieurs heures), le polymère est précipité puis les résidus de solvant et d'anhydride maléique non réagissant extraits Par voie fondue dans laquelle les trois constituants, le polymère, l'anhydride maléique et le peroxyde sont introduits en extrudeuse. Cette insertion peut être simultanée[51]ou dissociée pour permettre une bonne homogénéisation du polymère et de l'anhydride maléique avant l'incorporation du peroxyde [52].

III-16-1-1- Détermination du taux de greffage

La détermination des taux de fonctionnalisation et des espèces greffées après réaction apparaît également comme un sujet sensible à la lecture des travaux antérieurs [53]. En effet, la présence d'anhydride maléique non-réagi, également les formes acide ou anhydride maléiques suivant le milieu rend difficile l'analyse. Dans le but de caractériser les espèces greffées, il est nécessaire de séparer les molécules d'anhydride maléique non-réagies. Pour cela, les méthodes d'extraction [51-54] ou le maintien en température dans le but d'éliminer les molécules résiduelles d'anhydride maléique [54] sont utilisées. Il existe de plus différentes méthodes pour caractériser qualitativement et quantitativement le greffage, comme une titration acide-base ou la spectrométrie infra-rouge.

III-16-2-Compatibilisation des nanocomposites

III-16-2-1-Mécanisme du greffage radicalaire

De point de vue purement théorique, les fonctions anhydride maléique peuvent être greffées le long des chaînes, en fin de chaîne ou encore introduites dans l'ossature hydrocarbonée. Cette réaction est basée sur la localisation d'une des espèces réactives nécessaire au greffage près des nanocharges, puis introduire ensuite les autres réactifs pendant l'opération d'extrusion. Ainsi, ce procédé de greffage, permet au moyen des greffons d'exfolier et de disperser les feuillets.

Parallèlement à la réaction principale de greffage, des réactions secondaires peuvent avoir lieu. Les plus fréquentes sont :

- ✓ La dégradation de chaînes par B-scission ;
- ✓ Le branchement des chaînes par recombinaison de macroradicaux ;
- ✓ L'homopolymérisation de l'anhydride maléique, qui entraîne la formation d'oligomères de poly (anhydride maléique) libres ou greffés sur les chaînes.

L'importance des deux premiers types de réactions secondaires dépend de la nature et de la stabilité des macroradicaux intermédiaires formés au cours de la réaction de greffage. La β -scission est surtout rencontrée dans le cas du polypropylène, alors que la recombinaison est favorisée lors du greffage sur des chaînes de polyéthylène. De nombreux auteurs ont étudié le mécanisme de greffage des polyoléfines par voie radicalaire. Les principaux sont Gaylord[55] et Russel[56, 57] ont présenté de nouveaux travaux. Ces auteurs ne sont pas tous d'accord sur le positionnement des greffons anhydride maléique sur la chaîne et la possibilité d'oligomérisation ou non de l'anhydride maléique au cours de la réaction de greffage. Sur les **Figure III-9** et **Figure III-10** sont détaillés les mécanismes de greffage sur le polyéthylène et le polypropylène établis par Heinen, ainsi que le modèle de De Roover pour le polypropylène. Les conditions de greffage (température, procédé, additifs...) semble fortement influencer la réaction et le produit de celle-ci, d'où les légères différences entre ces deux modèles.

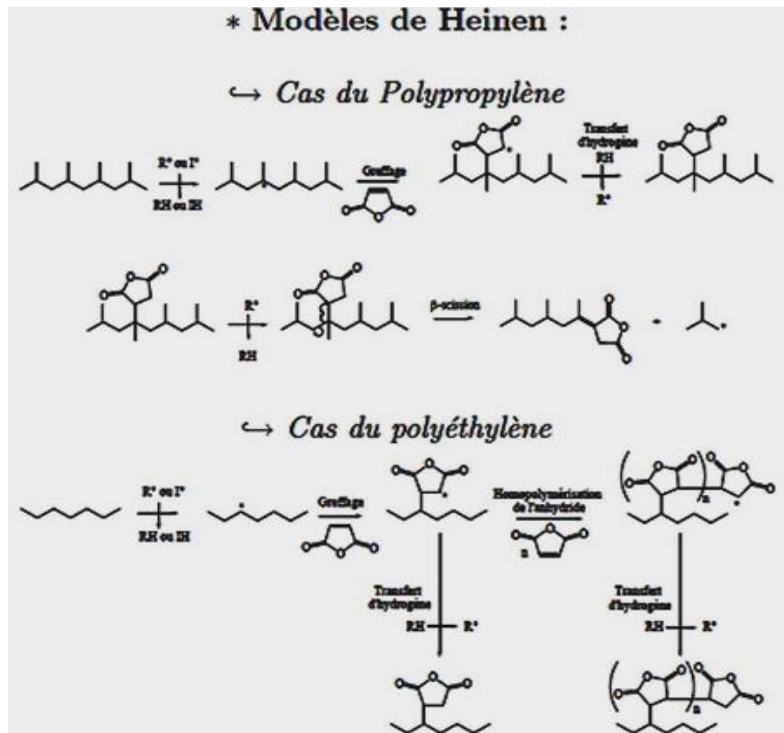


Figure III-9 : Mécanisme de greffage proposé par Heinen[57]

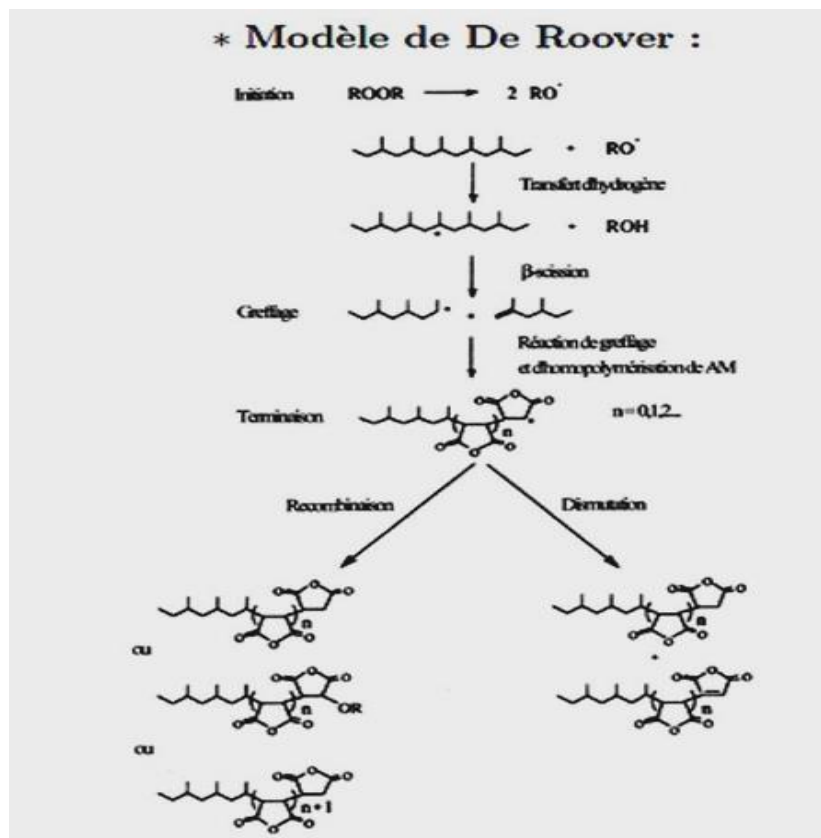


Figure III-10 : Mécanisme de greffage proposé par De Roover[45]

III-17- Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposite [58,59], et aussi pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère à l'état fondu [60], par le suivi de la position, la forme et l'intensité des réflexions basal des couches silicates. La structure du nanocomposite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nanocomposite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des couches silicates. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large. Quoique la diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace interlamellaire couches silicates, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites. En plus, quelques couches silicates ne possèdent pas des réflexions basales bien définies à faibles angles. Ainsi, la largeur et la diminution de l'intensité sont très difficiles à étudier systématiquement. Donc, les conclusions concernant le mécanisme de formation des nanocomposites et leur structure basés seulement sur les tracés des rayons X, sont seulement des tentatives. D'autre part, la microscopie électronique à transmission TEM, permet une compréhension qualitative de la structure interne, dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, et la vue des défauts de la structure à travers une visualisation directe. Cependant, un traitement spécial doit être fait pour garantir une coupe représentative de l'échantillon. La DRX et Le TEM sont deux outils essentiels [61] pour l'évaluation de la structure du nanocomposite. Cependant, le TEM donne seulement une information qualitative sur l'échantillon entier, alors que les pics à grand angles dans les DRX permettent une quantification des changements dans l'espace interlamellaire. Typiquement, quand l'espace interlamellaire est de 6-7nm dans les nanocomposites intercalés ou lorsque les couches deviennent relativement désordonnées dans les nanocomposites exfoliés, l'appareillage de DRX associé n'étant pas utile.

Cependant des études récentes de diffusion des rayons X à faibles angles (SAXS) et DRX donnent une caractérisation quantitative de la nanostructure et la structure cristalline des nanocomposites [62].

Quelques travaux de recherches concernant le système PP /PEHD sont décrits par suite :

Albano [63] a étudié le comportement morphologique et mécanique des mélanges de polyoléfines en présence de CaCO₃, ils ont employé le PP avec le PEHD vierge et recyclé (80/20) compatibilisé avec l'EPR (5%) fonctionnalisé et non fonctionnalisé en présence de CaCO₃ (30%) traité avec 1% de titanate. D'après leurs résultats, une légère augmentation du module de Young E est obtenue avec les mélanges PP/PEHD et PP/rPEHD comparé à la valeur du module du PP seul.

Cependant, la contrainte au seuil diminue avec l'incorporation d'un agent compatibilisant (EPDM) traité par le Lica 12, cette diminution est attribuée à l'inclusion des particules et leur dispersion dans le mélange résultant en une augmentation de la concentration de la contrainte qui par contre diminue la ténacité. Ces auteurs ont observé la diminution de l'allongement à la rupture de mélange PP/PEHD et cela est due à la morphologie des mélanges, mais un léger changement est observé grâce au traitement du CaCO₃ par des agents de couplages, une diminution des particules de la phase mineure et une bonne dispersion de la charge.

Dans le **Tableau III-2** sont reportées les propriétés mécaniques comme le module de Young et la contrainte à la rupture pour le même mélange avec CaCO₃ traité avec de lica 12 et non traité, l'ajout de l'EPR non fonctionnalisé aux mélanges diminue la taille de la phase mineure conduisant à une augmentation de la contrainte ainsi que le module comparé au module du PP seul.

Tableau III-2 : Propriétés mécaniques de PP/PEHD/nf - EPR /CaCO₃ [63]

Composites	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PP/CaCO ₃ Traité	1592 ± 130	23.1 ± 0.6	38 ± 2
PP/CaCO ₃ non traité	1613 ± 156	21.9 ± 0.4	83 ± 7
PP/r-HDPE/CaCO ₃ Non traité	1558 ± 156	29.3 ± 0.6	15 ± 2
PP/r-HDPE/rf-EPR/CaCO ₃ Traité	1629 ± 106	26.9 ± 0.5	24 ± 1

La **Figure III-11** montre les images obtenues par TEM montrent clairement une séparation de phases, une morphologie moins grossière est obtenue avec les composites formulés partir de CaCO₃ traité avec le Lica 12.

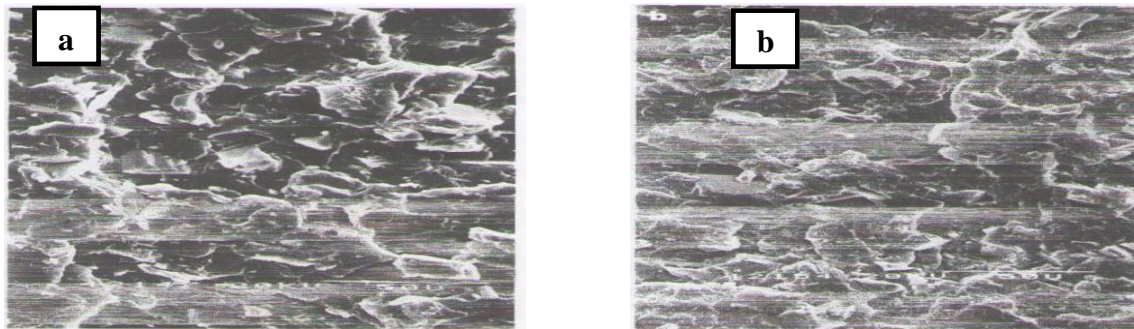


Figure III-11 : Image MET de PP / PEHD avec CaCO₃ non traité (a) et traité avec le Lica 12 (b)[63]

Arroyo Ramos et al. [64] se sont intéressés à l'optimisation des propriétés mécaniques des composites à base de PP/PEBD et de talc modifié en surface avec un organotitanate (KR-11). Les auteurs ont montré que lorsque le PP est la phase continue (supérieure à 50%) un effet de renforcement est observé ceci est dû à l'affinité entre le PP et les particules de la charge organophile. L'effet de la composition de la matrice sur le module en traction est notable lorsque le taux de la charge excède 30 %, il augmente lorsque le taux de PP augmente. Cependant à des taux de charges inférieurs à 30 % l'effet est fonction de la composition de la matrice. Lorsque le PP est la phase continue le module varie avec l'ajout de PEBD.

Les auteurs ont conclu que globalement, le traitement de surface du talc donne des composites cassants et rigides et que l'organophilisation du talc améliore le module en flexion de ces mélanges à cause de la bonne adhésion à l'interface polymère-charge.

Arroyo Ramos [65] a étudié l'effet de la composition du mélange PP/PEHD/Talc sur le comportement mécanique globale des matériaux obtenus. L'auteur a mis en évidence une augmentation notable du module lorsque les taux de charge de PP augmentent.

L'apport de l'organophilisation du talc est considérable notamment en ce qui concerne l'adhésion polymère/charge. Les résultats indiquent que la résilience est d'autant plus faible que la distribution de la taille des particules de la phase dispersée est large.

Les données auxquelles a abouti l'analyse calorimétrique différentielle a permis de démontrer une sensibilité accrue des températures de fusion et de cristallisation à la présence des particules inorganiques. Les résultats soulignent que la charge pouvait jouer le rôle d'agent de nucléation générant ainsi des structures plus ordonnées à l'interface.

Gonzalez et al.[66] ont étudié les propriétés mécaniques du mélange PP/PEHD avec deux différentes tailles de CaCO₃, traités avec différentes concentrations de Lica 12. Les mélanges

montrent que le module d'Young, l'allongement à la rupture et la résistance au choc sont plus élevées lorsque la taille des particules du CaCO_3 est plus petite. Ceci peut être confirmé par les micrographes obtenus pour les mélanges, qui montrent que le carbonate de calcium avec la taille moyenne de $1,8 \mu\text{m}$ a une meilleure dispersion des particules et tendent à former des petits agglomérats.

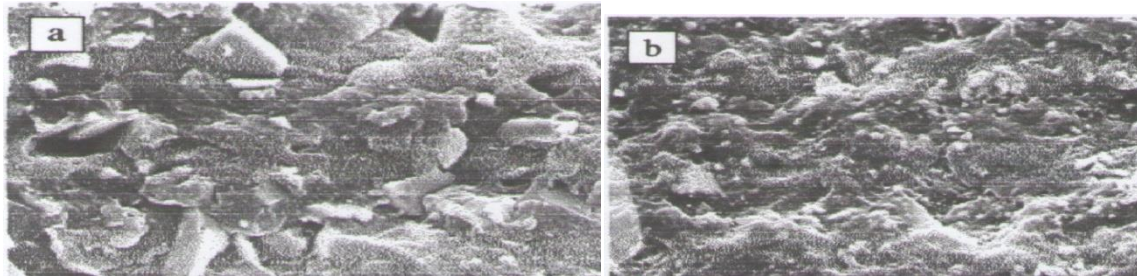


Figure III-12 : Image MET de PP/PEHD avec deux tailles de CaCO_3 (a) $3,0 \mu\text{m}$, (b) $1,8 \mu\text{m}$ [66]

Par contre, en analysant la morphologie du mélange PP/HDPE chargé par du carbonate de calcium de taille $3,0 \mu\text{m}$, des agglomérats de tailles plus importantes apparaissent et qui ont une influence surtout sur les propriétés mécaniques d'une manière considérable.

Julien Villeet al. [67] ont montré par l'étude des caractéristiques morphologiques et le comportement rhéologique des systèmes ternaires (PE/PA/argile) que le mode d'élaboration et la teneur en argile ont une influence notable. Le mode d'élaboration n'a pas le même effet selon la matrice du système. En effet le malaxage du nanocomposite (PA/C30) cloisite avec une matrice polyéthylène engendre des nodules plus petits et une viscosité newtonienne plus élevée que lorsque les composants sont malaxés simultanément. Par contre, le mode d'élaboration a peu d'influence sur le comportement des systèmes à matrice polyamide/argile. Par ailleurs, l'effet de l'ajout d'argile sur les propriétés du système est significatif. L'ajout d'argile entraîne une diminution de la taille de phase dispersée, et une augmentation de viscosité. L'argile n'a en revanche aucun effet sur la distribution en taille des nodules de polyéthylène. Enfin, l'influence du mode d'élaboration et de l'ajout d'argile est d'autant plus marquée que la fraction de la phase dispersée est plus grande.

Le travail F.C. Chiu [68] porte essentiellement sur l'étude thermique, structurale et morphologique des mélanges à base de PP et PEHD renforcés par une montmorillonite organophile et compatibilisés par des polyoléfines greffées par l'anhydride maléique.

Les auteurs ont utilisé un PP avec un indice de fluidité égale à $15 \text{ g}/10 \text{ min}$ et un PEHD avec un $\text{IF}=6 \text{ g}/10 \text{ min}$. La Montmorillonite utilisée dans cette étude est la Cloisite 15A elle a été modifiée organiquement avec l'ion ammonium quaternaire de diméthyle-dihydrogène avec la

composition suivante:65% C18, 30% C16, 5% C14. Dans leur étude ils ont aussi utilisé deux compatibilisants le PP greffé avec 1% d'anhydride maléique et un PE greffé avec 0.55% d'anhydride maléique. Les différentes compositions de leurs mélanges sont illustrées dans le **Tableau III-3**.

Tableau III-3: Composition des matériaux étudiés [68]

Désignation	Composition	Parts (wt %)
PP	PP	100
PP/C3	PP/15A	97/3
PEHD/C3	PEHD	100
PEHD	PEHD/15A	97/3
PP/ PEHD	PP/ PEHD	50/50
PP/ PEHD/C3	PP/ PEHD/15A	48.5/48.5/3
PP/ PEHD/PE-g-MAH	PP/ PEHD/PP-g-MAH	42.5/42.5/15
PP/ PEHD/PP-g-MAH	PP/ PEHD/PE-g-MAH	42.5/42.5/15
PP/ PEHD/PE-g-MAH/C3	PP/ PEHD/PE-g-MAH/15A	41/41/15/3
PP/ PEHD/PP-g-MAH/C3	PP/ PEHD/PP-g-MAH/15A	41/41/15/3

D'après les diffractogrammes obtenus par DRX **Figure III-13** des différents mélanges dans l'intervalle de $2\theta < 10^\circ$ il est clair qu'une intercalation ou une partielle exfoliation de la cloisite 15A est obtenue durant la préparation des mélanges. Cette exfoliation est plus notable avec l'ajout du compatibilisant. Les micrographes obtenus par TEM **Figure III-14** confirment la bonne dispersion de la Cloisite 15A dans les différents mélanges contenant le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH, tandis que les mélanges sans agent compatibilisants présentent des agrégats avec une structure de multi-couches dispersées dans la matrice du PP ou du PEHD.

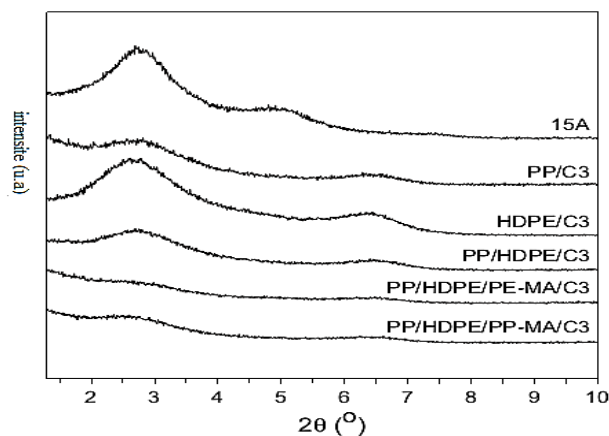


Figure III-13: Variation de l'intensité en fonction de 2θ des nanocomposites [68]

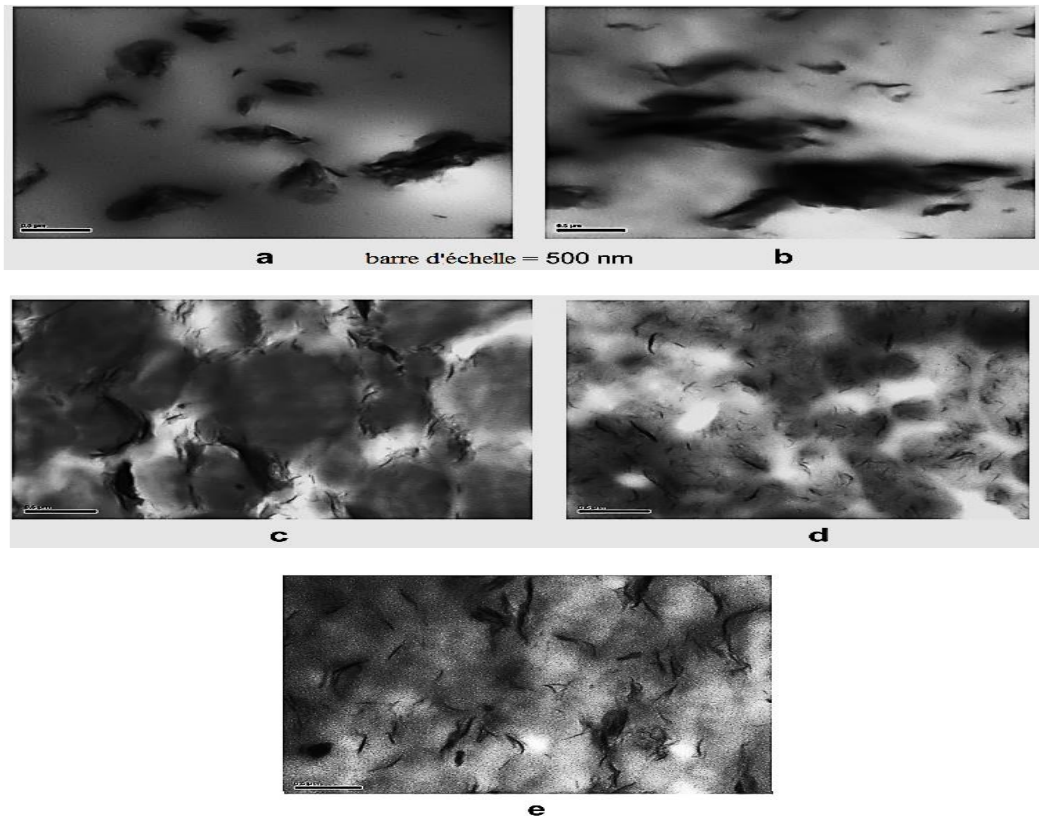


Figure III-14: Clichés MET du (nanocomposites: (a) PP/C3, (b) PEHD/C3, (c) PP/PEHD/C3, (d) PP/PEHD/PE-MAH/C3, (e) PP / PEHD / PP-MAH/C3 [68]

Les thermogrammes obtenus par DSC des échantillons préparés à 1°C/min **Figure III-15** montrent que le pic de cristallisation du PP augmente de 122.4°C jusqu'à 125 °C avec l'ajout de la Cloisite 15A, tandis que le PEHD est légèrement influencé par la Cloisite 15A. Donc la cloisite 15A joue le rôle d'un agent de nucléation pour le PP, mais n'a aucun effet sur le PEHD. Les mélanges PP/PEHD présentent un seul pic de cristallisation et est très proche de la température de cristallisation du PEHD. En ajoutant le compatibilisant aux différents mélanges un nouveau large pic est apparu à des températures plus élevées. Ce pic est attribué à la cristallisation du PP due à l'effet de nucléation de la Cloisite 15A.

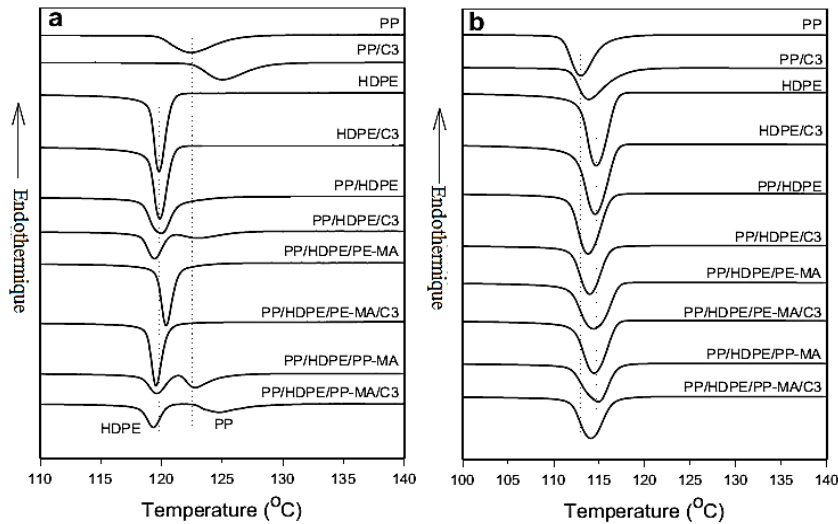


Figure III-15: Thermogrammes DSC des échantillons : (a) 1 °C/min ;(b) 10 °C/min [68]

Les résultats de la thermogravimétrie **Figure III-16** a et b obtenus dans un milieu d'azote montrent que la stabilité thermique des différents mélanges dépendent largement de la cloisite 15A et suit la séquence suivante PEHD-MAH>PEHD>PP-MAH>PP. Il a été aussi trouvé qu'en présence d'air le PEHD et le PEHD-MAH possèdent de meilleures stabilités thermiques par rapport au PP. Tandis que les mélanges avec compatibilisants ont des stabilités thermiques intermédiaires.

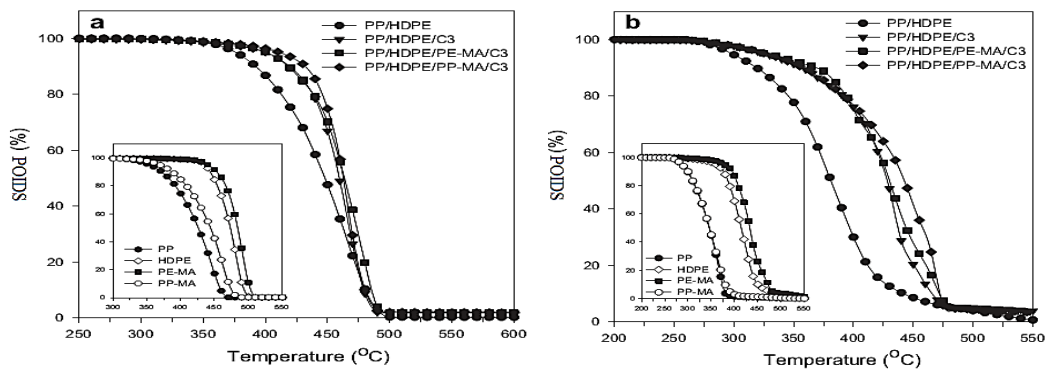


Figure III-16: ThermogrammesATG des échantillons: (a) dans un environnement(N₂); (b) dans un environnement d'air [68]

F.C. Chiu et al.[69]ont travaillé sur le même mélange PP/PEHD en utilisant le même type d'argile à savoir la cloisite 15A et comme compatibilisant l'EPDM greffé par l'anhydride maléique. Les mélanges ont été préparés de la même manière que dans leur travail qui a été décrit précédemment. Leur travail est basé essentiellement sur l'étude des propriétés morphologique par microscopie à transmission électronique et par la microscopie à balayage

électronique. La stabilité thermique par thermogravimétrie et les propriétés mécaniques, par machine de traction à une vitesse d'étirement de 3 mm/min.

A cause de la différence de viscosité à l'état fluide des deux polymères la phase dispersée est le PEHD tandis que le PP joue le rôle de matrice. Ces observations ont été déduites par SEM **Figure III-17** et que la taille des bulles est de 1-5 μm mais avec l'ajout de l'EPDM-MAH la taille des bulles diminue ceci confirme la bonne adhésion entre ces deux polymères avec l'ajout du compatibilisant. Ils ont aussi reporté que la dispersion fine de la cloisite peut empêcher la séparation de phase entre ces deux polymères.

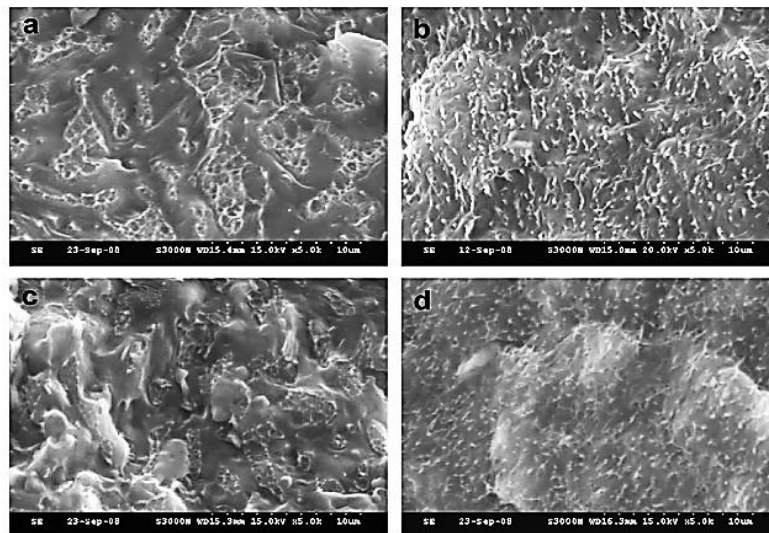


Figure III-17 : Micrographies MEB : (a) PP/PEHD; (b) PP/PEHD/EPDM-MAH; (c) PP/PEHD/C5; (d) PP/PEHD/EPDM-MAH/C5[69]

Le **Tableau III-4** récapitule les résultats des propriétés mécaniques et thermiques des différents mélanges avec et sans compatibilisant et Cloisite 15A, a priori le PP possède de bonnes propriétés mécaniques comparé au PEHD, tandis que les mélanges PP/PEHD possèdent de faibles propriétés mécaniques comparés aux polymères parents.

Tableau III-4 : Représentation des données thermiques et mécaniques des échantillons étudiés [69]

Echantillons	Propriétés				
	T _d (5%) °C	T _d (10%) °C	σ(MPa)	A (%)	a _k (Kj/m ²)
PP	286.3	345.7	34.5	12.6	4.6
PEHD	361.0	414.4	24.1	810.8	18.7
PP/PEHD	300.3	381.1	29.3	6.2	4.1
PP/PEHD/EPDM-MAH	301.5	361.1	19.4	8.8	68.8
PP/PEHD/C3	325.6	428.2	29.7	6.1	4.2
PP/PEHD/C5	328.1	432.8	29.6	7.0	4.2
PP/PEHD/EPDM-MAH/C3	326.4	452.7	19.1	7.8	57.6
PP/PEHD/EPDM-MAH/C5	329.5	450.4	18.1	7.1	52.0

Les résultats obtenus par la thermogravimétrie **Figure III-18** montrent que le PEHD vierge est plus stable thermiquement que le PP. Les mélanges PP/PEHD ont une stabilité thermique intermédiaire entre celle des deux polymères. Tandis que les mélanges avec compatibilisant ont une stabilité thermique inférieure aux mélanges sans compatibilisant ceci est dû à la présence de l'insaturation présente dans l'EPDM-MAH, mais l'ajout de la Cloisite a nettement amélioré cette stabilité.

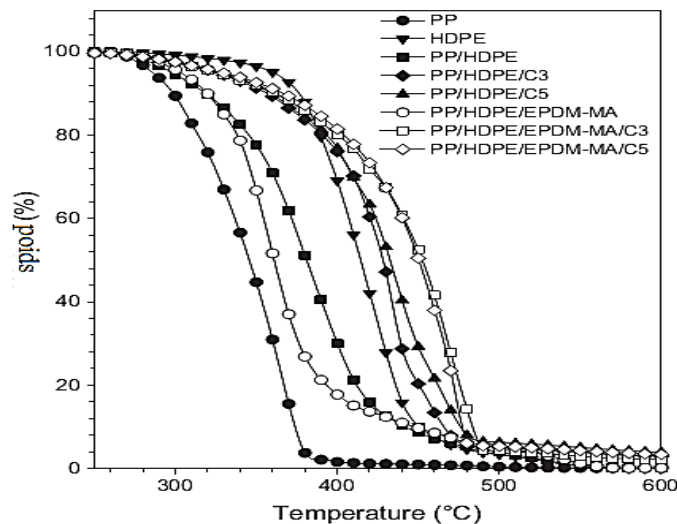


Figure III-18 : Thermogrammes ATG des échantillons étudiés [69]

Misra et al.[70]ont étudié le comportement à la rupture PP/PEHD/argile nanocomposites,ils ont constaté que l'ajout de 4% en poids nano-argile diminue la force d'impact de l'un copolymère PEHD à toutes les températures d'essai allant de 40°C-70°C au-

dessus de $T_g = -114^\circ\text{C}$ et augmente la résistance aux chocs de PP, lorsque la température d'essai est de l'ordre de 0°C à 70°C ($T_g=9^\circ\text{C}$). Ils ont retenu quand la température d'essai est inférieure à 0°C . Le renforcement des deux PE et PP avec nano-argile modifié le principal mécanisme de déformation lors l'essai de choc **Figure III-19**.

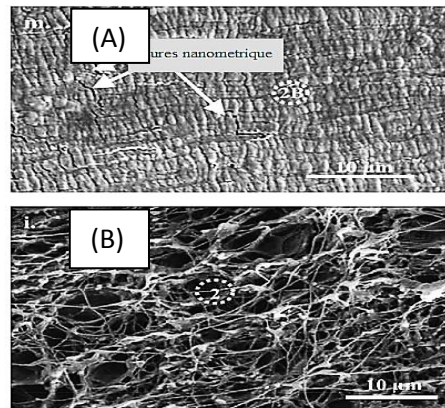


Figure III-19 : Micrographie MEB : copolymère PE pur (A) et PE nanocomposite polymère-argile dans la zone de propagation (B) [70]

Ils ont également constaté que la taille des sphérolites moyenne du PP pur a diminué de $210\ \mu\text{m}$ jusqu'à $14\ \mu\text{m}$ et la température de cristallisation augmente de 114°C à 127°C .

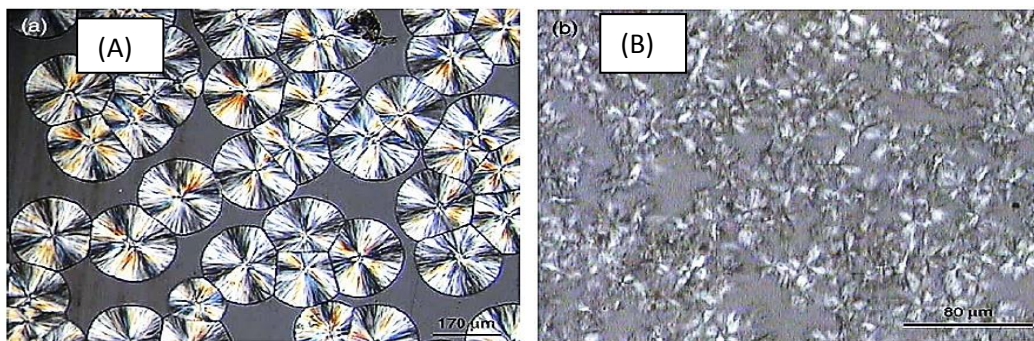


Figure III-20: Image MET de la sphérolites (A) polypropylène pur et (B) 4% en poids d'argile nanocomposite [70]

D'autres observations ont été faites par Zoukrami [71] sur des nanocomposites polypropylène/montmorillonite préparés par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse double vis. L'auteur rapporte que l'utilisation d'un agent compatibilisant est nécessaire pour assurer la dispersion de la charge et ainsi augmenter la surface de contact polymère/particule, critère déterminant dans les propriétés du matériau. Il s'avère que l'introduction de la montmorillonite dans la matrice augmente les paramètres comme le module de Young E , mais en contrepartie diminue la déformation à la rupture. L'étude

a permis de souligner clairement l'influence des conditions de transformation sur l'état de dispersion et la morphologie du matériau. De plus, elle indique que le couplage chimique/mécanique est indispensable dans le système étudié pour atteindre un module élastique élevé.

A.Hellati[72] Son travail, qui porte principalement sur l'étude des propriétés rhéologiques, thermiques, structurels et mécaniques des mélanges (PET /iPP) en fonction de la composition du mélange, compatibilisé avec le styrène éthylène-butadiène-styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-MAH) et renforcés par la montmorillonite modifiée par l'octadécylamine. L'étude par la spectroscopie à balayage différentielle a révélé que les températures de fusion des deux polymères le PET et iPP sont de 246 °C et 164 °C respectivement, et que ces températures sont presque constante pour tous les mélanges avec et sans compatibilisant. Le même phénomène est obtenu avec l'ajout de la montmorillonite. L'étude par la DSC nous a permis de calculer le taux de cristallinité des deux polymères pour les différentes compositions. Les résultats obtenus par la WAXS ont révélés que le PET est complètement amorphe par contre le PP isotactique est semi cristallin avec taux de cristallinité qui avoisine 50%. D'autres parts le taux de cristallinité de l'iPP diminue en fonction de la composition du mélange. L'auteur a aussi pu notifier la disparition du pic caractéristique de l'argile pour tous les mélanges confirmant ainsi l'exfoliation de la montmorillonite dans les mélanges. La micro dureté a confirmée l'incompatibilité des mélanges PET/iPP. Et que l'incorporation du compatibilisant améliore nettement cette incompatibilité

Dans le cas des mélanges compatibilisés, le comportement de la dureté a été expliqué par l'hypothèse que l'épaisseur des lattices de l'iPP est affectée par l'ajout de SEBS-g-MAH, ce dernier est un matériau amorphe constitué par une courte chaîne à caractère élastomère. Toutefois, l'effet du mélange contribue largement à l'augmentation du désordre et par conséquent les valeurs obtenues pour les mélanges sont inférieures à celles des homopolymères. Les valeurs de la microdureté obtenues pour les mélanges avec la montmorillonite sont supérieures à celles sans argiles. La dégradation thermique du PET et PP testé par ATG sous atmosphère inerte nous ont permis de conclure que les températures de décomposition pour les deux polymères sont très proches. En effet la température de décomposition du PET pur est d'environ 410°C alors que celle du PP est d'environ 475 °C. Aussi, il a été observé qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre la température de début de dégradation thermique des mélanges compatibilisés. A partir de ces résultats, il a conclu

que les homopolymères à savoir le PET et PP et leurs composés compatibilisés avec le SEBS-g-MAH ont presque la même stabilité thermique et donc la compatibilité n'a pas d'effet sur la stabilité des mélanges. Par contre l'ajout de la montmorillonite favorise la stabilité des mélanges.

A partir de la photographies obtenues par microscopie optique et électronique il a observé qu'il y a une dispersion irrégulière de la taille et de la forme de la phase PET qui correspond à la phase mineure dans la formulation PET/PP(20/80) c'est-à-dire que le taux de PET est de (20%) dans ce mélange, il a été remarqué aussi que les bulles sont recouvertes par une phase continue (dominante) qui correspond au taux de PP dans les mélanges et qui est de (80%). Les images microscopiques montrent nettement une seule phase en évoquant le taux de SEBS-MAH d'une part et les fortes interactions polymère- compatibilisant d'autre part.

L'ensemble des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier ont permis de prédire que les bandes observées sont uniquement les seules bandes caractéristiques des deux polymères sans aucune nouvelle bande qui confirme la séparation de deux polymères (PET/iPP).

Concernant les spectres obtenus pour les mélanges compatibilisés avec le SEBS-g-MAH et après ajout de l'argile, dans ces figures la même observation a été constatée concernant l'apparition de nouvelles bandes. En effet il a été observé que les bandes caractéristiques des quatre constituants (PET/PP/SEBS-MAH) et montmorillonite sans aucune nouvelle bande. Dans ce cas l'auteur a conclu qu'il y a adhésion physique entre les phases dispersées.

Cheng et al.[73] se sont intéressés au mode d'élaboration de nanocomposites à base de silice et de polyoléfines (polypropylène et polyéthylène). Les auteurs ont employé deux méthodes de préparations différentes. La première dite « méthode à deux étapes », elle consiste en une polymérisation in-situ de l'éthylène monomère en polyéthylène sur les particules de silice. Les différents mélanges sont réalisés à des taux de silice de 0.5, 1 et 2 % en poids. La seconde méthode dite à « étape unique » consiste à introduire directement 20 % en poids de silice dans les deux polyoléfines. La morphologie étudiée par Microscopie Electronique à Transmission (MET) des nanocomposites à base de PE formulés à partir de 0.5 et 2 % en poids de silice est donnée par la **Figure III-21**. Les micrographes obtenus montrent que les particules de silice sont dispersées uniformément dans la matrice polymère. L'étude des propriétés thermiques des différents nanocomposites élaborés sont reportées dans le **Tableau III-5**

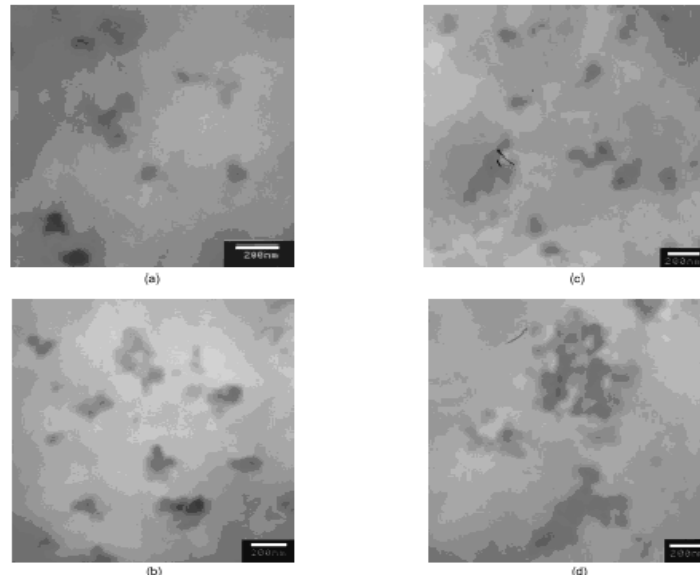


Figure III-21 : Image MET (a) PE05, (b) PE20, (c) PP20 et(d) PE20M [73]

Les résultats montrent que l'ajout de la silice dans les polyoléfines a une faible influence sur la température de fusion. En contrepartie une augmentation du taux de cristallinité est enregistrée pour l'ensemble des composites étudiés. De ce fait la silice joue le rôle d'agent de nucléation favorisant la croissance des cristallites depuis les particules vers le polymère en masse. Dans le cas des nanomatériaux contenant 2 % en poids de silice, les valeurs des taux de cristallinités diffèrent notablement en fonction du mode d'élaboration. Les échantillons préparés en une seule étape donnent des taux de cristallinités inférieurs par rapport à ceux élaborés en deux étapes. L'explication proposée réside dans la mauvaise dispersion des particules de silice au sein des polymères. Ce qui montre l'avantage de la méthode à deux étapes dans la production des nanocomposites avec des taux de cristallinités élevés.

Tableau III-5 : Données obtenues lors de l'analyse calorimétrique différentielle des Nanocomposites [73]

Echantillon	T _F (°C)	ΔH _f (j/g)	X (%)	Echantillon	T _F (°C)	ΔH _f (j/g)	X (%)
PE	132	188	63.1	PP	167	83.4	40.3
PE05	134	202	67.6	PP05	169	96.9	46.6
PE10	134	209	69.3	PP10	170	95.8	45.8
PE20	135	208	68.3	PP20	170	97.6	46.2
PE20M	134	202	66.3	PP20M	170	93.4	44.2

L'étude de la stabilité thermique des nanocomposites par l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), montrent que l'incorporation de la silice dans le PE affecte la température de décomposition du polymère. Néanmoins, la stabilité thermique des nanocomposites préparés en une seule étape est inférieure par rapport à ceux élaborés en deux étapes. Les auteurs ont également étudié les propriétés mécaniques en traction des différents échantillons **Tableau III-6**. Les résultats montrent un meilleur comportement des nanocomposites par rapport aux polymères purs. De plus, les propriétés augmentent avec le taux d'incorporation de la silice et ceux quelle que soit le mode d'élaboration.

Tableau III-6 : Les propriétés mécaniques des polyoléfines et des composites polyoléfines/silice [73]

Echantillon	σ_y (MPa)	E(MPa)	ϵ (%)	Echantillon	σ_y (MPa)	E(MPa)	ϵ (%)
PE	24.3	282	900	PP	33.1	581	46.4
PE05	25.9	297	930	PP05	34.2	596	48.2
PE10	26.5	303	960	PP10	34.7	602	48.9
PE20	28.3	317	1030	PP20	35.5	623	49.9
PE20M	26.3	299	925	PP20M	34.3	592	48.3

REFERENCES

- [1] A.Okada, M.Kawasumi, K.Toshioand K.Osami, «Synthesis and characterization of a nylon 6/clay hybrid »,Journal of Polymer preprints, **1987**,28, 447-448
- [2] E.Papirer, « Interaction Charge Polymère en relation avec les Problèmes de renforcement », Journal of Caoutchoucs and Plastiques, **1979**,81, 592-598.
- [3] M. Alexandre and M. Dubois, «Polymer / layered Silicate Nanocomposites: Preparation Properties and uses of New Class of Materials », Journal of Materials Science and Engineering, **2000**, 28, 1-63.
- [4] S. S. Ray and M. Okamoto, « Polymer/Layered silicate Nanocomposites », A Review From Preparation to Processing in Polymer Science, **2003**, 28, 1539-1641.
- [5] W.K. Wong and G. Ourieva, « Filler-Filler Interaction and Filler-Polymer Interaction in Carbon black and Silicate filled », Journal of Macromolecular, **2003**, 194, 175-184.
- [6] H. Van Dammeand A. Burr, « Fillers Design and Best Use: Recent Trends and Basic Questions », Journal of Macromolecular, **2003**, 194, 1-12.
- [7] R.E. Grim, « Clay mineralogy », Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), **1953**.
- [8] H.B. Rhaïem, «Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles DRX et par MET : Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation», Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, **1999**,262.
- [9] C.D.Shackelford, H. Craig, C.H.Benson, T. Katsumi, T.B. Ediland L.Lin, « Evaluating the hydraulic conductivity of GCs permeated with non-standard liquids»,Journal of Elsevier Science, **2000**, 18, 133-161
- [10] T.A.Egloffstein, « Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs», Journal of Geotextiles and Geomembranes, **2001**, 19, Iss.7, 427-444.
- [11] G.Pédro, « Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol»,Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, **1994**, 665.
- [12] S. Caillère, S. Hénin and M. Rautureau, «Minéralogie des argiles», 2ème édition.**1982**.
- [13] R.A. Schoonheydt, «Mineral Surfaces», Edité par D.J. Vaughan et R.A.D. Patrick (Chapman et Hall, Londres), chapitre 9 (Clay mineral surfaces), **1995**, 303-332.
- [14] G.Sposito,« Surface reactions in natural aqueous colloidal systems»,Journal of Chimica, 1989, 43, 169-176.
- [15] A.Mehlich, « Determination of cation-and anion-exchange properties of soils», Journal of Soil Science, **1948**, 66, 429-445.
- [16] U.HofmannandK.Giese, « Über den Kationenaustausch a Tonmineralien, Kolloidzeitschrift», **1939**, 21-36.

- [17] S.Kloppenburger «Kolloidchemische Steuerung der Porosität aggregierter Tonminerale, Dissertation», Universität Kiel. **1997**.
- [18] J. G.Lagaly, « Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study», Journal of Colloid Polymer Science, **2003**, 281, 293-301.
- [19] J.Pleysier and A. Cremers, « Stability of silver-theorem complexes in montmorillonite clay», Farad. Trans, **1975**, 71, 256-264.
- [20] L.Orsini and J.C. Remy, « Utilisation du chlorure de cobalt hexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols », Journal of Science du sol, **1976**, 4, 269-275.
- [21] F.Bergaya and M.Vayer, « CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex», Journal of Applied clay science, **1997**, 12, 275-280.
- [22] L.P. Meier and G.Kahr, « Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine », Journal of Clays and Clay Minerals, **1999**, 47, 386-388.
- [23] A.K. Helmy, E.A.Ferreiro, S.G. de Bussetti and N.Peinemann, « Surface areas of kaolin a-Fe₂O₃ and hydroxy-Al montmorillonite », Journal of Colloid and Polymer Science, **1998**, 276, 539-543.
- [24] M. Xanthos, « Functional fillers for plastics, Part II. In: «Clay, Nanoclay and nanocomposites », 2^{ed} Edition, John Wiley and Sons, New York, **2005**, 176-187.
- [25] Y.Zhong and S.Q.Wang, « Exfoliation and yield behavior in nanodispersion of organically modified montmorillonite clay», Journal of rheology, **2003**, 47, 483-495.
- [26] P.Reichter, « Polypropylene/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification», Journal of Macromolecular Materials and Engineering, **2000**, 275, 8-17.
- [27] A.Illaik, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/Hydroxydes double Lamellaires», (HDL) [en ligne]. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal, 29 septembre **2008**, P11. Disponible sur : <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/73/06/33/PDF/2008CLF21858.pdf> (Consulté le 15/04/2013).
- [28] E.H.Babacar, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de Cellulose », [en ligne]. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Grenoble, 30 Janvier **2008**, P 45, 55. Disponible sur : http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/26/88/28/PDF/these_BLY.pdf (consulté le 10/03/2013).
- [29] A.Fatima, « Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée », [en ligne]. Mémoire de magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf, 14 /07/2010, P10, 11, 12, 13, 14. Disponible sur : http://www.univ-usto.dz/LPPMCA_siteweb/bilan/magister/assassi%20magister.pdf (consulté le 18/04/2013).
- [30] D.M.Lincoln, R.A.Vaia and Z.G.WANG, « Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon6/montmorillonite nanocomposites », Journal of Polymer, **2001**, 42, 9975-

9985.

- [31] X.Liu, Q. Wu, L.A.Berglund and Z.Qi, «Investigation on unusual crystallisation behavior in polyamide 6/montmorillonite nanocomposites», *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, **2002**, 287, 515-522.
- [32] F.J. Medellin-Rodriguez, C. Burger, B.Hsiao, B.Chu, R.A.Vaia and S. Phillips, «Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization», *Journal of Polymer*, **2001**, 42, 9015-9023.
- [33] K.E.Strawhecker and E.Manias, «Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites», *Journal of Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 2943-2949.
- [34] T.S.Ellis and J. D'Angelo, «Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite», *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 90, 1639-1647
- [35] J.Li, C. Zhou and W. Gang, «Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite», *Journal of Polymer Testing*, **2003**, 22, 217-223.
- [36] W.Xu, G.Liang, H.Zhai, S.Tang, G.Hang and W.P.Pan, «Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite», *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 1467-1474.
- [37] R.A.Vaia, H.Ishil and E.P.Giannelis, «Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicate», *Journal of Chemistry of Materials*, **1993**, 5, 1694-1699.
- [38] T.Agag and T.Takeichi, «Polybenzoxazine-montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization», *Journal of Polymer*, **2000**, 41, 7083-7090.
- [39] A.Tabtiang, S. Lumlon and R.A.Venables, «The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methylmethacrylate)/clay composites», *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 2559-2568.
- [40] H.L.Tyan, K.H.Weii and T.E.Hsieh, «Mechanical properties of clay polyimide nanocomposites via ODA-modified organoclay», *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 2873-2878.
- [41] S.Ray and M.Okamoto, «Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing », *Journal of Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1539-1641.
- [42] H.R.Dennis and C.D.L.D.Kim, «Effect of processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites», *Journal of Polymer*, **2001**, 42, 9513-9522.
- [43] J.W.Cho and R.D.Paul, «Nylon 6 nanocomposites by melt compounding», *Journal of Polymer*, **2001**, 42, 1083-1094.
- [44] R.A.Vaia and K.D.Jandi, «Kinetics of polymer melts interaction», *Journal of Macromolecules*, **1995**, 28, 8080-8085.

- [45] B.De Roover, «Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene nanocomposites», *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer chemistry*, **1995**, 33, 829-842.
- [46] M.Kawasumiand N.Hasegawa, «Preparation and mechanical properties of PP-clay hybrids», *Macromolecules*, **1997**, 30, 6333-6338.
- [47] S.N.Sathe, G.S.R.Raoand S.Devi, «Grafting of maleic anhydrides onto PP Synthesis and characterization», *Journal of Applied Polymer Science*, **1994**, 53, 239-245.
- [48] S.H.P. Bettini and J.A.M. Agnelli, « Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion », *Journal of Applied Polym Science*, **2002**, 85, 2706-2717.
- [49] S. Boucard, « Développement de formulations polyoléfines / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre », Thèse, INSA Lyon, **2004**.
- [50] S.H.P.BettiniandJ.A.M.Agnelli, «Evaluation of methods used for analyzing maleic anhydride grafted onto PP by reactive processing», *Journal of Polymer Testing*, **2000**, 19, 03-15.
- [51] A.V.Machado, M.Vanduinand J.A.Covas, «Polyolefin modification along the axis of twin screw extruder: maleic anhydride grafting», *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 38, 3919-3932.
- [52] M.Slavons,«quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations and FTIR spectroscopy», *Journal of Polymer*, **2000**, 4, 1989-1999.
- [53] J.Shid, «functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion, mechanism of melt grafting», *Journal of Polymer*, **2001**, 42, 5549-5557.
- [54] N.Liuand W.Baker, «Fonctionalization of polyethylene and their use inreactive blending». *Journal of Applied Polymer Science*, **1990**, 41, 2285-2300.
- [55] N.Gaylord, «Non degradative reaction of Maleic Anhydride and molten polypropylene in the presence of the peroxides», *Journal of Polymer Science, Polymer Letter Edition*, **1983**, 21, 23-40.
- [56] K.Russell, « Grafting of maleic anhydride to n-eicosane », *Journal of Polymer Science*, **1988**, 26, 2273-2280.
- [57] W.Heinen, «Study of grafting maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene and ethylene propylene copolymer», *Journal of Macromolecule*, **1996**, 29, 1151-1157.
- [58] M. Biswas and S.S. Ray, «Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonitenanocomposites», *Journal of Advanced Polymer Science*, **2001**, 155, 167–221.
- [59] P.C.LeBaron, Z. Wang and TJ.Pinnavaia,«Polymer-layered silicate nanocomposites», an overview.*Appl. Clay. Sci.* **1999**, 15, 11–29.
- [60] R.A.Vaiaand E.P.Giannelis, «Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment», *Journal of Macromolecules*, **1997**,30, 8000–8009.

- [61] N.Fedullo, M. Sclavons, C.Baillyand J.M.Lefebvre, «Nanocomposite from Untreated Clay», Amyth, macromo.Symp, **2006**,233, 235-245.
- [62] A.B. Morgan and J.W. Gilman, «Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study», Journal of Applied Polymer and Science, **2003**, 87, 1329–1338.
- [63] C. Albano, « Mechanical and Morphological Behavior of Polyolefin Blends in the Presence of CaCO₃ », Journal of Composite Structures, **2000**, 48, 49-58.
- [64] M. Arroyo Ramos, M. Sanchez-Bernaand J.P. Vigo Mathieu, « Composite Based on LDPE / PP Blend and Talc: Influence of Processing on Tensile and Flexural Behavior », Journal of Polymer Engineering, **1990**, 31, 245-252.
- [65] M. Arroyo Ramos, « Effect of Talc Surface Treatment on the Mechanical Properties of Composites Based on PP/HDPE Blend Matrices », Journal of Polymer Engineering and Science, **1991**, 31, 245-251.
- [66] J.Zonzalez, C. Albano, M.Ichazoand B. Diaz, « Effect of Coupling Agents on Mechanical and Morphological Behavior of the PP/PEHD Blend with two Different CaCO₃ », Polymer European Journal, **2002**,38, 2465.
- [67] J. Ville, J. Huitric, P. Medericand T. Aubry,« Morphologie et propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PE/PA/argile : influence du mode d'élaboration et de la fraction d'argile »,18^{ème}Congrès Français Mécanique, Grenoble, 27-31 août **2007**.
- [68] F.C.Chiu, H.Z.Yenand C.E.Lee, «Characterization of PP/HDPE blend based nanocomposites using differents maleated polyolefins as compatibilizers», Journal of Polymer Testing, **2010**, 29, 397-406.
- [69] F.C.Chiu, H.Z.Yen and C.C.Chen, « Phase morphology and physical properties of PP/HDPE/Organoclay nanocomposites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer», Journal of Polymer Testing, **2010**, 29, 706-716.
- [70] A.Misra, G.Sawhneyand E.Bayramli, «Structure and properties of compatibilized blends of polyamide-6 and ABS», Journal of Applied Polymer Science, **1993**, 50, 1179-1186.
- [71] F.Zoukrami, «Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des nanoparticules». Thèse génie des polymères : UFA de Sétif, **2009**.
- [72] A. Hellati, « Etude des propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et spectrales des mélanges PET/PP/ SEBS-g-MAH renforcés par la montmorillonite », Thèse de doctorat, UFA de Sétif, **2011**.
- [73] W.Chengand W.Miao, «Synthesis of silica/polyolefin nanocomposites via two-step method », Iranian Polymer Journal, **2009**,118, 365-371.

CHAPITRE IV

MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

IV-1- Résines :

Les résines utilisées dans cette étude sont le polyéthylène haut densité (PEHD) et le polypropylène (PP).

IV-1-a- Polyéthylène haute densité (PEHD) :

C'est un produit commercialisé sous la marque **lanufene HDI-6507UV** vendu par « l'Entreprise Ras Lanuf Oil and Gas Processing » de Tripoli, Lybie. Il s'agit d'un thermoplastique semi cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de granulés opaques dont les caractéristiques essentielles sont résumées dans le **Tableau IV-1**.

Tableau IV-1 : Principales caractéristiques du PEHD [1]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
Masse volumique	0,95	g/cm ³	ASTM D-1505
Indice de fluidité	7.5	g/10min	ASTM D-1238-826
Taux de cristallinité	70	%	DSC
Température de fusion	130	°C	DSC

IV-1-b- Polypropylène (PP)

C'est un homopolymère commercialisé sous la marque SUMITOMO POLYPROPYLENE Y101 vendu par « la société SUMITOMO CHEMICAL ASIA » de Brussel, Belgique. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de granulés résistant et transparent dont les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le **Tableau-IV-2**.

Tableau IV-2 : Principales caractéristiques du PP [2]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
Masse volumique	0,90	g/cm ³	ASTM D-1505
Indice de fluidité	15	g/10min	ASTM D-1238-826
Taux de cristallinité	50	%	DSC
Température de fusion	161	°C	DSC

IV-1-c- Agents compatibilisants

L'utilisation d'agents compatibilisants est une technique très employée. L'exemple principal est l'incorporation de copolymères diblocs dont les deux blocs sont respectivement miscibles avec chacune des phases (ceci implique que la structure chimique des motifs unitaires de chacun des blocs présente des affinités avec celle de chacune des phases). Les polymères diblocs migrent alors vers les interfaces et les stabilisent en réduisant l'énergie interfaciale qui est la force motrice du grossissement des domaines. L'interface dans les mélanges de polymères non miscibles est donc d'une importance capitale vue les interactions physiques et chimiques qui se développent aux limites des phases contrôlant l'ensemble des performances des mélanges. D'une interaction forte résulte une bonne adhésion et un transfert de contrainte efficace de la phase continue à la phase dispersée. Bien que l'adhésion interfaciale contrôle essentiellement les propriétés mécaniques, les caractéristiques rhéologiques et les conditions de transformation sont largement affectées par le mouillage et les phénomènes d'absorption associés à l'adhésion. Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre phases non miscibles, impliquent l'ajout d'un tiers corps qui assure le contrôle de la morphologie et la stabilité des systèmes biphasiques. La voie de compatibilisation envisagée dans cette étude nécessite l'utilisation de molécules susceptibles d'engendrer des interactions avec les constituants des mélanges PP/PEHD et PP/PEHD/OMMT que nous comptons élaborer par la suite.

Le choix de ces compatibilisants est justifié par leur miscibilité dans le mélange binaire PP/PEHD. De plus, la nature polaire de ces polymères favorise les interactions avec la montmorillonite et assurent de ce fait une bonne adhésion interfaciale mais aussi une bonne dispersion des particules due à un état d'exfoliation bien abouti. Si l'intérêt porté aux

polyoléfines est si grand, c'est que la fonctionnalisation des chaînes par des groupements polaires permet l'élargissement du domaine d'application de ces matériaux.

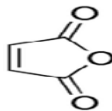
Pratiquement, la réalisation du greffage s'effectue à l'état fondu en présence d'un peroxyde organique et des molécules insaturées d'anhydride maléique. Dans le cadre de ce travail, la fonctionnalisation des polymères destinés à être utilisés dans la compatibilisation des mélanges et des nanocomposites est réalisée à l'état fondu en présence du dicumyle de peroxyde et l'anhydride maléique [3].

Les agents de compatibilisation (PP-g-MAH, PE-g-MAH, EPDM, EPDM-g-MAH et SEBS-g-MAH) sont choisis en fonction des interactions qu'ils sont susceptibles d'engendrer avec les constituants des mélanges.

IV-1-c-1- L'anhydride maléique (MAH)

Le MAH est un composé chimique sous forme de pastilles blanches, d'une importance majeure pour le greffage des mélanges à base des polyoléfines. Le MAH est essentiellement obtenu par l'oxydation du benzène sur le V_2O_5 à une température environ de 400°C . Le MAH employé est vendu par la société Bayer (M) Ltd. de Cologne, Allemagne. Les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le **Tableau IV-3**[4].

Tableau IV-3 : Principales caractéristiques du MAH [4]

Paramètres	MAH
Formule générale	$C_4H_2O_3$
Structure	
Masse molaire	98 g/mol
État physique	Solide
Aspect	Poudre blanche
Point de fusion	$52,8^\circ\text{C}$
Point évaporation	202°C

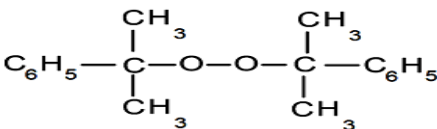
IV-1-c-2- le peroxyde de dicumyle (DCP)

La nature chimique des radicaux générés par la décomposition de l'amorceur joue un rôle essentiel dans la sélectivité des réactions radicalaires. Le choix d'un amorceur qui génère des radicaux alcoxyles est une voie pour minimiser la réaction secondaire d'homopolymérisation du monomère de greffage. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfines sont préférentiellement des peroxydes.

L'amorceur radicalaire est choisi aussi en fonction des conditions du procédé d'extrusion, où la température est relativement élevée de 140 à 190°C.

En effet, plus la température augmente plus la réaction de scission-β est favorisée. Il est donc souhaitable de travailler aux plus basses températures possibles afin d'orienter la décomposition de l'amorceur principalement vers la formation de radicaux alcoxyles pour l'abstraction d'atome d'hydrogène. C'est donc pour cette raison que notre choix s'est porté sur le peroxyde de dicumyle. Le DCP employé est vendu par la société Bayer (M) Ltd. De Cologne, Allemagne. Les différentes caractéristiques de DCP sont compilées dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : Principales caractéristiques du DCP [5]

Paramètres	DCP
Structure	
Aspect	Solide cristallisé
Masse molaire	270 g/mol
T _d	178°C
Degré de pureté	99 %

IV-1-c-3-Greffage de PP-g-MAH et de PEHD-g-MAH

Le peroxyde de dicumyle et l'anhydride maléique sont dispersés et homogénéisés dans un excès d'acétone, la solution obtenue est utilisée pour l'imprégnation des granulés des différents polymères étudiés. L'acétone est ensuite évaporée à 60°C dans une étuve sous vide.

Le greffage est réalisé à l'état fondu dans une extrudeuse monovis, les températures des zones de dosage, d'alimentation et de compression sont consignées dans le **Tableau IV-5** respectivement pour le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) et l'éthylène greffé anhydride maléique (PEHD-g-MAH). La vitesse de la vis est de 30 tr/min. Les extrudats obtenus sont soumis à un broyage puis conservés dans des sacs en plastique à l'abri de l'humidité.

Tableau IV-5 : Températures des trois zones de l'extrudeuse sélectionnées pour la fonctionnalisation des polymères

Température (°C)	PP-g-MAH	PEHD-g-MAH
Zone de dosage	160	150
Zone d'alimentation	190	180
Zone de compression	200	190

IV-1-c-4- EPDM-g-MAH

L'EPDM utilisé est de type Norbornène (ENB), il est commercialisé sous la référence **Nordel IP 4640** « Dupont Dow Elastomers » par la société (Dow Chemical Company).

Le greffage de l'EPDM [7] a été effectué à l'aide d'un plastographe à une Température de 180°C pendant 10 min à une vitesse de 30 tr/min avec : 35g d'EPDM+ 0,05% DCP +2% MAH. Les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le **Tableau IV-6**.

Tableau IV-6 : Principales caractéristiques de l'EPDM [6]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
Densité	0,86	g /cm ³	ASTM D297
Viscosité de mooney(ML (1 + 4), 125°C)	40	MU	ASTM D1646
Taux de l'éthylène	55	%	ASTM D3900
Taux de ENB	5	%	ASTM D6047
Taux de PP	40	%	ASTM D3900

IV-1-c-5-SEBS-g-MAH

Le SEBS utilisé est un copolymère commercialisé sous la marque Kraton F-G 1901X vendu par « *la société Schellchemicalcompany* » the Hague (Netherland). Les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le **Tableau IV-7**.

Tableau IV-7: Principales caractéristiques duSEBS-g-MAH [8]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
Densité	0,919	g /cm ³	/
Indice de fluidité	22	g/10min	ASTM D-1238
Taux de Styrène	30	%	/
Taux de greffage	2	%	/

IV-2- Détermination du taux de greffage des polymères fonctionnalisés

Le dosage chimique des fonctions greffées est réalisé directement et en retour, éventuellement après hydrolyse des cycles. Classiquement, une base minérale (hydroxyde de potassium) en solution alcoolique est utilisée. Le dosage est réalisé à chaud à une température suffisante pour que le polymère soit solubilisé.

A partir des mélanges réalisés, des films ont été préparés et soigneusement séchés dans une étuve à 100°C pendant 3 heures. Les différents films ont été par la suite soumis à un lavage répété avec l'acétone afin d'éliminer l'excès d'anhydride maléique. Les échantillons

récupérés sont séchés dans une étuve à 80°C. L'évaluation de la quantité d'anhydride maléique dans le polymère greffé est réalisée par dosage chimique des groupes acides obtenus par hydrolyse des groupes anhydrides. L'extraction et le dosage sont réalisés sur une prise d'essai de 2 grammes de films obtenus par compression à 190°C sous une pression de 180 Kg/cm²découpés en petits morceaux dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et contenant 0,3 ml d'eau saturée de 150 ml de xylène. L'ensemble est porté à ébullition pendant 1 heure, la solution chaude est titrée immédiatement avec de la potasse alcoolique 0,05 N en suivant l'évolution de la réaction acido-basique en présence de la phénophtaléine (1% dans le méthanol). La fin du dosage se manifeste par la disparition de la couleur rose au point d'impact. Le nombre d'acide et le taux massique de greffage sont obtenus à partir des équations suivantes :

$$\text{Nombre d'acide (mg KOH / g polymère)} = \frac{V_{\text{KOH}} \text{ (ml)} \cdot N_{\text{KOH}} \cdot 56,1}{P_{\text{polymère}} \text{ (g)}}$$

$$\% \text{ (MAH)} = \frac{\text{Nombre d'acide} \cdot 98}{2 \cdot 56,1} \dots\dots\dots \text{(IV.1)}$$

IV-3- Montmorillonite

IV-3-a-Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)

Toutes nos expériences ont été réalisées sur un même lot de Maghnite provenant du gisement Roussel de Maghnia du côté des frontières Algero-marocaines. La composition chimique de cette bentonite est la suivante **Tableau IV-8**.

Tableau IV-8: Composition chimique de la bentonite algérienne issue du gisement Roussel de Maghnite [9]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As
69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique, consiste à enlever toutes les impuretés et phases cristallines contenues dans l'argile (quartz, feldspath calcite, matières organiques ...), à remplacer tous les cations échangeables par des cations de sodium tous identiques et recueillir la fraction granulométrique inférieure à 2 µm. Cette préparation se fait en plusieurs étapes.

- 1- Broyage de la bentonite
- 2- Purification de la bentonite

3- Echange cationique

4- Lavage, rinçage, séchage, broyage, conditionnement.

Après le broyage de la bentonite, l'argile est purifiée et débarrassée de toutes les matières organiques, faire introduire 30g d'argile en poudre dans un erlenmeyer de 1litre, ajouté 1000 ml d'eau distillée puis 30 cm³ d'eau oxygénée à 100 volume, le tout est agité pendant 3 heures puis centrifuger pendant 20 à 30 minutes, séparé le surnageant de l'argile, cette dernière est à nouveau remise dans un erlenmeyer propre.

Pour obtenir une argile sodique (Na-MMT), l'échantillon d'argile purifiée est mis en contact avec 1litre de solution de chlorure de sodium (Prolabo) une fois molaire (1M), agité pendant 24 heures, centrifugé pendant 5 minutes, ensuite on sépare le surnageant de l'argile. Refaire trois fois l'opération pour s'assurer de l'échange des cations de départ, ceux qui se trouvaient dans les espaces interfoliaire de l'argile, avec les cations sodium se trouvant dans la solution. L'opération de l'échange doit être suivie par plusieurs lavages successifs de (6 à 7 lavages) pour enlever tous les ions chlorure et d'autres minéraux et impuretés.

Pour procéder à cette opération, la Na-MMT est plongée dans un litre d'eau distillée, agitée pendant 15 minutes centrifugées pendant 10 à 15 minutes. Le surnageant est séparé de la Na-MMT. L'opération est répétée de 6 à 7 fois. Le surnageant est testé au nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité blanc de chlorure d'argent.

La montmorillonite ainsi lavée est mise à nouveau dans 1litre d'eau distillée, agitée pendant 20 minutes puis versée dans une éprouvette de 1litre, conservée pendant 24 heures à l'abri de vapeurs organiques et de la poussière. Ces 24 heures de décantation écoulées pipeté la fraction granulométrique qui se trouve en suspension dans l'eau à 30 cm³ du fond de l'éprouvette. Celle-ci est centrifugée pendant 20 minutes, séparée du surnageant. La montmorillonite ainsi obtenue est mise à l'étuve pendant 24 heures à 80°C elle est ensuite broyée finement puis conservée dans des flacons étanches et propres, à l'abri de toutes les contaminations [9].

IV-3-b-L'organophilisation (O-MMT)

A partir de la montmorillonite sodique notée Na-MMT (de CEC 80 meq/100g [Na-MMT]) on synthétise une montmorillonite organophile de 1 CEC d'octadecylamine

Dans une fiole jaugée de 1litre, introduit 10 ml d'HCl 1M. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution est versée dans un erlenmeyer contenant

un barreau aimanté, puis sera portée à la température de l'échange (80°C) sur un agitateur magnétique chauffant. Lorsque la température est stable, introduit 2.9g d'octadécylamine pour l'ioniser. Après trois heures d'agitation à 80°C, l'octadécylamine est ionisé et dissout. Introduire alors 5 g de montmorillonite sodique. Cette quantité a été dispersée auparavant dans 100 ml d'eau distillée pendant deux heures pour lui permettre de gonfler et donc faciliter l'échange. Tout le mélange est agité pendant six heures pour réaliser l'échange entre l'ion sodium et l'ion alkylammonium. Après 6 heures la suspension est centrifugée. La montmorillonite organophile est récupérée, rincée six à sept fois successivement à l'eau chaude à 80°C afin d'éliminer les cations inorganiques. L'efficacité des rinçages est vérifiée par addition de quelques gouttes de nitrate d'argent à l'eau de lavage. Si un précipité blanc apparaît, les rinçages sont répétés jusqu'à son élimination complète. La montmorillonite organophile (O-MMT) est ensuite lavée trois à cinq fois avec un mélange eau/éthanol (50/50) chauffé à 60°C pour éliminer tous les ions alkylammonium qui ont été physisorbés. Lorsque les phases de lavage sont terminées, la suspension est ensuite broyée finement puis conservée à l'abri de toutes les contaminations extérieures [10].

IV-3-b-1-Les tensioactifs (octadécylamine)

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, ils comportent deux parties de polarités différentes. En effet, ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. Les caractéristiques types de l'octadécylamine sont regroupées dans le **Tableau IV-9**

Tableau IV-9: Caractéristiques de l'octadécylamine [11]

Paramètres	Valeurs
Aspect	Poudre jaunâtres
Masse molaire	269 g /mol
Point de fusion	80°C
Point d'ébullition	346.8°C
Poids spécifique à 80°C	0.84- 0.85
Formule générale	C ₁₈ H ₃₉ N

IV-4-TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV-4-1-Elaboration des nanocomposites

Les nanocomposites ont été obtenus en dispersant la nanocharge dans les résines préalablement fondues dans un Plastographe marque «**PLASTI-CORDER** ». Les différents mélanges ont été malaxés et homogénéisés à 200 °C pendant 10 minutes. Enfin, un broyage est nécessaire pour les mesures aussi bien mécaniques que thermiques ou spectroscopiques des matériaux élaborés. Les taux de la nanocharge incorporés dans les différents mélanges varient de 1 à 5 % en poids ; tandis que les mélanges PP/PEHD choisis sont 80/20 et 20/80 en poids. Pour simplifier l'écriture le mélange PP/PEHD sera noté par la lettre $M_1 = 80/20$ et $M_2 = 20/80$, pour les compositions signalées. Les nanocomposites seront notés M/Agent compatibilisant/taux (%) de Montmorillonite organophile. Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type «**Zwick** » modèle 7102 à 220°C et sous une pression de 150 kg/cm² pendant un temps total égal à 6 minutes (2 minutes pour le préchauffage et 4 minutes concernant la compression).

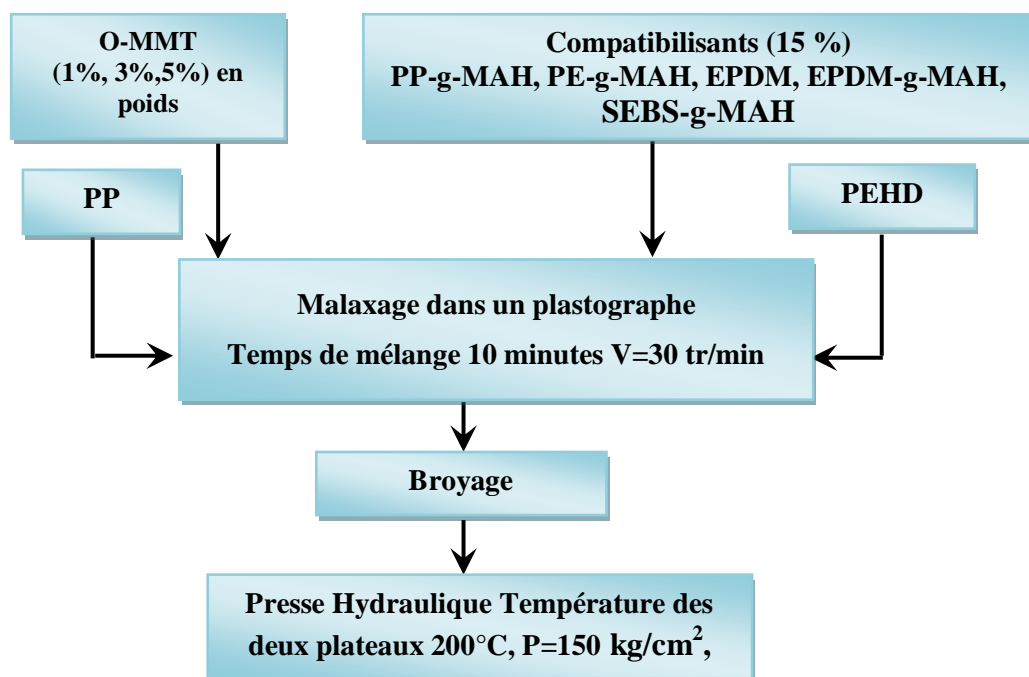


Figure IV-1: Organigramme de l'élaboration des différents matériaux

IV-4-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF type «**SHIMADZU** » modèle 8400 S travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes. La résolution est de 2

cm⁻¹ pour un domaine d'étude de 4000 à 500 cm⁻¹. Le dépôt de l'agent sur la surface du minéral est analysé en transmission à partir des pastilles MMT/KBr. La technique consiste à mélanger intimement l'échantillon avec le bromure de potassium pulvérulent et les pastiller dans un moule convenable sous une pression d'environ 6 tonnes par cm². Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges avec 600 accumulations au minimum.

La spectroscopie IRTF a été également utilisée pour doser les polymères greffés. Dans ce cas l'analyse est basée sur l'exploitation des bandes caractéristiques des groupes carbonyles de l'anhydride maléique. Les spectres sont réalisés sur des films de polymères (purs et greffés) de quelques dizaines de microns d'épaisseur obtenus par compression sur une presse manuelle à 200°C et sous une pression de 180 Kg/cm².

IV-4-3- Mesure de l'indice de fluidité

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un appareil type MELT-INDEXER modèle 5 et qui consiste fondamentalement en un cylindre d'axe vertical placé dans un four et qui 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 1238-82 et repose sur la mesure d'un débit gravimétrique extrudé pendant un temps de référence sous une contrainte exercée par un poids de 2.160 Kg à une température T=230 °C. L'expression suivante a été utilisée :

$$\text{IF } (^\circ\text{C}) = 600 \text{ m / t} \dots\dots\dots(\text{IV.2})$$

m : masse de l'extrudât mesuré en gramme ;

t : temps d'écoulement exprimé en minute.

IV-4-4-Comportement mécanique des nanocomposites

IV-4-4-1-Essai de choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil type «**IMPACTOR CEAST**», et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7.5 Kg, un emplacement pour l'éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée aux cours du choc.

L'éprouvette préparée selon la norme ISO R-180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1mm. Le

choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de **7,5 Kg**. La résilience d'une éprouvette entaillée désignée par a_K est donnée par l'équation **IV.3**:

$$a_K = A_K / (L - P) \times e \dots\dots\dots (IV.3)$$

Où :

A_K : énergie de l'éprouvette (Kj)

L : largeur de l'éprouvette (cm)

e : Epaisseur de l'éprouvette (cm)

P : profondeur de l'entaille (cm)

IV-4-4-2-Essai de traction:

L'essai de traction a été effectué en utilisant des éprouvettes obtenues selon les spécifications de la norme A.S.T.M D-638. La machine de traction utilisée est de type « **zwick/Roell (D-89079ULM)** » assistée par un micro-ordinateur.

L'éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 20 mm/min.

IV-4-4-3-Essais de Microdureté

a) Principe

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité et de leur caractère attractif. Leur résultat donne un aperçu synthétique des propriétés mécaniques du matériau testé.

Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, leur principe est le même ils ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé : essai Brinell, essai Rockwell, essai Shore et l'essai Vickers.

b) Essai Vickers

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carré et d'angle au sommet entre faces opposées égal à **136°**. L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne d (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base, mesuré à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai $F(N)$ est choisie dans une gamme normalisée. La dureté est

donnée par le rapport de F (en kg force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale, exprimée sans dimension.

c) Essais de micro-dureté

La mesure de la dureté des tôles minces et revêtement superficiels nécessite des essais sous très faible charge, dont la profondeur d'empreinte ne dépasse pas **1/10** de l'épaisseur du matériau testé.

d) Micro-dureté Vickers

Analogue à un essai Vickers, elle s'effectue sous une charge de quelques grammes à quelques centaines de grammes. Le microduromètre utilisé comporte une colonne de microscope optique en réflexion, qui permet de viser la zone souhaitée sur un échantillon poli; le pénétrateur Vickers est ensuite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai, puis le microscope permet de mesurer les diagonales de l'empreinte (de quelques microns à quelques dizaines de microns).

L'indenteur a une forme pyramidale avec un angle 136°

La base carrée de l'empreinte d est le moyen de d_1 et d_2

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

L'empreinte

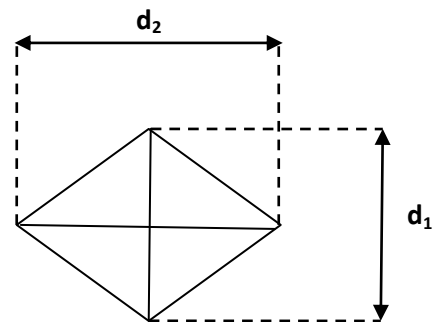
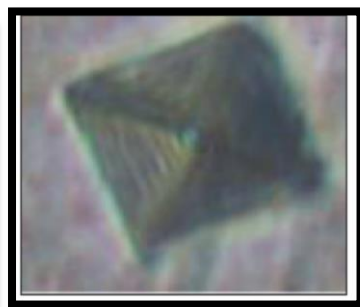
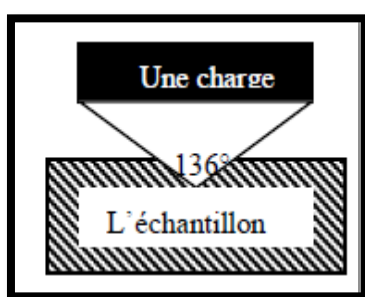


Figure IV-2 : Indenteur et l'empreinte d'indentation [12]

Les mesures de la micro dureté sont effectuées avec un micro duromètre semi-automatique de type Leika VMHT Mot 320 DFC à pénétration Vickers, avec une charge de 0,5 N pendant 0,1 minutes. 8 à 10 mesures ont été réalisées.

IV-4-5- Comportement thermique des nanocomposites

IV-4-5-1- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre DSC marque «**PERKIN ELMER** », série 7 qui a une sensibilité de 0.1 mcal/s en pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la masse de l'échantillon (typiquement 5 mg). Cet appareil utilise un gaz de purge à l'azote couplé à un système de refroidissement à l'eau. Il est entièrement contrôlé par un micro-ordinateur, un logiciel permet d'effectuer le traitement des données et la plupart des calculs désirés.

L'appareil de mesure enregistre les variations de flux de chaleur de l'échantillon sous atmosphère inerte avec un débit de 30 cm³/min pour une vitesse de balayage de 10 °C/min. toutes les manipulations ont été effectuées sous capsule scellée en aluminium.

IV-4-5-2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc....

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée dans une atmosphère déterminée. La montée de la température est de 20 °C/min, la masse de l'échantillon est de 10mg.

L'appareil de mesure est la thermo balance. L'instrument doit être capable d'enregistrer les variations de masse avec une précision meilleure de 0.01% et les variations de température avec une précision de 1%. Dans nos expérimentations nous utilisons une microbalance électronique [**Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer**]. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse

IV-4-6- Diffraction des Rayon - X (DRX)

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre « **X R D 3000 TT SEIFERT** » qui comprend outre l'anode en cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), un monochromateur arrière et un montage $\theta - 2\theta$. Les enregistrements donnent l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Pour notre étude, nous avons utilisé une tension de 40 KV et un courant de 35 mA. Les expériences ont été faites à la température ambiante dans une gamme angulaire $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ avec des pas de

0.05° et une vitesse de balayage de 0.05°min⁻¹. L'analyse est effectuée sur des films fins (100-200 µm) et ce pour l'évaluation du taux de cristallinité des différents échantillons élaborés.

IV-4-7- Caractérisation microscopique des nanocomposites

Les observations au microscope optique ont été réalisées sur microscope «*LaicaLaborlux 12 Pols*» avec un objectif à immersion pour les grossissements importants. Cet appareil est muni d'un dispositif en lumière polarisée et est relié à une caméra qui permet l'acquisition de films et/ou de photos. Les observations ont été faites sur des films obtenus par pressage de la matière entre deux feuilles de toile téflonnée à 220°C sous une pression de 150 kg/cm².

IV-4-8- Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) des nanocomposites

La microscopie électronique est un outil clé pour la compréhension de la morphologie de nos échantillons en raison de sa puissance de résolution. La morphologie des mélanges élaborés aux différentes compositions, a été étudiée au microscope électronique à balayage (MEB) de type **JEOL. JSM 6390LV** de l'université de Mohamed Khider à BISKRA. L'observation a été réalisée sur des surfaces d'éprouvettes obtenues par compression après fracture à très basse température (conditionnement dans l'azote liquide). Cette méthode permet de conserver intacte la morphologie du mélange.

REFERENCES

- [1] Fiche technique de PEHD fournie par l'Entreprise LANUFENE, Ras Lanuf oil and Gas Processing.
- [2] Fiche technique du PP fournie par la société internationale SUMITOMO CHEMICAL ASIA
- [3] F.C.Chiu, H.Z.Yen and C.E.Lee, « characterization of PP/HDPE blend based nanocomposites using different maleated polyolefin as compatibilizers», Polymer Testing, **2010**, 29, 397-406.
- [4] Fiche technique de MAH fournie par Bayer (M) Ltd
- [5] Fiche technique de DCP fournie par Bayer (M) Ltd
- [6] Fiche technique d'EPDM fournie par la société internationale Dow Chemical Company.
- [7] O.P.Grigoryeva, « Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)», European Polymer Journal, **2000**, 36, 1419-1429.
- [8] Fiche technique de SEBS fournie par la société Schell Chemical Company, the Hague (Netherland).
- [9] O. Bouras, «Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation», Thèse de doctorat, Ecole doctorale sciences technologie et santé, Limoges, **2003**.
- [10] H.Khelaf, O.Bourasand V.Perrichon, « Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite»,Microporous materials,**1997**,8, 41.
- [11] Fiche technique de l'Octadecylamine disponible sur <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>: le 15.10.2011.

CHAPITRE V

Résultats et Discussions

V-1- Spectroscopie IRTF des Montmorillonites

V-1-1- Spectroscopie IRTF de la montmorillonite sodique (Na-MMT) et organophile (O-MMT)

La **Figure V-1(a)** illustre le spectre infrarouge de la montmorillonite sodique (**Na-MMT**), l'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques des smectites 2 : 1.

La bande qui s'étale entre 1700 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement **OH** de l'eau de constitution et les vibrations de liaisons de l'eau adsorbée. La bande située entre 3800 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} avec un pic intense et des épaulements vers 3600 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements **OH** de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium ou à un atome de magnésium, ou alors à deux atomes d'aluminium.

Il apparaît également une bande intense située entre 1200 et 900 cm^{-1} centrée vers 1040 cm^{-1} , elle correspond aux vibrations de la liaison siloxane **Si-O**. Les autres bandes à 524 cm^{-1} et plus à droite vers 580 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons **Si-O-Al**, **Si-O-Mg**, **Si-O-Fe**.

La **Figure V-1(b)** illustre le spectre infrarouge de la montmorillonite organophilisée (O-MMT). L'analyse des résultats montre deux bandes additionnelles vers 2948 et 2827 cm^{-1} et qui sont attribuées aux vibrations de valence **C-H** des groupements méthyles et méthylènes du tensioactif.

Les bandes d'absorption situées à 1652 cm^{-1} et 1461 cm^{-1} sont également caractéristiques des vibrations de déformation des mêmes groupements. Ceci implique que les molécules du tensioactif sont bien déposées sur la surface des feuillets. La bande positionnée à 920 cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation du groupe ammonium.

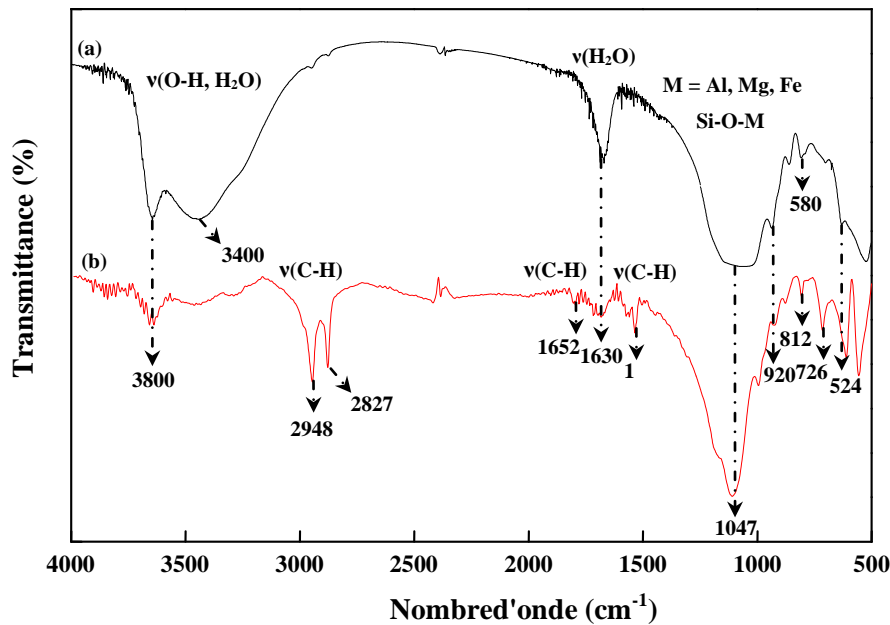


Figure V-1 : Spectres IRTF de la montmorillonite sodique (Na-MMT) et organophile (O-MMT)

V-1-2-Spectroscopie IRTF des Polymères Greffés

Les **Figures V-2** et **V-3** représentent les spectres IRTF des polyoléfines brutes (PEHD, PP) et greffées par l'anhydride maléique (PEHD-g-MAH, PP-g-MAH):

Deux nouvelles bandes à 1791cm^{-1} et 1706cm^{-1} peuvent être distinguées sur le spectre **V-2 (b)** du PEHD-g-MAH. Ces bandes sont assignées aux vibrations de déformation des groupements carbonyles (-C=O) du cycle anhydride maléique et acide carboxylique.

Les spectres infrarouge obtenus pour le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) en comparaison avec celui de référence, le polymère brut (PP) sont rassemblés dans la **Figure V-3**. Le spectre **V-3 (b)** montre deux bandes additionnelles vers $1605,02\text{cm}^{-1}$ et $1714,54\text{cm}^{-1}$ indiquant la présence du groupement carbonyle de l'anhydride maléique et l'acide carboxylique respectivement.

D'un autre côté les bandes centrées vers 1706cm^{-1} et $1714,54\text{cm}^{-1}$ relatives à l'absorption du groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique semblent confirmer que le cycle anhydride maléique est particulièrement sensible à l'hydrolyse.

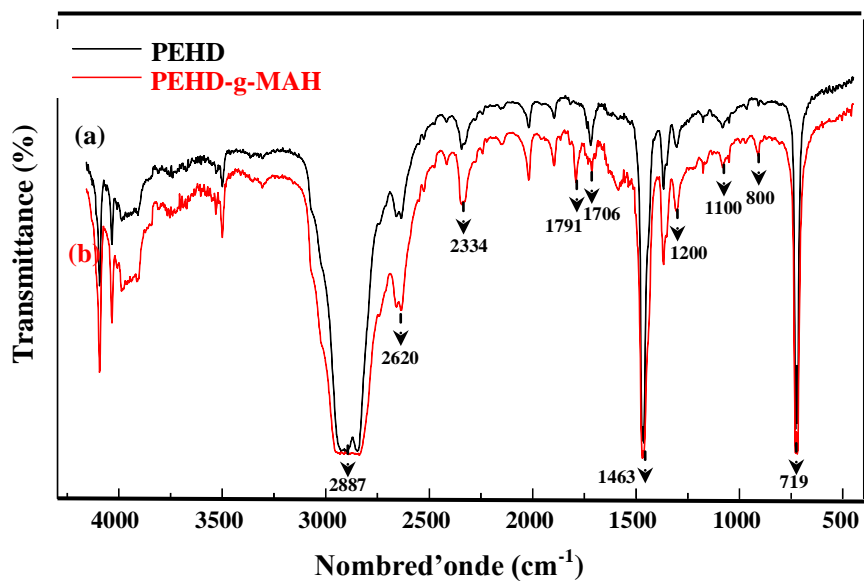


Figure V-2 : Spectres IRTF (a) PEHD et (b) PEHD-g-MAH

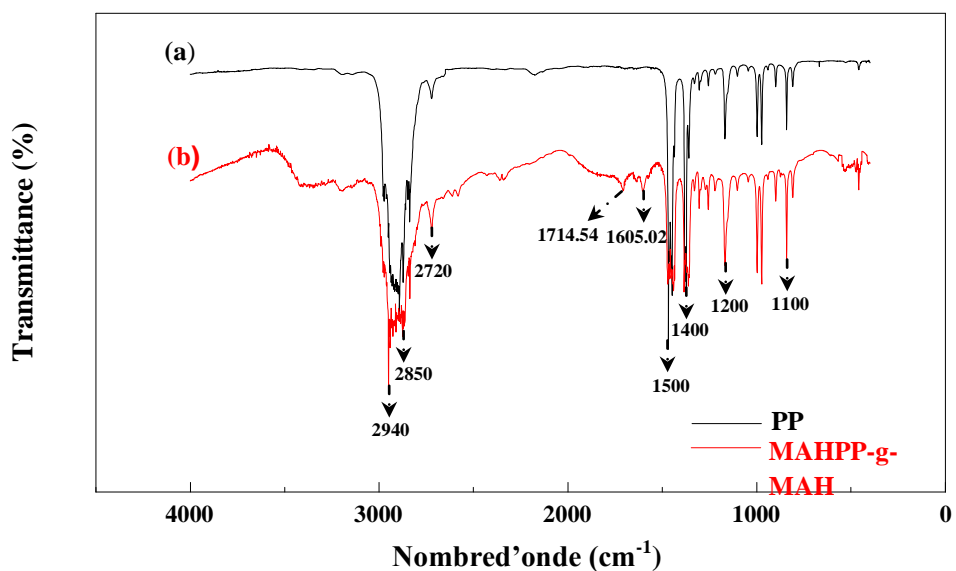


Figure V-3 : Spectres IRTF (a) PP et (b) PP-g-MAH

V-1-3-Spectroscopie Infrarouge de l'EPDM et l'EPDM-g-MAH

La Figure V-4 illustre les spectres infrarouges de l'éthylène-propylène diène monomère greffé anhydride maléique (EPDM-g-MAH) en comparaison avec celui de l'éthylène-propylène diène monomère (EPDM).

Trois bandes additionnelles sont observées vers 1873, 1780, et 1714 cm^{-1} peuvent être distinguées sur le spectre de l'EPDM-g-MAH Figure V-4 (b). Les bandes centrées vers 1873 et 1780 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'allongement symétrique et asymétrique du groupe carbonyle de l'anhydride maléique dans une forme cyclique. La bande située vers 1714 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation du groupe carbonyle de l'acide carboxylique. Ce résultat montre que le cycle anhydride particulièrement sensible à l'humidité s'ouvre par hydrolyse sous l'action de l'humidité de l'air.

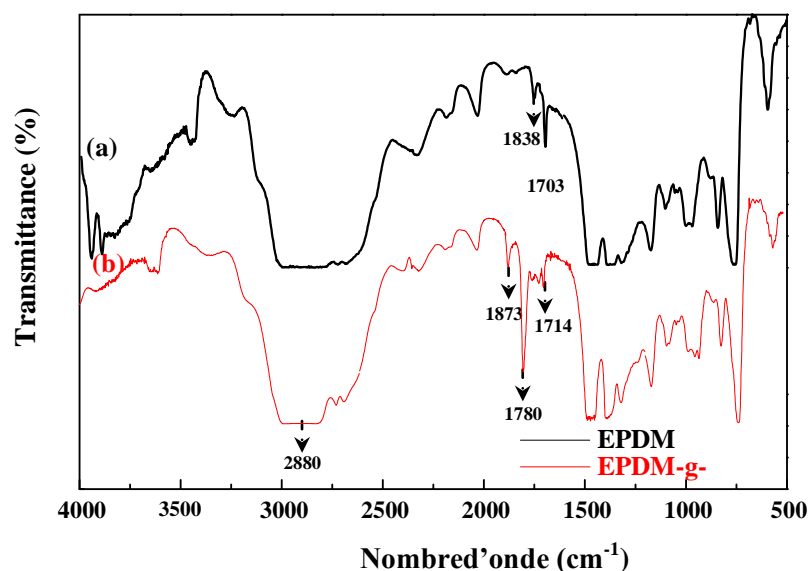


Figure V-4: Spectres IRTF (a) EPDM et (b) EPDM-g-MAH

V-1-4- Spectroscopie Infrarouge du SEBS-g-MAH

Le spectre infrarouge obtenu pour le copolymère de styrène-éthylène-butadiène-styrène greffé anhydride maléique (SEBS-g-MAH) est donné sur la Figure V.5. Le spectre montre la présence de trois bandes caractéristiques des groupes carbonyles vers 1870, 1798 et 1720 cm^{-1} . Les deux bandes centrées vers 1870 et 1798 cm^{-1} sont relatives à l'absorption du groupement carbonyle de l'anhydride maléique et celle centrée vers 1710 cm^{-1} est assignée à

l'absorption du groupe carbonyle de l'acide carboxylique. Ce résultat confirme une fois de plus que le cycle anhydride est particulièrement sensible à l'hydrolyse.

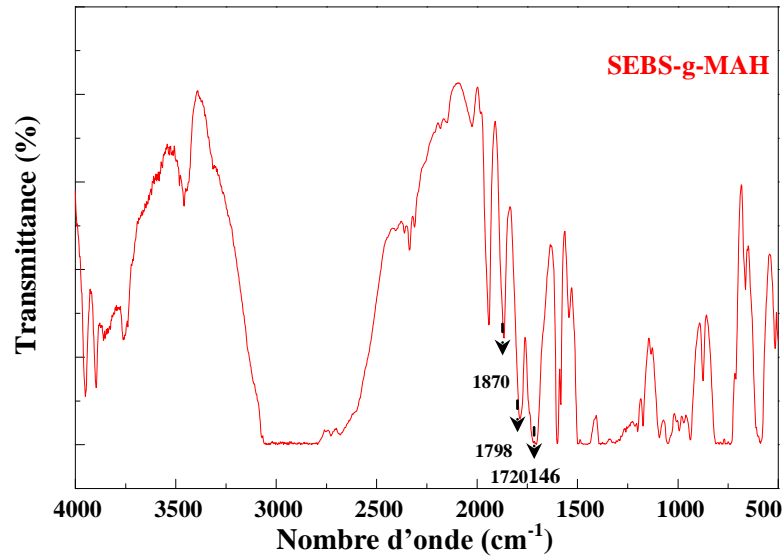


Figure V-5: Spectres IRTF du SEBS-g-MAH

V-1-5- Analyse quantitative des polymères greffés par dosage chimique

Les taux de greffages mesurés en pourcentage par dosage chimique des différents polymères greffés ont révélé les résultats suivants : dans le cas du PEHD-g-MAH et de l'EPDM-g-MAH seules 35% et 41 % respectivement des chaînes sont greffées. Le taux de greffage du PP-g-MAH a été estimé égal à 52% de chaînes greffées de fonctions anhydride maléique. Dans le cas du SEBS-g-MAH, environ 59% de chaînes sont greffées.

V-2- Corrélation résistance aux chocs - propriétés ultimes

La dépendance de la résistance au choc a_K en fonction des taux de montmorillonite et en présence ou non d'agents compatibilisants est donnée par les **Figures V-6** et **V-9**. Pour rendre compte des variations observées, le calcul d'incertitude sur la valeur de la résistance aux chocs en cours de l'acquisition des valeurs de l'énergie au pendule conduit à une erreur expérimentale de l'ordre de 15 %. De plus les points expérimentaux sont reliés par des droites dans le but de montrer une tendance. Globalement, la présence de la montmorillonite organophile affecte notablement les propriétés d'impact. En effet pour des teneurs égales à 1-5 % de la montmorillonite organophile (O-MMT) dans la matrice polymère (PP/PEHD), les valeurs de l'énergie d'impacts sont inférieures par rapport à celle de la matrice vierge (sans O-

MMT). La diminution de la résistance à l'impact est enregistrée pour les deux mélanges M_1 et M_2 . L'augmentation du taux de la montmorillonite organophile réduit la distance entre particules, le choc appliqué sera absorbé par des zones particulières du matériau engendrant un phénomène de concentrations de forces localisées menant ainsi à un matériau hétérogène du point de vue énergétique. Les particules rassemblées (tendance à l'agglomération) constituent de ce fait un site d'initiation de défaut (craquelure) réduisant ainsi la résistance aux chocs des matériaux. Ces résultats reflètent sans doute d'une part, l'état de dispersion de la charge au sein de la matrice et d'autre part, l'adhésion interfaciale. La forte fragilisation des nanocomposites élaborés à partir de 5 % d'O-MMT est néanmoins attribuée à une forte rigidification de la zone interfaciale.

Avec l'ajout du compatibilisant (EPDM) la résistance aux chocs augmente d'une manière significative par rapport au mélange vierge (PP/PEHD) et les composites PP/PEHD/O-MMT, cette augmentation peut atteindre 62Kj/m^2 pour les mélanges M_2 et 17.9Kj/m^2 pour les mélanges M_1 . Néanmoins, l'ajout de l'EPDM-g-MAH ne modifie que légèrement la résistance aux chocs des deux compositions.

L'ajout du SEBS-g-MAH dans le mélange augmente d'avantage la résilience des matériaux. Les **Figures V-7** et **V-8** sont très illustratives, Néanmoins l'ajout de la montmorillonite conduit à une diminution de la résistance à l'impact. En effet la présence du compatibilisant assure la continuité entre les deux phases et conduit à une interphase complexe suite à des interactions physico-chimique développée entre l'EPDM, le SEBS-g-MAH, la montmorillonite organophile et la matrice.

Les **Figures V-6**, **V-9** résument l'effet des différents compatibilisants et le taux de la montmorillonite sur la résilience. Il convient de souligner que l'ajout d'une phase caoutchouteuse améliore la souplesse et la déformabilité du matériau. On note que la résilience est meilleure avec l'emploi du SEBS-g-MAH et l'EPDM pour les deux compositions M_1 et M_2 qu'avec l'emploi de l'EPDM-g-MAH. La diminution des propriétés à l'impact des matériaux sont dus probablement à la réticulation d'EPDM-g-MAH qui altère les interactions interfaciales et conduit à un matériau rigide et trop fragile.

L'analyse des évolutions en fonction de la composition des mélanges à mis en évidence un renforcement plus prononcé pour les composites où le PEHD représente la phase continue et le PP la phase dispersée (M_2). Cette amélioration est une manifestation d'une meilleure affinité des compatibilisants vis-à-vis du PEHD. Il paraît également adéquat d'attribuer l'augmentation de la résistance à l'impact du mélange à une augmentation de la phase PEHD qui se caractérise par des propriétés ductile capable d'amortir le choc. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés avec M. Arroyo [1], ce dernier a attribué l'augmentation de la résistance à l'impact à la composition de la matrice.

Tout cela confirme la théorie selon laquelle quand il y a présence d'un compatibilisant ou d'une modification de l'activité superficielle de la charge, il y a variation de l'effet qu'elle exerce sur le mélange en modifiant la structure et en créant d'autres phases où règnent des interactions chimiques accrues entre la charge et la matrice.

La présence des compatibilisants PP-g-MAH et PEHD-g-MAH confèrent aux matériaux M_1 une rigidité plus marquante à l'interface puisque ces derniers se concentrent préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges à l'état fondu et seraient le siège d'interactions importantes entre les deux phases. Les **Tableaux V-1** et **V-2** résument les valeurs de la résistance au choc de l'ensemble des matériaux étudiés.

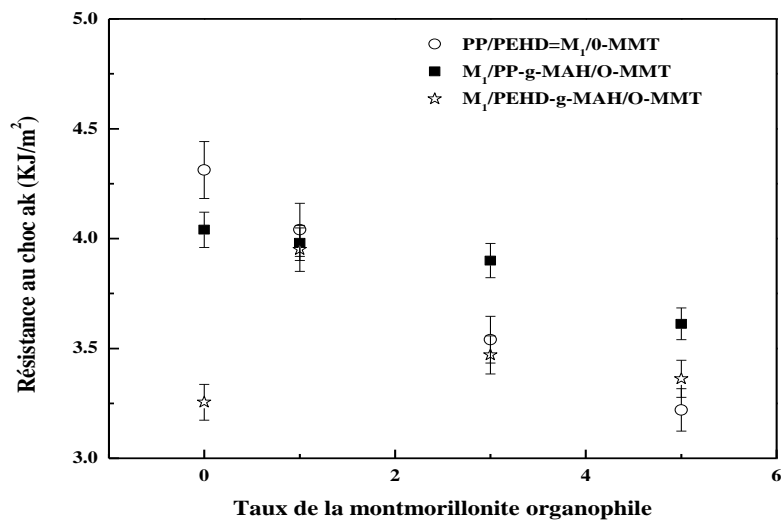


Figure V-6: Variation de la résistance au choc des nanocomposites M_1 compatibilisés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH

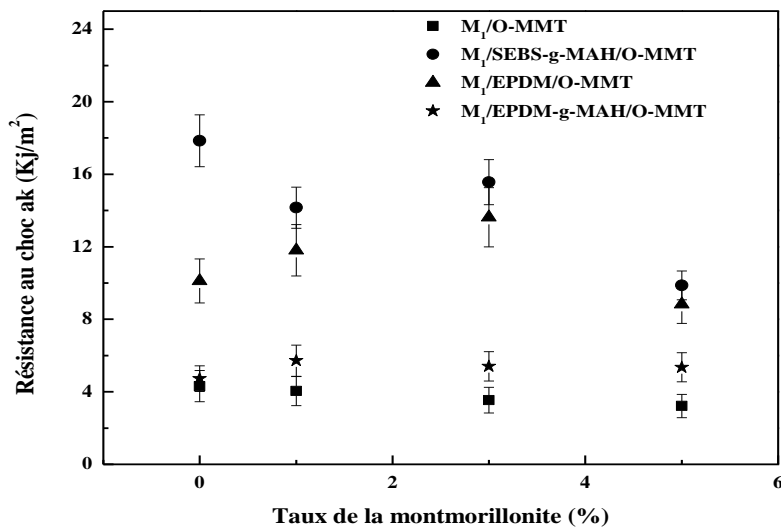


Figure V-7 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites M_1 compatibilisés avec le SEBS-g-MAH, l'EPDM et l'EPDM-g-MAH

Tableau V-1 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites M₁

Matériaux	Résistance au choc a _K (Kj /m ²)	Matériaux	Résistance au choca _K (Kj /m ²)
PP	6.6	M ₁ /1%O-MMT	4.0
PEHD	12.2	M ₁ /3%O-MMT	3.5
PP/PEHD =M ₁	4.3	M ₁ /5%O-MMT	3.3
M ₁ /PP-g-MAH	4.0	M ₁ /PEHD-g-MAH	3.3
M ₁ /PP-g-MAH /1%O-MMT	4.0	M ₁ /PEHD-g-MAH /1%O-MMT	4.0
M ₁ /PP-g-MAH /3%O-MMT	3.9	M ₁ /PEHD-g-MAH /3%O-MMT	3.5
M ₁ /PP-g-MAH /5%O-MMT	3.6	M ₁ /PEHD-g-MAH /5%O-MMT	3.4
M ₁ /SEBS-g-MAH	17.9	M ₁ /EPDM	10.1
M ₁ /SEBS-g-MAH/1%O-MMT	14.2	M ₁ /EPDM/1%O-MMT	11.8
M ₁ /SEBS-g-MAH/3%O-MMT	15.6	M ₁ /EPDM/3%O-MMT	13.6
M ₁ /SEBS-g-MAH/5%O-MMT	9.9	M ₁ /EPDM/5%O-MMT	8.8
M ₁ /EPDM-g-MAH	4.7	M ₁ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	5.4
M ₁ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	5.7	M ₁ /EPDM-g-MAH/5%O-MMT	5.4

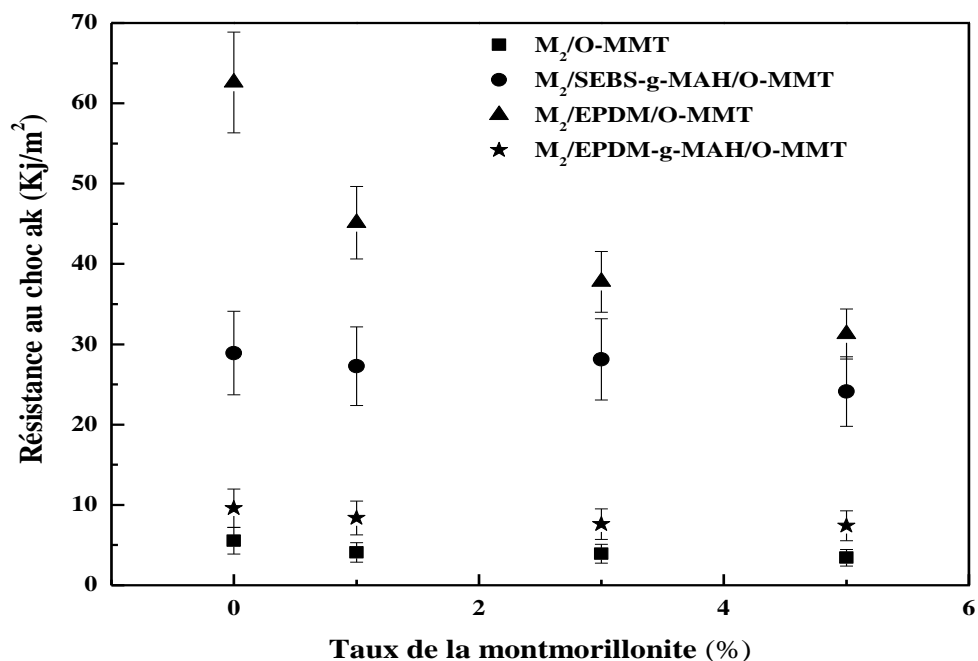


Figure V-8 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites M₂compatibilisés avec SEBS-g-MAH, EPDM et EPDM-g-MAH

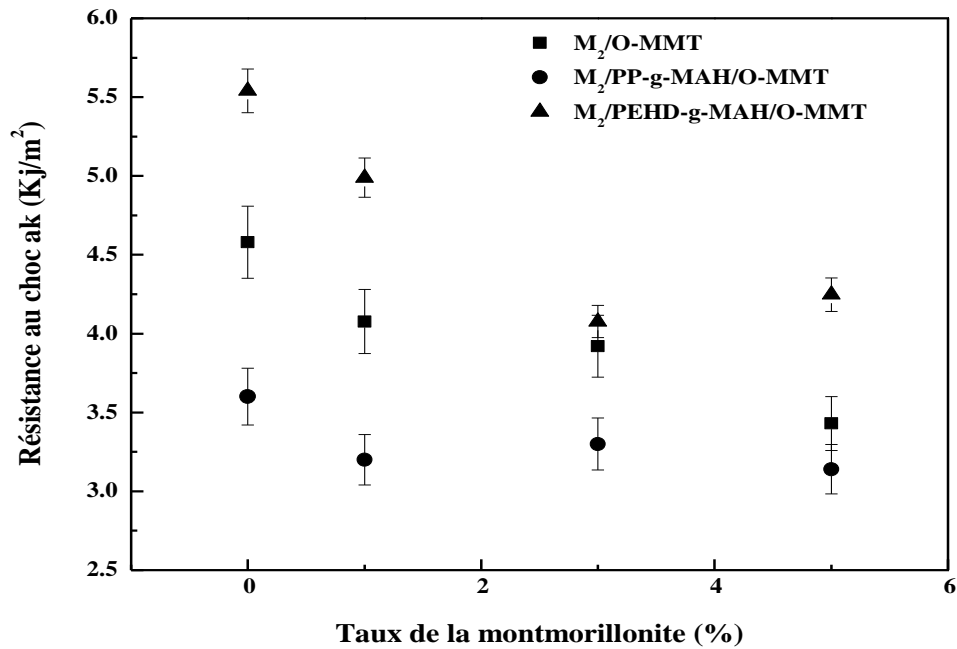


Figure V-9 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites M₂compatibilisés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH

Tableau V-2 : Variation de la résistance au choc des nanocomposites M₂

Matériaux	Résistance au choc a _K (Kj /m ²)	Matériaux	Résistance au choc a _K (Kj /m ²)
PP	6.6	M ₂ /1%O-MMT	4.1
PEHD	12.2	M ₂ /3%O-MMT	3.9
PP/PEHD =M ₂	4.6	M ₂ /5%O-MMT	3.4
M ₂ /PP-g-MAH	3.6	M ₂ /PEHD-g-MAH	5.5
M ₂ /PP-g-MAH /1%O-MMT	3.2	M ₂ /PEHD-g-MAH /1%O-MMT	5
M ₂ /PP-g-MAH /3%O-MMT	3.3	M ₂ /PEHD-g-MAH /3%O-MMT	4.1
M ₂ /PP-g-MAH /5%O-MMT	3.14	M ₂ /PEHD-g-MAH /5%O-MMT	4.3
M ₂ /SEBS-g-MAH	28.9	M ₂ /EPDM	62.6
M ₂ /SEBS-g-MAH/1%O-MMT	27.3	M ₂ /EPDM/1%O-MMT	45.1
M ₂ /SEBS-g-MAH/3%O-MMT	28.1	M ₂ /EPDM/3%O-MMT	37.8
M ₂ /SEBS-g-MAH/5%O-MMT	24.1	M ₂ /EPDM/5%O-MMT	31.3
M ₂ /EPDM-g-MAH	9.6	M ₂ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	7.6
M ₂ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	8.4	M ₂ /EPDM-g-MAH/5%O-MMT	7.4

V-3- Comportement mécanique des nanocomposites

V-3-1- Résistance à la Traction

Les propriétés en traction (contrainte et allongement) ont été relevées en même temps que le module pour approcher au mieux d'un côté, le simple effet d'incorporation de la charge et en conséquence de restriction de matière organique sur les propriétés mécaniques du polymère chargé, et d'un autre côté, de dégager l'influence de la modification chimique de la montmorillonite sur les propriétés des régions interfaciales.

Il est bien établi que le comportement mécanique aux grandes déformations des polymères chargés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes variés. Au-delà du domaine élastique, se développent dans les polymères purs différents mécanismes de déformation, non réversibles instantanément : une partie de la réponse mesurée est de nature élastique, le reste est défini comme plastique.

L'ajout d'une phase inorganique au polymère introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire : la décohésion à l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation à partir de l'interface cassée [1].

V- 3-1-a - Approches au seuil d'écoulement

D'après les données de la littérature, le seuil d'écoulement est confiné dans un domaine délimité par deux modèles : une borne définie par une adhésion d'interface parfaite et une borne liée à une absence totale d'adhésion entre la matrice et la charge.

Dans l'hypothèse d'une adhésion nulle entre la charge et la matrice, la déformation appliquée sur le composite sera essentiellement supportée par ce qu'on appelle la section efficace contenue dans le polymère- chargé. La relation entre les seuils d'écoulement du composite σ_{yc} et de la matrice σ_{ym} est donnée par l'expression (V-1)

$$\sigma_{yc} = (1 - \psi) \sigma \quad \dots\dots\dots (V-1)$$

(1- ψ) étant la section efficace qui supporte la charge.

Turcsanyi et al. [2] ont proposé pour l'évolution de la section efficace une fonction hyperbolique passant par les points tels que

$$1 - \psi = \frac{1 - V_f}{1 + A \cdot V_f} \quad \dots\dots\dots (V-2)$$

Où V_f est la fraction volumique de la charge, A est un paramètre de forme variant avec la compacité maximale du renfort considéré; il peut être déterminé à partir de l'équation (V-3)

$$A = \frac{\psi^* - V_f^*}{(1 - \psi^*) \cdot V_f^*} \dots\dots\dots (V-3)$$

Dans le cas d'une compacité hexagonale maximale, la fraction volumique V_f^* prend pour valeur 0.74 et l'aire maximale de la charge ψ^* dans l'hypothèse d'un compactage hexagonal des particules élémentaires de forme sphérique est estimée à 0.907. Les calculs conduisent à une valeur de A atteignant 2.427. Les études soulignent que la compacité des particules dépend à la fois, des paramètres forme et distribution granulométrique de la charge. On note que la valeur du paramètre A est prise égale à 2.5 comme majorant la plupart des systèmes composites particulaires. L'expression du seuil d'écoulement du composite peut s'écrire sous la forme.

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - V_f^*}{1 + 2,5 V_f^*} \cdot \sigma_{ym}(V_f) \dots\dots\dots (V-4)$$

L'incorporation des particules dans la matrice se traduit par une diminution de la contrainte au seuil des différents systèmes composites étudiés, diminution d'autant plus importante que le taux de charge est élevé.

V-3-2 Poursuite de la déformation

Dans l'hypothèse d'une impossibilité de transfert de charges entre la matrice et la particule toute la déformation sera supportée par la section efficace de matrice disponible dans le polymère chargé. Les propriétés ultimes des polymères chargés ont été développées par Nielsen [3], de façon similaire à ce que l'on peut trouver concernant le seuil d'écoulement ; ce sont essentiellement des relations de réduction de section efficace qui ont été mises en équation.

Nielsen fait l'hypothèse que le défaut se propage à travers des décohésions, il établit la dépendance suivante entre la contrainte de rupture et la fraction volumique (l'équation V-7)

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm} (1 - \beta \cdot V_f^{2/3}) \dots\dots\dots (V-7)$$

Où σ_{rm} et σ_{rc} sont respectivement les contraintes de rupture de la matrice et du composite, β est une constante géométrique dépendant de l'empilement des particules.

De même, sous l'hypothèse d'une adhésion parfaite entre particule et matrice, l'auteur a proposé la relation (V-8), rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite (ϵ_{rc}) en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture (ϵ_{rm}) de la matrice :

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm} (1 - 1,21 \cdot V_f^{2/3}) \dots\dots\dots (V-8)$$

La **Figure V-10** illustre le comportement des différents matériaux soumis à une traction uniaxiale, le polypropylène représente une contrainte à la rupture égale à 36 MPa et un module élastique de 1.36 GPa par contre le PEHD représente une contrainte à la rupture égale à 30 MPa et un module élastique de l'ordre de 0.717 GPa. Les mélanges (PP/PEHD) M_1 (80/20) et M_2 (20/80) donnent des propriétés intermédiaires des deux polymères avec une contrainte à la rupture égale à 29 MPa et un module équivalent à 1.14 GPa.

Les **Figures V-11, V-17** montrent les évolutions de la contrainte des différents composites élaborés en présence d'agents compatibilisants. Globalement, l'ajout de la nanocharge au mélange M_1 (PP/PEHD) conduit à une diminution de la contrainte à la rupture et de l'allongement par rapport à celle du mélange initial. Néanmoins une légère amélioration de la contrainte maximale et le taux de déformation sont observées pour les composites de taux 1% et 3% de nanocharge modifiée et compatibilisé avec le SEBS-g-MAH (**Figure V-14**) et l'EPDM (**Figure V-15**). Par contre l'introduction d'une quantité plus importante de charge (5 %) en poids conduit à une perte du caractère ductile des matériaux. Le comportement des systèmes (PP/PEHD/EPDM-g-MAH/O-MMT) montré sur la **Figure V-16** les matériaux représentent un module élastique très faible se comportent comme des matériaux fragile ceci a été confirmé par le test de chocs.

La **Figure V-17** montre l'influence des compatibilisants sur les propriétés mécaniques des mélanges (PP/PEHD). La présence du compatibilisant SEBS-g-MAH dans les deux mélanges (PP/PEHD) permet d'améliorer l'allongement à la rupture et de la résilience mais sans autant pouvoir affecter l'énergie à la rupture. Ceci confirme les observations morphologiques qui ont montré que le SEBS-g-MAH doit se localiser entre les deux phases et améliorer l'interface matrice/SEBS-g-MAH, ce qui engendre une bonne transmission des efforts entre les constituants des mélanges lors des essais mécaniques. Par contre la présence de l'EPDM-g-

MAH affecte considérablement l'ensemble des propriétés mécaniques en traction de la matrice (PP/PEHD). Cette diminution est plus importante dans le cas des mélanges (PP/PEHD)/EPDM-g-MAH /5%O-MMTet correspond à une diminution dramatique de l'allongement à la rupture ce qui confirme les observations morphologiques où nous avons observé une mauvaise interface entre la matrice et le compatibilisant (EPDM-g-MAH).

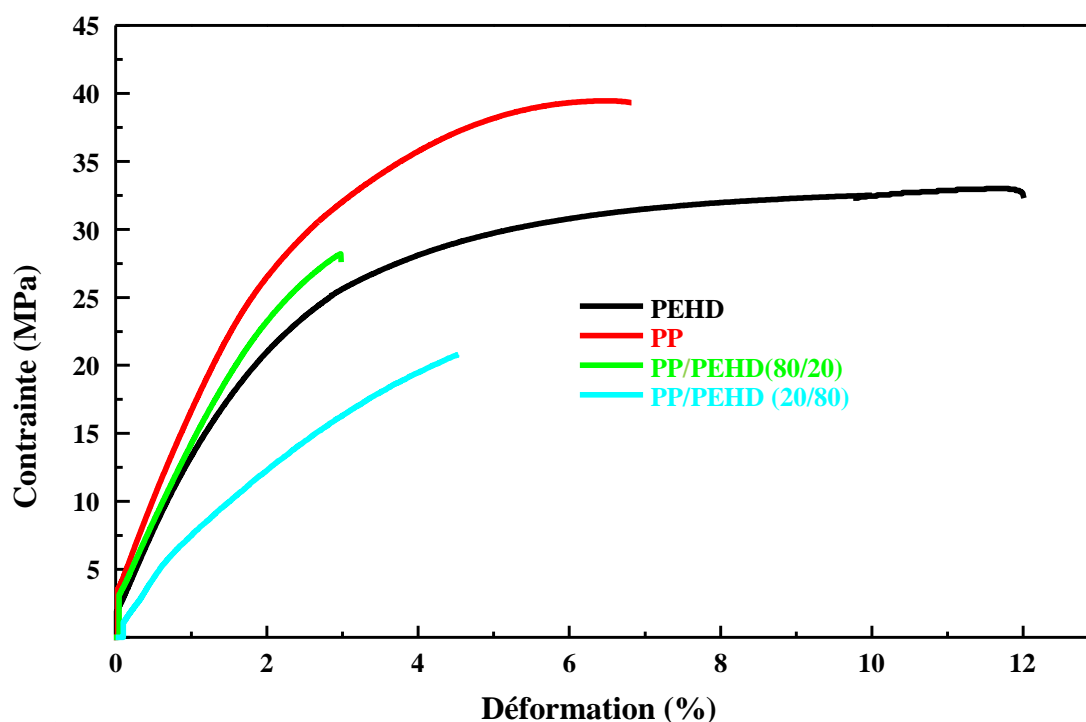
D'une façon générale, les propriétés mécaniques (module de Young, allongement à la rupture,...) des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence et de leurs fractions volumiques, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (compatibilisation et tension interfaciale), la morphologie des phases en présence (dispersion et distribution de taille des particules dispersées), puisque ces propriétés ne suivent pas une loi simple des mélanges en considérant celles des deux constituants seuls.

L'interface serait donc le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du compatibilisant. Ce dernier se concentre préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges à l'état fondu pour interdiffuser les blocs le constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique.

Les contraintes à la rupture relatives et les déformations à la rupture relatives enregistrées pour les mélanges compatibilisés avec le SEBS-g-MAH **Figure V-19** sont supérieures par rapport à ceux à base d'EPDM-g-MAH. Les modules relatifs aussi **Figure V-18**, évoluent d'une manière significative avec le taux d'incorporation de la montmorillonite, comparée aux systèmes PP/PEHD/agent compatibilisant. Enfin il s'établit clairement de cette étude que le comportement mécanique des matériaux chargés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes variés. Au-delà du domaine élastique, se développent dans les polymères purs différents mécanismes de déformation : une partie de la réponse est de nature élastique, le reste est défini comme plastique. L'ajout d'une phase minérale ou élastomère au polymère introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire : la décohésion à l'interface polymère-particule ou particule-élastomère, suivie d'une possible cavitation à partir de ces zones. L'augmentation des contraintes subies par le système chargé et compatibilisé se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice, avant tout autre mécanisme de déformation. En présence d'argile la contrainte enregistrée est toujours faible par rapport aux mélanges non chargés. Ce phénomène pourrait être dû au fait que les contraintes sont sensibles aux propriétés de la partie la plus faible du matériau, en l'occurrence l'interface. En effet les chutes des propriétés les plus importantes sont observées pour les composites formulés avec la montmorillonite organophilisée et compatibilisé avec

l'EPDM-g-MAH. La **FigureV-17** représente l'effet des différents compatibilisants sur le comportement du mélange M_1 (80/20). Les mélanges compatibilisés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH subissent le même comportement que le mélange vierge M_1 . Cependant le caractère caoutchoutique des compatibilisants SEBS-g-MAH, EPDM et EPDM-g-MAH confèrent au matériau un comportement différent à ceux où le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH sont employés. La contrainte maximale pour les matériaux compatibilisés avec une phase caoutchoutique diminue d'une manière significative avec l'augmentation de taux de la montmorillonite par rapport au mélange vierge M_1 . Le SEBS-g-MAH montre de bonnes propriétés mécaniques avec le mélange M_1 ou le PP représente la phase continue ceci peut se traduire par une bonne adhésion interfaciale entre le PP et le SEBS-g-MAH et la montmorillonite organophile. Par contre l'emploi de l'EPDM avec les mélanges M_1 est meilleur par rapport à l'emploi de l'EPDM-g-MAH cela explique les mauvaises propriétés mécaniques de matériau. Le greffage de l'EPDM par l'anhydride maléique a diminué les interactions à l'interface entre les constituants en présence. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par F.C. Chiu et al. [4].

Le **Tableau V-3** résume les valeurs des propriétés en traction des nanocomposites M_1 .



FigureV-10: Variation de la contrainte en fonction de la déformation des mélanges M_1 (PP/PEHD) (80/20)

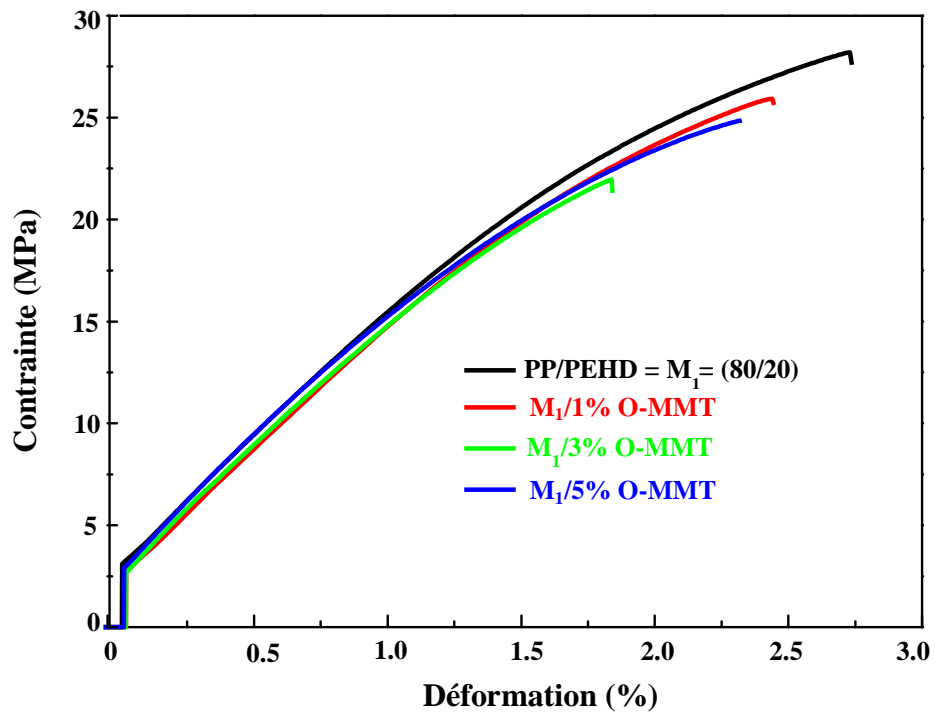


Figure V-11 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₁/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

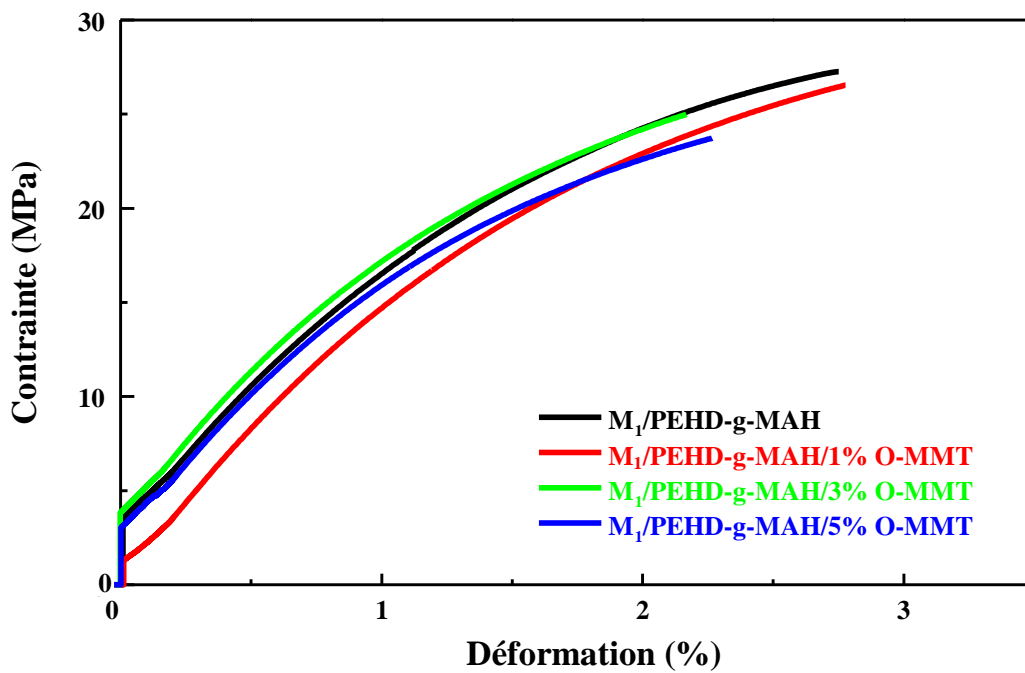


Figure V-12 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₁/PEHD-g-MAH /taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

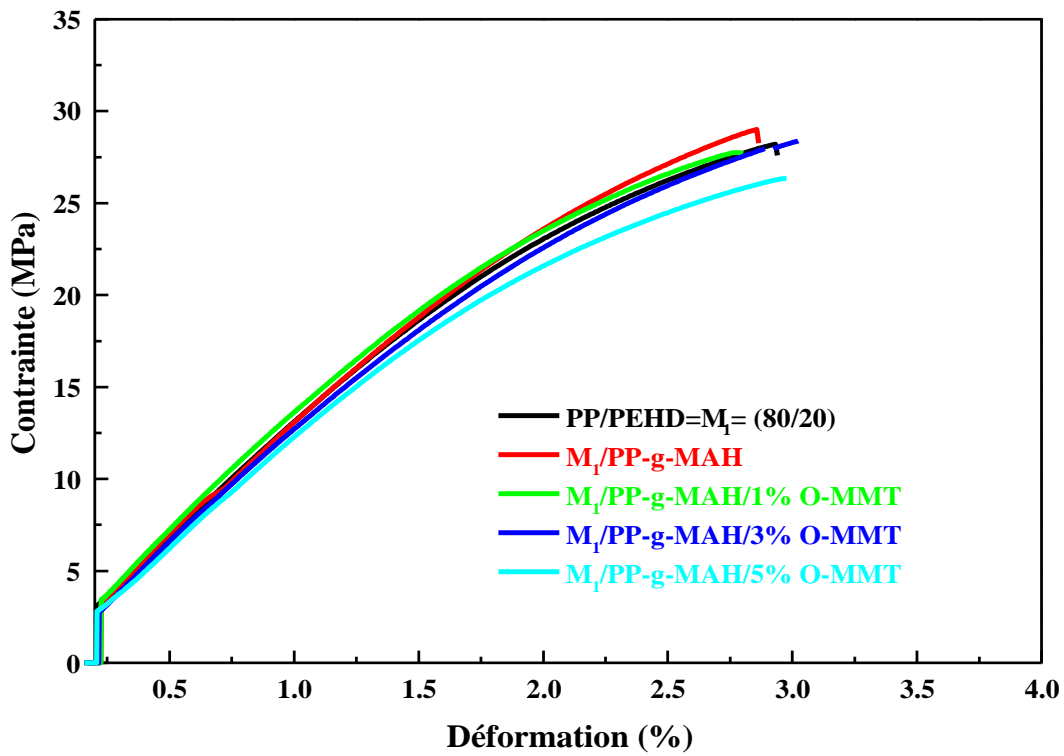


Figure V-13 : Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /PP-g-MAH/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

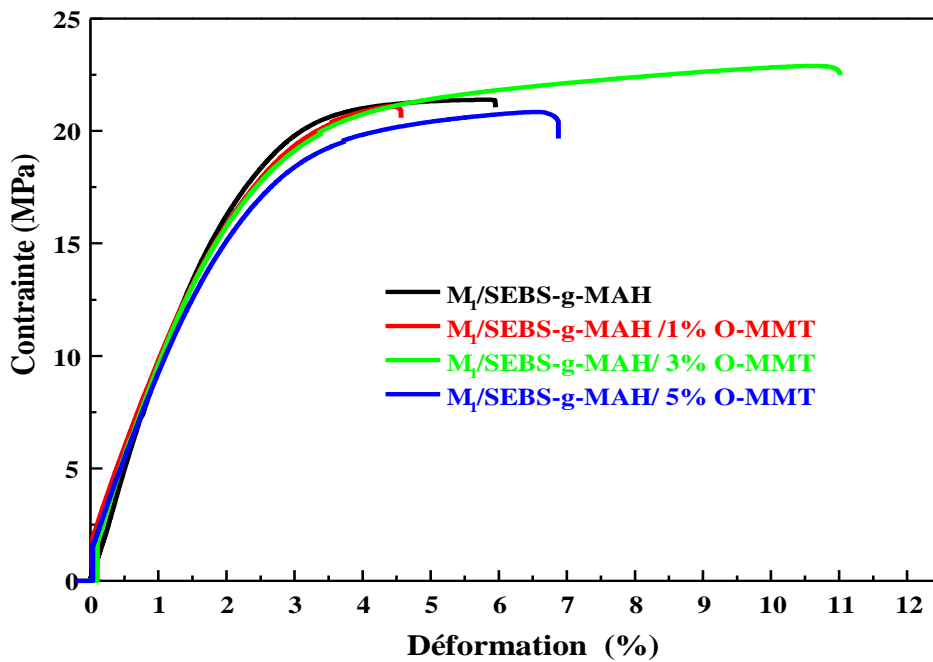


Figure V-14 : Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /SEBS-g-MAH/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

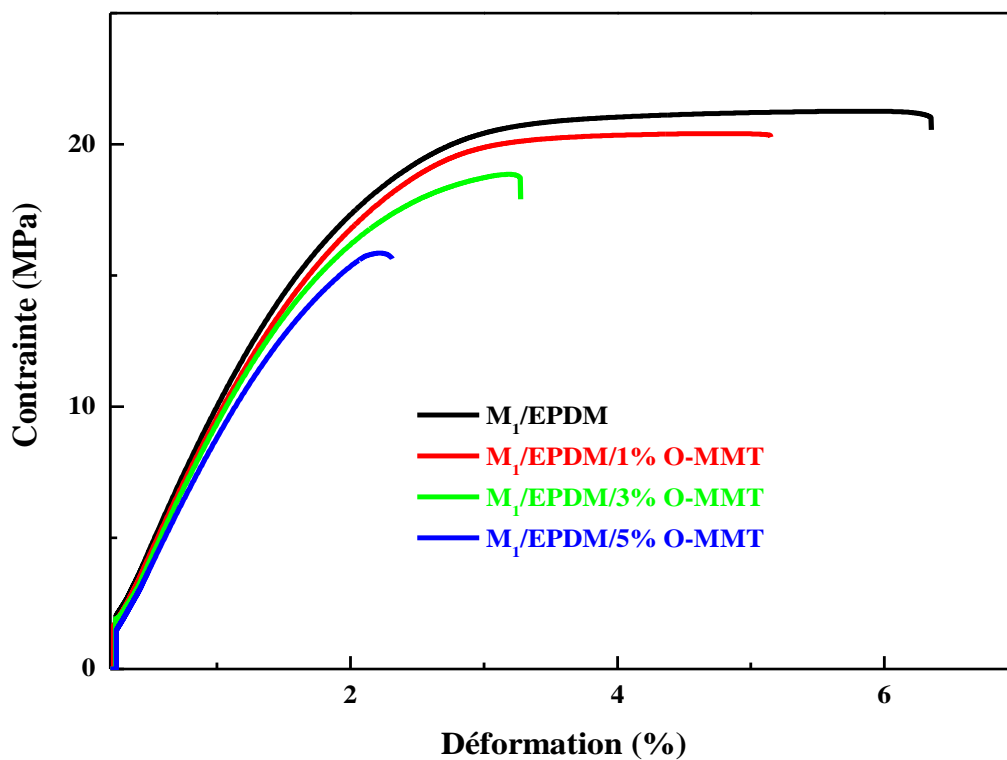


Figure V-15: Variation de la contrainte des nanocomposites M₁/EPDM/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

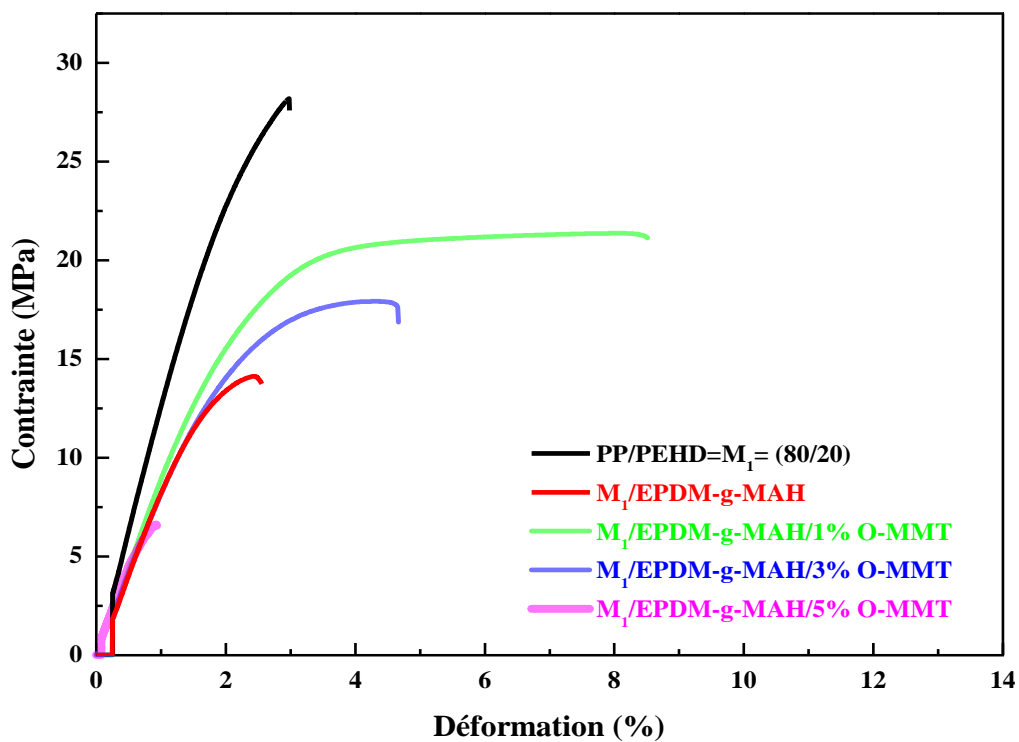


Figure V-16 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₁/EPDM-g-MAH/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

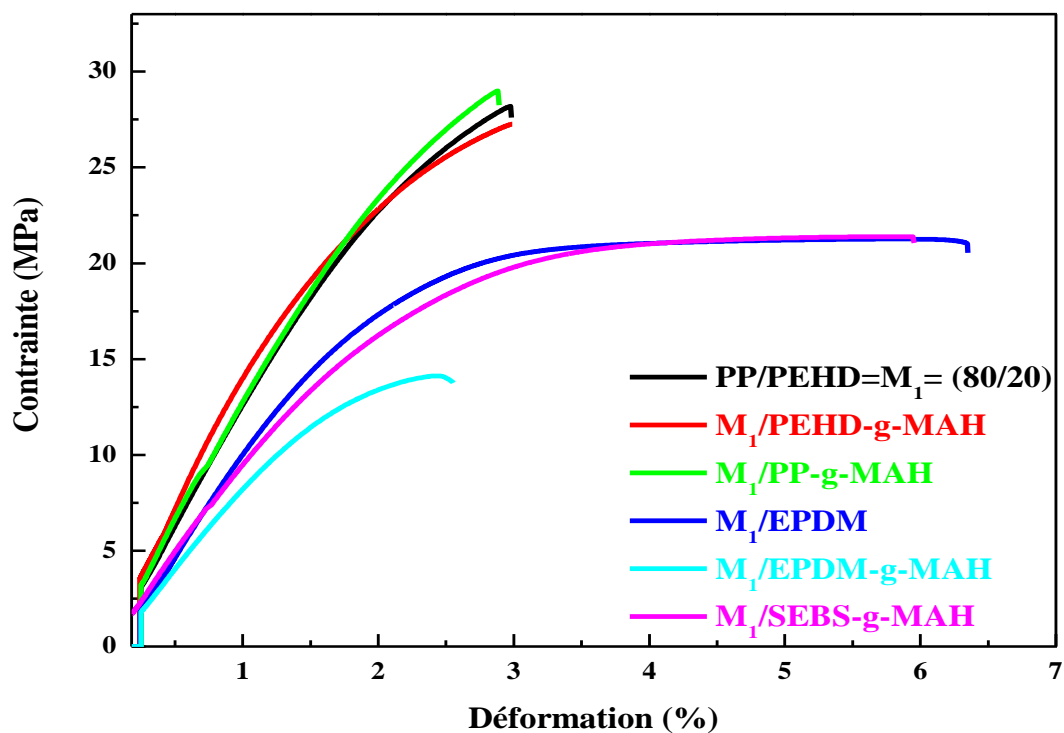


Figure V-17: Variation de la contrainte des mélanges M_1 /compatibilisants en fonction de la déformation

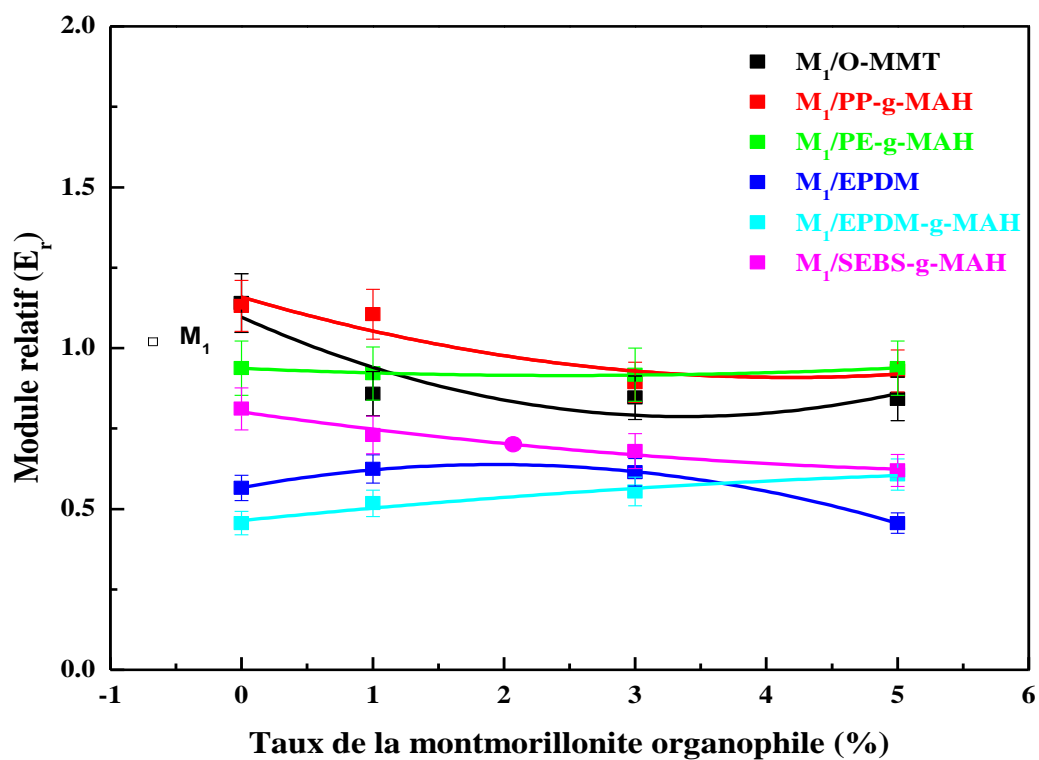


Figure V-18: Variation du module relatif des mélanges M_1 compatibilisés avec les différents compatibilisants

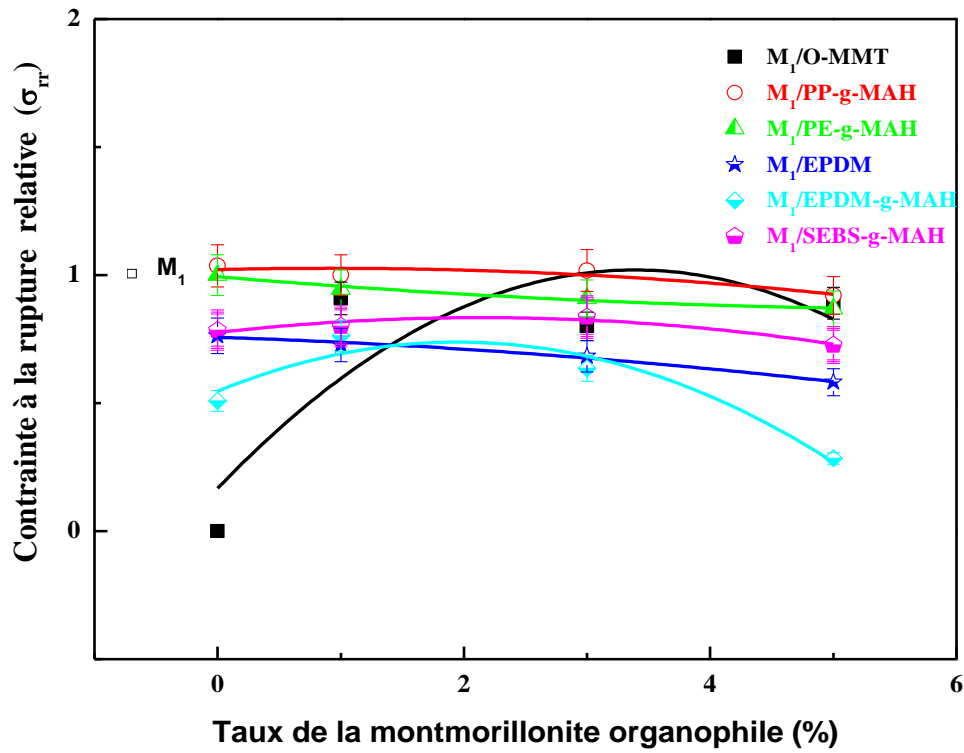


Figure V-19 : Variation de la contrainte à la rupture relative des mélanges M_1 compatibilisés avec les différents compatibilisants

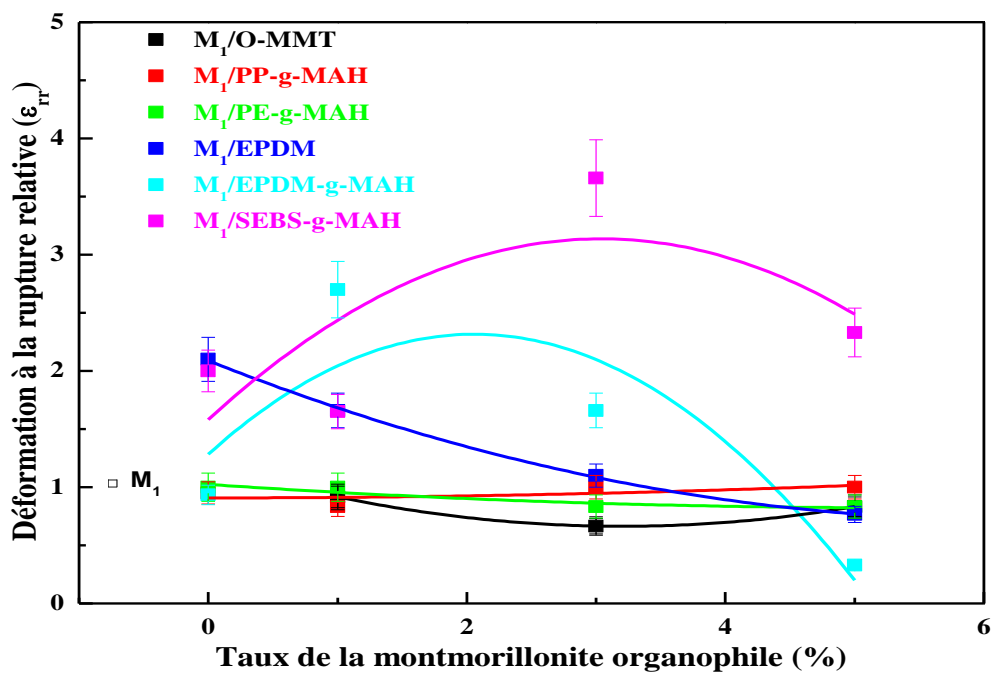


Figure V-20 : Variation de la déformation à la rupture relative des mélanges M_1 compatibilisés avec les différents compatibilisants

Tableau V-3 : Variation des propriétés en traction des nanocomposites M₁

Matériaux	Module de Young, E(MPa)	Contrainte à la rupture, σ_r (MPa)	Déformation à la rupture, ξ_r (%)
PEHD	720	32	12
PP	1360	39	7
PP/PEHD=M ₁	1140	27.5	3
M ₁ /1% O-MMT	978	25	2.75
M ₁ /3% O-MMT	964	22	2
M ₁ /5% O-MMT	960	24.5	2.5
M ₁ /PP-g-MAH	1290	28.5	2.85
M ₁ /PP-g-MAH /1% O-MMT	1260	27.5	2.5
M ₁ /PP-g-MAH /3% O-MMT	1020	28	3
M ₁ /PP-g-MAH /5% O-MMT	1060	25.3	3
M ₁ /PEHD-g-MAH	1070	27.5	3
M ₁ /PEHD-g-MAH /1% O-MMT	1050	26	3
M ₁ /PEHD-g-MAH /3% O-MMT	1045	25	2.5
M ₁ /PEHD-g-MAH /5% O-MMT	1070	23.9	2.5
M ₁ /SEBS-g-MAH	811	21.6	6
M ₁ /SEBS-g-MAH /1% O-MMT	730	22	4.95
M ₁ /SEBS-g-MAH /3% O-MMT	680	23	11
M ₁ /SEBS-g-MAH /5% O-MMT	620	20	7
M ₁ /EPDM	644	21	6.3
M ₁ /EPDM /1%O-MMT	712	20	5
M ₁ /EPDM/3%O-MMT	710	18.8	3.3
M ₁ /EPDM /5%O-MMT	532	16	2.3
M ₁ /EPDM-g-MAH	583	14	2.8
M ₁ / EPDM -g-MAH /1%O-MMT	590	21	8.1
M ₁ / EPDM -g-MAH /3%O-MMT	632	17.5	5
M ₁ / EPDM -g-MAH /5%O-MMT	693	7.8	1

V-3-2-a- Comportement mécanique des nanocomposites M_2

Les **Figures V-21,V-27**représentent les variations de la contrainte en fonction de la déformation des mélanges $M_2(20/80)$ renforcés avec (1, 3 et 5%) de la montmorillonite organophile et compatibilisés avec un taux de 15% par les différents agents compatibilisants sélectionnés au cours de ce travail. L'ajout de la montmorillonite organophile a augmenté de manière significative le module de Young (**Figure V-21**), ceci est due probablement à une rigidification des zones interfaciales entre matrice/nanocharge. Par contre avec l'emploi des compatibilisants(**Figures V-24-V-26**),le module diminue avec le taux d'incorporation de la montmorillonite organophile. En revanche la déformation est meilleure lorsque le SEBS-g-MAH et l'EPDM sont employés avec le mélange brut et diminue avec l'incorporation de la montmorillonite. Le mélange M_2 où le polyéthylène représente la phase continue a pu établir de bonnes interactions entre la matrice/compatibilisants et de mauvaises interaction entre la matrice /montmorillonite organophile. La contrainte maximale est supérieure lorsqu'on ajoute le PP-g-MAH et PEH-g-MAH(**Figures V-22, V-23**),comparé au mélange vierge par contre elle est en dessous lorsqu'on emploie le SEBS-g-MAH et l'EPDM-g-MAH. Ceci est expliqué par un meilleur transfert de la contrainte à l'interface polymère/agent compatibilisant à cause de l'existence de fortes interactions. Les **Figures V-28-V-30** montrent clairement la variation de modules relatif E_r , la contrainte à la rupture relative σ_{rr} et la déformation à la rupture relative ξ_{rr} des différents matériaux étudiés et le **Tableau V-4** résume l'ensemble des valeurs.

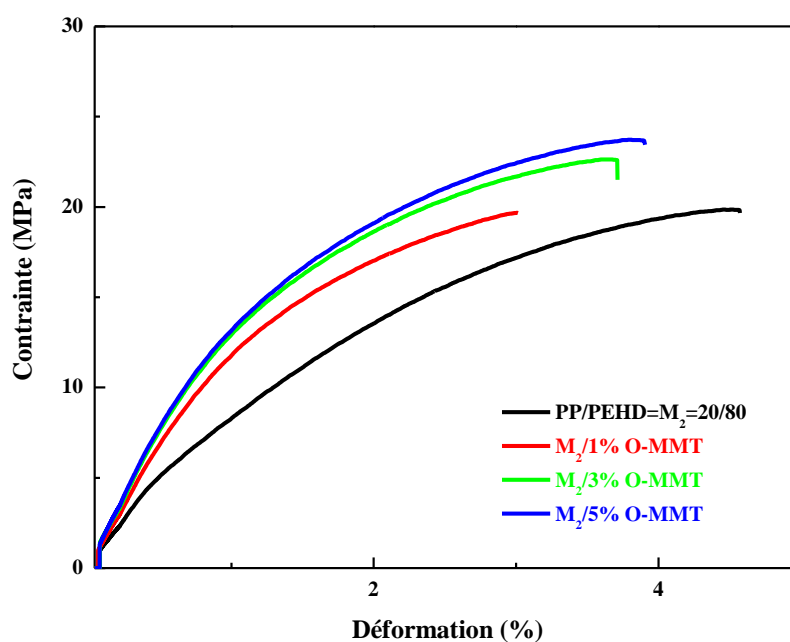


Figure V-21 : Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /taux de O-MMT(%) en fonction de la déformation

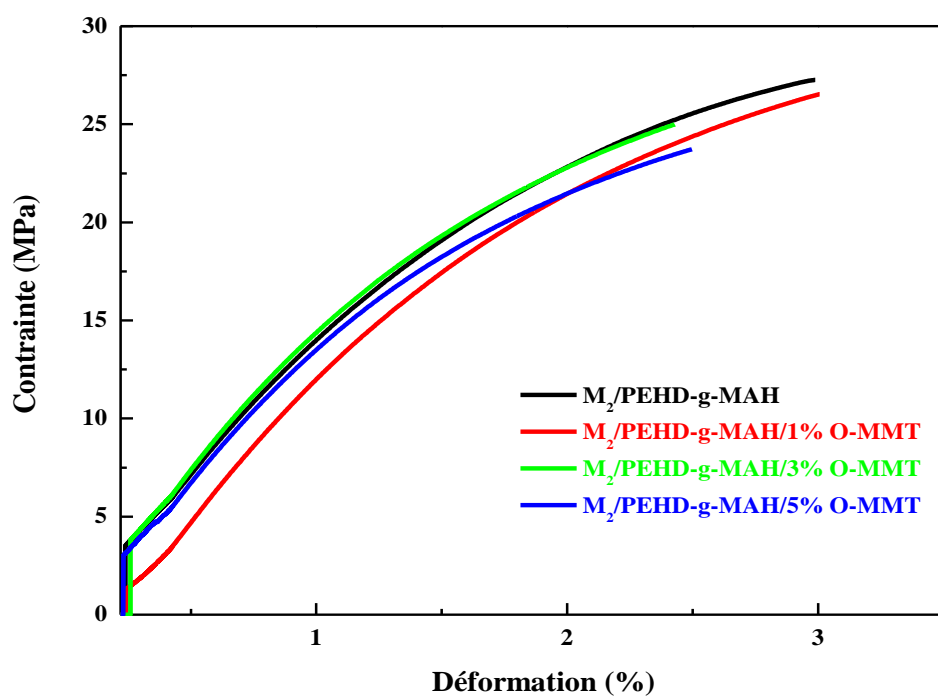


Figure V-22 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₂/PEHD-g-MAH /taux d'O-MMT (%) / en fonction de la déformation

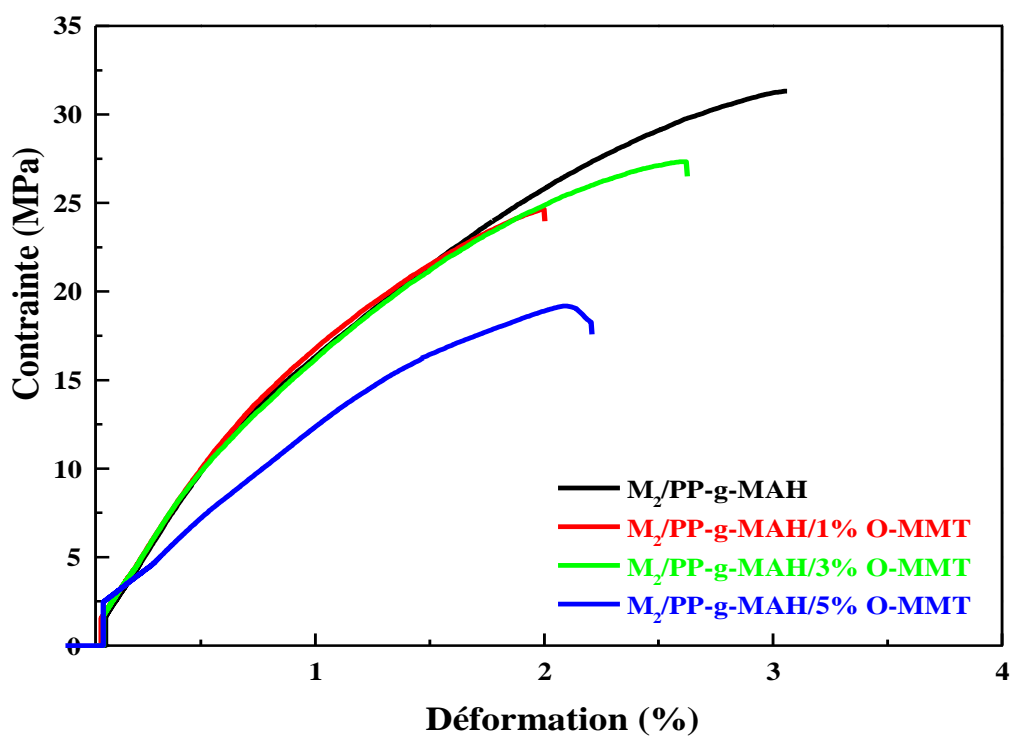


Figure V-23 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₂/PP-g-MAH/taux d'O-MMT (%) en fonction de la déformation

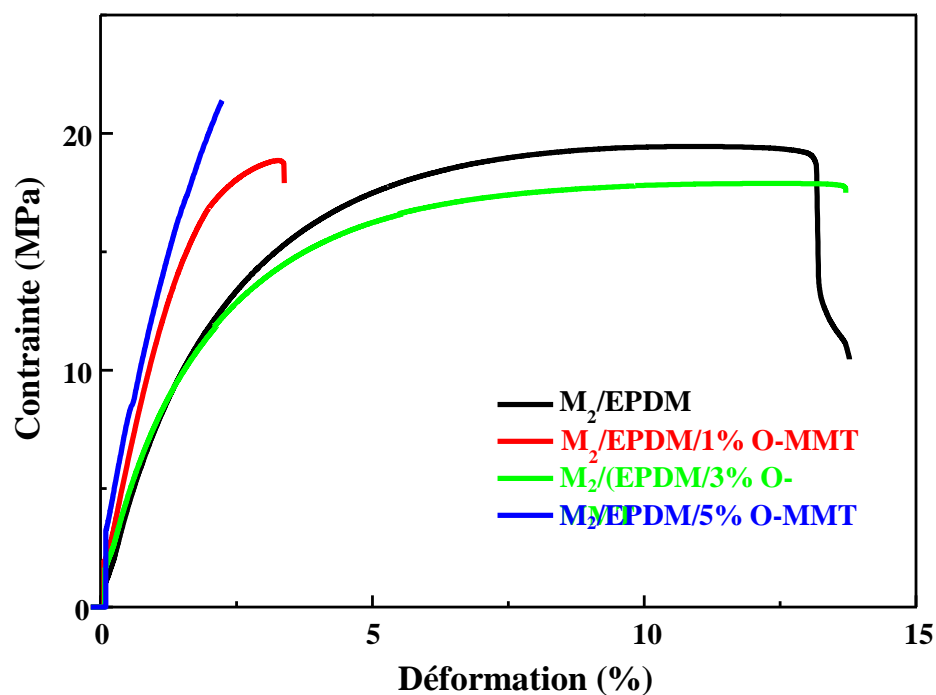


Figure V-24 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₂/EPDM/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

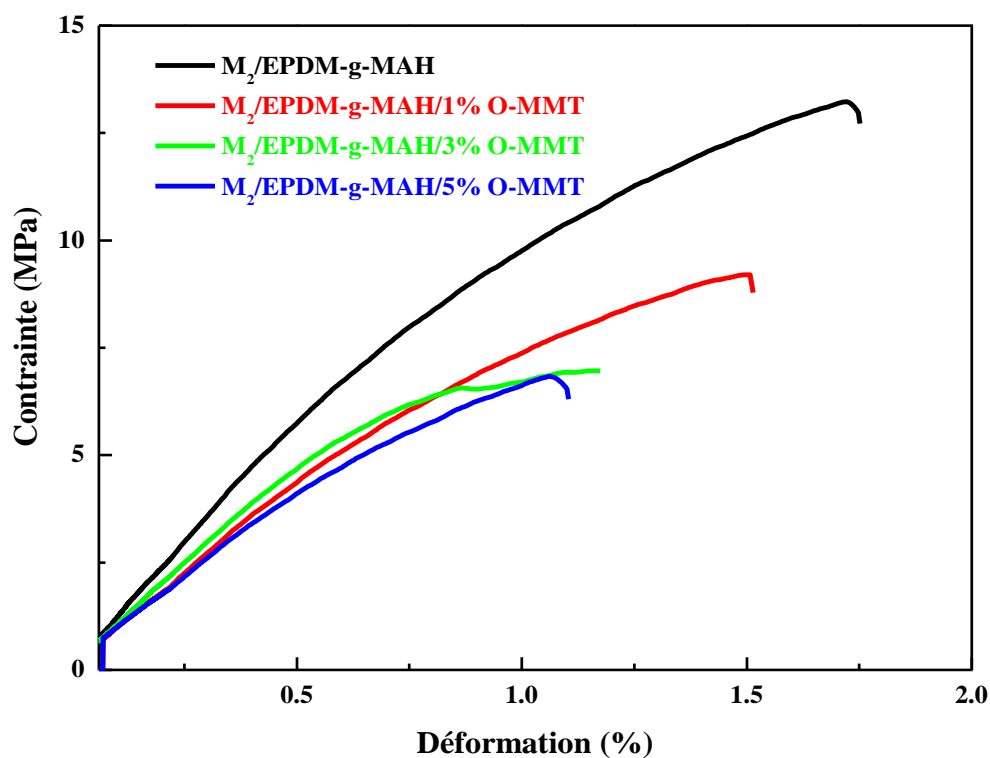


Figure V-25 : Variation de la contrainte des nanocomposites M₂/EPDM-g-MAH/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

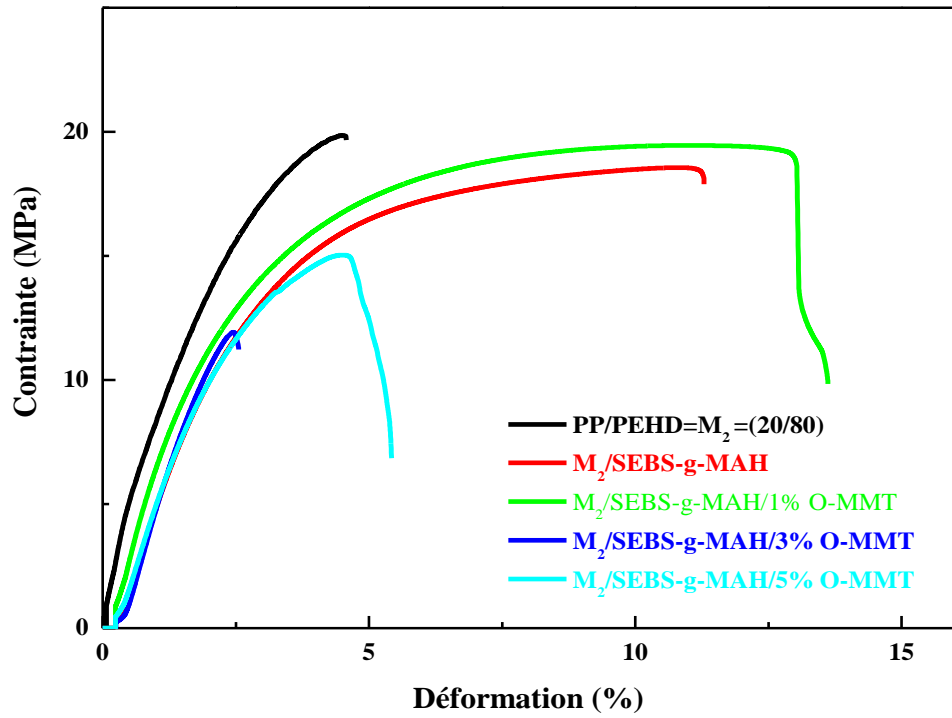


Figure V-26 : Variation de la contrainte des nanocomposites M_2 /SEBS-g-MAH/taux de O-MMT(%) en fonction de la déformation

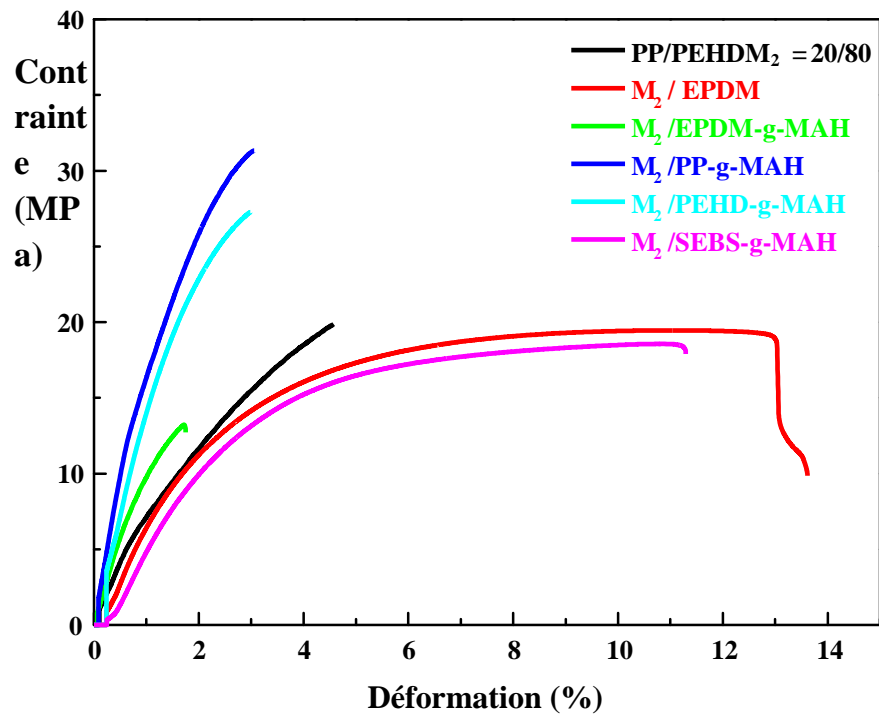
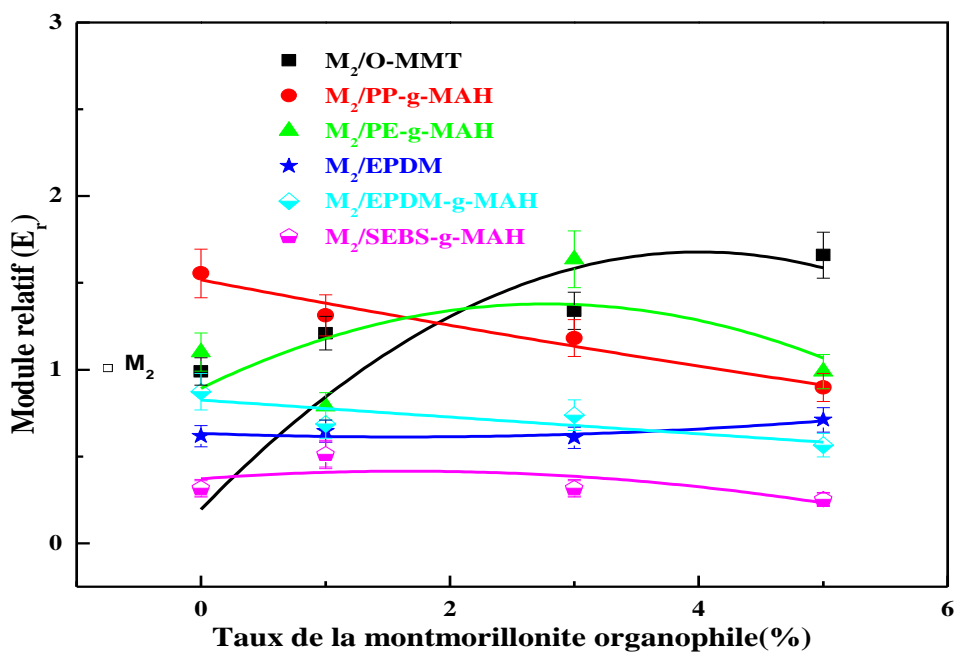
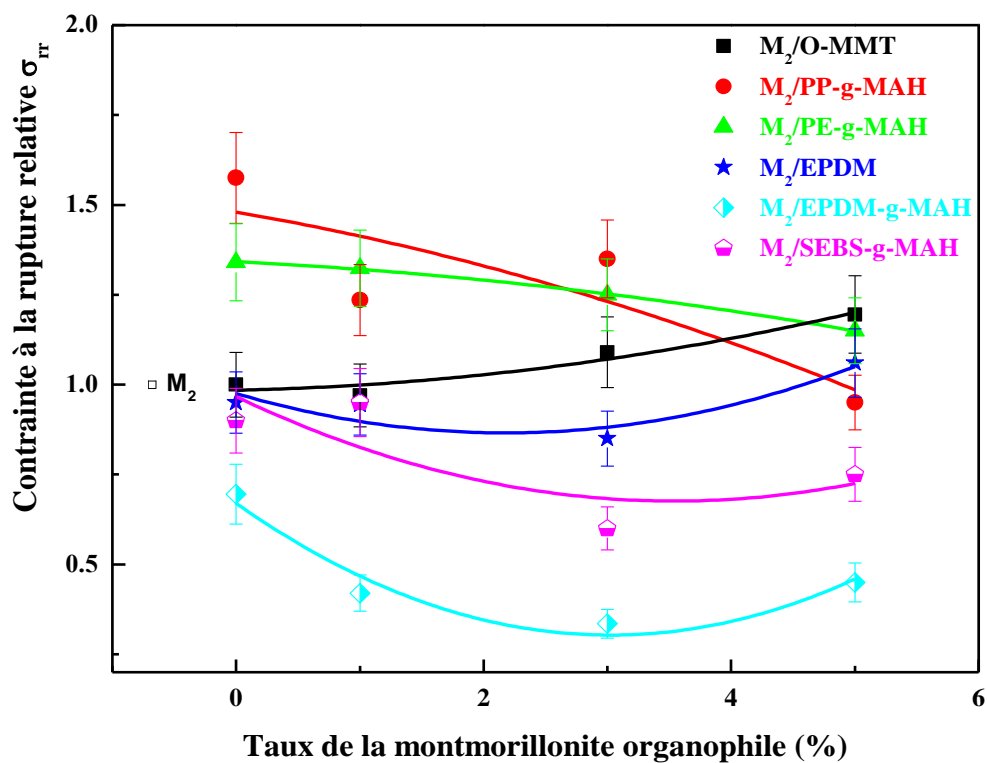


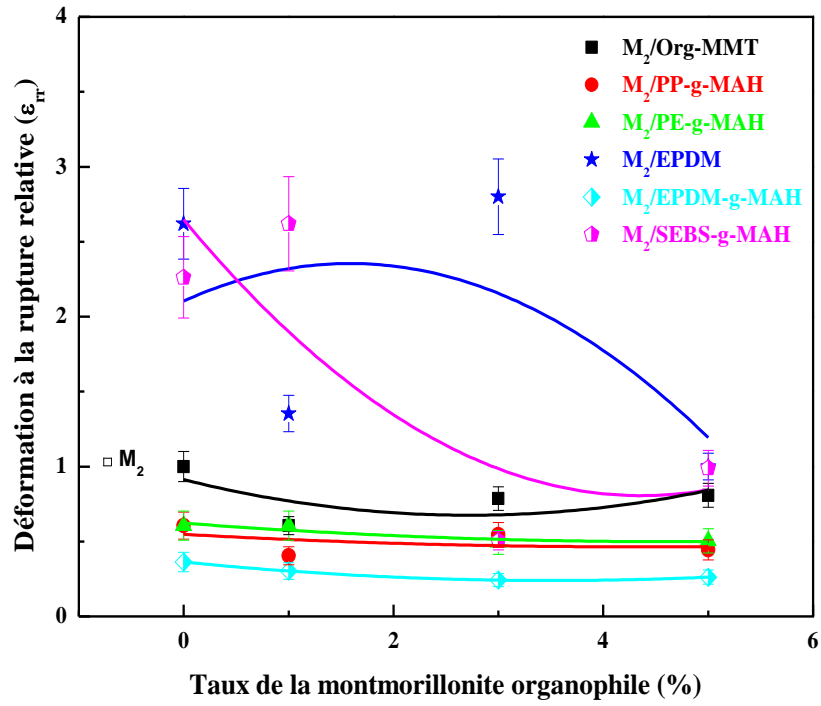
Figure V-27 : Variation de la contrainte des mélanges M_2 /compatibilisants en fonction de la déformation



FigureV-28 : Variation de module relatif des nanocomposites M_2 compatibilisés avec les différents compatibilisants



FigureV-29: Variation de la contrainte à la rupture relative des nanocomposites M_2 compatibilisés avec les différents compatibilisants



FigureV-30 : Variation de la déformation à la rupture relative des nanocomposites M_2 Compatibilisés avec les différents compatibilisants

Tableau V-4 : Variation des propriétés en traction des nanocomposites M_2

Matériaux	Module de Young, E (MPa)	Contrainte à la rupture, σ_{rr} (MPa)	Déformation à la rupture, ξ_{rr} (%)
PEHD	720	32	12
PP	1360	39	7
PP/PEHD= M_2	990	20	4.95
M_2 /1% O-MMT	1200	19.4	3
M_2 /3% O-MMT	1330	21.8	3.9
M_2 /5% O-MMT	1650	23.9	4
M_2 /PP-g-MAH	1540	31.5	3
M_2 /PP-g-MAH /1% O-MMT	1300	24.7	2
M_2 /PP-g-MAH /3% O-MMT	1170	27	2.7
M_2 /PP-g-MAH /5% O-MMT	890	19	2.2
M_2 /PEHD-g-MAH	1090	26.8	3
M_2 /PEHD-g-MAH /1% O-MMT	782	26.5	3
M_2 /PEHD-g-MAH /3% O-MMT	1620	25	2.45
M_2 /PEHD-g-MAH /5% O-MMT	980	23	2.5
M_2 /SEBS-g-MAH	314	18	11.2
M_2 /SEBS-g-MAH /1% O-MMT	507	19	13
M_2 /SEBS-g-MAH /3% O-MMT	314	12	2.5
M_2 /SEBS-g-MAH /5% O-MMT	251	15	4.9
M_2 /EPDM	611	19	13
M_2 /EPDM /1%O-MMT	640	18.9	6.7
M_2 /EPDM/3%O-MMT	602	17	13.9
M_2 /EPDM /5%O-MMT	704	21.2	4.95
M_2 /EPDM-g-MAH	865	13.9	1.8
M_2 /EPDM -g-MAH /1%O-MMT	681	8.4	1.5
M_2 /EPDM -g-MAH /3%O-MMT	731	6.7	1.2
M_2 / EPDM -g-MAH /5%O-MMT	560	9	1.3

V-4-Comportement thermique des nanocomposites

V-4-1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle sont compilés dans les **Tableaux (V-5, V-6 et V-7)** ; les **Figures (V-31,V-43)** donnent la représentation graphique. Les données des enthalpies de fusion des différents nanocomposites M_1 et M_2 ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion et à la cristallisation des échantillons et sont exprimées en j.g^{-1} . La mesure de ΔH_f doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité en connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène et du polyéthylène parfaitement cristallin $\Delta H_f \text{ PE} = 293.86 \text{ j/g}$, et $\Delta H_f \text{ PP} = 207.33 \text{ j/g}$ [5]. Les températures de fusion et de cristallisation ont été prises aux sommets des pics et correspondent respectivement à la fusion totale ou quasi-totale, ainsi qu'à la cristallisation du matériau. La distinction de deux pics de fusion indique clairement l'immiscibilité des différents mélanges. Dans la limite de la sensibilité expérimentale, on observe une légère influence du taux de charge sur les températures de fusion et les taux de cristallinité. Les propriétés thermiques de nos mélanges ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage afin de voir l'influence de l'addition de la charge sur les températures de cristallisation et de fusion et sur le taux de cristallinité de la matrice.

De même étant donnée la sensibilité expérimentale, on observe que le taux de charge influence de manière sensible le pourcentage de cristallinité des mélanges M_1 (80/20), le Tableau V.5 illustre le taux de cristallinité calculé à partir de la DSC et de DRX. On remarque aussi que l'incorporation des compatibilisants influe d'une manière importante sur le taux de cristallinité des mélanges. Les mélanges compatibilisés avec le PEHD-g-MAH ont un taux de cristallinité supérieur comparé au taux de cristallinité des mélanges compatibilisés avec le PP-g-MAH ceci montre une bonne dispersion de la nanocharge dans les mélanges compatibilisés avec le PEHD-g-MAH. Par contre une diminution remarquable des taux de cristallinité a été observée avec l'ajout des agents compatibilisants à savoir : l'EPDM, SEBS-g-MAH et l'EPDM-g-MAH.

Les **Figures V-38, V-43** représentent le comportement thermique des composites à base de mélange M_2 . La présence de la montmorillonite organophile a joué le rôle d'un agent nucléant vis-à-vis du mélange, les températures de fusion de PEHD subissent une légère variation par contre ceux de PP avec le mélange M_2 en présence des différents agents compatibilisants : EPDM, EPDM-g-MAH et SEBS-g-MAH ont augmentées de $T_f = 161.74 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $T_f = 165.75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les valeurs des épaisseurs des lattices de PP et de PEHD rassemblées dans les Tableaux V.6 et V.10 ont été déterminées par la relation de THOMSON-GIBBS (équation V-9)

$$T_m = T_m^0 [1 - 2 \sigma_e / \Delta H_m^0 l_c] \dots \dots \dots (V-9)$$

T_m : Température de fusion

T_m° : Température de fusion à l'équilibre

σ_e : l'énergie libre de surface

ΔH_m° : Enthalpie de fusion pour un polymère complètement cristallin

l_c : l'épaisseur de cristal

- Pour le PP $T_m^\circ = 460.7 \text{ °K}$ [139] et $\sigma_e = 100 \text{ erg/cm}^2$ [6]
- Pour le PEHD $T_m^\circ = 414.6 \text{ °K}$ [139] et $\sigma_e = 79 \text{ erg/cm}^2$ [7]

A partir de la relation Thomson-Gibbs les valeurs de L_c obtenues sont : $L_c = 17-18 \text{ nm}$ pour le PP et $L_c = 19-21 \text{ nm}$ pour le PEHD dans les nanocomposites M_1 . La détermination des lattices de PP et de PEHD pour chaque matériau à montrer que les lattices des matériaux compatibilisés avec le PEHD-g-MAH sont les plus épais par rapport aux autres cristaux. Ceci montre que le taux de PEHD-g-MAH ajouté au mélange a participé à l'augmentation de la cristallinité du matériau.

A partir de la relation Thomson-Gibbs les valeurs de L_c dans les nanocomposites M_2 obtenues sont : $L_c = 17-19 \text{ nm}$ pour le PP et $L_c = 19-20 \text{ nm}$ pour le PEHD. Les **Tableaux V-6, V-10** illustrent les différentes valeurs des épaisseurs de lattice de PP et PEHD dans les deux compositions.

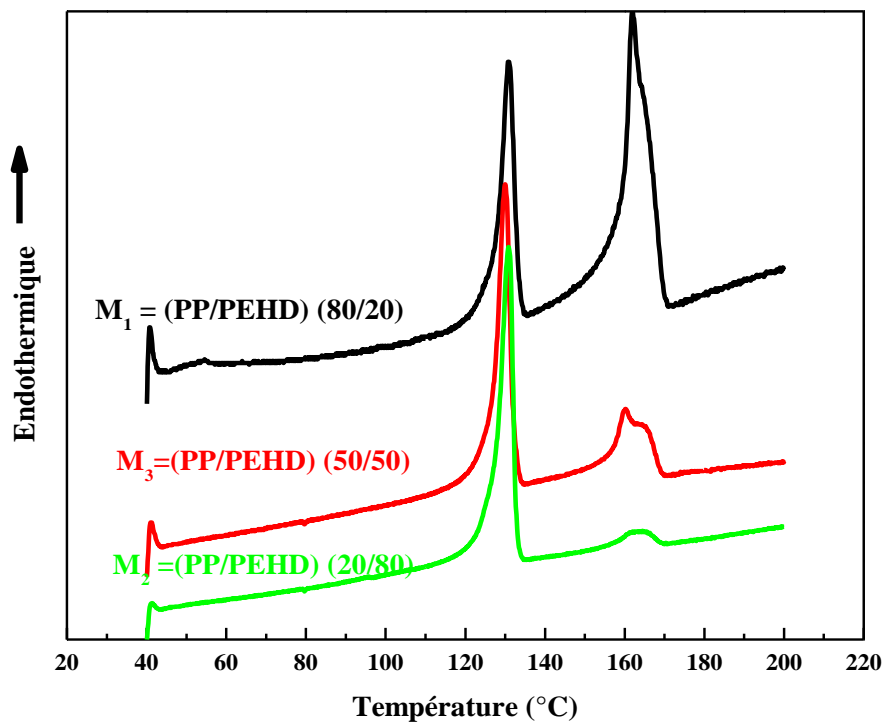


Figure V-31: Thermogrammes DSC des mélanges M_1 , M_2 et M_3

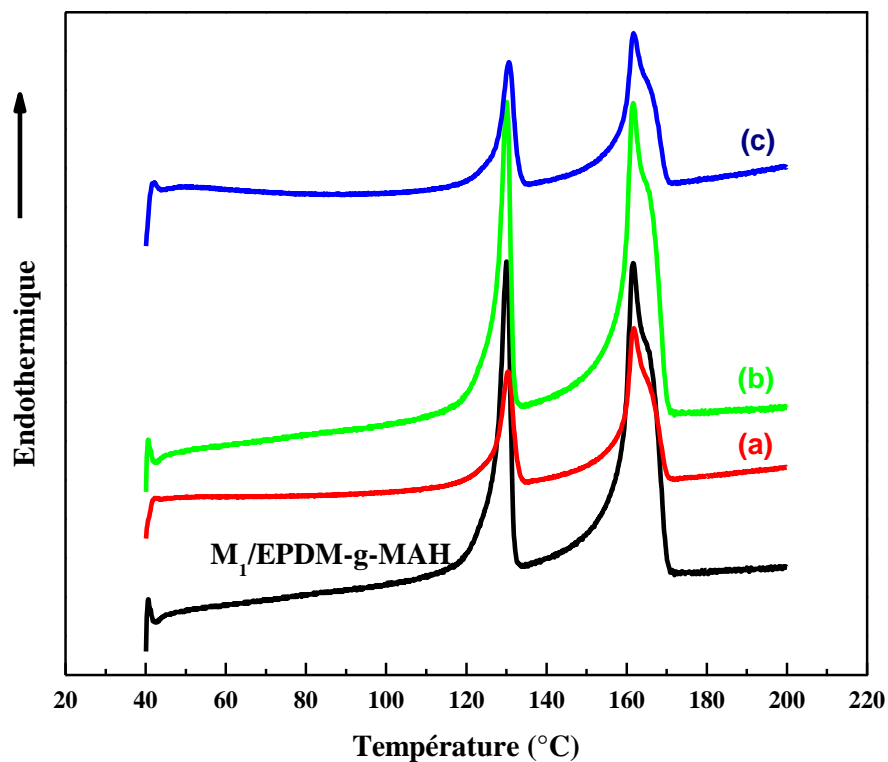


Figure V-32: Thermogrammes DSC des nanocomposites $M_1/EPDM-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT

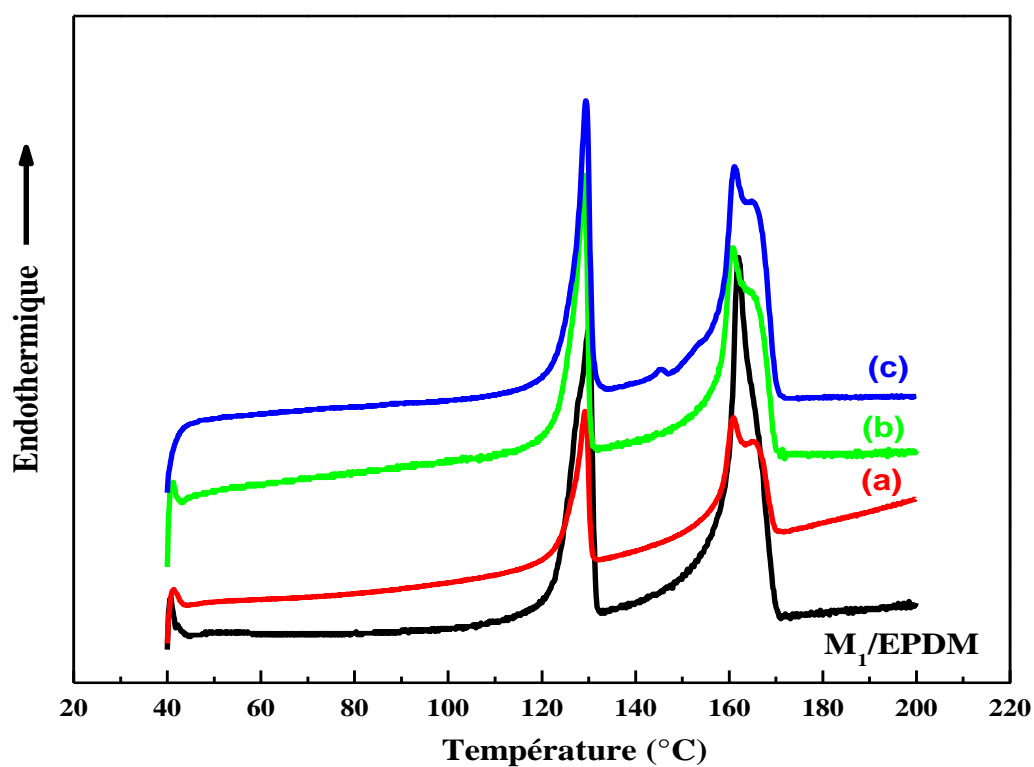


Figure V-33: Thermogrammes DSC des nanocomposites $M_1/EPDM/$ (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT

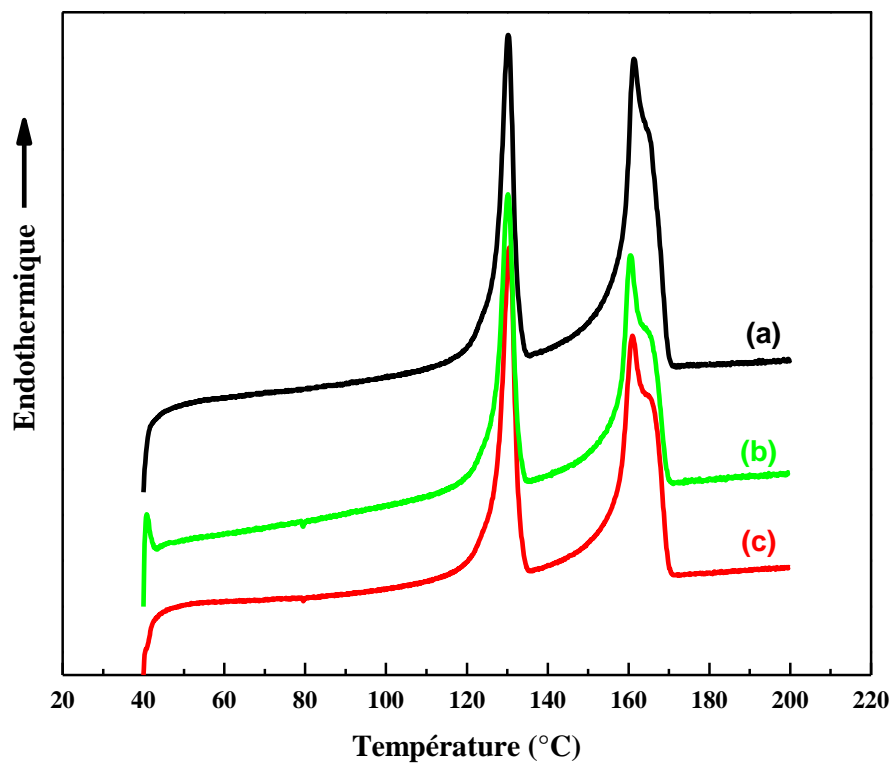


Figure V-34: Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 / (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT

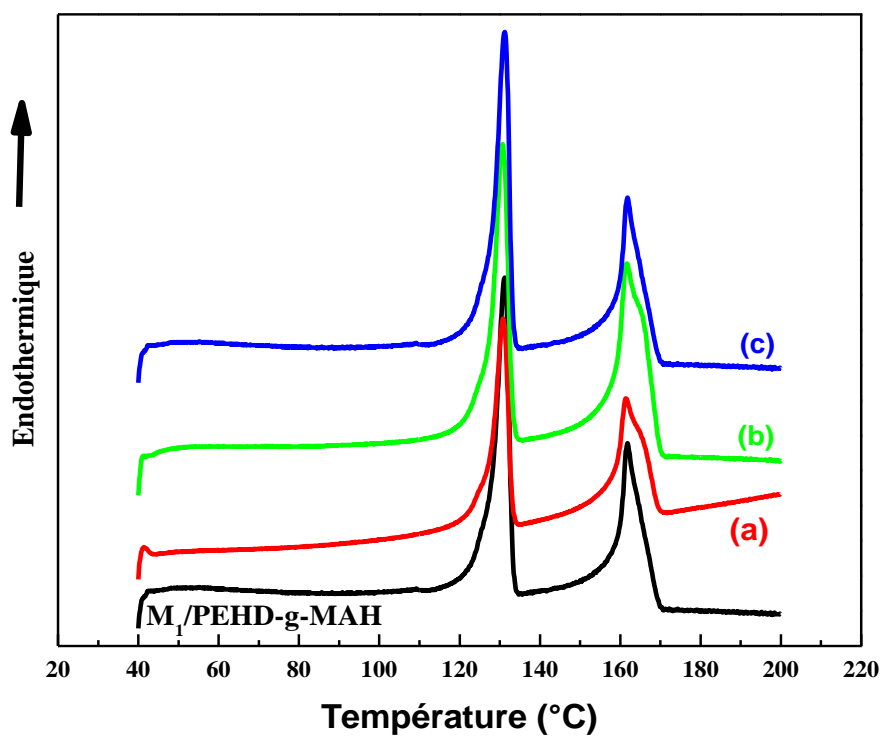


Figure V-35: Thermogrammes DSC des nanocomposites M_1 / PE-g-MAH / (a) 1%, (b) 3% et (c) 5% de taux d'O-MMT

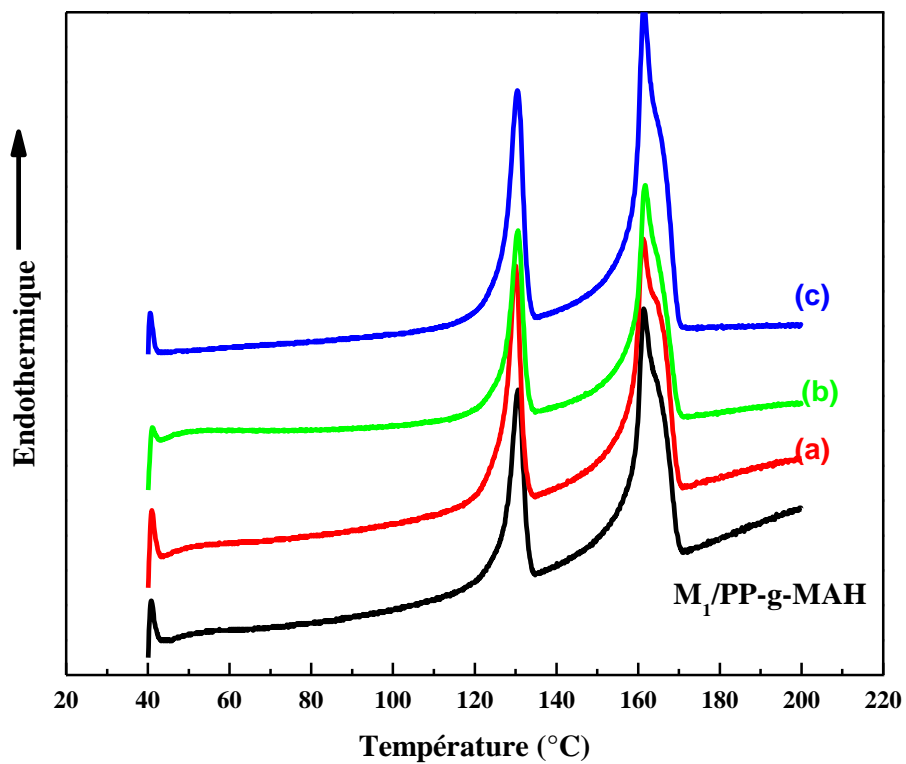


Figure V-36: Thermogrammes DSC des nanocomposites $M_1/PP-g-MAH/$ (a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

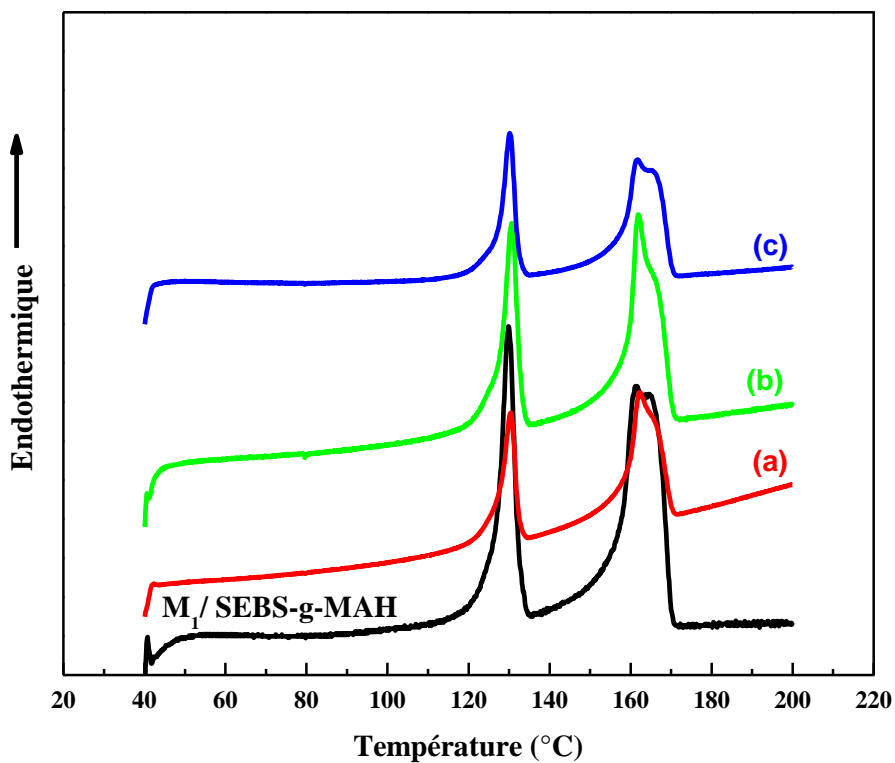


Figure V-37: Thermogrammes DSC des nanocomposites $M_1/SEBS-g-MAH/$ (a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

TableauV-5 : Caractéristiques thermiques des nanocomposites ($M_1= 80/20$) par DSC

Matériaux	DSC		Cristallinité totale (%)
	$X_{PEHD}(\%)$	$X_{PP}(\%)$	
PEHD	68.95	/	68.95
PP	/	48.92	48.92
M_3 (50\50)	33.36	23.14	56.5
M_2 (20\80)	54.99	7.62	62.61
M_1 (80\20)	11.88	34.38	46.26
$M_1/PP-g-MAH$	10.41	37.19	47.6
$M_1/PP-g-MAH/1\%O-MMT$	9.91	31.18	41.09
$M_1/PP-g-MAH/3\%O-MMT$	10.82	36.98	47.8
$M_1/PP-g-MAH/5\%O-MMT$	9.61	30.34	39.95
$M_1/EPDM$	11.61	31.19	42.8
$M_1/EPDM/1\%O-MMT$	10.75	26.38	37.13
$M_1/EPDM/3\%O-MMT$	10.33	27.42	37.75
$M_1/EPDM/5\%O-MMT$	9.21	24.07	33.28
$M_1/PEHD-g-MAH$	24.26	30.35	54.61
$M_1/PEHD-g-MAH/1\%O-MMT$	20.8	29.87	50.67
$M_1/PEHD-g-MAH/3\%O-MMT$	17.83	29.76	47.59
$M_1/PEHD-g-MAH/5\%O-MMT$	17.48	29.47	46.95
$M_1/SEBS-g-MAH$	10.82	30.18	41
$M_1/SEBS-g-MAH/1\%O-MMT$	10.15	27.99	38.14
$M_1/SEBS-g-MAH/3\%O-MMT$	10.21	28.08	38.29
$M_1/SEBS-g-MAH/5\%O-MMT$	9.61	26.33	35.94
$M_1/1\%O-MMT$	12.71	33.03	45.74
$M_1/3\%O-MMT$	14.94	32.86	47.8
$M_1/5\%O-MMT$	14.42	32.41	46.83
$M_1/EPDM-g-MAH$	7.63	24.21	31.84
$M_1/EPDM-g-MAH/1\%O-MMT$	10.47	32.28	42.75
$M_1/EPDM-g-MAH/ 3\%O-MMT$	8.40	27.02	35.42
$M_1/EPDM-g-MAH/5\%O-MMT$	8.77	29.92	38.69

Tableau V-6 : Variation des épaisseurs des lattices et de température de fusion de PP et de PEHD des nanocomposites M₁

Matériaux	Lc _{PP} (nm)	T _f PP (°C)	Lc _{PEHD} (nm)	T _f PEHD (°C)
PEHD	/	/	20.44	130.3
PP	17.93	161.5	/	/
M ₂ = 20/80	18.24	/	21.27	/
M ₁ = 80/20	18.17	161/9	21.08	130.6
M ₁ /PP-g-MAH	17.79	161.3	20.79	130.5
M ₁ /PP-g-MAH/1%O-MMT	17.69	161.2	19.48	129.7
M ₁ /PP-g-MAH/3%O-MMT	18.03	161.6	20.77	130.5
M ₁ /PP-g-MAH/5%O-MMT	17.69	161.1	20.79	130.5
M ₁ /EPDM	18.28	162	19.64	129.8
M ₁ /EPDM/1%O-MMT	17.59	161	18.79	129.3
M ₁ /EPDM /3%O-MMT	17.49	160.9	18.31	129
M ₁ /EPDM/5%O-MMT	17.70	161.2	18.95	129.4
M ₁ /PEHD-g-MAH	18.15	161.8	22.21	131.2
M ₁ /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	17.93	161.5	21.63	130.9
M ₁ /PEHD-g-MAH/3%O-MMT	17.99	161.6	21.13	130.7
M ₁ /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	17.99	161.6	17.64	130.7
M ₁ /SEBS-g-MAH	17.96	161.6	19.64	129.8
M ₁ /SEBS-g-MAH/1%O-MMT	18.35	162.1	20.42	130.3
M ₁ /SEBS-g-MAH/3%O-MMT	18.10	161.7	20.87	130.5
M ₁ /SEBS-g-MAH /5%O-MMT	18.05	161.7	20.05	130.1
M ₁ /1%O-MMT	17.83	161.4	20.33	130.2
M ₁ /3%O-MMT	17.30	160.5	20.42	130.3
M ₁ /5%O-MMT	17.55	160.9	20.79	130.5
M ₁ /EPDM-g-MAH	17.99	161.6	20.85	130.5
M ₁ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	17.10	161.6	19.98	130
M ₁ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	18.05	161.7	20.48	130.3
M ₁ /EPDM-g-MAH /5%O-MMT	17.59	161	19.89	130

Tableau V-7 : Variation de l'enthalpie de fusion et de taux de cristallinité par DSC des nanocomposites M₁

Matériaux	$\Delta H_{(HDPE)} (j \cdot g^{-1})$	$\Delta H_{(PP)} (j \cdot g^{-1})$	$Xc_{(PEHD)} (\%)$	$Xc_{(PP)} (\%)$
PEHD	202.63	/	68.95	/
PP	/	101.42	/	48.92
M ₃ = 50\50	98.02	47.97	33.36	23.14
M ₂ =20\80	161.62	15.79	54.99	7.62
M ₁ =80\20	34.9	71.27	11.87	34.38
M ₁ /PP-g-MAH	30.6	77.1	10.41	37.19
M ₁ /PP-g-MAH/1%O-MMT	29.12	64.64	9.91	31.18
M ₁ /PP-g-MAH/3%O-MMT	31.8	76.68	10.82	36.98
M ₁ /PP-g-MAH/5%O-MMT	28.23	62.91	9.60	30.34
M ₁ /EPDM	34.12	64.67	11.61	31.19
M ₁ /EPDM/1%O-MMT	31.6	54.69	10.75	26.38
M ₁ /EPDM/3%O-MMT	30.37	56.84	10.33	27.42
M ₁ /EPDM/5%O-MMT	27.06	49.9	9.21	24.07
M ₁ /PEHD-g-MAH	71.28	62.92	24.26	30.35
M ₁ /PE-g-MAH/1%O-MMT	61.11	61.93	20.79	29.87
M ₁ /PE-g-MAH/3%O-MMT	52.39	61.71	17.82	29.76
M ₁ /PE-g-MAH/5%O-MMT	51.36	61.11	17.47	29.47
M ₁ /SEBS-g-MAH	31.8	62.58	10.82	30.18
M ₁ /SEBS-g-MAH/1%O-MMT	29.84	58.04	10.15	27.99
M ₁ /SEBS-g-MAH/3%O-MMT	30	58.21	10.21	28.08
M ₁ /SEBS-g-MAH/5%OrgMMT	28.25	54.59	9.61	26.33
M ₁ /1%O-MMT	37.35	68.49	12.71	33.03
M ₁ / 3%O-MMT	43.89	68.13	14.94	32.86
M ₁ /5%O-MMT	42.36	67.2	14.42	32.41
M ₁ /EPDM-g-MAH	22.42	50.19	7.63	24.20
M ₁ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	30.77	66.92	10.47	32.28
M ₁ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	24.69	56.01	8.40	27.02
M ₁ /EPDM-g-MAH/5%O-MMT	25.77	62.03	8.77	29.92

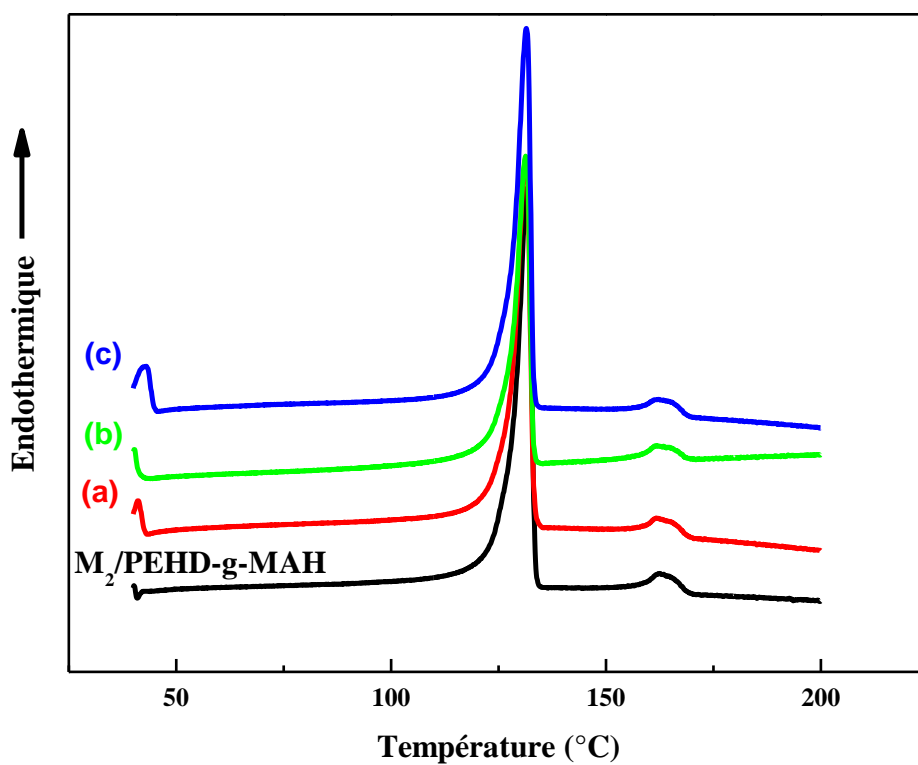


Figure V-38: Thermogrammes DSC des nanocomposites (M₂/PE-g-MAH/ (a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

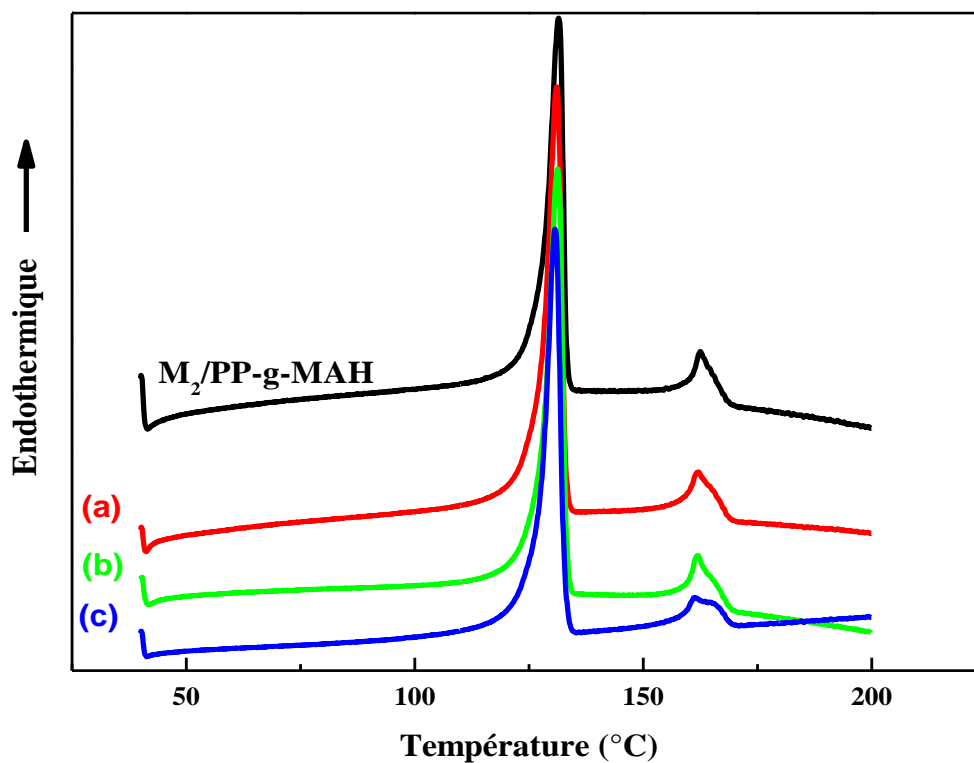


Figure V-39: Thermogrammes DSC des nanocomposites M₂/PP-g-MAH/(a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

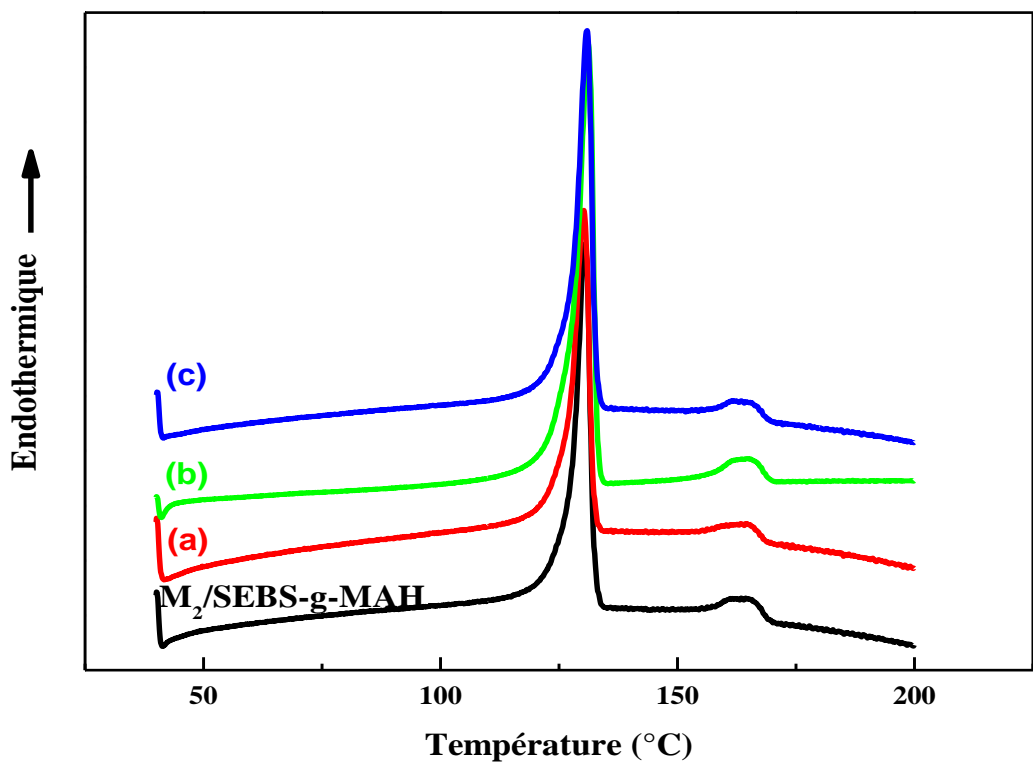


Figure V-40: Thermogrammes DSC des nanocomposites $M_2/SEBS-g-MAH$ /(a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

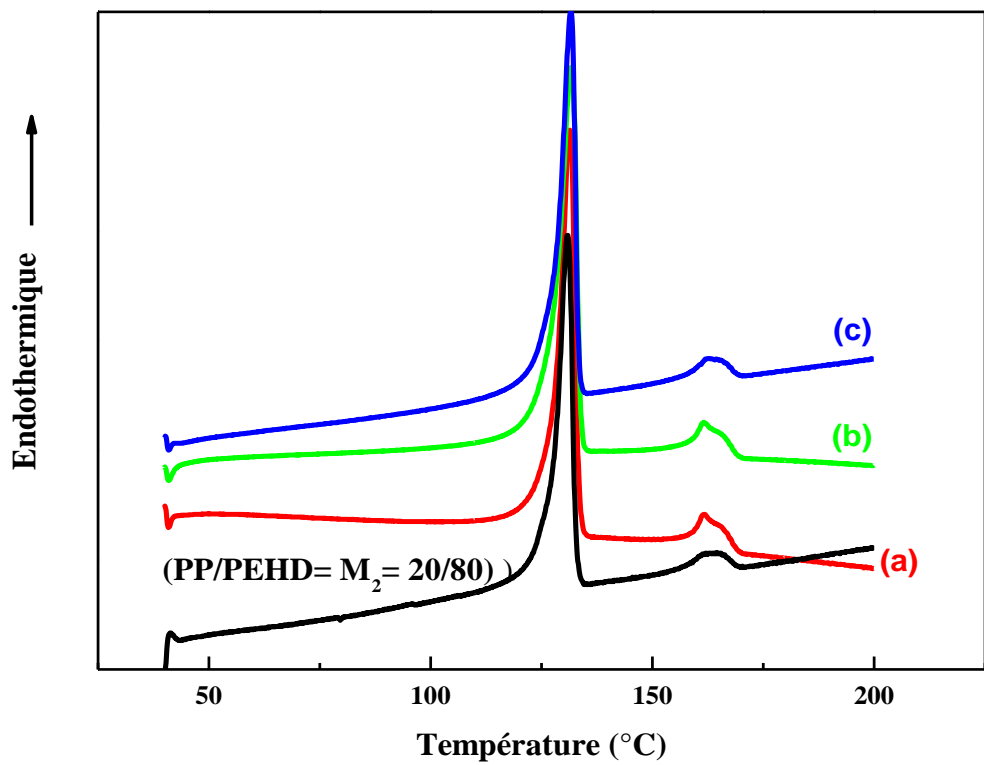


Figure V-41: Thermogrammes DSC des nanocomposites M_2 /(a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

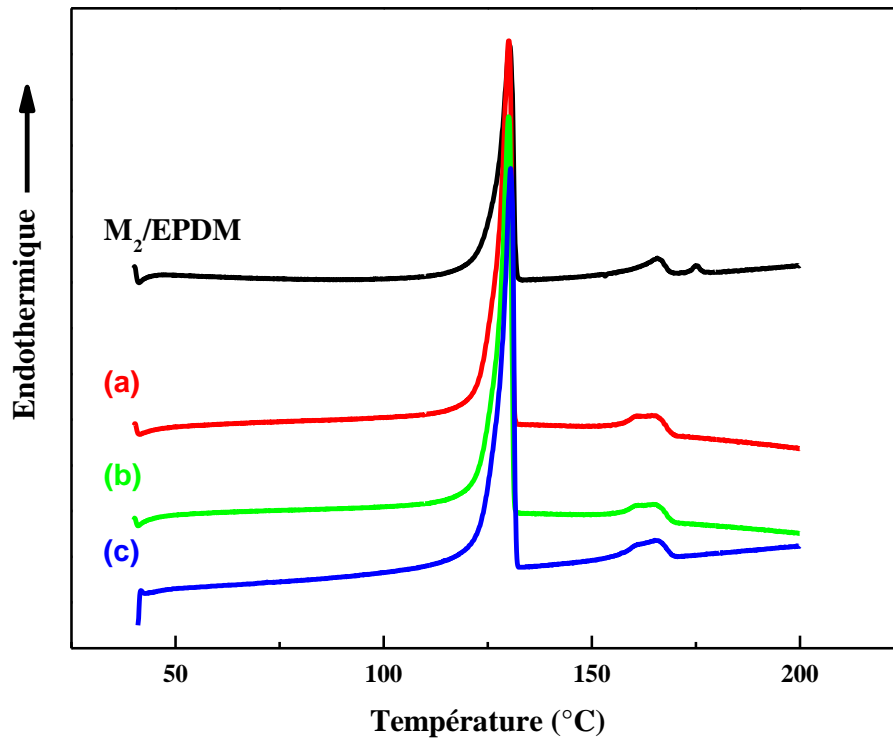


Figure V-42: Thermogrammes DSC des nanocomposites M₂/EPDM/(a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

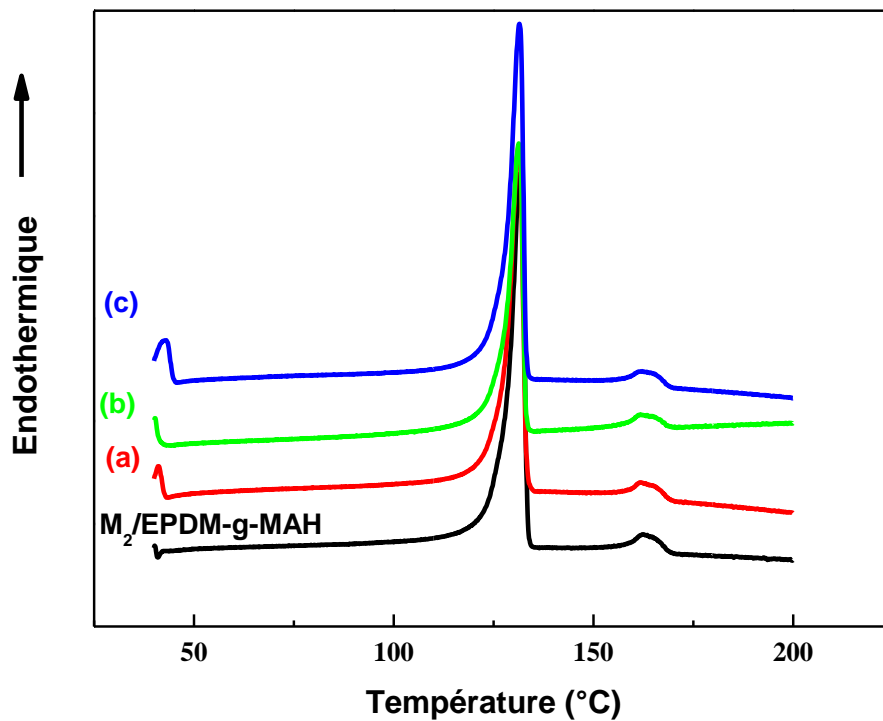


Figure V-43: Thermogrammes DSC des nanocomposites M₂/EPDM-g-MAH/(a)1%, (b) 3% et (c)5% de taux d'O-MMT

TableauV-8 : Taux de cristallinité par DSC des mélanges M₂ (20/80)

Matériaux	$\Delta H_{PEHD}(J/g)$	$\Delta H_{f(PP)}(J/g)$	$X_{(PEHD)}(\%)$	$X_{(PP)}(\%)$	$X_T(\%)$
M ₂ =20/80	161.62	15.79	54.99	7.62	62.61
M ₂ /PP-g-MAH	149.24	22.9	50.78	11.05	61.83
M ₂ /PP-g-MAH/1%O-MMT	139.41	23.6	47.44	11.38	58.82
M ₂ /PP-g-MAH/3%O-MMT	138.65	18.58	47.18	8.96	56.14
M ₂ /PP-g-MAH/5%O-MMT	146.61	15.05	49.89	7.26	57.15
M ₂ /EPDM	130.23	17.17	44.32	8.28	52.60
M ₂ /EPDM /1%O-MMT	135.68	13.21	46.17	6.37	52.54
M ₂ /EPDM /3%O-MMT	138.6	25.3	47.16	12.20	59.36
M ₂ /EPDM /5%O-MMT	128.81	20.02	43.83	9.66	53.48
M ₂ /PEHD-g-MAH	169.93	12.24	57.83	5.90	63.73
M ₂ /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	165.44	10.95	56.29	5.28	61.58
M ₂ /PEHD-g-MAH/ 3%O-MMT	165.71	10.2	56.39	4.92	61.31
M ₂ /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	161.86	10.47	55.08	5.05	60.13
M ₂ /SEBS-g-MAH	131.26	13.69	44.66	6.60	51.26
M ₂ /SEBS-g-MAH /1%O-MMT	138.36	10.66	47.08	5.14	52.22
M ₂ /SEBS-g-MAH /3%O-MMT	128.83	12.23	43.84	5.89	49.73
M ₂ /SEBS-g-MAH /5%O-MMT	123.21	9.75	41.92	4.70	46.62
M ₂ /1%O-MMT	144.6	16.59	49.21	8.00	57.21
M ₂ /3%O-MMT	153.34	19.32	52.18	9.32	61.50
M ₂ /5%O-MMT	157.53	15.17	53.61	7.32	60.92
M ₂ /EPDM-g-MAH	192.11	12.98	65.37	6.26	71.63
M ₂ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	134.81	12.52	45.87	6.04	51.91
M ₂ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	118.86	10.69	40.45	5.16	45.61
M ₂ /EPDM-g-MAH/5%O-MMT	74.78	7.53	25.45	3.63	29.08

TableauV-9 :Température de fusion des mélanges M₂(20/80)

Matériaux	T _f (°C) PP	T _f (°C) PEHD
PP /PEHD (20\80)	161.94	130.74
M ₂ /PP-g-MAH	162.49	131.49
M ₂ /PP-g-MAH/1%O-MMT	162.02	131.05
M ₂ /PP-g-MAH/3%O-MMT	161.90	131.25
M ₂ /PP-g-MAH/5%O-MMT	161.21	130.69
M ₂ /EPDM	165.75	130.23
M ₂ /EPDM /1%O-MMT	165.31	130.05
M ₂ /EPDM /3%O-MMT	165.32	130.02
M ₂ /EPDM /5%O-MMT	163.13	130.49
M ₂ /PEHD-g-MAH	162.46	131.73
M ₂ /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	162.09	131.28
M ₂ /PEHD-g-MAH/ 3%O-MMT	161.60	131.30
M ₂ /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	162.19	131.46
M ₂ /SEBS-g-MAH	164.4	130.48
M ₂ /SEBS-g-MAH /1%O-MMT	164.4	130.19
M ₂ /SEBS-g-MAH /3%O-MMT	164.51	131.11
M ₂ /SEBS-g-MAH /5%O-MMT	165.32	130.89
M ₂ /1%O-MMT	161.71	131.39
M ₂ /3%O-MMT	161.61	131.68
M ₂ /5%O-MMT	162.63	131.59
M ₂ /EPDM-g-MAH	164.05	131.39
M ₂ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	165.60	130.96
M ₂ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	165.19	130.27
M ₂ /EPDM-g-MAH/5%O-MMT	162.45	131.28

TableauV-10 : Variation des épaisseurs des lattices de PP et de PEHD des nanocomposites M₂

Matériaux	Lc _{PP} (nm)	Lc _{PEHD} (nm)
PP	17.930	/
PEHD	/	20.44
M ₂ = 20/80	18.24	21.27
M ₂ /PP-g-MAH	18.68	/
M ₂ /PP-g-MAH/1%O-MMT	18.63	20.54
M ₂ /PP-g-MAH/3%O-MMT	18.01	20.85
M ₂ /PP-g-MAH/5%O-MMT	18.01	19.87
M ₂ /EPDM	19.59	19.77
M ₂ /EPDM/1%O-MMT	19.54	19.74
M ₂ /EPDM /3%O-MMT	19.54	19.23
M ₂ /EPDM/5%O-MMT	18.97	19.61
M ₂ /PEHD-g-MAH	18.23	20.63
M ₂ /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	18. 57	20.72
M ₂ /PEHD-g-MAH/3%O-MMT	18.12	20.32
M ₂ /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	18.01	20.94
M ₂ /SEBS-g-MAH	19.13	19.23
M ₂ /SEBS-g-MAH/1%O-MMT	19.15	19.33
M ₂ /SEBS-g-MAH/3%O-MMT	19.49	20.78
M ₂ /SEBS-g-MAH /5%O-MMT	19.85	19.15
M ₂ /1%O-MMT	18.11	20.11
M ₂ /3%O-MMT	18.43	20.34
M ₂ /5%O-MMT	19.62	20.69
M ₂ /EPDM-g-MAH	19.58	20.77
M ₂ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	19.83	19.75
M ₂ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	19.44	19.53
M ₂ /EPDM-g-MAH /5%O-MMT	17.65	20.76

V-5-Caractérisation des composites par diffraction des rayons-X

L'analyse par diffraction des rayons-X confirme les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle. Il faut dire que les deux méthodes ne mettent exactement pas en jeu les mêmes

phénomènes, c'est pourquoi les valeurs diffèrent légèrement. Mais de toute façon, l'examen des résultats montre une variation des taux de cristallinités avec l'incorporation de la charge modifiée. Le pic principal constitue la plus grande partie de la diffraction par la phase cristalline. Les pics caractéristiques de PP apparaissent à $2(\theta) = 14.1, 16.9, 18.5$ et 21.8° , les pics caractéristiques de PEHD apparaissent à $2(\theta) = 20.2$ et 24.6° et les pics caractéristiques de la montmorillonite (**Figure V-44**) sont à $2(\theta) = 7.27, 19.87, 26.84, 28.7$ et à 34.72° .

Le PP est un polymère semi-cristallin qui peut contenir différents types de cristaux sphérolitiques de type- α , de type- β , de type- γ et de type- δ . Le cristal sphérolitique de type- α monoclinique est le plus stable, et certains types de cristaux sphérolitique peuvent être transformés en cristaux de type- α sous certaines conditions. Les phases cristallines les plus probables qui apparaissent pendant le refroidissement du polypropylène sont des cristaux de type- α et de type- β . Comparé aux cristaux sphérolitique de type- β , le cristal de type- α peut subir une contrainte de flexion plus élevée, il a une densité plus élevée, de plus grandes rigidité et dureté. Le cristal hexagonal de Type- β apparaît avec une probabilité inférieure au cristal de type- α , celui-ci possède une bonne résistance à l'impact et une résistance à la traction plus élevée. Il est aussi connu, que la formation de la phase cristalline des polymères semi-cristallins est très sensible à beaucoup de facteurs, tels que l'histoire thermique, les caractéristiques moléculaires, les impuretés etc... On a montré que les particules nanométriques de nanocharges sont des agents de nucléation très efficaces et augmenteraient la quantité de cristaux de type- β dans les nanocomposites, bien que la cristallinité globale de ces composés soit à peine affectée.

L'analyse calorimétrique différentielle DSC a montré que l'ajout de la montmorillonite modifie le taux de cristallinité, comme elle contribue à l'augmentation de la température de fusion des composites étudiés. On remarque aussi qu'il y a eu formation d'un nouveau pic révélant la formation d'une nouvelle phase du PP qui est la phase β (structure hexagonale) et qui pourra être à l'origine d'une augmentation de la déformation et de la contrainte à la rupture dans le cas des nanocomposites élaborés à partir d'EPDM.

Les **Figures V-45, V-55** montrent les profils de diffraction des principaux pics des composites étudiés. Les **Tableaux V-11- V-12** regroupent les taux de cristallinité des différents matériaux élaborés. Il ressort des résultats une amélioration du pourcentage de cristallinité du PEHD par contre une diminution est observée pour PP dans les différents matériaux étudiés. Il en résulte alors que la présence du minéral au sein des mélanges crée les conditions favorables au développement du réseau cristallin pour le PEHD jouant ainsi le rôle d'un nucléant. Il est

aussi montré que des taux autour de 5% de particules nanométriques d'O-MMT, favorisent la formation de cristaux de type- β , augmentant ainsi la résistance au choc du matériau. A un taux de nano charge de 1% en poids, la résistance mécanique du matériau peut être augmentée de façon optimale.

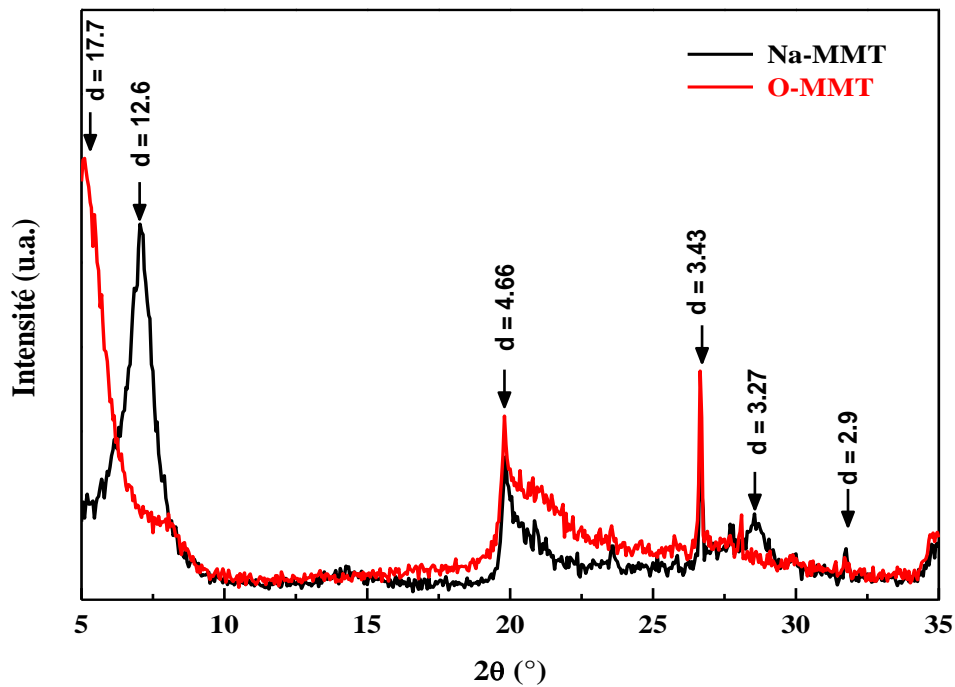


Figure V-44 : Diffractogrammes de la Montmorillonites sodique et organophilisée

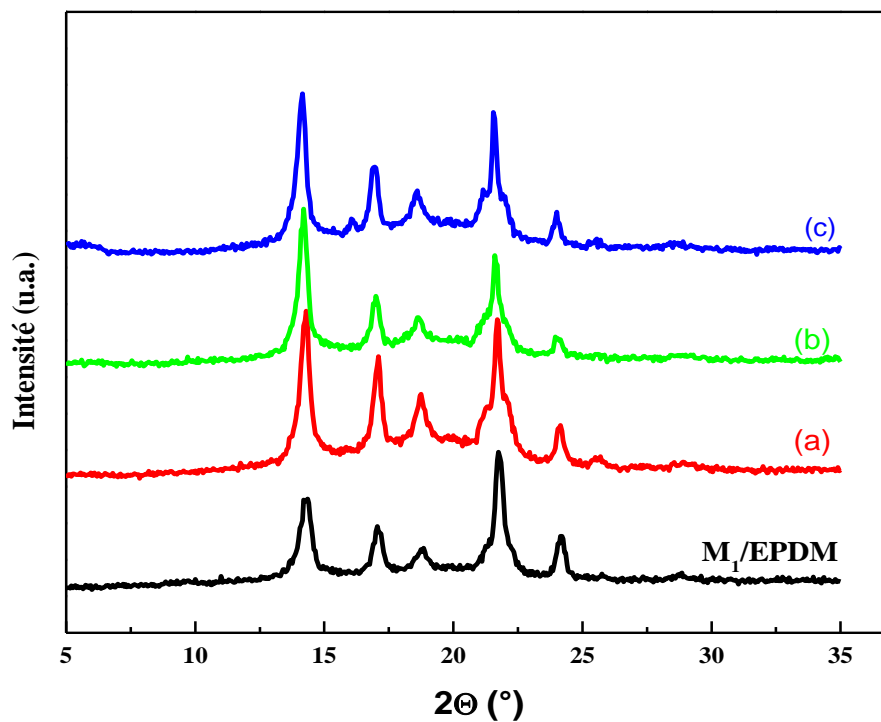


Figure V-45 : Diffractogrammes des nanocomposites M₁/EPDM/(a)1%, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

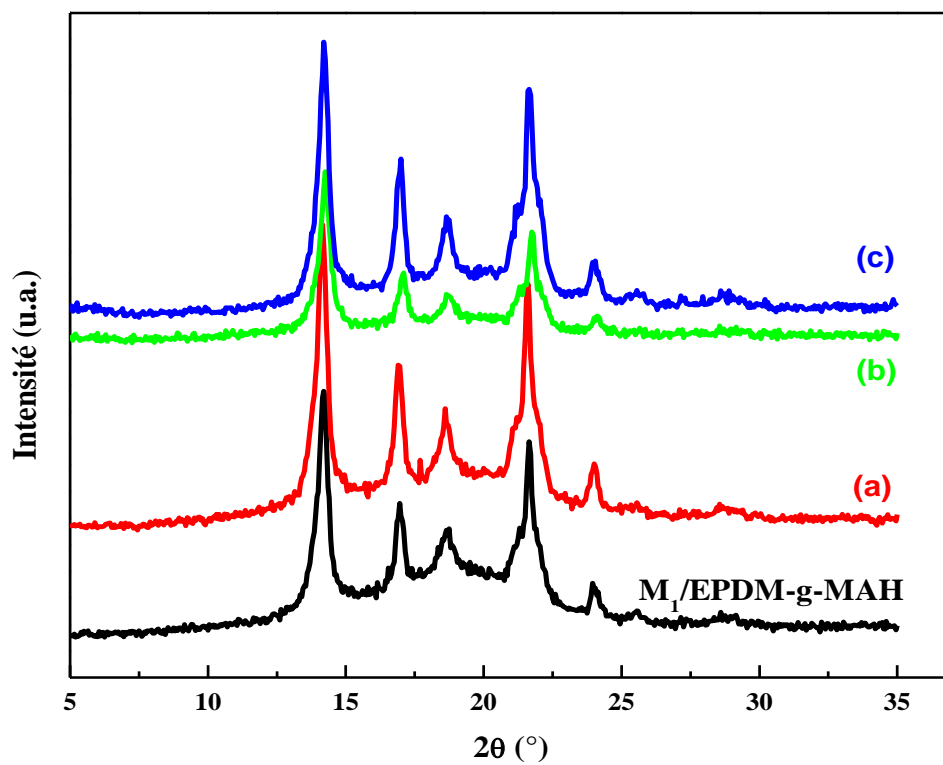


Figure V-46 : Diffractogrammes des nanocomposites $M_1/EPDM-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux de O-MMT

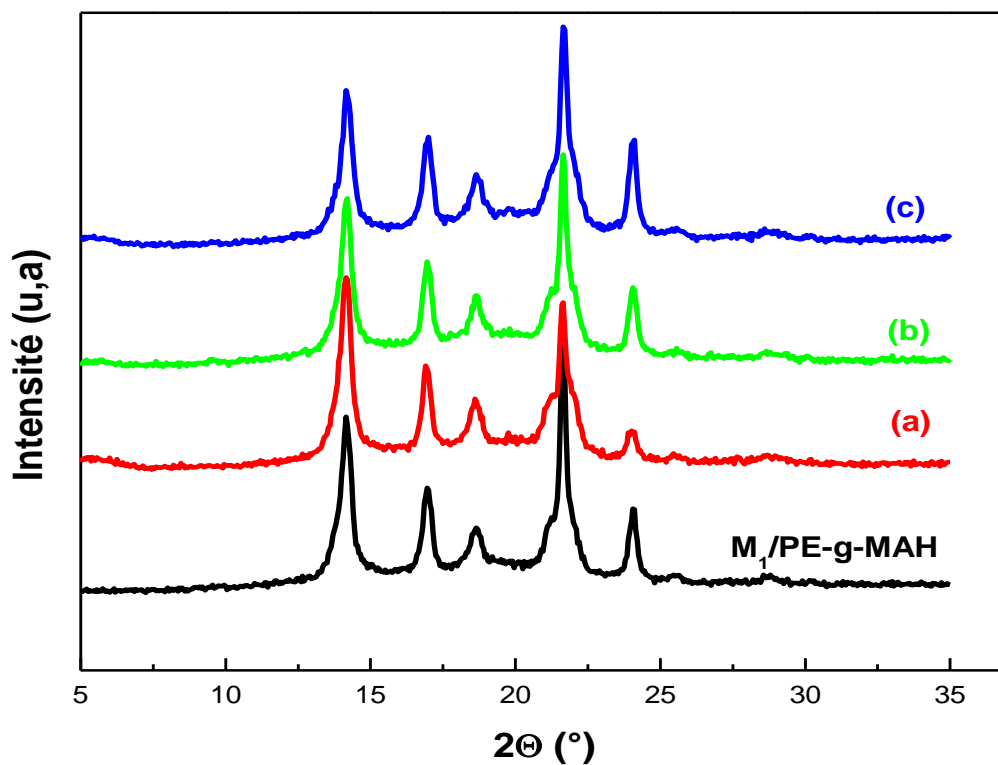


Figure V-47: Diffractogrammes des nanocomposites $M_1/PE-g-MAH/$ (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT

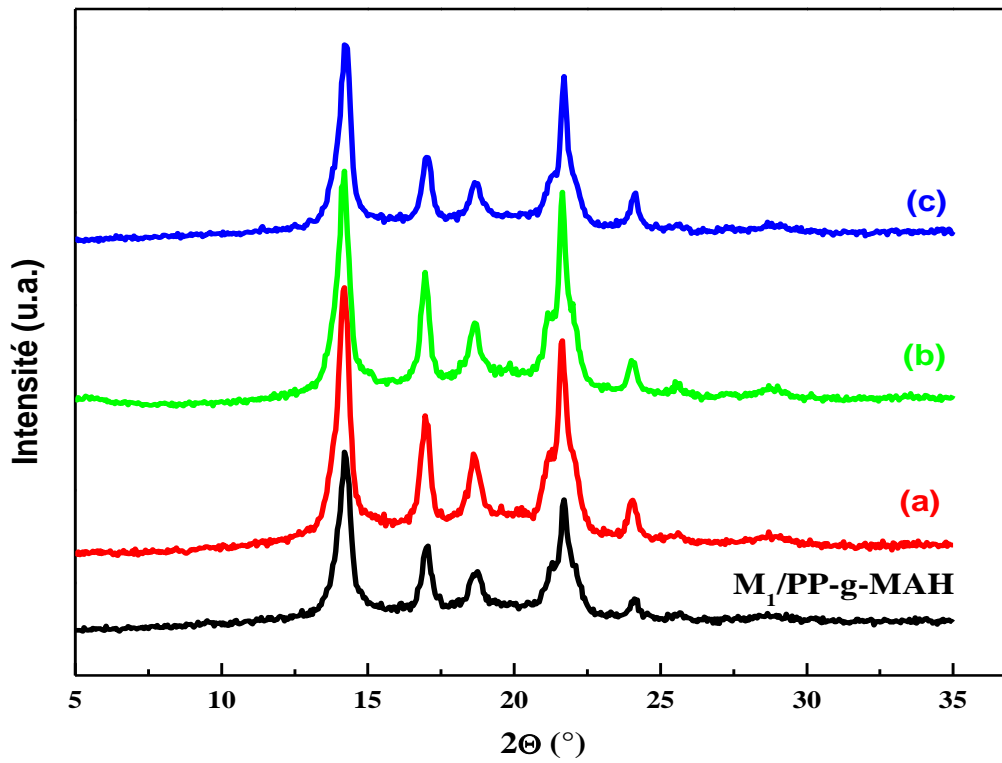


Figure V-48: Diffractogrammes des nanocomposites $M_1/PP-g-MAH/(a)1\%$, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT

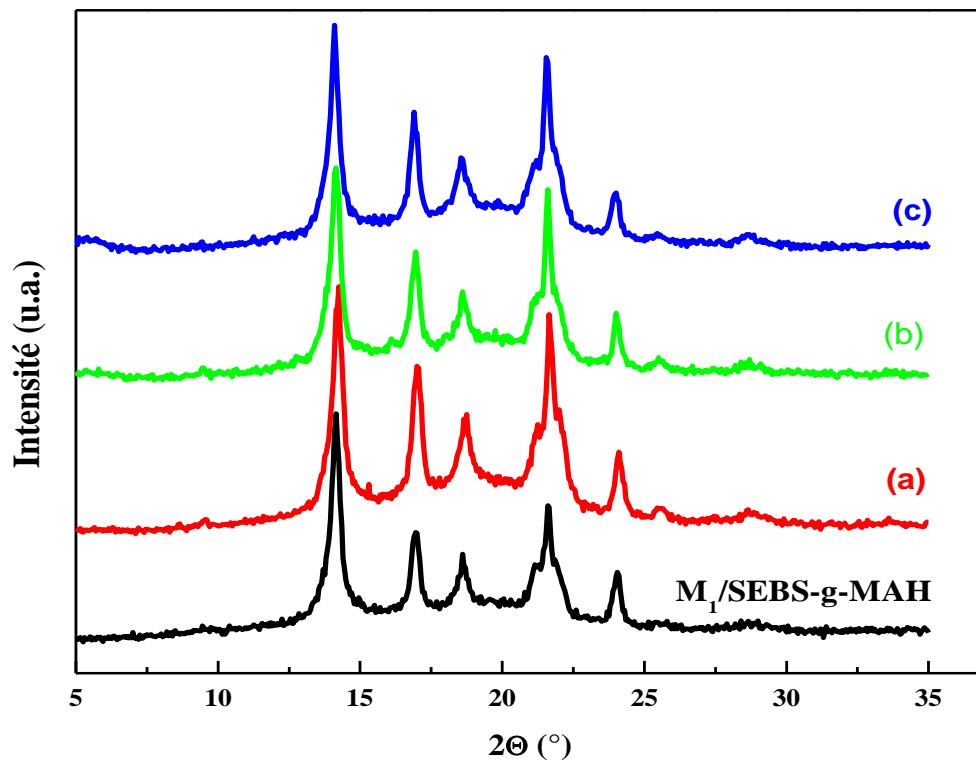


Figure V-49 : Diffractogrammes des nanocomposites $M_1/SEBS-g-MAH/(a)1\%$, (b) 3%, (c) 5% de taux d'O-MMT

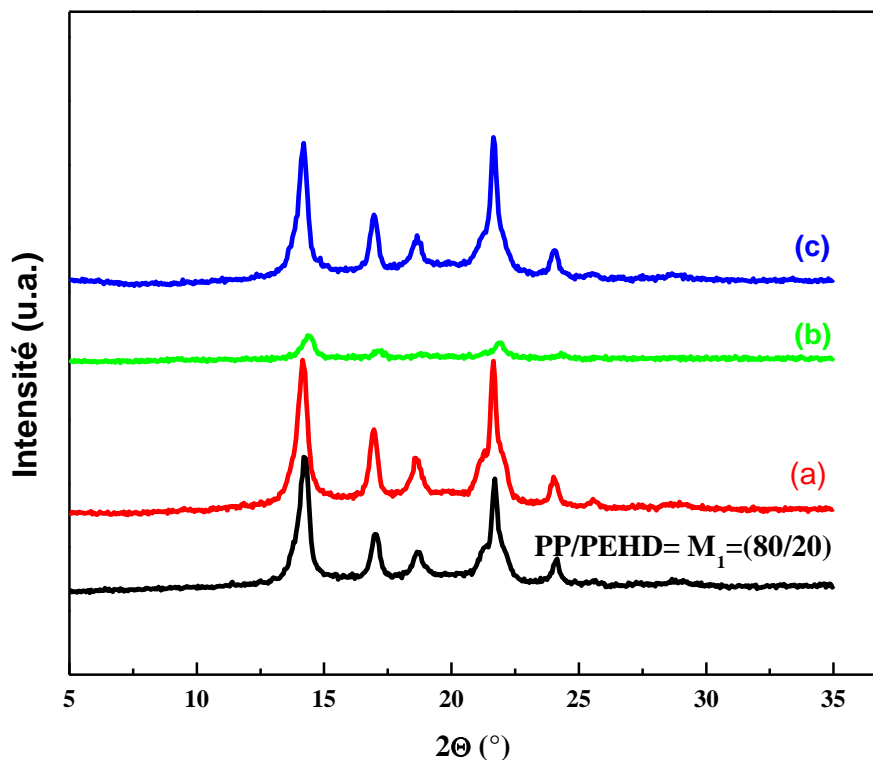


Figure V-50 : Diffractogrammes des nanocomposites M_1 / (a)1%, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

Tableau V-11: Les taux de cristallinité des différents matériaux M_1 déterminé par DRX

Matériaux	Cristallinité totale χ (%)	Matériaux	Cristallinité totale χ (%)
PP	50	M_1 /1% O-MMT	53
PEHD	65	M_1 /3% O-MMT	52
PP/PEHD (80/20) = M_1	47	M_1 /5% O-MMT	52
M_1 /SEBS-g-MAH	40	M_1 /EPDM	42
M_1 /SEBS-g-MAH/1% O-MMT	43	M_1 /EPDM/1% O-MMT	42.7
M_1 /SEBS-g-MAH/3% O-MMT	34	M_1 /EPDM/3% O-MMT	42
M_1 /SEBS-g-MAH/5% O-MMT	35	M_1 /EPDM/5% O-MMT	42
M_1 /PP-g-MAH	45.5	M_1 /EPDM-g-MAH	40
M_1 /PP-g-MAH/1% O-MMT	42.5	M_1 /EPDM-g-MAH/1% O-MMT	43
M_1 /PP-g-MAH/3% O-MMT	50	M_1 /EPDM-g-MAH/3% O-MMT	45
M_1 /PP-g-MAH/5% O-MMT	50	M_1 /EPDM-g-MAH/5% O-MMT	44
M_1 /PEHD-g-MAH	54	M_1 /PEHD-g-MAH/3% O-MMT	56
M_1 /PEHD-g-MAH/1% O-MMT	52	M_1 /PEHD-g-MAH/5% O-MMT	53

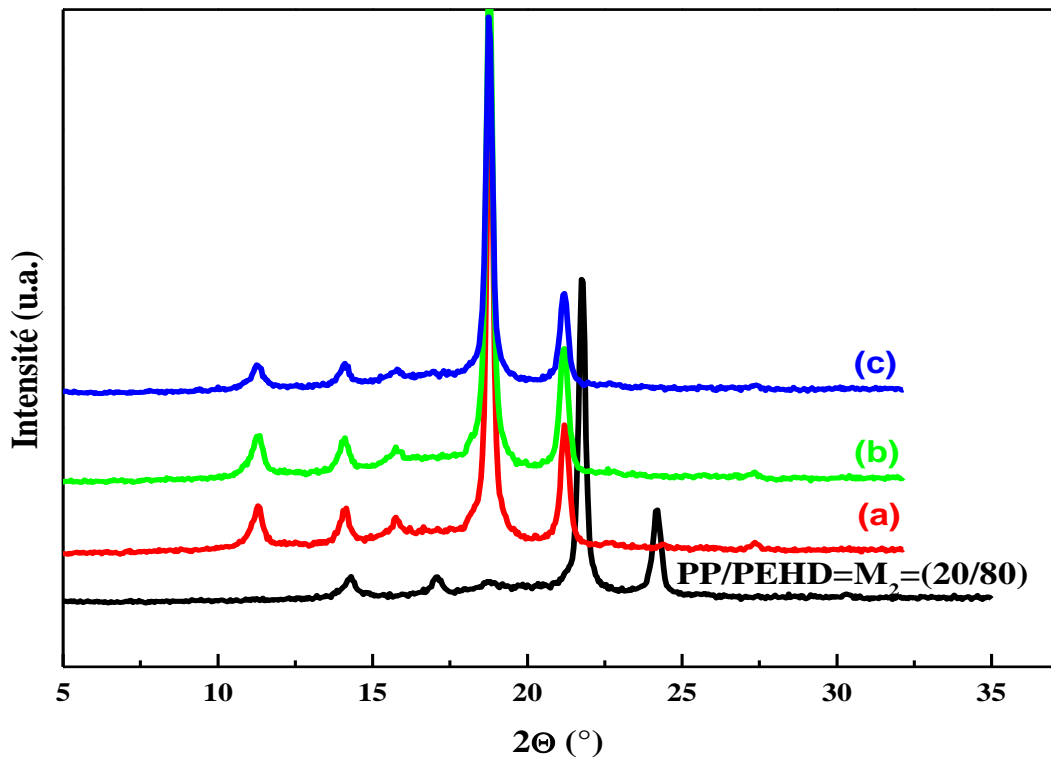


Figure V-51 : Diffractogrammes des nanocomposites M₂/(a)1%, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

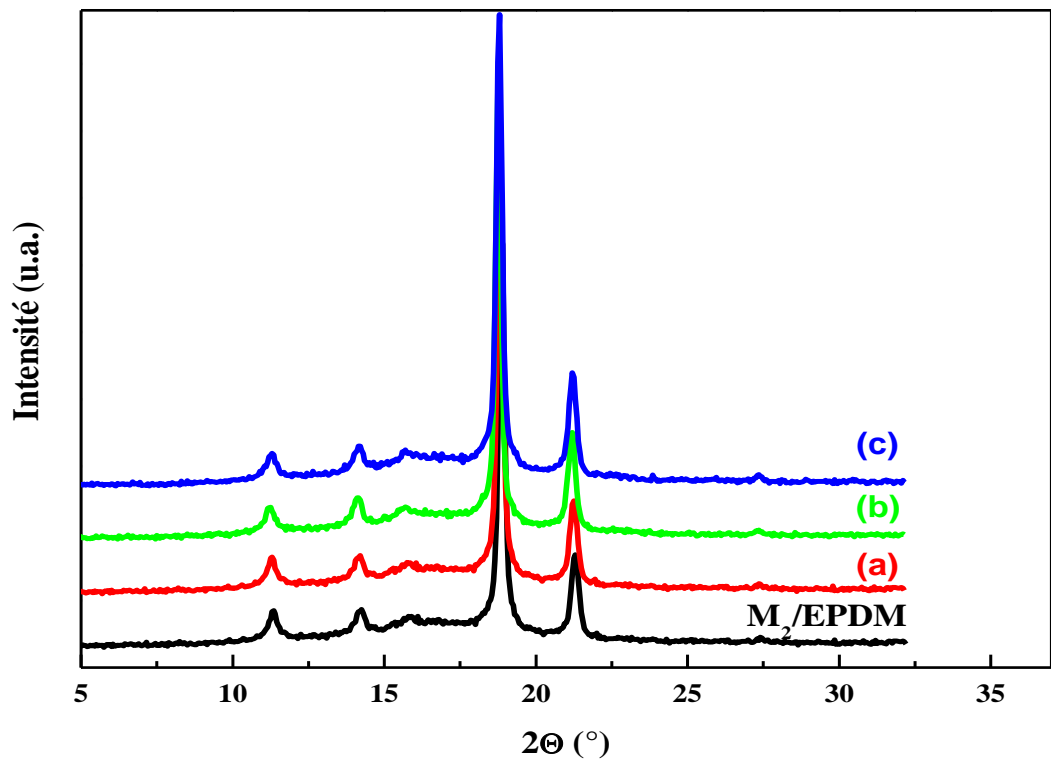


Figure V-52: Diffractogrammes de des nanocomposites M₂/EPDM/(a)1%, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

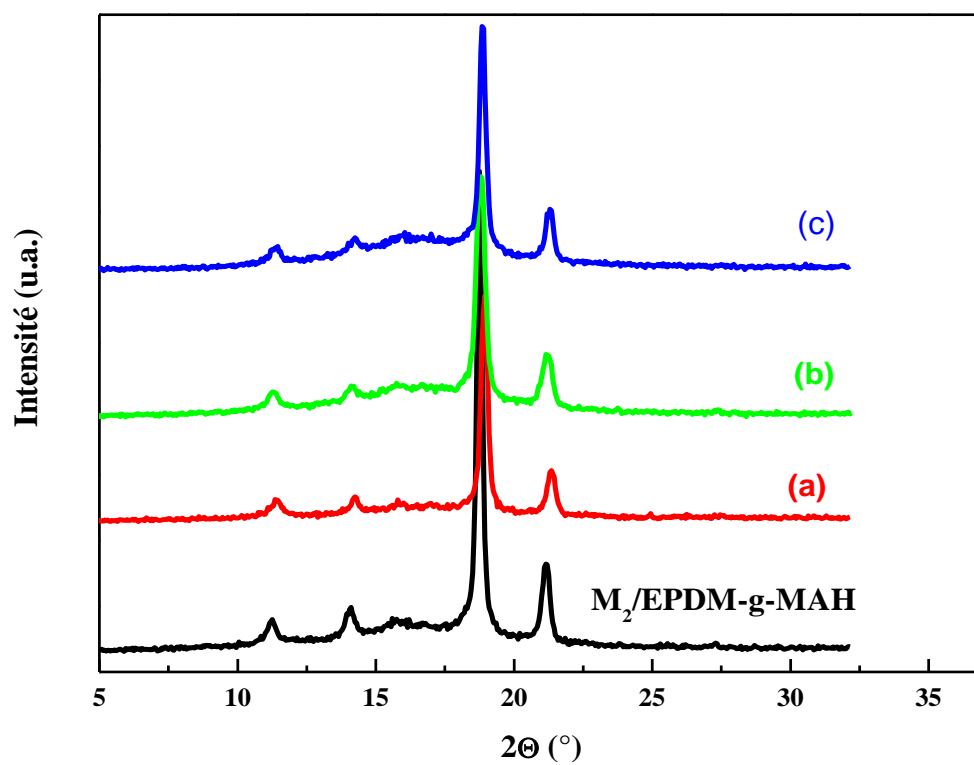


Figure V-53 : Diffractogrammes de des nanocomposites $M_2/EPDM-g-MAH$ /(a)1%, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

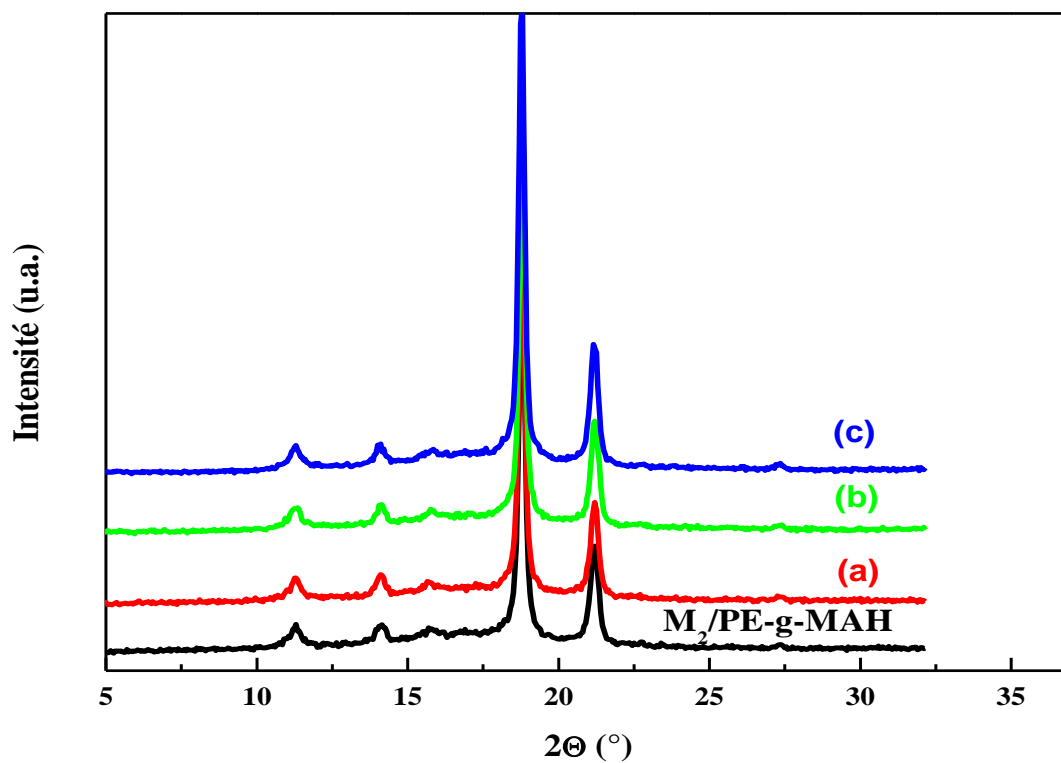


Figure V-54: Diffractogrammes de des nanocomposites $M_2/PEHD-g-MAH$ /(a)1%, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

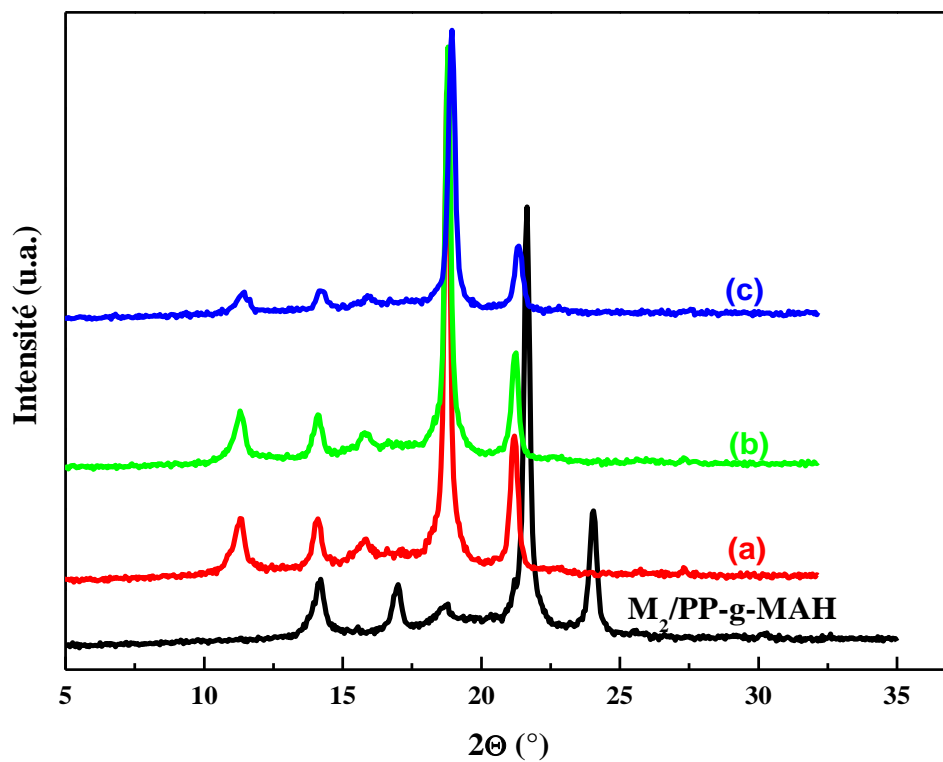


Figure V-55 : Diffractogrammes de des nanocomposites $M_2/PP-g-MAH/(a)1\%$, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

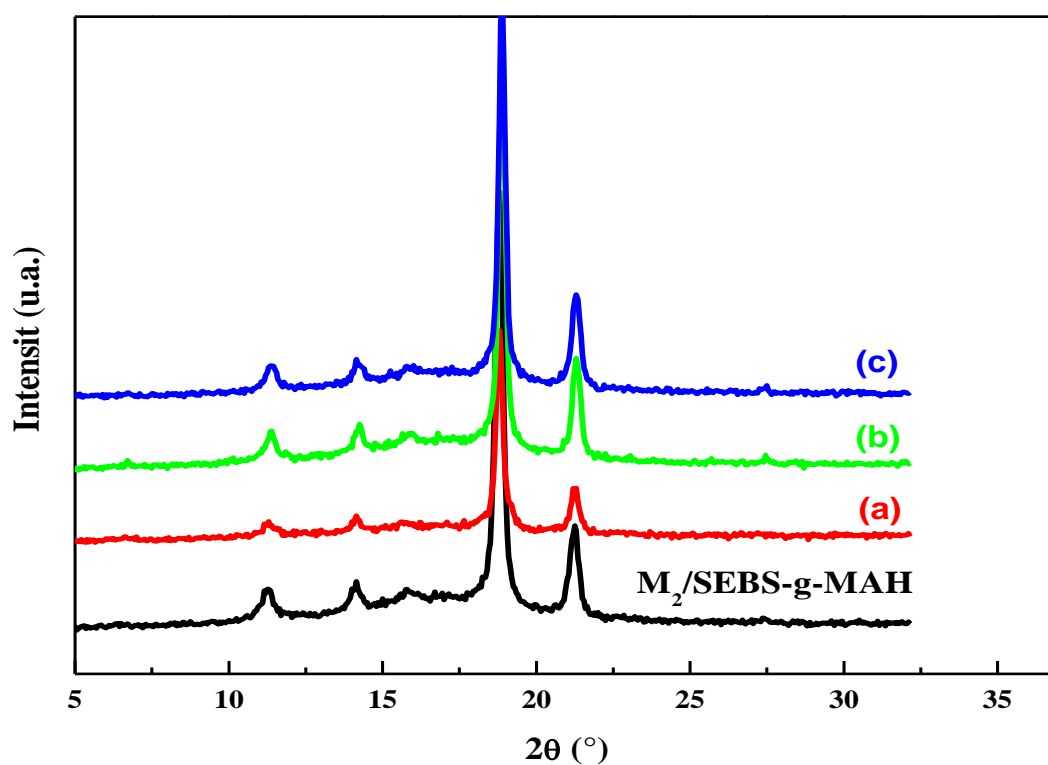


Figure V-56 : Diffractogrammes des nanocomposites $M_2/SEBS-g-MAH/(a)1\%$, (b) 3%, (c)5% de taux d'O-MMT

Tableau V-12: Taux de cristallinité par DRX des mélanges M₂ (20/80)

Matériaux	X _T (%)	Matériaux	X _T (%)
M ₂ (20/80)	54	PP	50
M ₂ /PP-g-MAH	57	PEHD	65
M ₂ /PP-g-MAH/1%O-MMT	55	M ₂ /EPDM	51
M ₂ /PP-g-MAH/3%O-MMT	59	M ₂ /EPDM/1%O-MMT	50.5
M ₂ /PP-g-MAH/5%O-MMT	42	M ₂ /EPDM/3%O-MMT	49.3
M ₂ /PEHD-g-MAH	61	M ₂ /EPDM/5%O-MMT	46.6
M ₂ /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	50	M ₂ /1%O-MMT	58
M ₂ /PEHD-g-MAH/3%O-MMT	47	M ₂ /3%O-MMT	40
M ₂ /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	52	M ₂ /5%O-MMT	50
M ₂ /SEBS-g-MAH	53	M ₂ /EPDM-g-MAH	46
M ₂ /SEBS-g-MAH/1%O-MMT	43	M ₂ /EPDM-g-MAH/1%O-MMT	54
M ₂ /SEBS-g-MAH/3%O-MMT	48	M ₂ /EPDM-g-MAH/3%O-MMT	40
M ₂ /SEBS-g-MAH/5%O-MMT	43	M ₂ /EPDM-g-MAH/5%O-MMT	30

V-6-La Microdureté

La micro-indentation est une technique qui implique une déformation à une échelle très réduite. Elle a été utilisée pour caractériser les céramiques et les métaux. Récemment cette technique qui mesure la microdureté a trouvé son application dans les polymères et notamment les polymères semi-cristallins. Son principe est basé sur l'application d'une contrainte qui après enlèvement de la charge, il y a recouvrement rapide de la partie élastique et recouvrement lent de la partie plastique qui est la mesure de la dureté.

La microdureté des mélanges étudiés représente une valeur intermédiaire par rapport à la valeur de la microdureté des homopolymères (**Tableau V-13**). Avec l'ajout de 1% de la montmorillonite organophile une chute de la microdureté est observée pour le mélange étudié néanmoins, avec l'augmentation de taux de la montmorillonite une amélioration est obtenue pour le mélange M₁(80/20). Par l'incorporation des agents de compatibilisants dans les mélanges tels que : le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH, les valeurs de la microdureté (**Tableau V-13**) restent proches de celle de la matrice pure. Avec l'incorporation de la montmorillonite organophile, les mélanges élaborés à partir de l'agent compatibilisant PEHD-g-MAH subissent une diminution des valeurs de la microdureté cela signifie que le PEHD-g-MAH rend le matériau moins rigide par rapport au PP-g-MAH qui confère au matériau une rigidité significative. Cette régression pourrait être due à un problème d'affinité entre les matériaux. Une remarque importante pour les mélanges compatibilisés avec EPDM-g-MAH les valeurs de la microdureté sont très élevés par rapport aux autres mélanges compatibilisés avec EPDM,

SEBS-g-MAH, PP-g-MAH et PEHD-g-MAH ceci est tout à fait le contraire de ce que nous avons trouvé comme propriétés mécaniques le matériau est rigide mais le module d'élasticité est faible. Les valeurs de la microdureté des mélanges M_2 (Tableau V-14) renforcé par la montmorillonite organophile sont supérieures par rapport à la valeur du mélange Verge. Même remarque lors de l'incorporation des compatibilisants PP-g-MAH et PEHD-g-MAH, ceci se traduit par l'établissement d'une interphase rigide suite de forte interaction entre le mélange M_2 , la montmorillonite organophile et les deux compatibilisants. Pour les mélanges compatibilisés par le EPDM les valeurs de la microdureté sont très faibles par rapport au mélange compatibilisé avec EPDM-g-MAH qui sont proche à celle du mélange M_2 l'introduction d'une phase caoutchoutique augmente le volume libre à l'interphase la vitesse de la pénétration de l'indenteur sera facile ce qui diminue la microdureté du matériau même remarque avec l'emploi de SEBS-g-MAH, la conclusion de cette étude c'est que le greffage de l'EPDM avec l'anhydride maléique à permet de créer des interaction à l'interphase ceci rend la vitesse de pénétration de l'indenteur difficile. Les histogrammes représentés sur les Figures V-57, V-58 sont représentatif de l'effet de l'incorporation de la montmorillonite organophile et de l'effet de l'ajout des différents compatibilisants sur les mélanges M_1 et M_2 .

Tableau V-13: Résultats de la microdureté(H) des nanocomposites M_1 étudiés

Matériaux	H (MPa)	Matériaux	H (MPa)
pp	91±7	M_1 /PEHD-g-MAH	82±6
PEHD	52±4	M_1 /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	74±3
$M_1=80/20$	85±5	M_1 /PEHD-g-MAH/ 3%O-MMT	74±3
M_1 /PP-g-MAH	84±7	M_1 /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	69±5
M_1 /PP-g-MAH/1%O-MMT	73±5	M_1 /SEBS-g-MAH	57±2
M_1 /PP-g-MAH/3%O-MMT	78±5	M_1 /SEBS-g-MAH /1%O-MMT	58±2
M_1 /PP-g-MAH/5%O-MMT	80±6	M_1 /SEBS-g-MAH /3%O-MMT	54±3
M_1 /EPDM	54±3	M_1 /SEBS-g-MAH /5%O-MMT	53±3
M_1 /EPDM /1%O-MMT	53±3	M_1 /1%O-MMT	61±3
M_1 /EPDM /3%O-MMT	51±3	M_1 /3%O-MMT	75±6
M_1 /EPDM /5%O-MMT	46±1	M_1 /5%O-MMT	77±4
M_1 /EPDM-g-MAH	80±4	M_1 /EPDM-g-MAH/3% O-MMT	84±4
M_1 /EPDM-g-MAH/1% O-MMT	69±6	M_1 /EPDM-g-MAH/5% O-MMT	84±8

Tableau V-14 : Résultats de la microdureté (H) des nanocomposites M₂ étudiés

Matériaux	H (MPa)	Matériaux	H (MPa)
M ₂ =20/80	58±2	M ₂ /PEHD-g-MAH	61±3
M ₂ /PP-g-MAH	69±5	M ₂ /PEHD-g-MAH/1%O-MMT	64±3
M ₂ /PP-g-MAH/1%O-MMT	70±3	M ₂ /PEHD-g-MAH/ 3%O-MMT	60±3
M ₂ /PP-g-MAH/3%O-MMT	72±3	M ₂ /PEHD-g-MAH/5%O-MMT	65±4
M ₂ /PP-g-MAH/5%O-MMT	68±4	M ₂ /SEBS-g-MAH	34±1
M ₂ /EPDM	38±4	M ₂ /SEBS-g-MAH /1%O-MMT	35±2
M ₂ /EPDM /1%O-MMT	37±2	M ₂ /SEBS-g-MAH /3%O-MMT	43±4
M ₂ /EPDM /3%O-MMT	37±2	M ₂ /SEBS-g-MAH /5%O-MMT	42±3
M ₂ /EPDM /5%O-MMT	37±2	M ₂ /EPDM-g-MAH	55±3
M ₂ /1%O-MMT	69±2	M ₂ /EPDM-g-MAH/1% O-MMT	58±3
M ₂ /3%O-MMT	69±3	M ₂ /EPDM-g-MAH/3% O-MMT	59±3
M ₂ /5%O-MMT	64±2	M ₂ /EPDM-g-MAH/5% O-MMT	60±3

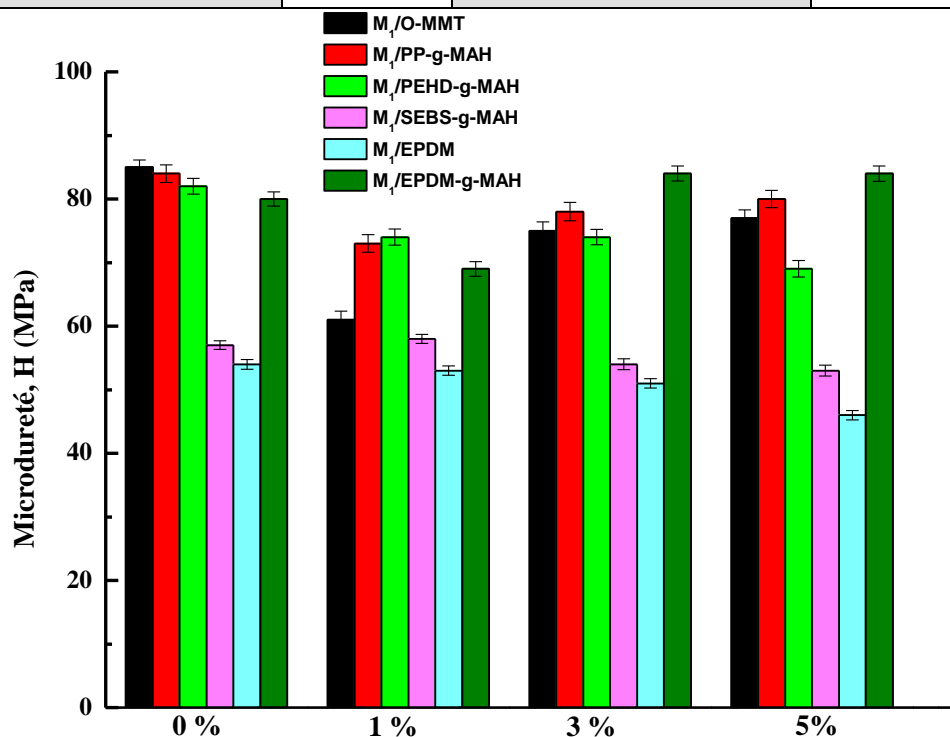


Figure V-57 : Histogrammes représentant la microdureté des nanocomposites M₁ en Fonction du taux de la montmorillonite et les différents compatibilisants

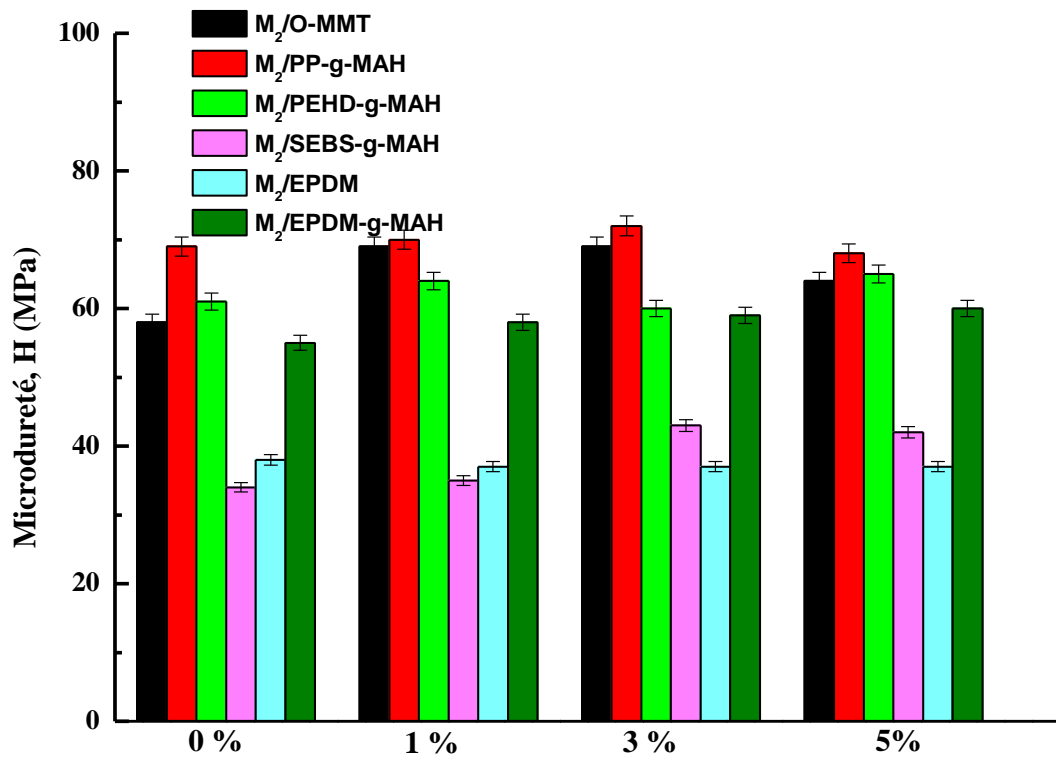


Figure V-58 : Histogrammes représentant la microdureté des nanocomposites M₂ en fonction de taux de la montmorillonite et les différents compatibilisants

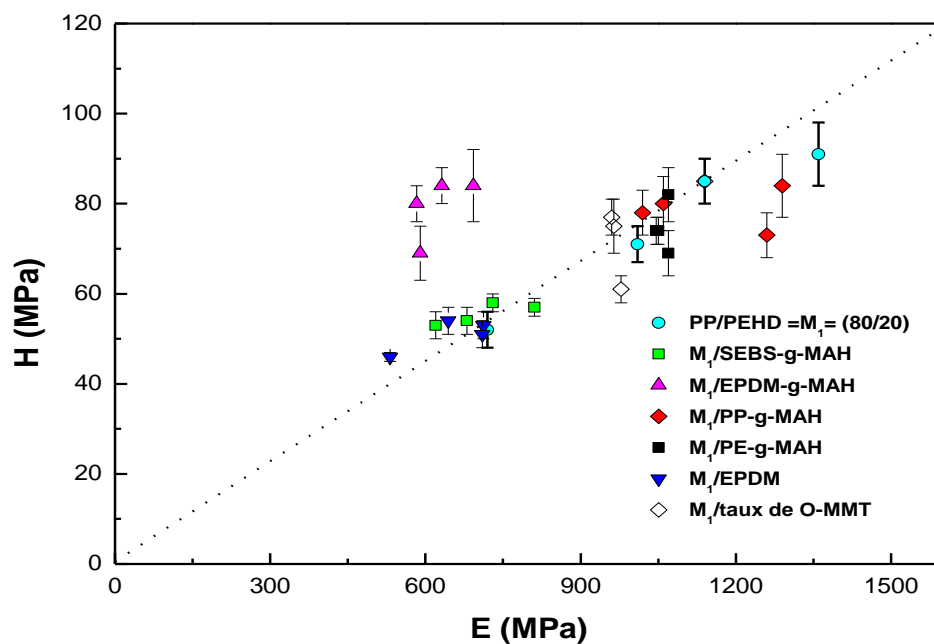


Figure V-59: Variation de la microdureté en fonction du Module des matériaux M₁ étudiés

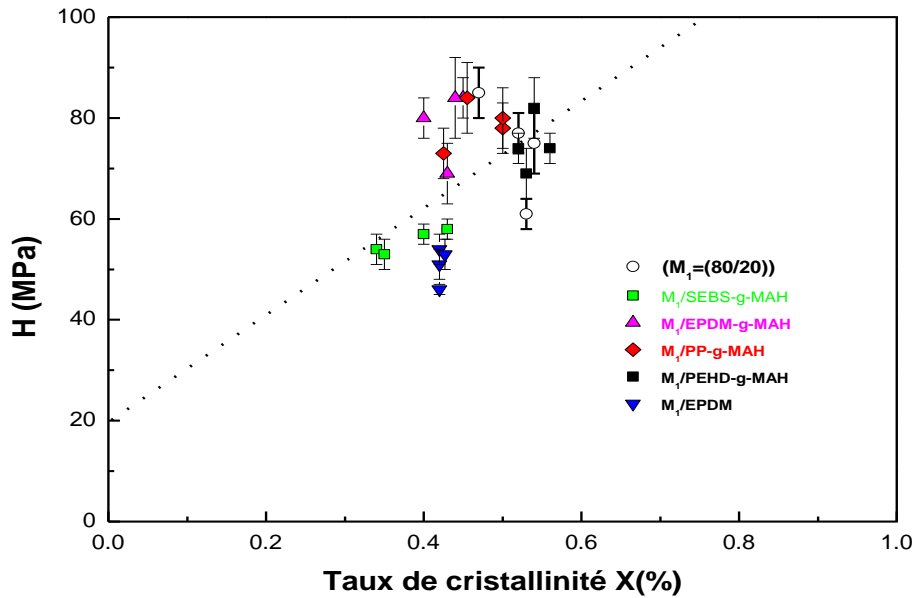


Figure V-60 : Variation de la microdureté en fonction dutaux de cristallinité des matériaux M_1 étudiés

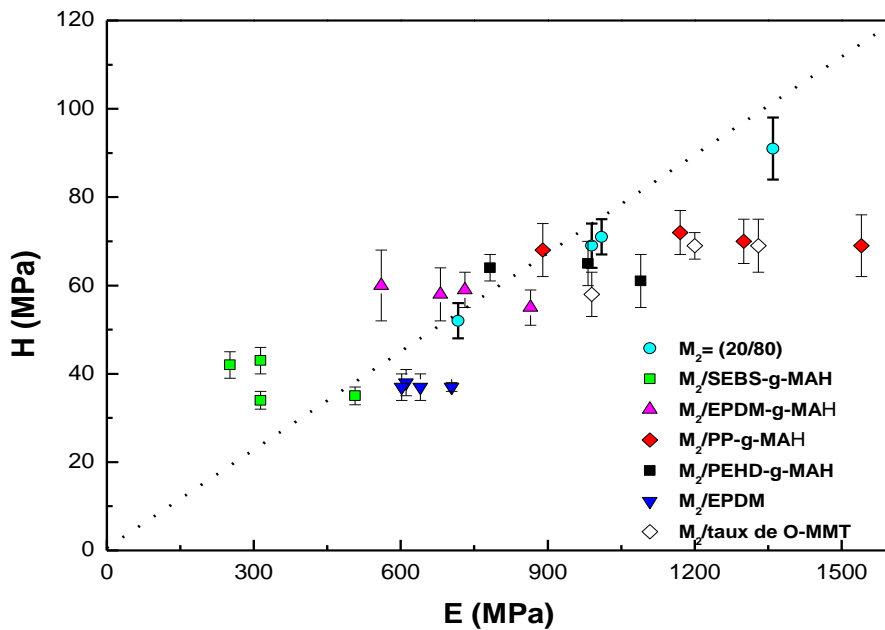


Figure V-61 : Variation de la microdureté en fonction de module des matériaux M_2 étudiés

Les **Figures V-59-V-62** représentent la relation entre la microdureté et le module de Young des différents mélanges, à partir de la régression linéaire le rapport $E/H = 13.3$ cette valeur est légèrement supérieure à celle reportée dans la littérature [5] ou $E/H = 10$. Cette différence est due à la vitesse d'étirement utilisée dans le test de traction (20 mm /min) qui est supérieur à la vitesse de pénétration de l'indenteur lors de test de la microdureté (45 $\mu\text{m/s}$). Il

a été aussi observé que l'EPDM-g-MAH a un comportement différent aux autres compatibilisants avec des valeurs de la microdureté élevée et les valeurs du module plus faibles.

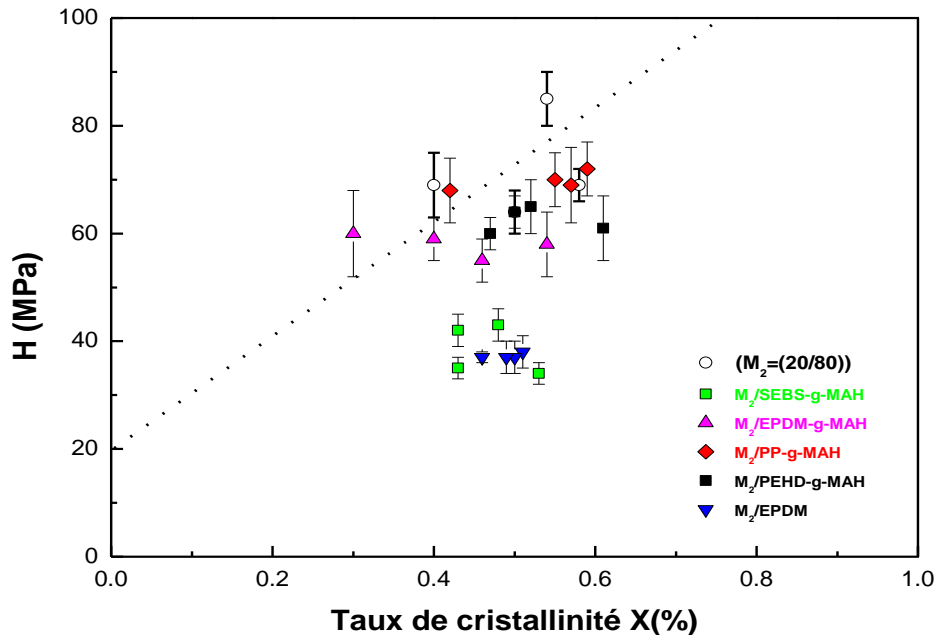


Figure V-62: Variation de la microdureté en fonction de taux de cristallinité des matériaux M₂ étudiés

V-7- Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'amélioration de la tenue à haute température ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à charge lamellaire. Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés des matériaux au travers une large gamme de température, c'est-à-dire de la fusion jusqu'à sa dégradation thermique. La perte de masse des différents échantillons est suivie en fonction de l'élévation de température, sous atmosphère inerte. Les résultats de cette étude sont donnés sur les **Figures V-63, V-65**:

Les mélanges comptabilisés avec le PP-g-MAH, présentent un palier de stabilité plus intéressant par rapport aux mélanges comptabilisés avec le PEHD-g-MAH. Ceci est due probablement à l'établissement de fortes interactions entre le mélange brut et le comptabilisant.

La stabilité thermique est meilleure lorsque la montmorillonite modifiée organiquement est incorporée. L'effet le plus important est obtenu pour un taux de charge égal à 5% de la montmorillonite. Cette élévation est de l'ordre de 91.28 °C, ceci est un signe d'une bonne

dispersion de la charge. Cet état de dispersion des nanofeuillets provoque alors un effet barrière à l'interface matrice/O-MMT, ce qui a retardé la décomposition des éléments comme le départ des gaz de volatilisation [7].

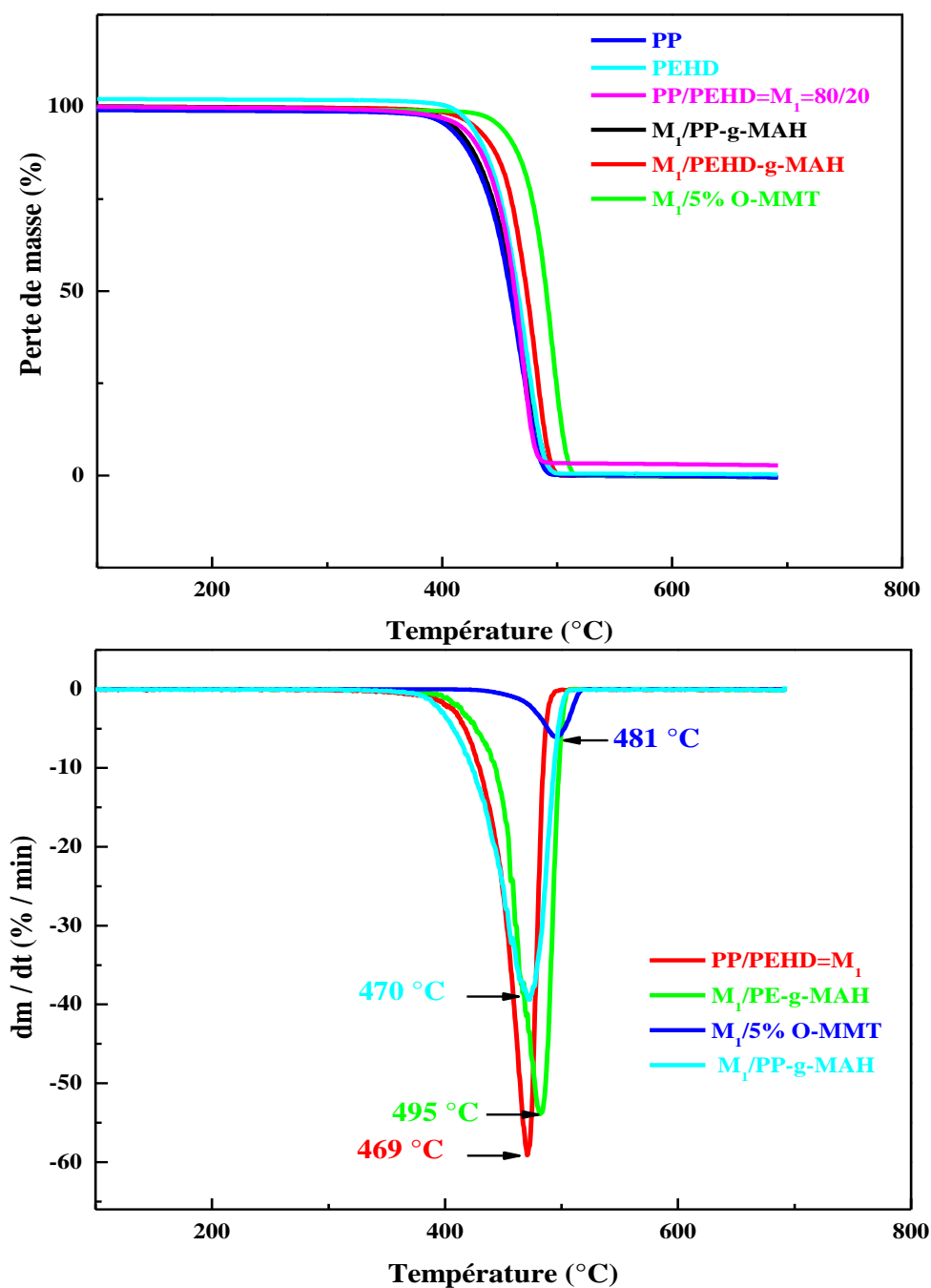


Figure V-63 : Thermogrammes ATG des matériaux étudiés avec le PP-g-MAH et le PEHD-g-MAH

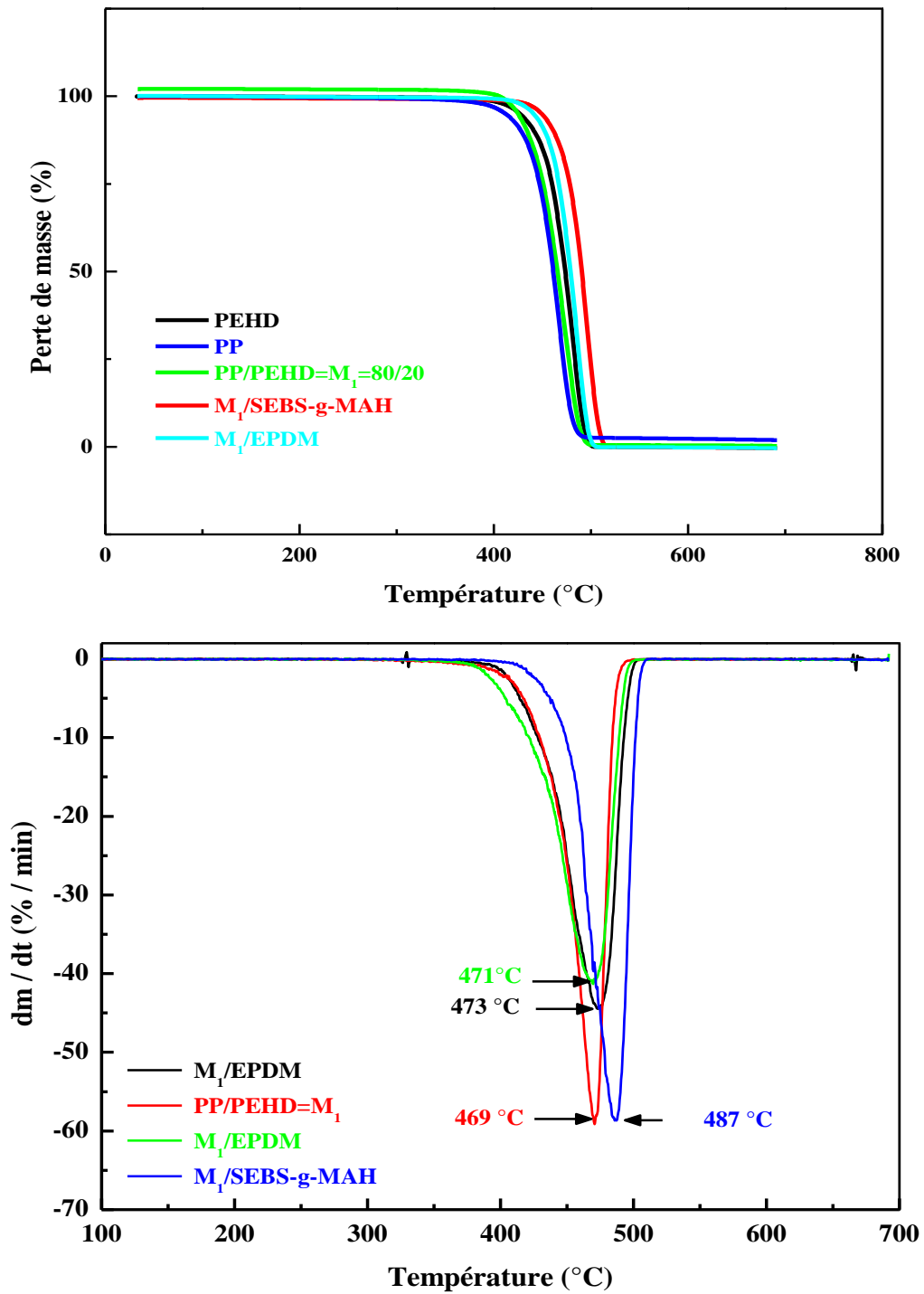


Figure V-64: Thermogrammes ATG des matériaux étudiés avec SEBS-g-MAH et EPDM

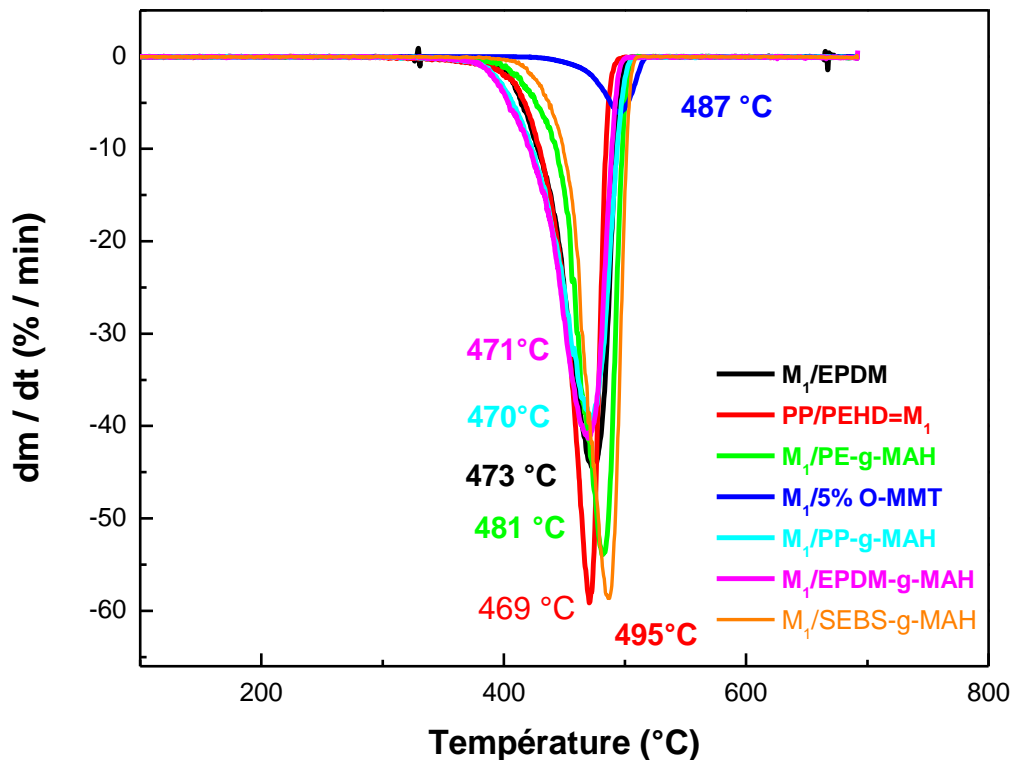


Figure V-65 : Thermogrammes ATG des matériaux étudiés

V-8 -Observation par microscope optique

Au vu des diverses influence de la présence de la nanocharge ainsi que son traitement sur les propriétés du mélange, une caractérisation micrographique devient préambule inévitable pour une interprétation microscopique des nanocomposites.

Les observations au microscope (**Figures V-66, V-70**) ont été effectuées sur des nanocomposites préparés avec 1 et 5% de la montmorillonite organophile et compatibilisés ou non avec EPDM, EPDM-g-MAH et SEBS-g-MAH.

Il apparait qu'à faible taux de nanocharge (1%), les particules sont bien dispersées. Cependant à fort taux de nanocharge (5%) l'effet va dans le sens d'une agglomération des particules. D'ailleurs la diminution de la résistance aux chocs pour des teneurs massiques supérieures ou égales à 5% ne peut être ramenée qu'à une mauvaise dispersion de la charge. Au-delà de cette concentration les particules tendent à se regroupées (tendance à l'agglomération) et constituent de ce fait un site d'initiation de défauts. D'autre part, une mauvaise dispersion des particules est observée dans le cas des mélanges formulés avec (3%) de la nanocharge. Ceci ne peut être attribué qu'à un problème de mouillabilité ou de compatibilité entre les matériaux en présence. De plus, comme déjà révélé la dispersion des particules de la montmorillonite devient de plus en plus problématique en raison de l'énergie

superficielle élevée de la surface du minéral. La modification de la surface de la charge entraîne une nette amélioration de la dispersion au sein des particules dans le mélange.

À partir de la photographie (**Figure V-67-V-68**) on observe qu'il y a une dispersion irrégulière de la taille et de la forme de la phase PEHD qui correspond à la phase mineure dans la formulation PP/PEHD (80/20) c'est à dire que le taux de PEHD est de (20%) dans ce mélange, on remarque aussi que les bulles de la phase dispersée sont recouvert par une phase continue (dominante) qui correspond au taux de PP dans les mélanges et qui est de (80%). De même il est observé une séparation entre les deux phases qui correspondent aux PP et PEHD dans le mélange PP/PEHD (80/20).

Ces résultats microscopiques confirment l'incompatibilité des composants qui provoquent la formation d'une structure biphasique composée de grosses particules ou plutôt petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale.

D'autre part les photographies montrées par les **Figures V-66 et V-68** montrent clairement que l'ajout du SEBS-g-MAH à la matrice forme une phase homogène par rapport aux autres matériaux, ceci se traduit par une bonne dispersion de la montmorillonite organophile et de l'agent compatibilisant dans la matrice.

Il est largement admis que les deux principaux rôles d'un compatibilisant pour le contrôle de la morphologie sont la prévention de la coalescence et la réduction de la tension interfaciale. Ce résultat peut être interprété par le rôle que joue le SEBS-g-MAH en agissant sur les forces d'interaction entre le polypropylène (PP) et le polyéthylène haute densité (PEHD) et par conséquent il améliore leurs adhésions interfaciales. Cependant il est admis qu'une addition de SEBS-g-MAH permet de minimiser la taille des bulles de la phase dispersée (PEHD) ainsi qu'une diminution en même temps de la tension interfaciale. Ce phénomène décrit précédemment a été noté pour toutes les autres concentrations (photographies ci-dessous) :

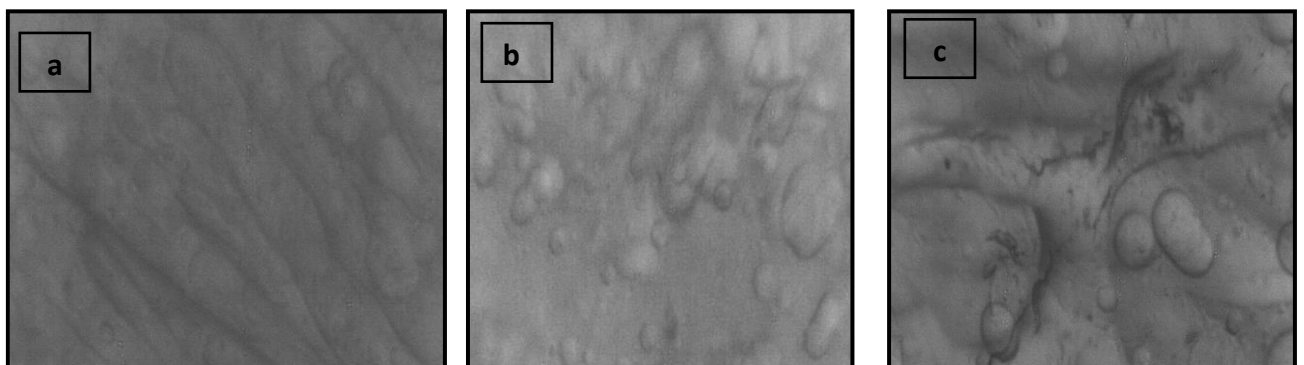
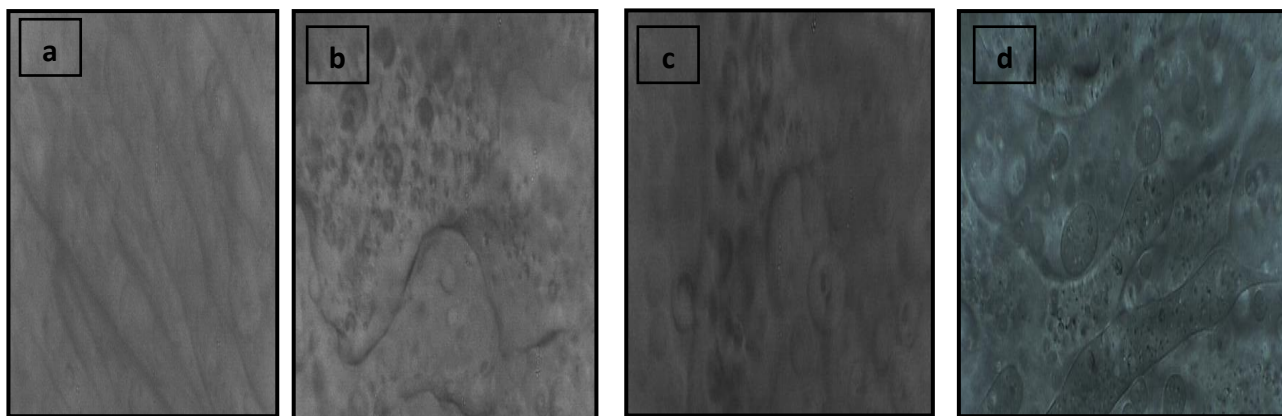
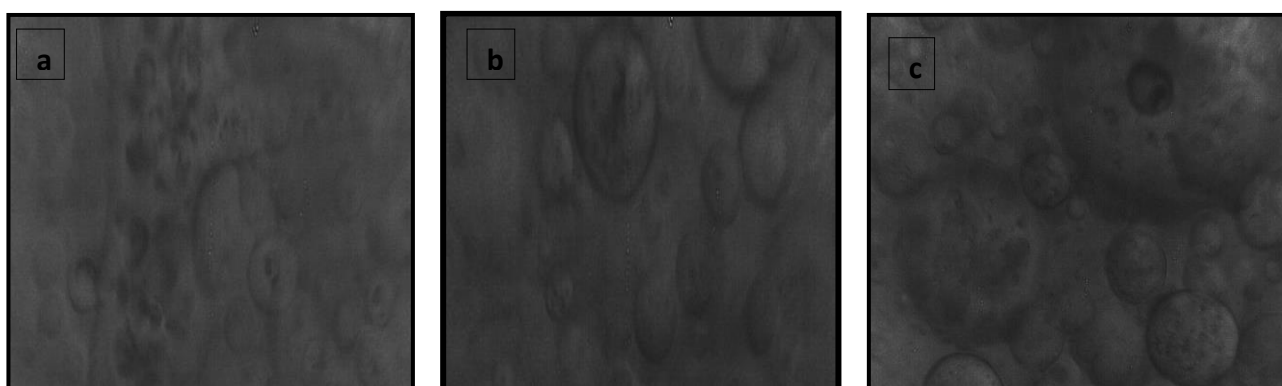


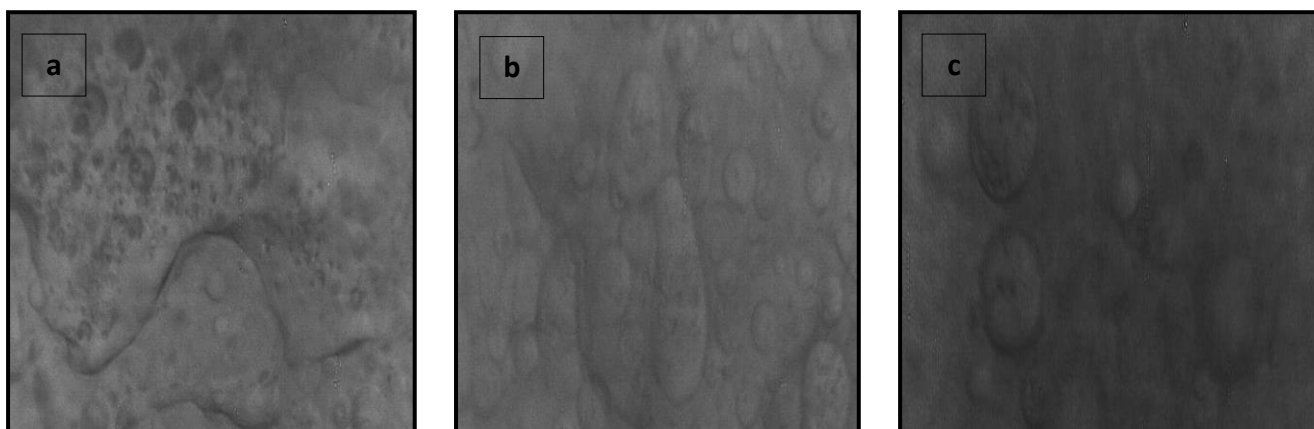
Figure V-66: Microscope optique des matériaux : (a) $M_1/1\%O\text{-MMT}$ (b) $M_1/\text{SEBS-g-MAH}/1\%O\text{-MMT}$ (c) $M_2/\text{SEBS-g-MAH}/1\%O\text{-MMT}$



FigureV-67 : Microscope optique des matériaux(a) M_1 /1% O-MMT(b) M_1 /EPDM/1% O-MMT(c) M_1 /SEBS-g-MAH/1% O-MMT et (d) M_1 /EPDM-g-MAH/1% O-MMT



FigureV-68 : Microscope optique des matériaux:(a) M_1 /1% O-MMT/SEBS-g-MAH (b) M_1 /3% O-MMT/SEBS-g-MAH et (c) M_1 /5% O-MMT/SEBS-g-MAH



FigureV-69:Microscope optique des matériaux ;(a) M_1 /EPDM/1% O-MMT (b) M_1 /EPDM/3% O-MMT et (c) M_1 /EPDM/5% O-MMT

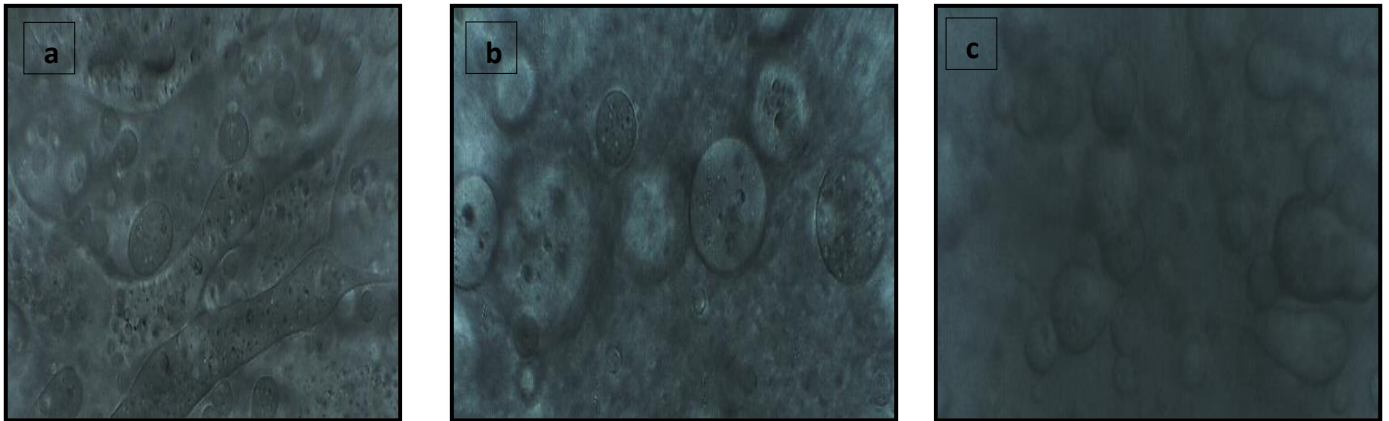


Figure V-70 : Microscope optique des matériaux; (a) M_1 /EPDM-g-MAH/1% O-MMT (b) M_1 /EPDM-g-MAH/3% O-MMT et (c) M_1 /EPDM-g-MAH/5% O-MMT

V-8-1- Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les nanocharges fonctionnalisées et la matrice (polypropylène/polyéthylène) apolaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés. Généralement, ces compatibilisants sont soit du polypropylène ou polyéthylène greffé anhydride maléique, ou bien EPDM-g-MAH et SEBS-g-MAH dans le cas des mélanges à base de PP/PEHD. L'anhydride maléique polaire peut interagir avec la surface des nanocharges, les chaînes du PP-g-MAH peuvent interagir avec celles de même nature que la matrice par inter-diffusion et/ou co-cristallisation. L'étude des propriétés morphologiques en MEB des mélanges renforcés nanocharge a montré que la dispersion des nanoparticules dépend, en plus des conditions de mise en œuvre et des constituants des mélanges, de la taille et de l'état de surface de la nanocharge (surface spécifique et modification de surface).

La présence du compatibilisant SEBS-g-MAH diminue la taille des particules PEHD et améliore l'interface entre les constituants des mélanges avec une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice. Pour l'EPDM-g-MAH, on observe une fragilisation du faciès de rupture, une augmentation de la taille des phases dispersées et une mauvaise adhésion à l'interface matrice/élastomère.

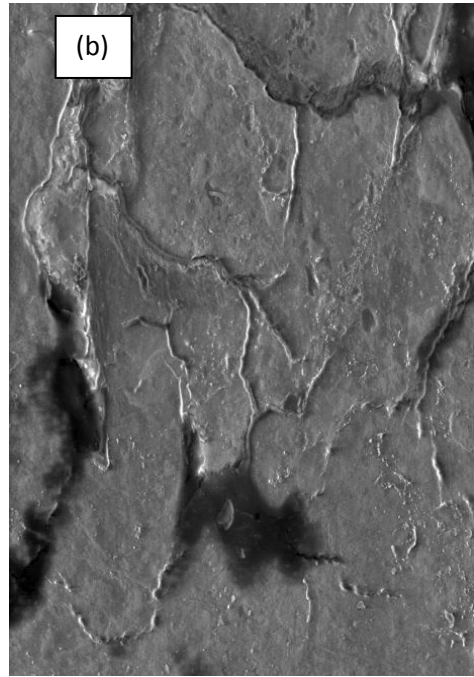
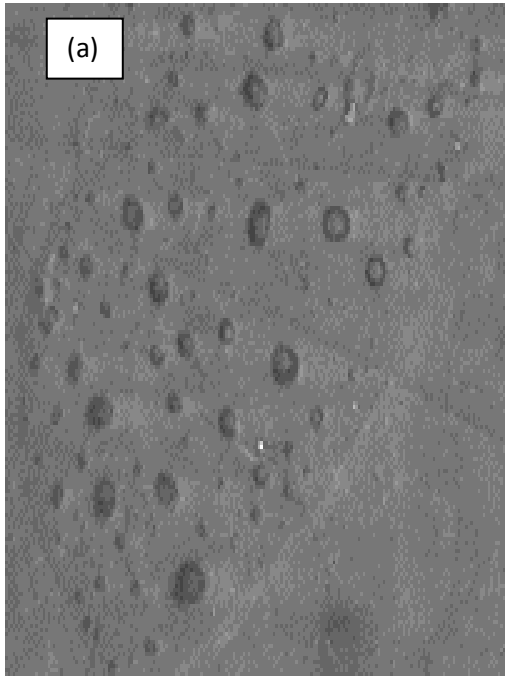


Figure V-71 : Micrographies MEB des (a) M_1/O -MMT et (b) M_1 compatibilisés avec EPDM

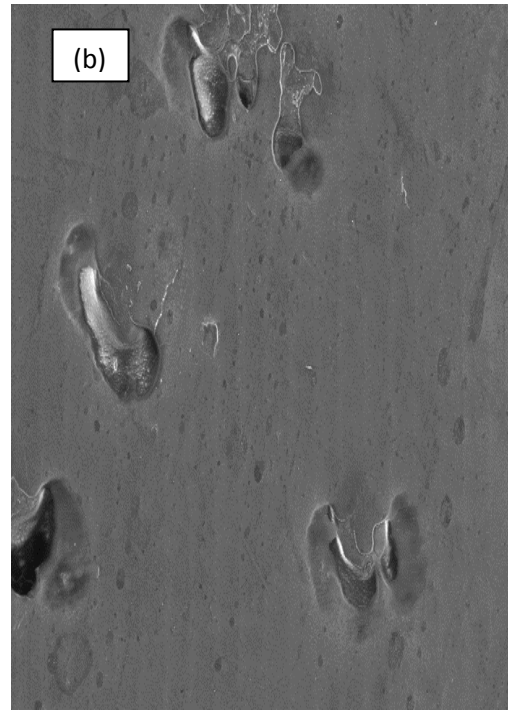
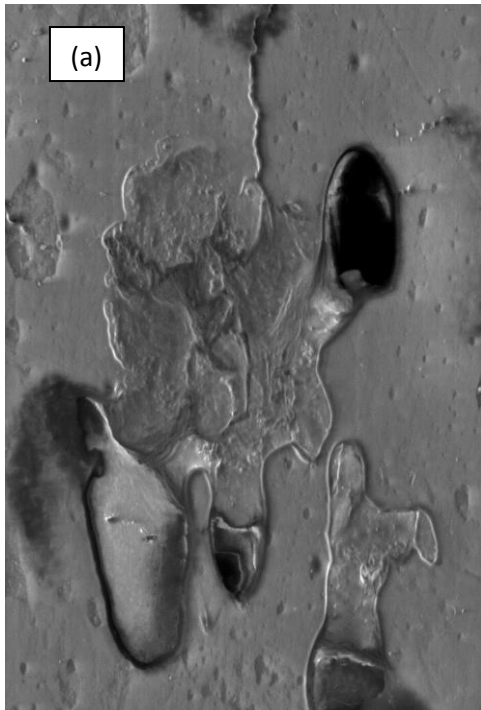


Figure V-72: Micrographie MEB des (a) M_1 compatibilisés avec EPDM-g-MAH et (b) M_1 compatibilisés avec PP-g-MAH

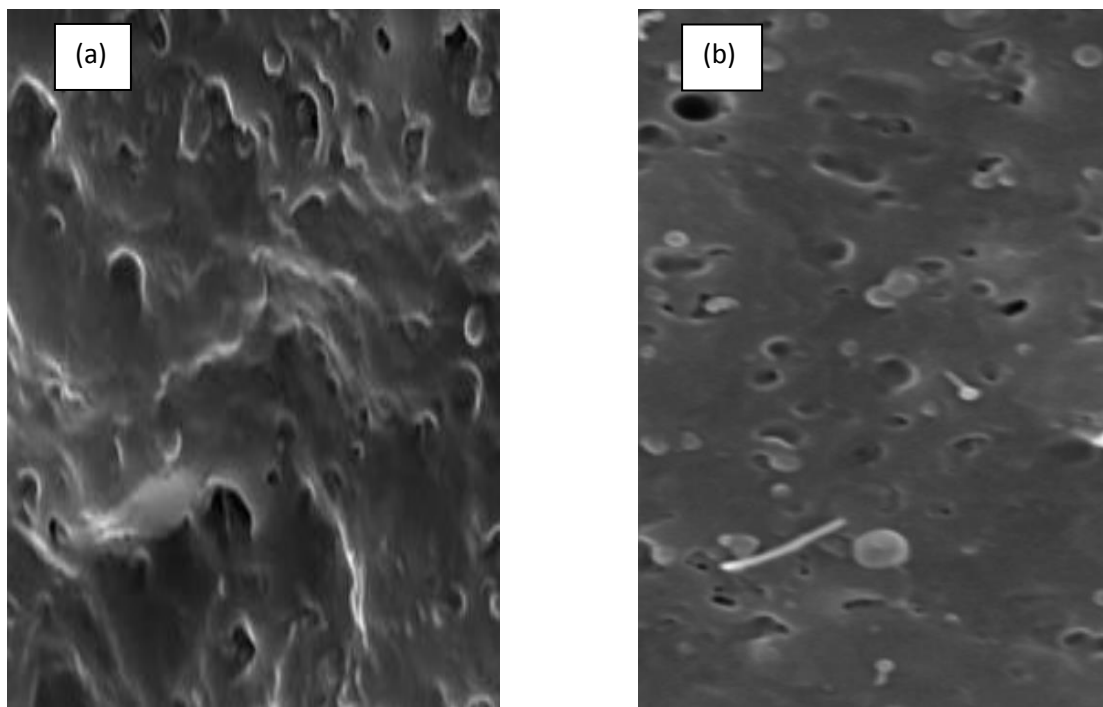


Figure V-73: Micrographies MEB des M_1 compatibilisés avec EPDM (a) 1et (b)3 % d'O-MMT

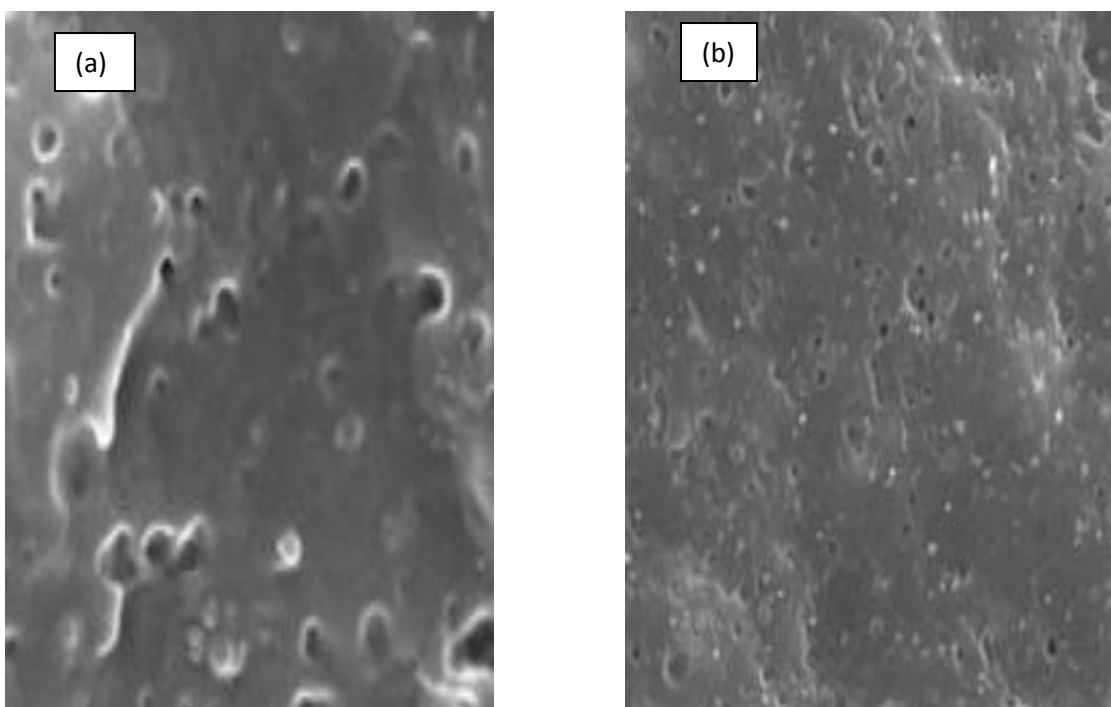


Figure V-74 : Micrographies MEB des M_1 compatibilisés avec SEBS-g-MAH (a)1et(b)3 % d'O-MMT

Références

- [1] M. Arroyo, R.V. Suarez, B. Herrero and M.A. Lopez-Manchado, «Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/Polyethylene blends and organo-bentonite», *Journal of Mater.Chem*, **2001**, 13, 2915-2921.
- [2] B. Turcsanyi, B. Pukanzsky and F. Tudos, « Effect of interfacial interaction on the tensile yield stress of polymer composites », *Journal of Polymer and Science*, **1992**, 3, 205-209.
- [3] L. E. Nielsen and R. F. Landel, « Mechanical Properties of Polymers and Composites », 2^{ed} editions Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [4] F.C. Chiu, H.Z. Yen and C.C. Chen, « phase morphology and physical properties of PP/HDPE/Organoclay (nano) composites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer », *Journal of Polymer Testing*, **2010**, 29, 706-716.
- [5] A. Flores, J. Aurrekoechea, R. Gensler, H.H. Kausch and F.J. Balta Calleja, « Microhardness-structure correlation of IP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content », *Journal of Colloid Polymer Science*, **1998**, 276, 786-793.
- [6] F.J. Balta Calleja, C. Santa Cruz, R.K. Bayer, H.G. Kilin « Relating microhardness to morphology in styrene butadiene block copolymer polystyrene blends », *Journal of Colloid and Polymer Science*, **1998**, 68, 440-446.
- [7] F.C. Chiu, H.Z. Yen and C.E. Lee, « characterization of PP/HDPE blend based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers », *Journal of Polymer Testing*, **2010**, 29, 397-406.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail de thèse a pour objectif d'établir des corrélations entre les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites à base d'un mélange binaire constitué de polypropylène et de polyéthylène haute densité (PP/PEHD) chargé de montmorillonite organophile.

L'investigation a porté sur des mélanges (PP/PEHD) dans la proportion $M_1(80/20)$ et $M_2(20/80)$ chargé avec une montmorillonite traitée avec un alkylammonium ($C_{18}H_{39}N^+$, Cl⁻) et compatibilisés avec des compatibilisants à savoir : PP-g-MAH, PEHD-g-MAH, EPDM, EPDM-g-MAH et SEBS-g-MAH.

L'introduction de charges de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées ou nouvelles, comme les propriétés thermiques ou mécaniques.

La caractérisation initiale par la spectroscopie infra rouge à transformé de fourrier (IRTF) nous a permis de confirmer le dépôt de l'alkylammonium sur la montmorillonite, la réussite de greffage des deux polymères PP, de PEHD avec l'anhydride maléique, ainsi que la réussite de greffage EPDM.

Nous avons observé, lors de l'étude des propriétés mécaniques (chocs et traction), une augmentation de la résilience des mélanges M_1 et M_2 compatibilisés avec SEBS-g-MAH et l'EPDM. Ce résultat est dû à l'effet du compatibilisant qui peut alléger la tension interfaciale ce qui mène à une bonne dispersion de la phase dispersée dans la matrice. Une chute de l'allongement à la rupture des matériaux M_1/O -MMT due à la mauvaise adhésion entre le PEHD et la matrice (M_1) et une diminution de la contrainte maximale et une variation légère de module de Young des matériaux.

Dans le cas particulier des mélanges M_1 /élastomères, la présence de l'EPDM, L'EPDM-g-MAH et le SEBS-g-MAH augmente la résilience mais diminue le module de Young et la contrainte maximale des mélanges par rapport au mélange vierge. L'ajout d'un certain pourcentage de nanoparticules peut, dans ce cas, en fonction de la qualité de l'interface et des constituants, améliorer les propriétés des mélanges renforcés pour les faibles déformations.

Pour les très petites tailles de particules, la forme et l'agrégation de ces particules peuvent avoir beaucoup d'influence sur le comportement global du nanocomposite.

La présence des nanoparticules ne semble pas avoir une grande influence sur la microstructure de la phase cristalline. En revanche, même si aucun effet de taille des particules n'est observé, l'ajout des particules de renfort se traduit par une augmentation du module de Young du nanocomposite, augmentation d'autant plus marquée que la fraction volumique d'inclusions croît. Les résultats obtenus montrent une amélioration des propriétés pour les mélanges compatibilisés avec le SEBS-g-MAH et l'EPDM. L'interface serait donc le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du compatibilisant qui se concentre préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges à l'état fondu pour interdiffuser les blocs le constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique, effet particulièrement mis en évidence pour les mélanges à matrice (PP/PEHD).

De même, pour un mauvais état de dispersion, la limite d'élasticité est plus élevée que pour des particules parfaitement dispersées. Il est important de noter que la taille des particules joue un rôle sur la dispersion : plus elles sont petites et plus les phénomènes d'agrégation sont fréquents, d'où l'importance des effets couplés (effet de taille et de percolation) à l'échelle nanométrique.

La présence du compatibilisant SEBS-g-MAH engendre une bonne dispersion des constituants et une meilleure adhésion à l'interface PP/PEHD. Par contre, l'emploi d'EPDM-g-MAH a tendance à modifier légèrement l'ensemble des propriétés mécaniques. Le comportement mécanique en traction et aux chocs des mélanges renforcés nano-particules dépend de la morphologie obtenue et des taux de nanoparticules introduites. La contrainte maximale et le module de Young restent pratiquement faibles en présence de compatibilisants. Ceci est cohérent avec la présence de compatibilisant EPDM-g-MAH, ou on n'observe aucune amélioration des propriétés mécaniques. Ces résultats viennent alors confirmer les observations morphologiques.

Les propriétés thermiques (les enthalpies de fusion, température de fusion et le taux de cristallinité) des systèmes nanocomposites ont été étudiées, en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'analyse thermique a permis de montrer une faible sensibilité de la température de fusion à la présence de la montmorillonite ou aux agents compatibilisants. Les résultats soulignent que le minéral pouvait bloquer la cristallisation du PP mais en contrepartie il peut jouer le rôle d'un agent nucléant pour le PEHD.

Les données auxquelles a abouti la diffraction des Rayon-X (DRX) ont permis de confirmer l'augmentation de la distance interfoliaire entre les feuillets de la montmorillonite après le

traitement avec l'alkylammonium et de confirmer les résultats de l'analyse thermique calorimétrique DSC, comme on a pu observer l'induction de la forme cristalline β de PP qui a été observée avec les mélanges PP/PEHD/EPDM/5% OrgMMT.

La stabilité thermique des nanocomposites a été aussi étudiée en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG), il a été montré que la stabilité thermique est largement améliorée avec l'ajout de 5% de la montmorillonite dans la matrice, cette augmentation est expliquée par la présence d'un effet barrière à l'interface matrice /montmorillonite. Les améliorations de la stabilité thermique sont attribuées à la formation d'une couche carbonisée protectrice. La formation de cette couche est favorisée par la dispersion fine des particules intercalées de montmorillonite qui jouent un rôle de support inorganique. Ce sont les propriétés barrière de cette couche qui permettent de ralentir la diffusion des gaz et celle des produits de dégradation dans la matrice.

L'observation par la microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que la dispersion des nanoparticules dépend, de la taille et de l'état de surface de la nanocharge (surface spécifique et modification de surface).

La présence du compatibilisant SEBS-g-MAH diminue la taille des particules PEHD et améliore l'interface entre les constituants des mélanges avec une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice. Pour l'EPDM-g-MAH, on observe une fragilisation du faciès de rupture, une augmentation de la taille des phases dispersées et une mauvaise adhésion à l'interface matrice/élastomère.

Perspectives

En complément de ce travail nous proposons les perspectives suivantes :

✓ Faire une étude morphologique par microscopie électronique à transmission pour bien investiguer l'effet du compatibilisant et le taux de la montmorillonite sur la phase dispersée.

✓ Il serait intéressant d'utiliser des procédés de transformation capables de générer des cisaillements intenses et assurer une fine dispersion des phases en présence, tel l'utilisation d'une extrudeuse double vis

Résumé:

Le travail présenté porte sur l'effet de l'incorporation de la nanocharge et des compatibilisants sur les comportements mécaniques et thermiques de systèmes nanocomposites constitués d'une matrice thermoplastique. L'objectif étant d'améliorer la compatibilité des matériaux étudiés en jouant sur les interactions à l'interface matrice/nanocharge et matrice/compatibilisant. Ce choix a été fait dans le but de créer des sites actifs superficiels sur les particules minérales capables de construire des liaisons intenses avec la résine polymérique, mais également de développer des interfaces présentant des propriétés variables.

L'investigation a porté sur des nanocomposites à base de polypropylène (PP), de polyéthylène (PEHD) et de montmorillonites modifiées par l'alkylammonium. Néanmoins pour améliorer l'adhésion à l'interface PP/PEHD/O-MMT, l'introduction des comptabilisants PP-g-MAH, PEHD-g-MAH, EPDM, EPDM-g-MAH et le SEBS-g-MAH dans les différents mélanges s'est avérée nécessaire. La modification chimique de la montmorillonite par l'alkylammonium a été étudié par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par (DRX). Les caractérisations ont permis de mettre en évidence le traitement appliqué au solide.

L'examen des propriétés mécaniques traction et résistance au choc montre des comportements typiques des matériaux hybride.

Les données obtenues lors de l'analyse thermique différentielle (DSC) ont permis de montrer une variation sensible de la température de fusion et de cristallisation à la présence de la nanocharge. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré les mêmes variations. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré une amélioration de la stabilité thermique de l'ensemble des nanocomposites étudiés en fonction de l'incorporation de la charge et de son traitement de surface.

Mots clés : Polypropylène/Polyéthylène / Montmorillonite/ Nanocomposite

Abstract

This work focuses on the effect of the incorporation of the nanofiller and compatibilizers on the mechanical and thermal behavior of nanocomposites systems consisting of a thermoplastic matrix. The objective is to improve the compatibility of the materials studied by varying the interactions with matrix interface / nanofiller and matrix / compatibilizer. This choice was made in order to create surface active sites on the inorganic particles capable of building intense bonds with the polymeric resin, but also to develop interfaces with varying properties. The investigation focused on nanocomposites based on polypropylene (PP), polyethylene (HDPE) and montmorillonite modified by alkylammonium. Nevertheless to improve adhesion to PP / HDPE / O-MMT interface, the introduction of comptabilisants PP-g-MAH, HDPE-g-MAH, EPDM, and EPDM-g-MAH SEBS-g-MAH in different mixtures was necessary. The chemical modification of the alkylammoniummontmorillonite was studied by infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR) and (XRD). The characterizations have made it possible to demonstrate the treatment applied to the solid. Examination of the mechanical properties and tensile impact strength shows typical behavior of hybrid materials. The data obtained from differential thermal analysis (DTA) have shown a significant variation of the melting and crystallization of the presence of the nanofiller. The analysis by X-ray diffraction (XRD) Thermogravimetric analysis (TGA) showed an improvement of the thermal stability of all nanocomposites studied according to the incorporation of the filler and its surface treatment.

Keywords : Polypropylene / Polyethylene / Montmorillonite / Nanocomposite

ملخص

ركز هذا العمل على تأثير إدراج شحنات ومواد متوافقة (nano-composites) على السلوك الميكانيكي والحراري لأنظمة بمركب متناهي في الصغر تتكون من البلاستيك الحراري. والهدف هو تحسين التوافق بين المواد التي يدرسها متفاوتة التفاعلات مع مصفوفة (واجهه / شحنات نانوية) و(مصفوفة / مواد متوافقة). وجاء هذا الاختيار من أجل إنشاء مواقع نشطة على سطح الجزيئات المعدنية يمكن أن نبني السندات مكثفة مع الراتينجاللمري، ولكن أيضا لتطوير واجهات مع خصائص مختلفة.

ركز البحث على المواد متوافقة مشكلة أساسا من البولي بروبيلين (PP) والبولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE)، ومونتمورينوليت محورة بالأكيل الأمونيوم. لتحسين التصاق السطح البيئي لـ (O-MMT / HDPE / PP)، وجب إدخال مواد متوافقة SEBS-g-MAH، EPDM-g-MAH، EPDM، MAH-g-PE، MAH-g-PP. MAH للعديد من اللخائط المتنوعة

تمت دراسة التعديل الكيميائي لألكيل أمونيوم المونتمورينوليت بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تحويل فوريير (IR-FT) وحيود الأشعة السينية (XRD). هذه الخصائص سمحت بشكل واضح المعالجة المطبقة على المادة الصلبة. دراسة الخواص الميكانيكية وقوة تأثير الشد أظهر السلوك النموذجي للمواد المهجنة

. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التحليل الحراري التفاضلي (DTA) تفاوتنا واضحا في درجة الذوبان والتبلور في وجود شحنات نانوية. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) الاختلاف نفسه. كما أظهرت نتائج التحليل الحراري (TGA) تحسن في الثباتية الحرارية لجميع المواد المتوافقة وفقا لإدماج الشحنة ومعالجة سطحها.

المفاتيح: البولي بروبيلين / البولي بروبيلين / مونتمورينوليت / المواد متوافقة