

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.1

UFAS(ALGERIE)

## MEMOIRE

Présenté à la faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

## MAGISTER

Option : Génie des polymères

Par

*Mr : Moumen Abdelhak*

## THEME

*Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique  
sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à  
matrice polypropylène.*

Soutenu le: 29 / 12 / 2014 devant un jury composé de :

A .Douibi	Maitre de Conférences A UFA Sétif 1	Président
F.Rouabah	Professeur à UFA Sétif 1	Rapporteur
S.Nekkaa	Professeur à UFA Sétif 1	Examineur
A.Hellati	Maitre de Conférences à U BBA	Invité

## 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.*

*Mes remerciements vont à mon directeur de thèse, Pr. Farid Rouabah de m'avoir confié ce travail. Merci. Pour sa gentillesse.*

*Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Monsieur Abdelmalek Douibi qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, Madame Nekkaa Sorya et Monsieur Hellati Abdelhak qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille pour leurs encouragements. Je suis particulièrement reconnaissant à ma femme de son soutien moral et de sa patience,*

*Enfin, je n'oublie pas mes amis Karim, Madjid et Nadjib .*

*Les mots ne sont pas suffisants pour remercier sans qui je n'aurais probablement pas écrit ces lignes.*

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	4
<b>Figure I-2 :</b> Structure des minéraux argileux.....	5
<b>Figure I.3 :</b> Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	6
<b>Figure I.4</b> Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite.....	7
<b>Figure I-5 :</b> Représentation de l'échange cationique.....	9
<b>Figure I.6 :</b> Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets .....	10
<b>Figure II.1:</b> Schéma des morphologies rencontrées lors de la préparation des Nanocomposites.....	16
<b>Figure II.2 :</b> Schéma représentatif de la technique de polymérisatio in-situ.....	17
<b>Figure II.3:</b> Schéma représentatif de la technique de préparationnanocomposites par mélange à l'état fondu.....	18
<b>Figure II.4:</b> Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposi par voie solvant.....	19
<b>Figure II.5 :</b> Spectre de diffraction de rayons X théoriques de Nanocomposites Lamellaire.....	21
<b>Figure II.6 :</b> Exemples d'images MET obtenues pour des Nanocomposites à base de PP/MMT (a)(b)(c) observation des particules des plus aux moins dispersées.....	22
<b>Figure II.7 :</b> représente les courbes de chaleur dégagée d'un polyamide et d'un polyamide nanocomposite. Une nette diminution du pic de chaleur dégagée est clairement observée.....	24
<b>Figure II.8:</b> Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite.....	25
<b>Figure III.1 :</b> Contraction lors du refroidissement.....	30
<b>Figure III.2:</b> Distributions des contraintes thermiques à travers l'épaisseur d'un échantillon.	31
<b>Figure III.3 :</b> Courbes montrant $T\beta$ , $T_g$ et $T\alpha$ du polypropylène isotactiquepour les différentes histoires thermiques .....	36

<b>Figure IV.1:</b> Schéma de la trempe libre.....	46
<b>Figure V.1:</b> Variation de module d'élasticité de PP/Mmt en fonction de la température de Trempe.....	53
<b>Figure V.2:</b> Variation de la contrainte à la rupture du PP /Mmt en fonction de la température de trempe.....	54
<b>Figure V.3:</b> Variation de l'allongement à la rupture de PP/Mmt en fonction de la température de trempe .....	54
<b>Figure V.4:</b> Variation de la dureté Shore D du PP/Mmt en fonction de la température de trempe.....	56
<b>Figure V.5 :</b> Variation de la résistance au choc avec entaille (Izod) de (PP/Mmt) en fonction de la température de trempe.....	58
<b>Figure V.6 :</b> variation de G' pour le PP vierge trempé à 0°C.....	59
<b>Figure V.7 :</b> variation de G'' pour le PP vierge trempé à 0°C.....	60
<b>Figure V.8 :</b> variation de Tan $\delta$ pour le PP vierge trempé à 0°C.....	60
<b>Figure V.9 :</b> Courbes d'analyse de thermogravimétrie ATG de (PP/Mmt).....	62
<b>Figure V.10 :</b> Courbes d'analyse de thermogravimétrie dérivée DTG de (PP/Mmt).....	62
<b>Figure V.11 :</b> Thermogrammes DSC du nanocomposite (PP/ Mmt) à différentes températures de trempe .....	64
<b>Figure V.12 :</b> Diffractogramme RX de la Mmt traité.....	67
<b>Figure V.13 :</b> Diffractogramme RX de PP vierge.....	68
<b>Figure V.14 :</b> Diffractogramme RX de nanocomposite (PP /Mmt).....	68
<b>Figure V.15 :</b> Diffractogrammes RX des nanocomposite (PP /Mmt) recuits et trempés à plusieurs températures.....	69
<b>Figure V.16 :</b> Diffractogramme RX des nanocomposite (PP /Mmt) recuits et trempés à plusieurs températures entre 13 et 18° de 2 $\theta$ .....	69
<b>Figure V 17 :</b> Spectres DRX des films du nanocomposite PP/Mmt recuits,et trempés à -20°C .....	70

**Figure V.18** : taux de cristallinité du (PP/Mmt) en fonction des températures de trempe..... 71

**Figure V.19** : Spectre du PP vierge.....72

**Figure V.20**:spectre FTIR de composite (PP/Mmt)..... 73

**Figure V.21** :spectre FTIR de composite (PP/Mmt) en fonction recuit, trempe à l'air libre, et  
différentes températures.....73

## Liste des tableaux

<b>Tableau V.6</b> : Les valeurs de la température initial, maximale et final de dégradation du (PP/Mmt) recuit et trempé à différents températures et l'air libre .....	63
<b>Tableau V.7</b> : Valeurs des températures de fusion des composites (PP/Mmt) à différentes températures de trempé.....	65
<b>Tableau V.8</b> : Valeurs des taux de cristallinité des composites (PP/Mmt) à différentes températures de trempé.....	65
<b>Tableau V.9</b> : valeurs des taux de cristallinité et la taille des cristaux en fonction de la température de trempé.....	65
<b>Tableau V.10</b> : Principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène.....	61

Sommaire

Remerciements.....	i
Sommaire.....	ii
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	x
Introduction générale.....	1

**Partie théorique**

**Chapitre I : Généralités sur les argiles et les montmorillonites**

I.1 Les argiles.....	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2) Structure cristallographique des argiles lamellaires.....	3
I.2 La montmorillonite.....	5
I.2.1 Définition.....	5
I.2.2 Structure de la montmorillonite.....	6
I.2.3 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?.....	7
I.2.4 Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	8
I.2.4.1 La capacité d'échange cationique.....	8
I.2.4.2 La surface spécifique.....	8
I.2.4.3 Le gonflement : Interactions MMT- eau.....	8
I.2.4.3.1 gonflement interfoliaire et interparticulaire.....	9
I.2.5 L'organophilisation de la montmorillonite.....	9
References bibliographiques .....	11

**Chapitre II : Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère**

II.1 Introduction.....	13
II.2 Définition.....	14
II.3 Les éléments constituant un nanocomposite.....	14
II.3.1. Les charges.....	14
a) Structure.....	14
b) Surface spécifique.....	14

c) Nature de l' interaction.....	14
II.3.2. La matrice.....	15
II.4 Morphologies des nanocomposites .....	15
II.5 Procédés d'élaboration des nanocomposites.....	16
II.5.1 Polymérisation in-situ.....	16
II.5.2 Mélange à l'état fondu.....	17
II.5.3. Voie solvant.....	18
II.6 Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites.....	19
II.7 Les propriétés des nanocomposites polymère/argile.....	23
II.7.1 Les propriétés mécaniques.....	23
II.7.2 Stabilité thermique.....	23
II.7.3 Propriétés au feu.....	24
II.7.4) Propriétés barrière au gaz.....	24
References bibliographiques .....	25

**Chapitre III : Les contraintes résiduelles et les relaxations moléculaires des polymères semi cristallins**

III .1. Les contraintes résiduelles.....	28
III .1.1.Introduction.....	28
III.1.2 Classification des contraintes résiduelles .....	28
III.1.2.1 Les macro- contraintes résiduelles .....	28
III.1.2.2 Les micros-contraintes résiduelles.....	28
III.1.3 Différentes contraintes résiduelles.....	29
III.1.3.1 Contraintes résiduelles thermiques .....	29
III.1.3.2 Contraintes résiduelles d'écoulement .....	29
III.1.4 Distribution et mécanisme de formation des contraintes résiduelles.....	30
III.1.4 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles.....	32
III.1.4.1 Inconvénients.....	32
III.1.4.2 Avantages.....	32
III.1.5 Traitement thermique des polymères semi-cristallins:.....	33
III.1.5.1 La trempe:"Quenching" et son effet .....	33
III.1.5.2 Le recuit"Annealing"et son effet :.....	33



III.1.6 Effet de la vitesse de refroidissement.....	34
III.1.7 Influence des traitements thermiques sur les propriétés physiques des polymères .....	34
III.7.1 Effet de la température de transformation et du traitement thermique sur les contraintes résiduelles.....	34
III.7.2 Effet de la température du traitement thermique sur la résistance au choc .....	35
III .2 Phénomènes de relaxation dans les polymères Semi –cristallins.....	35
III.2.1 Transitions secondaires dans les polymères semi cristallins.....	35
III 2.1.1 La relaxation $\delta$ .....	35
III.2.1.2 La relaxation $\gamma$ (à $T < T_g$ ).....	35
III.2.1.3 La relaxation $\beta$ (à $T < T_\beta$ ) .....	36
III.2.1.4 La relaxation $\alpha$ .....	36
IV.2.2.Relaxation moléculaire dans le P.P.....	36
III.2.3 Effet du traitement thermique sur les relaxations des polymères semi cristallins .....	37
III.2.3.Effet de la cristallinité sur les propriétés des polymères semi-cristallins ....	38
La résistance au choc .....	38
La dureté .....	38
La résistance à la traction .....	38
La densité .....	38
La température de ramollissement Vicat et la température de fléchissement sous charge TFC.....	38
References bibliographiques .....	39

## **Chapitre IV : Méthodologie expérimentale**

IV .1 introduction.....	42
IV.2 Organigramme représentant les différentes étapes à suivre.....	43
IV. 3. Présentation des matériaux utilisés.....	44
IV .3.1 Le polypropylène.....	44
IV .3.2 La charge.....	45
IV .4 Préparation de nanocomposite PP/Mmt par mélangeur à deux cylindres .....	45

IV .5Préparation des échantillons du nanocomposites (PP/Mmt).....	45
IV .5.1 Préparation des éprouvettes .....	45
IV .5.2Preparation des films.....	46
IV .6. Traitements thermiques des échantillons.....	46
IV .6.1 La trempe.....	46
IV .6.2 Le recuit.....	47
IV .7 Techniques expérimentales .....	47
IV .7.1. Etude de comportement mécanique .....	47
IV .7.1.1. Essai de traction .....	47
IV.7.1.2 Essai de choc .....	47
IV .7.1. 3 Essai de dureté « Shore D » .....	48
IV .7.2 Etudes thermiques.....	48
IV .7.2.1 Caractérisation des propriétés thermiques par l'analyse calorimétrique Différentielle(DSC).....	48
IV .7.2.2 Analyse thermogravimétrique.....	49
IV .7.3 Etudes spectroscopiques .....	59
IV.7.3.1 Spectroscopie infra rouge .....	59
IV .7.3.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	50
IV .7.4 Spectrométrie dynamiques( Analyse mécanique dynamique (ADM) .....	51
References bibliographiques .....	52

## **Chapitre V : Résultats et discussions**

V.1 Essais de tractions.....	53
V.2Essais de la dureté chore D.....	56
V.3Essais de choc .....	57
V. 4 : Phénomènes de relaxation liés aux mouvements moléculaires.....	59
V.5 Essai thermique.....	61
V.5.1 L'analyse thermogravimétrie .....	61
V.5.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	64

V.6 Essais spectroscopiques .....	67
V.6.1 Diffraction des Rayons X .....	67
V.6.2 Effet du traitement thermique sur la morphologie interne FTIR.....	72
References bibliographiques .....	75
Conclusion et perspective .....	77
Annexe.....	80

## **Introduction générale**

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite ". L'idée de départ consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final.

Les matières plastiques sont soumises à des sollicitations aussi diverses que leurs utilisations, d'où la nécessité d'améliorer leurs propriétés par des traitements thermiques.

Il a été trouvé que ces traitements sont efficaces dans l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques polymères vitreux et plus particulièrement le polycarbonate pur et pigmenté [1,2]. Il a été également trouvé que la présence des contraintes résiduelles compressives sur la surface des échantillons polymériques peut diminuer leur sensibilité aux rayures, aux défauts de surface et améliorer leurs propriétés mécaniques. Ils limitent également la croissance des fissures à partir des défauts de surface.

Pour cela, différentes recherches établies par R.A.Varin [3] sur le polypropylène (PP) ont montré que le traitement par recuit fait augmenter les propriétés en traction des polymères. Ce qui fait augmenter le taux de cristallinité et améliorer certaines propriétés mécaniques et thermiques.

Dans le cas du nanocomposite l'effet du traitement thermique n'a pas encore été étudié. En ce qui nous concerne, il est donc primordial de connaître l'effet des contraintes thermiques sur les différentes propriétés du nanocomposite. Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à matrice semi-cristalline (polypropylène), renforcée par une charges lamellaires, de type montmorillonite.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet du traitement thermique (recuit et trempe) sur les propriétés mécaniques, physiques, thermiques et morphologiques d'un nanocomposite (Polypropylène/Montmorillonite).

Les objectifs que nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les argiles et les montmorillonites.

Dans un deuxième chapitre, une revue bibliographique sur les nanocomposites polymères à renforts lamellaires est effectuée. Celle-ci permet de mettre en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau. Il s'agit également de décrire les morphologies variées et les paramètres influençant les propriétés des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires.

Le troisième chapitre est tout d'abord consacré à une étude bibliographique abordant en préambule la notion, le classement et le mécanisme de formation des contraintes résiduelles ainsi que leurs avantages inconvénients et leurs traitements thermiques. Dans une deuxième partie nous avons décrit les phénomènes de relaxation dans les polymères semi cristallins en particulier la relaxation dans le polypropylène.

Le quatrième chapitre sera consacré à la description des matériaux étudiés, à leur mise en œuvre et aux techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats trouvés et à l'interprétation des phénomènes observés. Les conclusions et les perspectives issues de ce travail sont finalement développées.

### **Références bibliographiques**

- [1] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache and N. Haddaoui, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II : Influence of titanium dioxide content and free quenching on pigmented Polycarbonate », *Journal of Applied Polymer Science*, 106,p 2710- 2717,(2007)
- [2] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache and N. Haddaoui, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part I : Influence of free quenching », *Journal of Applied Polymer Science*, 109, p1505-1514, ,(2008)
- [3] R.A.Varin, D.Djokovic. «The effect of Annealing at 135°C on the Mechanical Properties of Injection Molded High Density Polyethylene–Polypropylene Blends». *Polym.Eng.Sci*, 28,p 22, (1988).

## Chapitre I

### Généralités sur les argiles et les montmorillonites

#### I.1 Les argiles

##### I.1.1 Définition

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais ils sont composées des associations complexes des minéraux, ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'an appelés phylosilicates [1]. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques.

La nature des produits argileux formés dépendra de la nature du roche mère, les conditions climatiques et du drainage.

Les roches silico-alumineuses contenant du potassium et du magnésium en quantité suffisante, s'altéreront pour donner des illites et de la montmorillonite, si les ions potassium et magnésium ne sont pas évacués pendant la transformation (cas des climats arides et des milieux mal drainés). Si les ions potassium et magnésium sont entraînés, il se formera de la kaolinite (climat tropical et milieu bien drainé) [2].

##### I.1.2) Structure cristallographique des argiles lamellaires

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles Sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice ( $\text{SiO}_4$ ) et les octaèdres d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ), illustrés sur la Figure I.1.

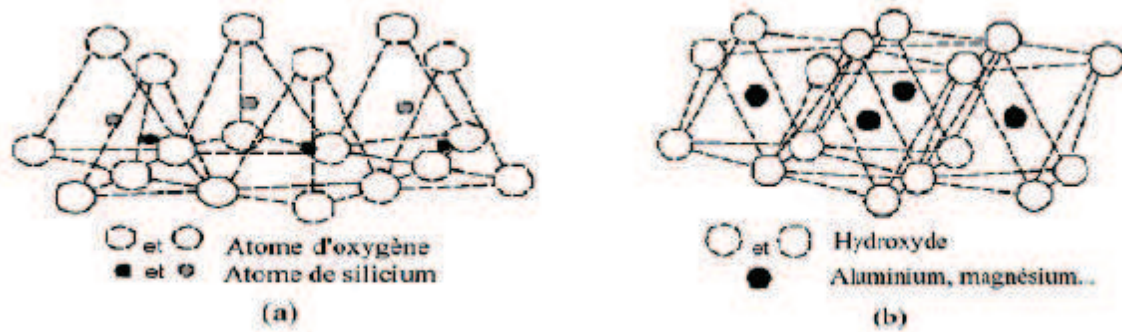


Figure I.1 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires[3].

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe<sup>1</sup>, les argiles peuvent être de nombres en un très grand nombre d'espèces.

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux [4] :

-les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres.

L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond au groupe de la kaolinite

-les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'interfeuillet, ce type correspond aux groupes du montmorillonite, talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.

-les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å ; ce type correspond au groupe du chlorite.

La figure I.2 représente les structures des différents types des minéraux argileux

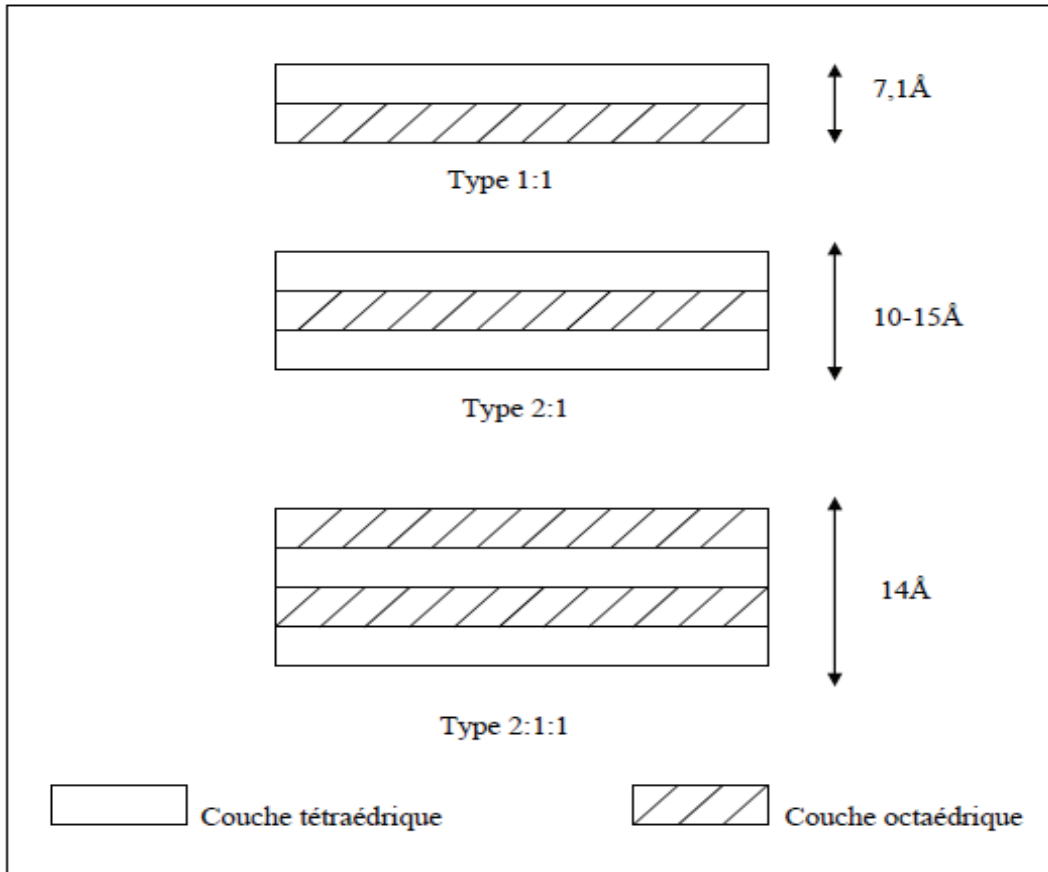


Figure I-2 : Structure des minéraux argileux [4].

## I.2 La montmorillonite

### I.2.1 Définition

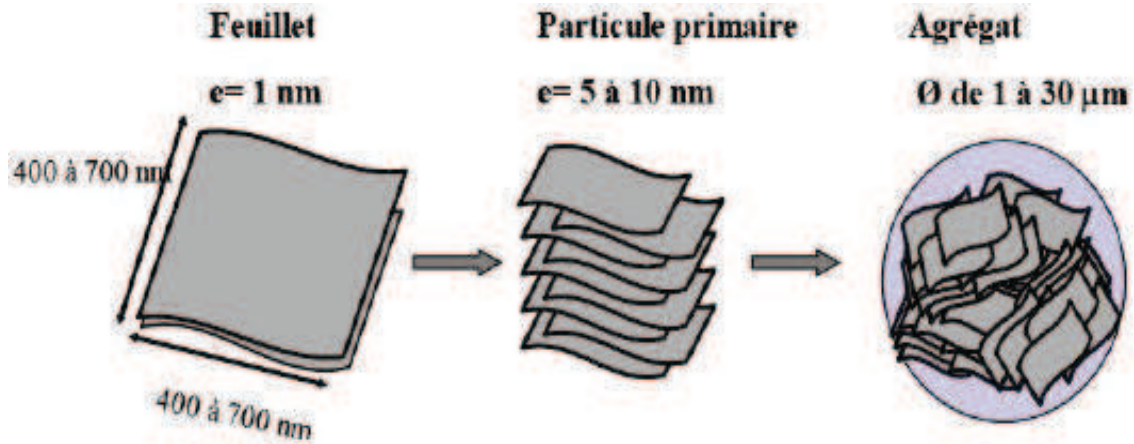
À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : 1, appartenant à la famille des smectites.

Sa composition chimique,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+}x(\text{OH})_2$ , la montmorillonite est constituée d'empilement régulier de feuillets cristallins, dont la distance de séparation est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques. De manière imagée, chaque feuillet peut être considéré comme composé d'une couche de composition voisine de l'alumine pris en sandwich entre deux couches de composition proche de la silice. L'épaisseur de chaque feuillet est de l'ordre de 1 nm, et les dimensions latérales peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns [5].



### I.2.2 Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure I.3[6]



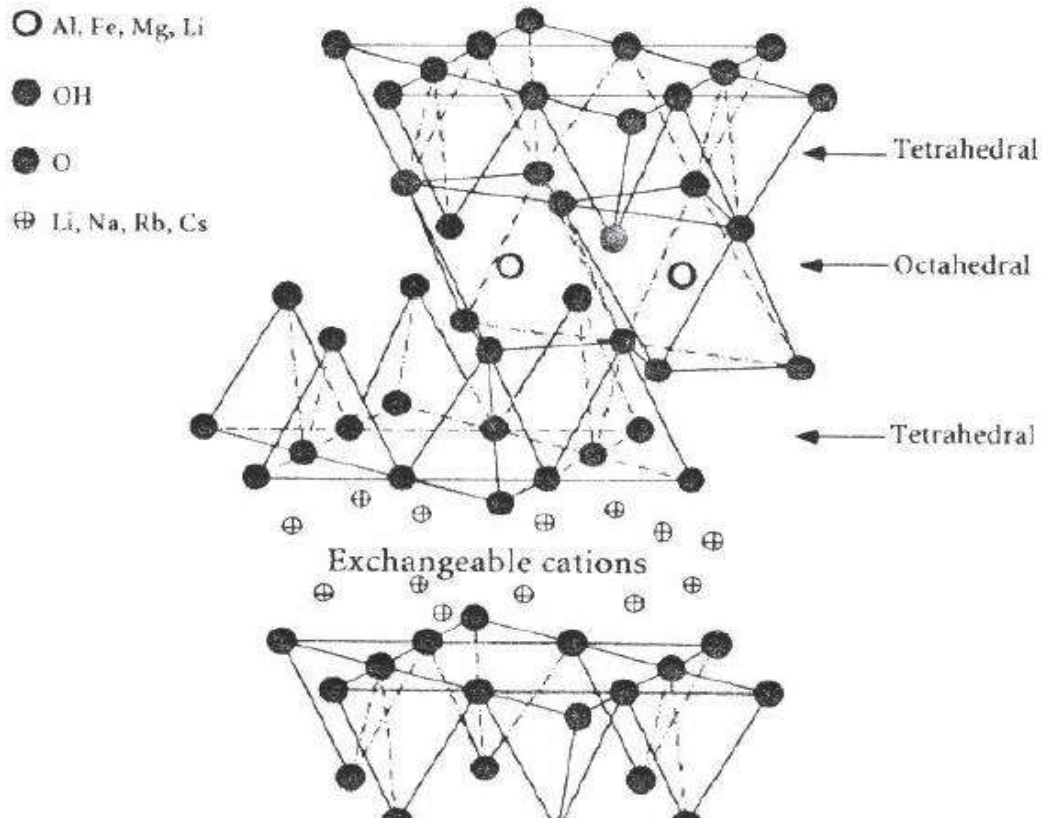
**Figure I.3 :** Organisation multi-échelle de la montmorillonite [6].

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la Figure I.3. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple  $\text{Al}^{+3}$  sera remplacé par  $\text{Mg}^{+2}$ . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfolaire (Figure 1.4). Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfolaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [7]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic,  $d_{001}$ , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de

taille micronique (1 à 30  $\mu\text{m}$ ), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.



**Figure I.4** Structure typique des phyllosilicates 2 : 1, dont fait partie la montmorillonite [5].

### I.2.3 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement de polymères, et ce pour plusieurs raisons :

- Avec une épaisseur faible (7 Å pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé [5].
- Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, Fornes [4] a montré qu'il fallait 2 fois plus de

pourcentage massique de fibre de verre que de montmorillonite modifiée organiquement pour un même niveau de renforcement du module élastique.

- Un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrières aux gaz [5].
- Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [8]

### I.2.4 Caractéristiques physiques des montmorillonites

#### I.2.4.1 La capacité d'échange cationique

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [9].

#### I.2.4.2 La surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [10].

#### I.2.4.3 Le gonflement : Interactions MMT- eau

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue.

Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets va contribuer à accentuer les interactions montmorillonite- eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å.

Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite [4].

En effet, deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- Le gonflement interfoliaire
- Le gonflement interparticulaire.

### I.2.4.3.1 gonflement interfoliaire et interparticulaire

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillettes sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite, et de certaines chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante.

En dehors de ce cas particulier, qui définit les argiles dites gonflantes, le gonflement est interparticulaire, qui contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [10].

### I.2.5 L'organophilisation de la montmorillonite

Les argiles organophiles sont définies comme étant des argiles échangées avec des agents de surfaces spécifiques pour acquérir des propriétés favorisant leur dispersion dans les milieux organiques [11]. Le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge (figure I.5) [12].

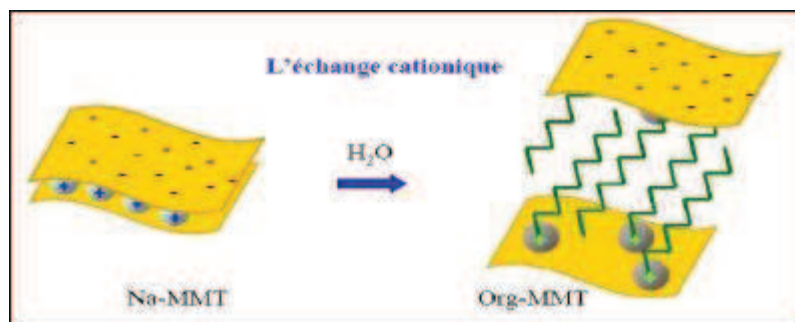


Figure I-5 : Représentation de l'échange cationique [13].

Par un processus d'échange cationique, l'argile initialement hydrophile peut agir avec des sels d'amine aliphatiques ou avec des sels et bases d'ammonium, pour donner une argile

organophile. Ces produits sont préparés à partir de la montmorillonite, par l'ajout de cations amino-organiques à une suspension aqueuse d'argile. Le groupement amine prend la place du cation échangeable ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) présent initialement dans l'espace interfoliaire et la chaîne hydrocarbonée prend celle des molécules d'eau absorbées [11, 14, 15].

- **Conformation des chaînes alkyles**

Il a été proposé quatre modèles d'organisations des chaînes d'alkylammonium dans l'espace entre les feuillets comme c'est illustré par la figure I.6 [16, 17].

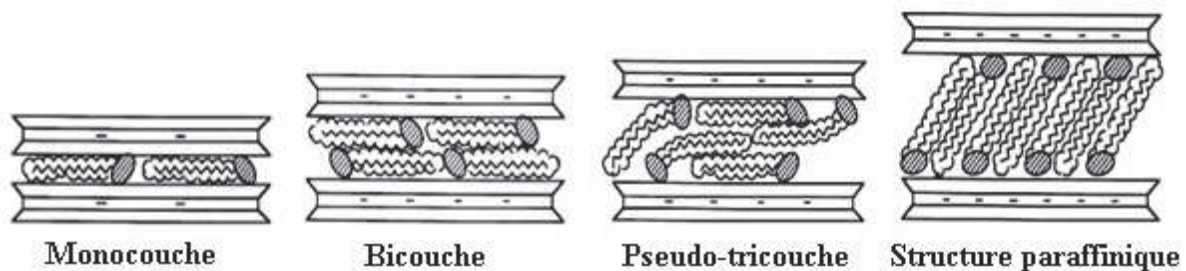
- Monocouche : les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile.

Cette structure est en général observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.

- Bicouche : elle peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet.

- Pseudo-tricouche : cette configuration apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche.

- Paraffinique : elle peut apparaître lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Elle dépend en effet du nombre de charges sur la surface permettant l'échange cationique, donc du paramètre de CEC.



**Figure I.6** : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets

### References bibliographiques

- [1] M. A. Hilmi, « Métallurgie », Ed., Engelot, Egypt, p 100-300 (1977).
- [2] A. Vatan, « Manuel de Sédimentologie », Ed., Thecnip., Paris, p 383-385 (1967) .
- [3] M.W.Lertwimolnun, «Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis», Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), p 34 (2006).
- [4] T.D. Fornes ,D.R Paul, « Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories», Polymer, Vol 44: p4993–5013, (2003) .
- [5] R.S. Sinha, and M. Okamoto , « Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing», Prog. Poly. Sci, Vol 28, p 1539–1641, (2003).
- [6] E. Reynaud , « Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques», Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2000).
- [7] A.Mathieu-Sicaud ,J. Mering , and Perrin-Bonnet , «étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations», Bull. soci. fran. min. cristallog., Vol 74, p 439–455, (1951).
- [8] J.Zhang , and C.A.Wilkie, «Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites», Polym. Deg. Stab, Vol 80: 163–169, (2003).
- [9] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sabouraud, Chem. Soc. Rev , Vol 29, p183-293, (2000).
- [10] S Li, Y Qiu, X Guo, Journal of Applied Polymer Science, Vol 114, p 2307, (2009).
- [11]N.Kherfellah, K.Bekkour, S.Benhadid ,«Utilisation de systèmes argileux pour le colmatage des pertes de boues de forage en circulation», Algérie Rhéologie Vol17, p 48-54. (2005).
- [12]N.T.ThanhVan ,«Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique», Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, p 25, (2007).
- [13]S.Livi, «Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques», Thèse de Doctorat, Université de Caen -France, p 30, (2007).
- [14]L.Betega de Paiva, A.R. Morales,R.Francisco,V.Díaz; «Organoclays: Properties, preparation and applications», Applied Clay Science Vol 42, p 8–24, (2008) .
- [15]J.Fröhlich, «Nanostructured thermoset resins and nanocomposites containing Hyperbranched blockcopolyether liquid rubbers and organophilic layered silicates»,

## Chapitre I Généralités sur les argiles et les montmorillonites

---

Thèse Doctorat, Université de Freiburg im Breisgau, p 98, (2003).

[16] S. J. AHMADI, Y. D. HUANG et W. LI, « Synthetic Routes, Properties and Future Applications of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites », Journal of Materials Science, Vol. 39, p 1919-1925, (2004).

[17] M. alexandre et P. dubois, « Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials », Materials Science and Engineering, Vol. 28, p 1- 63, (2000).

## Chapitre II

### Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère

#### II.1 Introduction

Les premiers nanocomposites ont été étudiés au milieu du siècle dernier. Cependant, ce n'est que depuis une dizaine d'années et des recherches réalisées par la société Toyota sur des matériaux associant une matrice polymère à des charges d'argile ou de silice de dimensions nanométriques, que ces matériaux suscitent un grand intérêt chez les industriels.

A l'engouement lié à une structure particulière, associant une matrice et une charge à la même échelle submicronique, a succédé l'intérêt pour les caractéristiques physiques surprenantes qui en découlent : propriétés thermomécaniques (rigidité, résistance et température de fléchissement sous charge aussi élevées que celles des composites traditionnels) mais aussi propriétés de transparence, de « retardateur de feu » et de « barrière » au gaz.

Des films d'emballage transparents à la câblerie ou encore aux pièces techniques pour automobiles, les domaines d'application de ces nouveaux matériaux pourraient ainsi être très variés et la maîtrise de leur élaboration constituer, selon beaucoup de spécialistes, le prochain développement important dans le domaine des matières plastiques [1].

#### II.2 Définition

Définir les nanocomposites comme une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire ou amas », ayant des dimensions micrométriques. Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles [2].



### **II.3 Les éléments constituant un nanocomposite**

#### **II.3.1. Les charges**

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone...), sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très empirique car leur influence sur le renforcement n'est pas encore très claire.

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges comme ; leur structure (taille, forme), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion de la charge dans la matrice polymère [3].

##### **a) Structure**

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage [3].

##### **b) Surface spécifique**

C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. Plus la taille de particule est petite plus la surface spécifique est grande, elle est de l'ordre de 10 à 40 m<sup>2</sup>/g pour les kaolins, et de 400 m<sup>2</sup>/g pour certaines silices [3].

##### **c) Nature de l'interaction**

L'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments.

Ce traitement de surface peut être par le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de

## *Chapitre II Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère*

---

surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interaction entre la charge et le polymère, d'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage permet d'améliorer l'état de dispersion des charges. Pour les renforts utilisés dans les nanocomposites on trouve principalement :

- La silice
- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile)
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles)[4].

### **II.3.2. La matrice**

Le polymère pur, très performant à température ambiante, verra souvent ses propriétés chuter lorsque la température augmente. Dans un nanocomposite, le polymère joue le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées [5].

## **II.4 Morphologies des nanocomposites**

Selon le type de polymère, de l'argile et de la méthode de malaxage employée, trois types de composites peuvent être obtenus, comme il est montré par la figure II.1 :

- Le premier est un **microcomposite classique**. Dans ce cas, l'argile est simplement dispersée dans la matrice polymérique, sans aucune insertion de ses chaînes dans l'espace interfoliaire. Les propriétés de ce type de composites ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine,
- Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets de l'argile, et qu'une augmentation de l'espace interfeuille est constatée, on parle alors de **nanocomposite intercalé**,
- Enfin, on parle de **nanocomposite exfolié** si les feuillets sont complètement séparés (ou délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymérique. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée, elle est la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau [6-7].

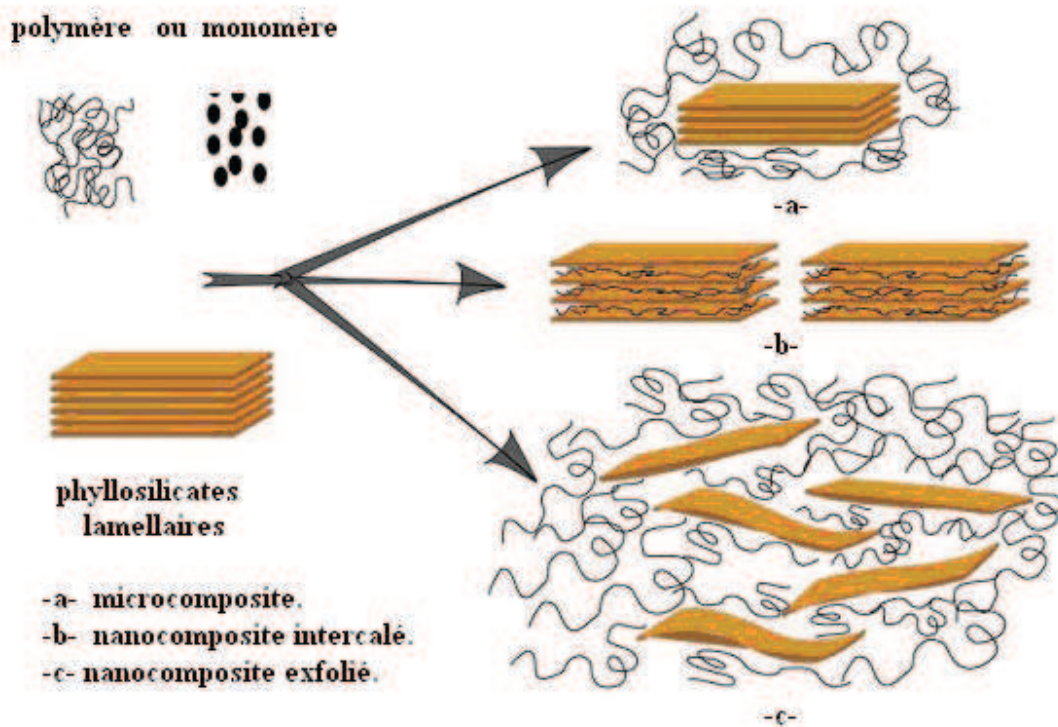


Figure II.1: Schéma des morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites [5].

## II.5 Procédés d'élaboration des nanocomposites

Plusieurs voies d'élaboration sont possibles pour réaliser des polymères nanocomposites, notamment, la polymérisation in-situ, l'intercalation par voie fondue et l'intercalation par voie solvant ou exfoliation-adsorption [6, 7].

### II.5.1 Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour élaborer des polymères nanocomposites [6]. C'est également cette technique qui a été utilisée par les

chercheurs de Toyota en 1989 pour préparer les premiers nanocomposites à base de nylon-6 et de montmorillonite [8]. Depuis, cette technique de polymérisation a été utilisée avec succès pour un très grand nombre de monomères, donnant accès à un nombre élevé de nanocomposites à matrice polymères: polyacrylate, polyimides, polyaniline, polyesters, polyoléfinés, polyuréthane, polystyrène [7, 8]. Elle est très appropriée pour les polymères non solubles ou ayant une basse solubilité. L'exfoliation des feuillets dépend essentiellement de l'aptitude de l'argile au gonflement et de la vitesse de diffusion des monomères dans l'espace interfoliaire [7].

Cette méthode représentée par la figure II.2, consiste, en général, à mélanger l'argile organophile au monomère liquide ou en solution. Le monomère diffuse facilement dans l'espace interfoliaire en raison de sa petite taille. La réaction de polymérisation est ensuite amorcée par apport de chaleur ou par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur. Les chaînes polymériques se forment alors dans l'espace interfeuillets et se développent en écartant ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et en une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation [6, 7, 8].

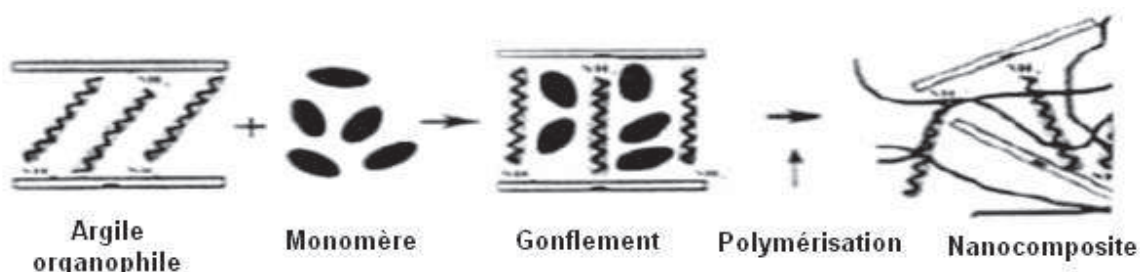


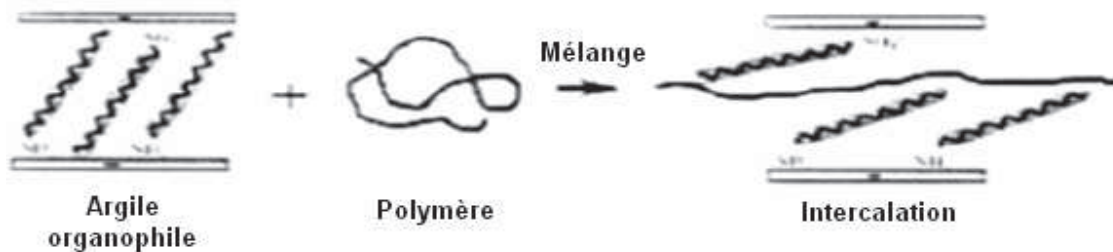
Figure II.2 : Schéma représentatif de la technique de polymérisation in-situ [3]

### II.5.2 Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement le polymère thermoplastique avec l'argile à une température élevée, comme c'est illustré dans la figure II.3. Elle présente un grand intérêt puisqu'elle permet de travailler en absence de solvants et l'utilisation des procédés conventionnels de mise en œuvre des polymères thermoplastiques, comme l'extrusion et le moulage par injection. Or, cette méthode exige des conditions particulières,

notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile, qui peut conduire à une lente pénétration (transport) des chaînes polymériques entre les feuillets de l'argile [6,7].

Ce procédé de réalisation par voie fondue consiste à introduire les nanocharges dans l'outil de mélange type malaxeur (Brabender) ou extrudeuse (monovis, bivis) soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque ces composants sont fondus. Cette méthode peut être utilisée pour réaliser une variété de nanocomposites, comme le nylon-6, le polystyrène, les polyoléfines et le polyéthylène téréphtalate [7].



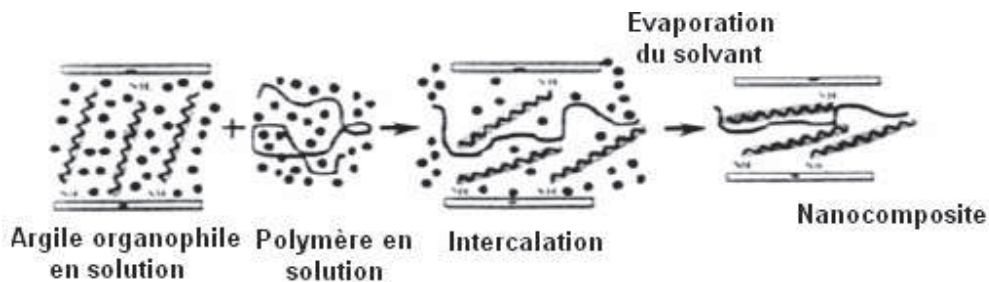
**Figure II.3:** Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu [3].

### II.5.3. Voie solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption [4]. Elle consiste à mettre en solution l'argile et le polymère dans un solvant organique commun susceptible de solubiliser le polymère. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Le nanocomposite est obtenu par évaporation du solvant. La plus importante étape de cette technique est celle du choix du solvant qui doit être à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère, et ce pour une meilleure compatibilité entre les trois composants (polymère, solvant, nanocharges). Or, cette condition n'est pas toujours satisfaite. Un autre

inconvénient de cette voie consiste à la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant dont les quantités peuvent aussi être très importantes. [6].

Différents polymères nanocomposites ont été obtenus par la voie solvant tels que, ceux à base de résine époxy, de polyimide, de polyéthylène et de poly (méthacrylate de méthyle) [6].



**Figure II.4:** Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant [6].

### II.6 Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux principales techniques utilisées pour déterminer les structures des nanocomposites.

**La diffraction des rayons X (DRX) :** en réalisant des spectres de diffraction aux grands angles (WAXD), il est possible d'observer l'empilement des particules. Cet empilement correspond à un ordre qui se traduit par la présence d'un pic de Bragg sur les diffractogrammes. Les trois principaux cas pouvant être obtenus sont rassemblés dans la Figure II.6 présentée par Vaia et al. [9] soit :

- on observe un pic relativement fin à un angle correspondant à une distance comprise entre 12 et 13 Å. Dans ce cas les particules élémentaires restent empilées

## Chapitre II Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère

---

les unes sur les autres i.e. l'arrangement des feuillets de l'argile n'a été pas modifié durant la préparation. Cette structure correspond à un microcomposite. Notons que les agrégats primaires peuvent avoir été rompus.

- un pic plus ou moins large se situe à un angle plus faible que celui correspondant à la distance basale de l'argile. Nous sommes alors en présence d'une structure *intercalée*. Des chaînes de polymère se trouvent entre les particules et les éloignent sensiblement les unes des autres, mais il y a toujours un ordre. En appliquant la

formule de Scherrer 
$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta} = n \cdot d_{001} \quad (II.1)$$

on peut estimer le nombre moyen

de plaquettes superposées ( $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du rayonnement X incident et  $\Delta 2\theta$  est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction).

- Aucun pic n'est visible. Ceci est typique d'un échantillon où il y a une absence totale d'ordre. Dans le cas des nanocomposites, ceci correspond à une structure *exfoliée* où toutes les particules sont individualisées.

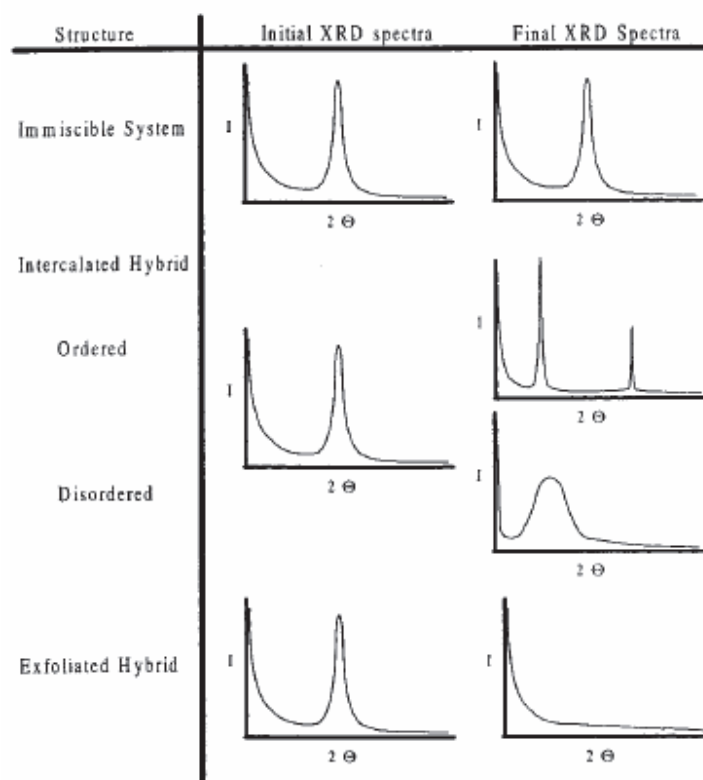


Figure II.5 : Spectre de diffraction de rayons X théoriques de Nanocomposites lamellaire [9].

De légères nuances peuvent apparaître suivant les auteurs, Zhang et al. [10] définissent un type de structure dite « coincée ». D'autres équipes comme LeBaron et al. [11] distinguent :

- la structure *exfoliée désordonnée* sans une orientation préférentielle des feuillets.
- la structure *exfoliée ordonnée* avec une orientation préférentielle.

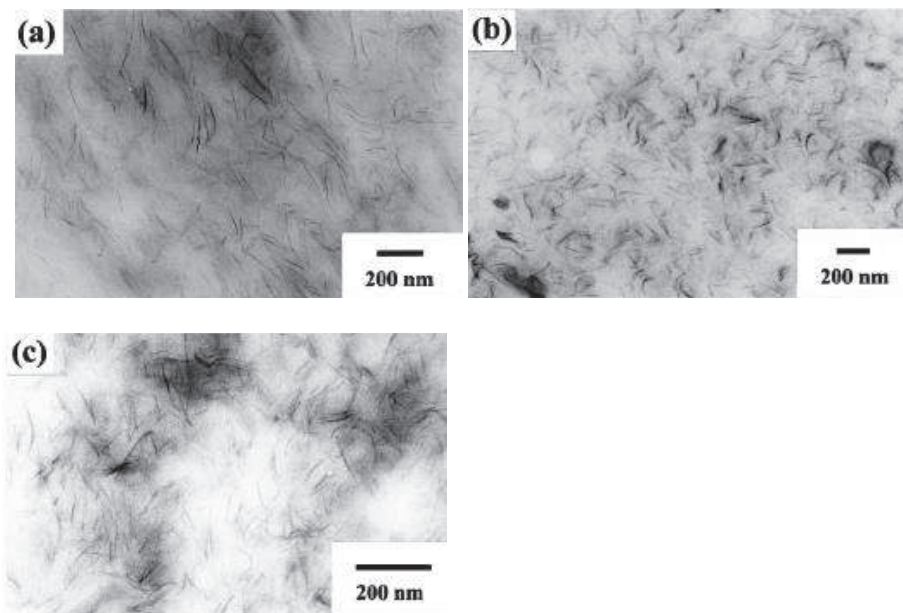
Une première remarque peut être ici faite : l'observation d'une structure *intercalée* ne s'oppose pas à la présence de particules totalement individualisées. Ce qui induit que coexistent souvent des structures *intercalées* et *exfoliées*.

La DRX est utilisée dans certains cas pour observer l'influence du temps sur l'évolution de la structure [12] en général les échantillons restent différents temps à haute température puis des trempes sont réalisées et analysées.



## Chapitre II Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère

**La microscopie électronique à transmission (MET) :** Cette technique d'analyse microscopique est fréquemment utilisée par les auteurs. Le principal avantage que présente ce moyen d'analyse est la visualisation des particules grâce au contraste électronique existant avec la matrice. Il est ainsi possible de dénombrer les particules, mesurer leur espacement, regarder l'orientation ou estimer l'ordre. Dans certains cas, le degré de dispersion a pu être mesuré permettant de mieux entrevoir et comprendre les propriétés du Nanocomposite [13].



**Figure II.6 :** Exemples d'images MET obtenues pour des Nanocomposites à base de PP/MMT  
(a)(b)(c) observation des particules des plus aux moins dispersées [13].

Les images MET permettent d'observer les courbures que peuvent prendre les nano-particules de grandes tailles comme celles de la Montmorillonite ; il est difficile de pouvoir mesurer dans ces conditions des facteurs de formes. La figure II.6 montre certains problèmes liés à la préparation des échantillons pouvant induire des erreurs d'interprétations. Il faut aussi prendre en compte la faible épaisseur des échantillons, inférieure à 100 nm, et la surface d'analyse inférieure à  $0,1 \text{ mm}^2$  qui ne sont pas toujours représentatives de l'échantillon pris dans son ensemble.

### **II.7 Les propriétés des nanocomposites polymère/argile**

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide, l'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets.

#### **II.7.1 Les propriétés mécaniques**

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant cette amélioration.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés.

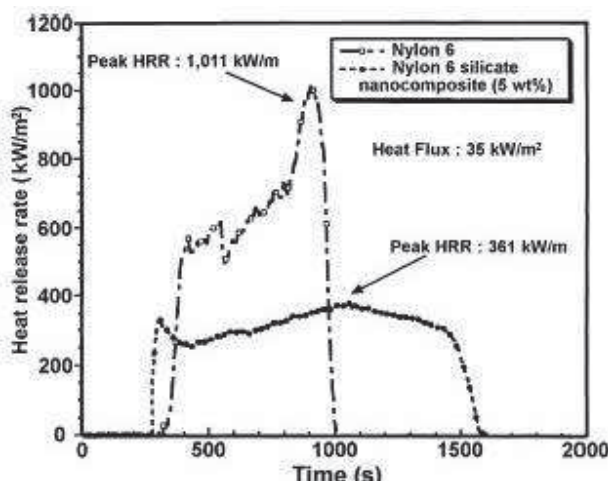
En revanche, le module d'un nanocomposite à base de polyméthylméthacrylate/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice.

Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par l'anhydride maléique [14, 15].

#### **II.7.2 Stabilité thermique**

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après

l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [16,17].



**Figure II.7 :** Représente les courbes de chaleur dégagée d'un polyamide et d'un polyamide nanocomposite. Une nette diminution du pic de chaleur dégagée est clairement observée [18].

### II.7.3 Propriétés au feu

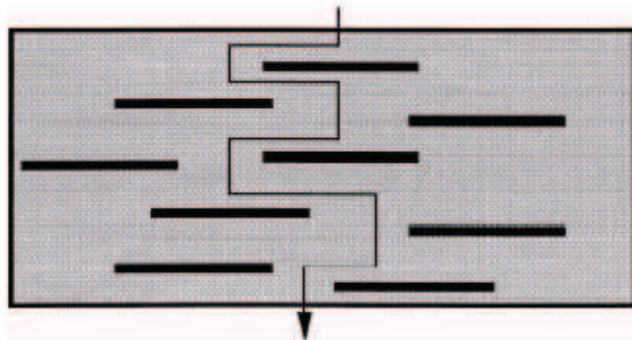
Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés au feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO<sub>2</sub>.

Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [19].

### II.7.4) Propriétés barrière au gaz

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère (Figure II.8). Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation

des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.



**Figure II.8:** Représentation schématique de la tortuosité du trajet des molécules diffusant à travers un film nanocomposite [19].

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telles l'augmentation de la biodégradabilité, de la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs.

Dans les nanocomposites, plusieurs propriétés sont modifiées après l'incorporation des nanocharges de type montmorillonite. Ce gain global est obtenu par une dispersion parfaite des nanofeuillets dans la matrice de manière polymérique et par l'obtention d'une surface interfaciale entre la matrice organique et les nanocharges inorganiques maximale [20].

### References bibliographiques

- [1] V. Favier, H. Chanzy, J.Y. «Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers», Cavallé, *Macromolecules*, Vol 28 ,p 6365-67, (1995)
- [2] P.Dubois, et M. Alexandre, «Polymerlayered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials», *Materials Science and Engineering*, Vol 28, p. 1-63, (2000).
- [3] S.Wallf, M.J.Wang et E.H.Tan, «Surface Energy of fillers and its effect on rubber reinforcement», *Materials Science and Engineering*, Vol 30, p 45, (1994).

## *Chapitre II Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère*

---

- [4] B. K. G. THENG, «Clay polymer interactions summary and perspectives», *Journal of Polymer*, Vol. 30,p 55, (1982).
- [5] A. Rachini, J. Mieche-Brendle, D.Burge, «Nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation synthèse et caractérisation», Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace (France),p 34, (2007).
- [6] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang et W. LI, « Synthetic Routes, Properties and Future Applications of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites », *Journal of Materials Science*, Vol. 39, p 1919-1925, (2004).
- [7] Q. H. Zeng, A. B. YU, G. Q. LU et D.R. Paul, « Clay - Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 5, p 1574-1592, (2005).
- [8] M. Alexandre et P. Dubois, « Les Nanocomposites à Matrice Organique »,In: « Les Nanotechnologies », Ed : Dunod, Paris, , p 155-174, (2003).
- [9] R.A .Vaia, et E.P. Giannelis, «Polymer Melt Intercalation in Organically Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment», *Macromolecules*, Vol30 , p. 8000-8009, (1997).
- [10] W. Zhang, D. Chen, Q. Zhao, et Y. Fang, « Effects of different kinds of clay and different vinylacetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites». *Polymer*, Vol 44 , p. 7953-7961,( 2003).
- [11] LeBaron, P.C., Z. Wang, et T.J. Pinnavaia, « Polymerlayered silicate nanocomposites», *Applied Clay Science*, Vol 15 , p. 11-29, (1999).
- [12] R.A .Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, J.C. Scanlon, et E.P. Giannelis, « New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly(ethylene oxide) in Mica-Type Silicates»,*Advanced materials*, Vol 7 : p 154-156, (1995).
- [13] P.H .Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, et A. Usuki, «A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites», *Polymer*, Vol 42 , . 9633-9640. (20 01).

## *Chapitre II Généralités sur les nanocomposites à matrice polymère*

---

- [14] S. SolarSKI., «Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites. Thèse de doctorat», Université des sciences et technologies de Lille, P 92-94. (2006).
- [15] S. Boudjema, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère (PEBD) Montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement», thèse de magister, Université Mohamed Boudiaf- Msila, P 29,(2006).
- [16] M. Ünal, « Preparation and characterization of sebs-clay nanocomposites», thèse de doctorat, Université de Sabanci, P 32, (2004).
- [17] A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, «Thermochimica acta» ,Vol 453, P 79, (2007).
- [18] M .Alexandre, P .Dubois, « Materials Science and Engineering»,Vol 28, p 56, (2000).
- [19] S. Bruzard., « La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites», thèse de doctorat, Université de Bretagne-sud, p39, (2006).
- [20] B. Sylvain, « Développement de formulations polyoléfines/ silicates», thèse de doctorat, INSA de Lyon, p25-71, (2004).



## Chapitre III

### Les contraintes résiduelles et les relaxations moléculaires des polymères semi cristallins.

#### III .1. Les contraintes résiduelles

##### III .1.1.Introduction

Les contraintes résiduelles (C.R) sont des contraintes mécaniques internes qui existent en absence de forces externes, elles sont en équilibre sur toute la section transversale du matériau et contribuent à son énergie potentielle.

Les contraintes résiduelles peuvent provenir de contraintes thermiques, qui résultent d'un refroidissement rapide, non homogène, à partir de l'état fondu, de contraintes de cisaillement qui se développent durant l'écoulement non isotherme du polymère à l'état fondu dans le moule ou bien de contraintes d'entropie qui résultent de l'orientation moléculaire non équilibrée des chaînes de polymère [1].

##### III.1.2 Classification des contraintes résiduelles

###### III.1.2.1 Les macro- contraintes résiduelles

Elles se développent dans des zones macroscopiques, indépendamment de la structure fine du matériau polymère, elles sont appelées contraintes du premier type.

De telles contraintes naissent par exemple, au cours du refroidissement ou sous l'effet de la pression de maintien lors du moulage par injection donc elles proviennent des contraintes imposées durant la transformation ou écoulement plastique dans les procédés de transformation des matières plastique. [2]

###### III.1.2.2 Les micros-contraintes résiduelles

Ce sont des contraintes du deuxième type, elles apparaissent dans des zones microscopiques. Elles ont comme source l'anisotropie locale élastique dans les matériaux polycristallins (les différences dans les constantes élastiques et les coefficients de dilatation thermique des phases constitutives dans un matériau



polyphasique, le non homogénéité de cisaillement plastique à l'intérieur des phases et la déformation non uniforme entre les phases. [2]

### III.1.3 Différentes contraintes résiduelles

#### III.1.3.1 Contraintes résiduelles thermiques

Des contraintes résiduelles thermiques apparaissent si la dilatation ou la contraction thermique d'une pièce est entravée. Pour les matériaux polymères, les contraintes thermiques ont pour origine :

- Une distribution irrégulière de la température pendant le refroidissement de la matière fondue.
- Une variation de la température appliquée à la pièce finie.
- Un équilibre impossible entre dilatation et contraction.
- Une différence de coefficients de dilatation thermique dans le cas de la combinaison de matériaux [3].

Lors de la mise en forme des thermoplastiques, la pièce finie est refroidie d'une température très supérieure à la température de ramollissement jusqu'à température ambiante. La zone de peau, proche de la paroi du moule ou en contact avec l'air après le démoulage et qui refroidit par conséquent rapidement, est la première à atteindre la zone de vitrification, d'où une augmentation du module d'élasticité. La zone de peau est donc plus rigide et sa relaxation est lente. La contraction thermique de la zone de cœur, dont le refroidissement est retardé, est alors ralentie. Ceci explique l'apparition de contraintes résiduelles de tension dans la zone de cœur et de contraintes résiduelles de compression dans la zone de peau [3].

#### III.1.3.2 Contraintes résiduelles d'écoulement

Dans les pièces moulées par injection, les contraintes d'écoulement apparaissent généralement au stade de remplissage sous pression de la cavité du moule, en avant de la masse fondue, une extension du polymère se produit, d'où l'apparition de contraintes dites d'extension. Mais qu'en arrière, il se produit un fluage, d'où l'apparition des contraintes dites de rupture. Les contraintes d'extension se développent dans les

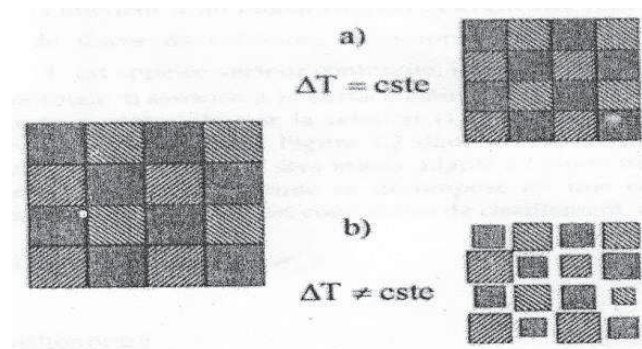
régions du moule où la forme change graduellement ou subitement après le remplissage de la cavité du moule. La masse fondue sera rapidement refroidie, ce qui laisse les contraintes se relaxer et se condenser au cœur de l'article produit [4].

En général les contraintes résiduelles d'écoulement ne sont pas mesurées directement, mais, si elles donnent naissance à une orientation moléculaire, la mesure de la biréfringence tridimensionnelle est une indication qui permet d'estimer la grandeur de ces contraintes [4].

### III.1.4 Distribution et mécanisme de formation des contraintes résiduelles

La formation des contraintes résiduelles sera due uniquement à un gradient de température au sein de la pièce lors du refroidissement.

Lorsque la température diminue, les différentes zones de l'objet se rétractent. Cette rétractation n'étant pas homogène, elle ne peut pas s'effectuer librement : des contraintes internes se forment. Afin de comprendre comment les contraintes résiduelles apparaissent, considérons un corps continu composé de petits éléments cubiques de tailles égales (Figure I.1) [5].

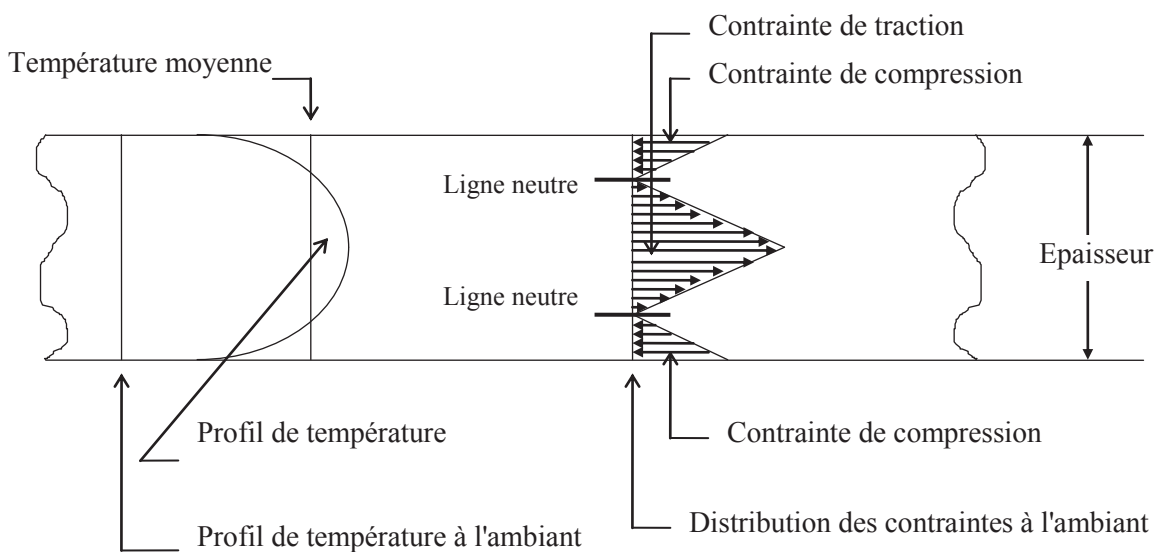


**Figure III.1** : Contraction lors du refroidissement [5].

- Si la température du corps diminue uniformément et si les surfaces extérieures restent libres, chaque élément va se contracter d'une quantité égale. Les éléments sont toujours des cubes d'égales dimensions, ajustés pour former un corps continu et aucune contrainte ne se développe.
- Si au contraire la température diminue de façon non uniforme, chaque élément va se contracter proportionnellement à sa propre variation de température. Si l'ensemble des éléments pouvait ainsi se déformer librement, le corps résultant de

cet empilement ne serait plus continu. Afin de satisfaire à la condition de continuité, chaque élément doit restreindre la distorsion des éléments voisins, ce qui provoque la formation de contraintes résiduelles.

Par contre, dans le cas de la trempe thermique, la distribution des contraintes est aussi de forme parabolique avec une contrainte de traction maximale au centre de l'échantillon et une contrainte compressive maximale sur la surface avec une grandeur exactement le double de la contrainte de traction maximale (figure. III.2) [6].



**Figure III.2:** Distributions des contraintes thermiques à travers l'épaisseur d'un échantillon

Janson & Col. [7] ont étudié le mécanisme de formation des contraintes résiduelles en trempe libre (extrusion) et en trempe forcée avec variation de la pression appliquée (moulage par injection), il a montré que la nature de la force motrice dans le processus d'extrusion est thermique. Cependant, elle est dépendante de la pression dans le cas du moulage par injection.

La combinaison d'une distribution non homogène de température et une forte variation des propriétés mécaniques avec la température mènent au développement des contraintes thermiques. Ceci a été observé initialement dans les verres inorganiques[8].

Nairn et Col. [9] ont étudié le mécanisme de formation des C.R pour trois familles de polymères. Ils ont conclu que le mécanisme de formation des contraintes résiduelles dépend du type de matrice polymère. Dans les époxydes, la formation des C.R se produit à partir de la température de cuisson, et dépend également du son processus lui-même. Dans le cas des polymères amorphes, la formation des C.R se produit à partir de la température de transition vitreuse. Par contre, le mécanisme de formation des C.R, dans le cas des polymères semi-cristallins peut être plus compliqué et dépend de l'existence de la cristallisation qui dépend à leurs tours des conditions de transformation.

### **III.1.4 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles**

#### **III.1.4.1 Inconvénients**

Les macro-contraintes affectent le comportement physique et mécanique du matériau et doivent être prises en considération durant la conception du moule.

Elles mènent aussi à des ruptures prématurées lorsqu'elles sont superposées aux contraintes additionnelles provoquées par des forces extérieures ou des effets d'environnement. Elles affectent aussi la stabilité dimensionnelle du matériau, provoquant ainsi un retrait non uniforme [10]. Elles augmentent la probabilité d'instabilité dimensionnelle et la fissuration sous contraintes environnementales.

Elles peuvent également mener au gauchissement de l'article moulé, et limitent quelque peu le succès global de procédés de transformation tels que le moulage par injection [11].

#### **III.1.4.2 Avantages**

Les contraintes résiduelles ont un effet significatif sur les propriétés optiques et mécaniques. Les contraintes compressives sont bénéfiques, tandis que les contraintes de traction sont généralement nuisibles. En effet, la trempe thermique augmente considérablement la résistance au choc, car elle place la surface extérieure du matériau en état de compression [12]. Ces contraintes compressives inhibent la formation des défauts et des rainures et diminuent la sensibilité à la fissuration [13].

Le comportement des matériaux à long terme est aussi amélioré en présence de contraintes résiduelles. En effet, Devries et Col. [14] ont montré que la durée de vie d'un échantillon trempé est multipliée par six lorsque la trempé est effectuée dans la glace et par dix lorsqu'elle est effectuée dans l'azote. Un autre effet bénéfique a été rapporté par Kwok et Col. [6], ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photodégradation de l'échantillon. Elles peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

### **III.1.5 Traitement thermique des polymères semi-cristallins:**

#### **III.1.5.1 La trempé:"Quenching" et son effet**

La trempé est le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau dans un intervalle de température assez large. La trempé d'un matériau initialement stable à température  $T_1$ , provoque le figeage de sa structure dans un état métastable, à une température  $T_2$ , largement plus basse donc un gradient thermique s'installe au sein du matériau du fait de la mauvaise conductibilité de celui-ci. Ce gradient de température va induire une morphologie différente au cœur et en surface. Ce qui engendre le développement de certaines contraintes résiduelles. [2]

#### **III.1.5.2 Le recuit"Annealing"et son effet :**

Le recuit est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles engendrées durant le refroidissement. Il s'effectue par chauffage d'un matériau suivi par un refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ce qui permet au matériau de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre. D'après Akay et Col [15], le recuit à une température inférieure à  $T_g$  élimine la majorité des contraintes résiduelles formées pendant le moulage. Alors que si la température du recuit est supérieure à  $T_g$  les contraintes résiduelles et l'orientation moléculaire seront éliminées. Saffel et Windle [16] ont montré que le recuit n'a pas d'effet sur les contraintes d'écoulement mais les contraintes thermiques peuvent se relaxer considérablement.

Le recuit augmente le taux de cristallinité, le module d'élasticité, la dureté, la masse volumique et la résistance à l'abrasion mais il diminue la résistance au choc et l'allongement à la rupture [16].

### III.1.6 Effet de la vitesse de refroidissement

Le refroidissement peut être rapide (trempe) ou graduel (modéré), il a un effet très significatif sur les propriétés physiques du polymère. Le refroidissement lent permet d'avoir, l'état le plus stable possible dans les matériaux (le cas de recuit) [17]. Le refroidissement non uniforme introduit des contraintes résiduelles sur le produit fini [18].

### III.1.7 Influence des traitements thermiques sur les propriétés physiques des polymères

Les traitements thermiques induisent des variations importantes dans les propriétés mécaniques. Les résultats obtenus par les différentes études ont conclu que la contrainte à la limite élastique est le facteur le plus affecté par les traitements thermiques. A ce propos, Steer & Rietch [19]. ont montré que la trempe diminue la contrainte à la limite élastique, alors que le recuit a un effet inverse. Cette augmentation de la contrainte à la limite élastique est d'autant plus importante que la température de recuit est proche de  $T_g$  et que la durée de recuit est longue. De plus, le recuit provoque également le changement avec le temps de plusieurs propriétés telles que le volume libre, le module de Young, la densité, et conductivité thermique.

#### III.7.1 Effet de la température de transformation et du traitement thermique sur les contraintes résiduelles

Menges & Col [20]. et Webken [21] n'ont pas trouvé au début, une dépendance marquée entre les contraintes résiduelles et la température de transformation, ils ont jugé qu'il n'y a pas d'effet de contraintes sur les couches internes, mais il y a tout simplement un petit effet sur les couches périphériques, cette constatation a été également faite par Seigmann & Col [22], où il a observé des faibles contraintes résiduelles de traction, dans les couches qui sont légèrement affectées par la température de transformation. Par ailleurs, les contraintes résiduelles compressives à la surface des plaques diminuent remarquablement avec l'augmentation de température de transformation et ces contraintes atteignent des niveaux faibles qui ressemblent aux contraintes de traction.

L'effet des paramètres de transformation du moulage par injection sur les contraintes résiduelles a été étudié par Fett [23]. Il a trouvé que les contraintes résiduelles de surface diminuent avec l'augmentation de la température de transformation et la température du moule. Il a supposé que les températures élevées de transformation augmentent la température du cœur. Ces températures exercent à leur tour un effet de recuit sur les couches externes. Cet

effet de recuit serait prolongé en augmentant la température ce qui permet donc une relaxation de contraintes.

D'autre côté, Isayer & Col. [24] ont prédit une faible sensibilité du niveau des contraintes résiduelles à température élevée du moule, d'autres auteurs [25] ont remarqué une diminution importante des contraintes compressives et de traction avec l'augmentation de la température du moule.

### **III.7.2 Effet de la température du traitement thermique sur la résistance au choc des polymères amorphes**

L'effet des contraintes résiduelles sur les propriétés des matériaux a été discuté par plusieurs auteurs, comme Broutman & Col. [26]. Ils ont étudié l'effet des contraintes résiduelles sur certaines propriétés du PC, PVC, PS et PMMA, qu'ils aient trempé à une température en-dessous de  $T_g$ , ou laminé à froid. Ils ont observé que l'augmentation de la résistance au choc Izod est due à la suppression de la fissure en avant de l'entaille imposée par la formation de contraintes compressives obtenues après trempe.

Après traitement thermique des échantillons (feuilles extrudées) à 100°C, pendant 16 heures puis à 150°C pendant 2 heures; on trempe certains échantillons dans la glace, et on recuit d'autres par refroidissement lent (0,5°C/min) jusqu'à température ambiante, les contraintes résiduelles compressives générées à la surface des échantillons trempés suppriment la formation et/ou la propagation des fissures et par conséquent elles augmentent la résistance au choc [27]. Cependant que l'effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques des polymères cristallins demeure encore obscur.

## **III .2 Phénomènes de relaxation dans les polymères semi –cristallins**

### **III.2.1 Transitions secondaires dans les polymères semi cristallins**

Quatre types de relaxation sont décrits :

#### **III 2.1.1 La relaxation $\delta$**

A très basse température apparaît un pic de relaxation noté  $\delta$  dont l'existence et l'amplitude seraient conditionnées par le procédé de mise en forme. Quelle que soit l'interprétation proposée des différents phénomènes de relaxation observés, il apparaît que la morphologie du polymère semi- cristallin joue un rôle très important.

#### **III.2.1.2 La relaxation $\gamma$ (à $T < T_g$ )**

Liée à des éléments cinétiques de courtes longueurs, elle est souvent associée à des rotations des groupements atomiques latéraux elle a lieu à très basse température.

### III.2.1.3 La relaxation $\beta$ (à $T < T_g$ )

Au voisinage de la température de transition vitreuse, associée au passage des macromolécules de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Elle correspond à des mouvements localisés de quelques unités (4 à 8 atomes) constitutives des chaînes principales qui basculent localement entre des positions voisines.

### III.2.1.4 La relaxation $\alpha$ :

Située à haute température c'est la relaxation principale, elle est la conséquence mécanique de la transition vitreuse. Elle concerne des mouvements généralisés et à longue distance des chaînes.

Elle correspond à l'apparition de mouvements moléculaires coopératifs de segments de chaînes macromoléculaires. [28,29,30]

### IV.2.2. Relaxation moléculaire dans le P.P

McCrum [37] montre que le PP isotactique de 65% cristallin exhibe une relaxation  $T_\beta$  à  $-100^\circ\text{C}$  moins intense que le pic de  $T_g$  (à  $0^\circ\text{C}$ ) et le pic  $T_\alpha$  est à  $145^\circ\text{C}$  ce pic est très sensible à la cristallinité et à l'histoire thermique du polymère.

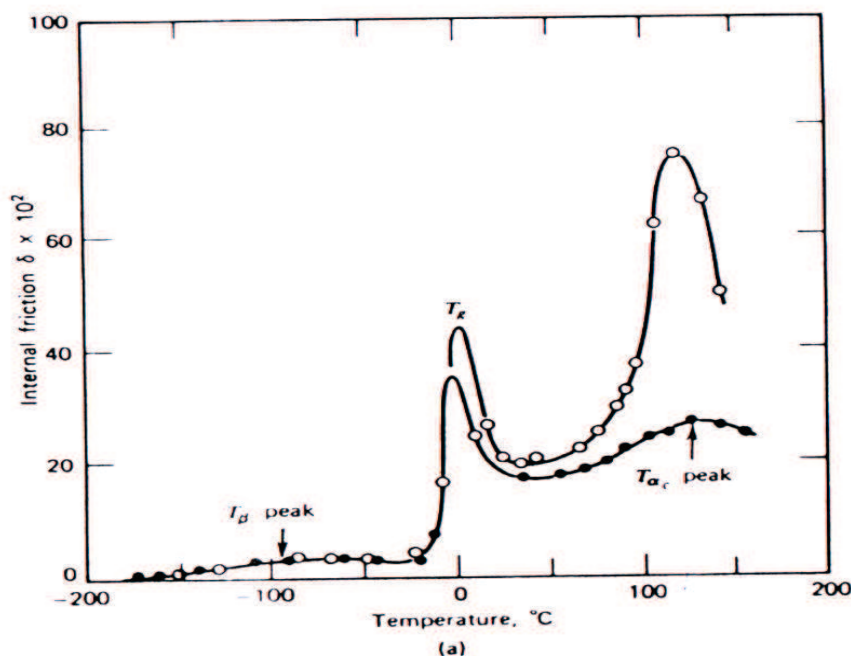


Figure III.3 : Courbes montrant  $T_\beta$ ,  $T_g$  et  $T_\alpha$  du polypropylène isotactique pour les différentes histoires thermiques [38]



### III.2.3 Effet du traitement thermique sur les relaxations des polymères semi cristallins

Capaccio et al [31] ont analysés les effets du recuit à haute température sur les propriétés dynamomécaniques de plusieurs polymères semi cristallins. Ainsi, ce traitement thermique provoque une augmentation de l'intensité de la relaxation  $\gamma$ . Selon ces auteurs, les modifications seraient liées à la présence de cristallites, formées au cours du refroidissement suivant le recuit.

Les modifications de structures ont été analysées et interprétées en termes de relaxation de contraintes de la phase amorphe, de migration de défauts cristallins vers la surface des lamelles, d'une réorganisation des surfaces lamellaires qui deviendraient plus régulières ou d'une croissance en épaisseur des cristallites.

Mead et al [32] ont observé la présence des pics multiples de fusion et ont établi la même corrélation cristalline.

L'assymétrie des endothermes de fusion des polymères semi cristallin par analyse enthalpique différentielle (DSC), assymétrie exacerbée par la trempe, indique une distribution large des températures de fusion liée à la présence de cristallinités de tailles différentes.

En effet, lors d'une trempe à une température  $T < T_g$ , les fluctuations thermiques peuvent entraîner la formation de cristallinités. La taille des cristallinités formées sera d'autant plus petite que la trempe est effectuée à une température plus basse.

D'après Yeh et al [33] les modifications du thermogramme de fusion induites par la trempe ne seraient pas liées uniquement à un mécanisme de fusion recristallisation mais également à une élévation locale de température associée à une cristallisation rapide de l'échantillon (nucléation homogène).

La trempe rapide cause non seulement une diminution du taux de cristallinité mais surtout une modification de la distribution de taille des cristallites qui vont jouer le rôle de nœuds physiques au sein de la phase amorphe, ce qui engendre une augmentation notable de l'intensité de la relaxation  $\beta$ . [34]

L'intensité de la relaxation  $\gamma$  après trempe peut être interprétée comme la conséquence d'une augmentation du nombre de segments de chaînes de la phase amorphe susceptibles d'être mobilisés de façon coordonnée.

L'augmentation de l'intensité de relaxation observée après trempe dans la région  $\alpha$  se trouve en contradiction au moins partielle avec l'interprétation de la relaxation  $\alpha$  en termes joints de grains et / ou de déformation des régions "para-cristallines".

En effet, la trempe provoque une diminution du nombre des petites cristallites donc l'intensité de la relaxation  $\alpha$  devrait diminuer également, mais le mécanisme de relaxation est masqué par un phénomène de cristallisation de la phase amorphe apparaissant dans la région  $\alpha$  au cours de la montée en température. Cette cristallisation pourrait conduire à la formation de petites cristallites très riche en défauts amplifiant la relaxation de type  $\alpha_2$  [33].

#### III.2.4.Effet de la cristallinité sur les propriétés des polymères semi-cristallins

**-La résistance au choc :** La résistance au choc diminue lorsque le taux de cristallinité augmente. Lors du choc, le matériau semi- cristallin transmet l'énergie le long de la face des cristaux ou il se rompe.

Un PP qui a une cristallinité de 70 % une résistance au choc (Izod) entaillé de 15.24 j/m<sup>2</sup>. L'augmentation de la cristallinité à 95 % réduit la résistance au choc à 4.899j/m<sup>2</sup> [28]

**-La dureté :** La dureté augmente avec l'accroissement du taux de cristallinité. Les matériaux plastiques sont de nature viscoélastique et leurs flexibilités dépendent de la rotation des segments. La structure du cristal empêche la rotation citée et par conséquent ces matériaux sont plus rigides [28,35].

**-La résistance à la traction :** Lorsque la cristallisation augmente, la résistance à la traction augmente à cause de la structure compacte de la matrice cristalline.

Des études ont montrées que la vitesse de refroidissement lente du PP mène à une contrainte au seuil d'écoulement de 25.85 MPa, et à un allongement à la rupture de 50 %.

La vitesse de refroidissement rapide réduira le taux de cristallinité, ceci conduira à une contrainte au seuil d'écoulement de 20.68 MPa et à une augmentation de l'allongement à 80 % [28].

**-La densité :** La densité augmente avec l'accroissement du taux de cristallinité, encore la structure cristalline est plus compacte que la structure amorphe. A une cristallinité élevée le matériau devient plus dense [28].

**-La température de ramollissement Vicat et la température de fléchissement sous charge TFC:**

L'accroissement du taux de cristallinité améliore les propriétés thermiques. Il a été montré que le PP avec un taux de cristallinité de 70 %, possède une température de fléchissement sous charge de 125 °C, et à un taux de cristallinité de 95 %, la température de fléchissement sous charge atteint 151.11°C [36,28].

L'augmentation du taux de cristallinité s'accompagne en particulier :

d'une augmentation de la résistance à l'abrasion, de la stabilité vis-à-vis de solvants, de la conductivité thermique et de la chaleur de fusion, d'une diminution du volume, de la compressibilité, de la dilatation thermique, de la stabilité à la fissuration sous contrainte, du gonflement, de la perméabilité aux gaz et aux vapeurs, et de la transmission de la lumière[28].

### **References bibliographiques**

- [1] J. R. White, Polymer Testing, vol 4, p165 (1984).
- [2] A. Siegmann, Buchman A and Kenig S., Polymer Engineering and Science, Vol 22, p40, (1982).
- [3] N.J. Pagano, and Hahn H. T., «Evaluation of composite curing stresses, in composite Materials », Vol 317, p 67 (1977).
- [4] Z. Tadmor, Journal of Applied. Polymer Science, Vol 18, p 1753 (1974).
- [5] Olivier Denizart, «Contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastique », Thèse présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, p 23, (1990).
- [6] C. K. Kwo., Tong L. I. and J.R. White, Polymer Engineering and Science, Vol 36, p651 (1996).
- [7] K. M. Janson., International Polymer Processing, Vol 11, p 82, (1994).
- [8] R. F. Winberger, and Hendriks R. D., Polymer, Vol 30, p 1044 (1989).
- [9] J. A. Nairn and P. Zoller, P., Journal of Applied. Polymer Science, Vol 20, p3555 (1985).
- [10] C. J. Wust and Bogue D. C., Journal of Applied. Polymer Science, Vol 28, p 1931, (1983).
- [11] R. Wrinberger- Friedl, and DE brunin J.G., Journal of Polymer Science : Polymer Physics, Vol. 31, p 1041, (1993).
- [12] L.E. Hornberger, Fan G. and Devries, K.L, Journal of Applied Physics, Vol 60(8), 2678, (1986).
- [13] A. Siegmann ; Nakris M. and Rozenzweig N., Polymer Engineering and Science, Vol 19, p 223 (1979).
- [14] K.L. Devries and Hornberger L.E, Experimental Mechanics, Vol 27, p 94, (1987).

- [15] M.Akay and Ozden S, Rubber and composites Processing and Application, Vol 25, p 138, (1996).
- [16] R.Saffel and Windel A. H. , Journal of Applied. Polymer Science, Vol 25,p 1117 (1980).
- [17] E.J. Pââkk Onen, Journal of Applied. Polymer Science, Vol 42,p 453 (1991).
- [18] K. L. Devries and. Hornberger L. E, Polymer Degradation and Stability, Vol 24, P 213 ,(1989).
- [19] P. Steer , Rietch F. , Clisson J. and Bouvart D., European Polymer Journal, Vol 22, p719, (1986).
- [20] G. Menges ; Dierkes A. ; Schmidt L. and Winkel E., Mashinenmarkt, Vol 86, p 300 (1980).
- [21] G. Wubken; Plastverarbiter, Vol 26, p 17, (1975).
- [22] A. Siegmann , Buchman A. and Kenig S, Polymer Engineering and Science, Vol 22, p 560, (1982).
- [23] T. Fett, Plastverarbiter, Vol 24, p 685 (1973).
- [24] A.Isayev and Hieber C. H., Rheolica Acta, Vol 19, p 168 (1980).
- [25] G. Menges , Thienel P. and Targiel G. , Maschinenmarkt, Vol 84,p 240 (1978).
- [26] L. J. Broutman and Krishmakumar S. M. , Polymer Engineering and Science, Vol 16, p74 (1976).
- [27] So P. and Broutman, Polymer Engineering and Science, Vol 16, p 785 (1976).
- [28] J.Reault. Les polymères solides. Paris, p 45 ,(2002).
- [29] K.L.Ngai, G.B.Wright. « Relaxations in complex systems», New York, p 76, (1990).
- [30] E.H.Andrews.Polymers.London, p 65, (1968).
- [31] G.Capacio , «The drawing behavior of linear polyethylene rate of drawing as a function of polymer molecular weight and initial thermal treatment», Polymer, , Vol 14,p 1638, (1986).
- [32] M.Mead, W.M.Groenewoud, «Characterisation of polymers by thermal analysis», New York,p 87,( 2005).

- [33] J.T.Yeh, G.Holden, «Multiple melting in annealed poly (butylenes terephthalate) »,Macromolecules, Vol 27, p 1248, (1989).
- [34] S.Matsuoka, X.Quan, «Multiple transition in polymers»,Macromolecules, ,Vol 24,p 2770, (1991).
- [35] L.Zlatkevich, «Radiothermoluminescence and transitions in polymers »,New York, p 67, (1987).
- [36] N.Affes. «Effet de la trempe sur les propriétés mécaniques, thermiques et physiques du mélange PEBD/PP».Thèse de magistère, Sétif ,p 23 ,(2006).
- [37] N.C.McCrum, B.E.Read. «Anelastic and dielectric effects in polymeric solids», London, (1967).
- [38] R.F.Boyer, «Transitions &Relaxations in amorphous and semicristalline organic polymers and copolymers», New York, (1977).

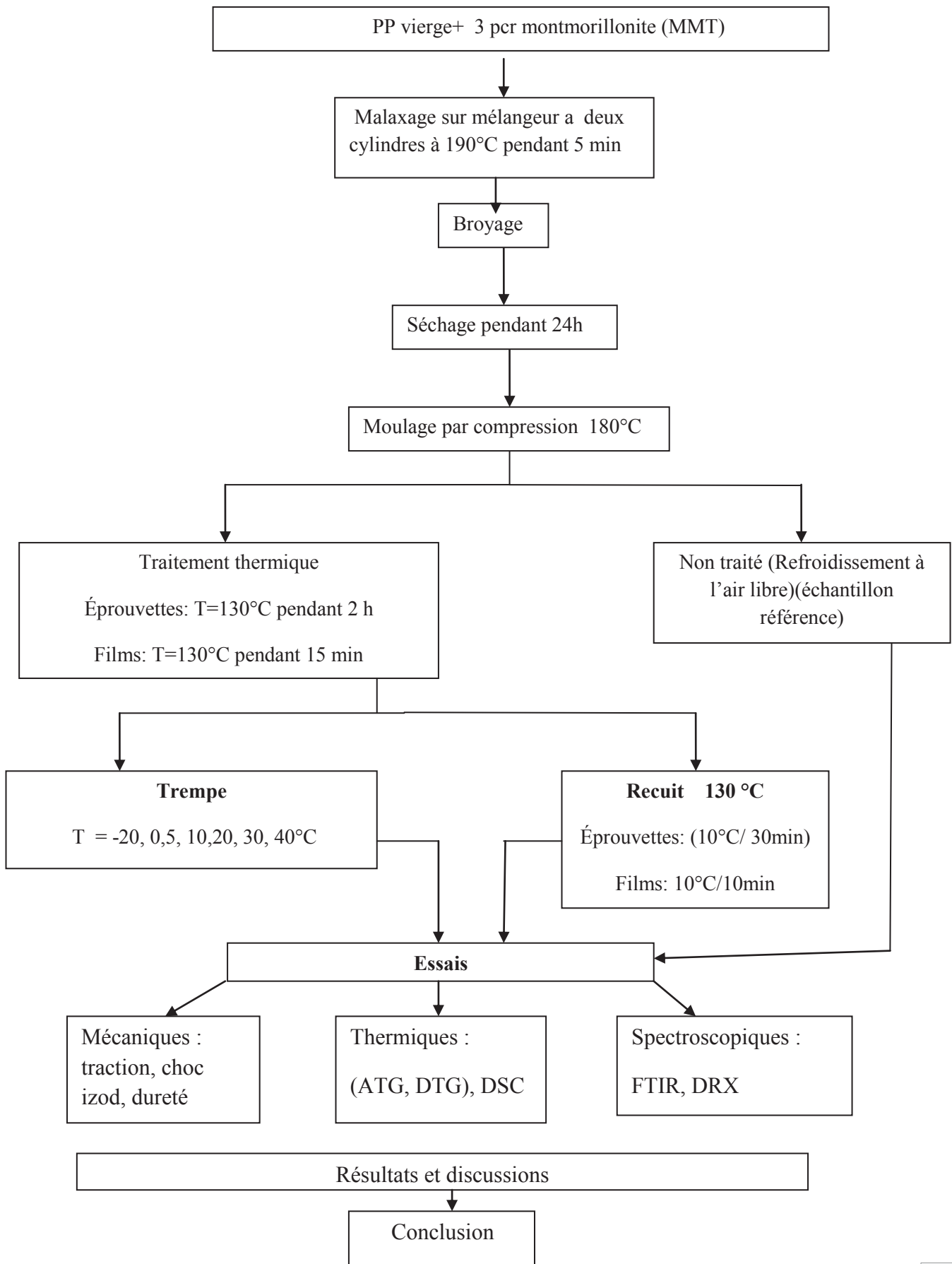
## **Chapitre IV**

### **Méthodologie expérimentale**

#### **IV .1 introduction**

Cette partie du mémoire est consacrée à l'élaboration de composites à base d'une matrice thermoplastique, le polypropylène et une argile lamellaire, la montmorillonite traitée. En premier lieu, nous avons présenté les différents matériaux utilisés, puis expliqué les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation d'un nanocomposite en utilisant la voie fondue. . Nous avons aussi décrit le procédé du traitement thermique d'un nanocomposite a matrice polypropylène (la trempe et le recuit), et les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux obtenus. Donc l'objectif de cette étude est d'évaluer l'effet des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques, thermiques et spectroscopiques d'un nanocomposite polypropylène/montmorillonite.

IV.2 Organigramme de la méthodologie expérimentale



### IV. 3. Présentation des matériaux utilisés

#### IV .3.1 Le polypropylène

Le polypropylène est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse, le plus répandu actuellement, est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta, qui conduit à l'obtention de PP isotactique.

D'autres procédés de synthèse permettent l'obtention de conformations atactiques ou syndiotactiques, mais c'est la forme isotactique qui est la plus répandue [2, 105]. Le PP est semi-cristallin. Son taux de cristallinité peut atteindre 65 à 70%. Sa température de fusion se situe entre 165 et 170°C et la transition vitreuse de sa phase amorphe se produit aux environs de 0°C. Ces caractéristiques font que ce matériau trouve un large champ d'applications industrielles puisqu'il représente aujourd'hui un des polymères les plus utilisés au monde. De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au-delà de cette température, font que sa transformation soit facile. [1, 2].

Il existe différents types de PP:

- Le PP homopolymère qui contient dans sa structure seulement le monomère propylène ;
- Les copolymères PP obtenus par l'ajout de petites quantités d'éthylène (taux inférieur ou égal à 7%). Ces copolymères sont généralement de nature totalement statistiques. L'ajout de cette petite quantité d'éthylène provoque des changements significatifs des propriétés : de meilleures propriétés à l'impact, diminution de la température de fusion jusqu'à 145 °C, et amélioration de la flexibilité.
- Le mélange physique des deux premiers types de PP et contenant 45-65% d'éthylène, appelé un copolymère choc [2].

Dans notre étude expérimentale, nous avons utilisé un polypropylène isotactique homopolymère (iPP) de type Moplen HP456J sous forme de granulés, avec un IF = 3.4 g/10 min (230°C, 2.16 kg) de chez Basell.

#### IV .3.2 La charge

- L'argile utilisée est une montmorillonite (de marque Nanoclay-Nanomer, I30E) modifiée par 25-30% octadécylamine, fournis par Aldrich sigma.



#### IV .4 Préparation de nanocomposite polypropylène/montmorillonite par mélangeur à deux cylindres

Les mélanges à base de PP/Mmt sont préparés à l'état fondu par malaxage sur un mélangeur à deux cylindres du type SCHBENTRAN 150.

Les caractéristiques techniques du mélangeur à deux cylindres sont les suivantes:

- Diamètre des cylindres = 20cm.
- Longueur des cylindres = 42cm.
- Vitesse du cylindre avant = 44tours/min.
- Vitesse du cylindre arrière = 56tours/min.
- Température de malaxage = 190°C.
- Temps de malaxage = 5 minutes

On a préparé une formulation du PP mélangé dont la teneur de la montmorillonite traité(Mmt) est de : 3 p.c.r (partie pour cent parties de la résine).

Les mélanges obtenus ont été par la suite broyés et séchés à la température 100°C pour éliminer toute trace d'humidité absorbé par la montmorillonite.

#### IV .5 Préparation des échantillons du nanocomposites (PP/Mmt)

##### IV .5.1 Préparation des éprouvettes

Les échantillons ont été moulés par compression dans une presse hydraulique à plateaux de marque DA VENPORT et de charge maximale de 25 tonnes. La mise en œuvre des divers échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires en utilisant un seul moule (l'épaisseur = 2mm). Les dimensions des échantillons sont conformes aux normes **ASTM**

Les conditions opératoires :

- Température des deux plateaux : **180°C**
- Temps de préchauffage : **5 min**
- Temps de dégazage : **1min**
- Temps de compression : **5 min**
- Pression : **16 Kg/ cm<sup>2</sup>**.
- Refroidissement a l'air libre.

### IV .5.2 Préparation des films

Pour la préparation des films destinés aux différents tests, on a utilisé une presse à compression de type POLYLAB, selon les conditions de travail suivant :

- Température des plateaux : **180°C** ;
- Temps de préchauffage : **3 min** ;
- Temps de compression : **5 min** ;
- Refroidissement à l'air libre.

## IV .6. Traitements thermiques des échantillons

### IV .6.1 La trempe

Les éprouvettes du nanocomposites (PP/Mmt), subissent un traitement thermique dans une étuve à 130°C durant 2 heures (film 15 min), pour permettre à toutes orientations moléculaires de se relaxer, puis trempés rapidement dans l'eau à : 0, 5, 10, 20, 30, et 40°C et dans de l'eau + glycérol pour arriver à une température -20°C.

Le temps de transfert des éprouvettes à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau soit le minimum possible, le volume d'eau utilisé dans le bain soit inchangé dans les différentes trempes. Les éprouvettes sont séjournées dans le bain pendant 15 min (le temps de séjour des films est de 5 minutes), suivi par un refroidissement à l'air libre jusqu'à température ambiante.

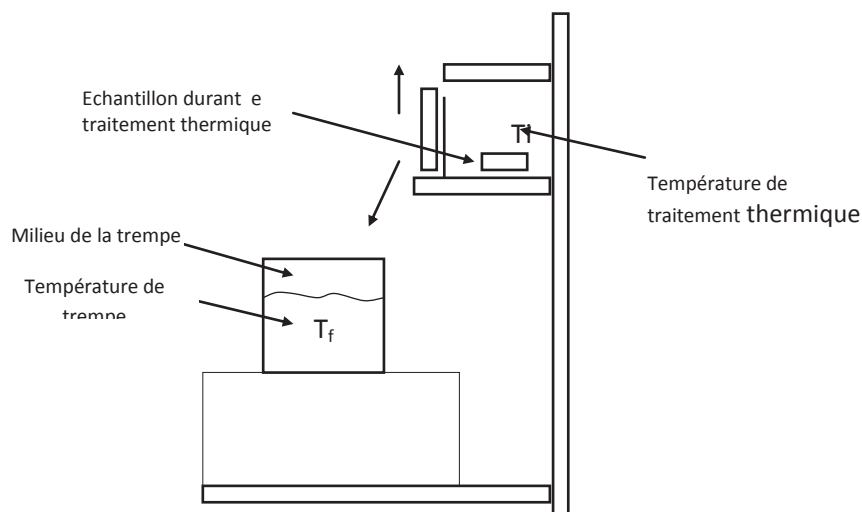


Figure IV.1: Schéma de la trempe libre.

## IV .6.2 Le recuit

Les éprouvettes du nanocomposites (PP/Mmt) ont été placés dans une étuve à 130°C pendant deux heures, puis refroidis lentement (10°C/30min) dans l'étuve jusqu'à température ambiante pour éliminer les contraintes thermiques.

Les films du nanocomposites (PP/Mmt) ont été placés dans une étuve à 130°C pendant 15 minutes, puis refroidis lentement (10°C/10min) dans l'étuve jusqu'à température ambiante, et ce pour éliminer toute trace des contrainte résiduelle.

## IV .7 Techniques expérimentales

### IV .7.1. Etude de comportement mécanique :

#### IV .7.1.1. Essai de traction

Les éprouvettes de traction, fabriquées selon la norme ASTM638-72, de dimensions (163x13x2 mm<sup>3</sup>) et sont soumises à l'essai de traction à l'aide d'un appareil JINGMI WDT-W assisté par un ordinateur.

Après avoir fixé la longueur initiale à une valeur de 163mm, l'éprouvette est encastrée entre les deux mors dont l'un est fixé, et relié à un capteur de force de 2000N et l'autre mobile, relié à un système d'entraînement ayant une vitesse d'étirage de 25mm/min.

La courbe de traction présentée par la contrainte en fonction de la déformation  $\sigma=f(\epsilon)$  est directement visualisée sur l'écran en même temps que l'essai.

Les paramètres  $E_r$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ , sont respectivement le module de Young, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture. Ces paramètres sont donnés par l'ordinateur pour chaque éprouvette testée.

#### IV.7.1.2 Essai de choc

Les éprouvettes de choc avec entaille sont préparées selon la norme ASTM 256-73 de dimensions (63x12.7x2 mm<sup>3</sup>).

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil d'essai de choc de type CEAST 6546/000 de dispositif Izod d'une énergie de 25 joules et qui consiste fondamentalement en un module lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette dont l'une des deux extrémités est fixée et l'autre est libre, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

L'entaille des éprouvettes est de 0.5 mm de profondeur et d'angle de 45°, on l'introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette.

La résilience est donnée par le rapport de l'énergie de fracture et de la section de l'éprouvette.

- La résilience sur un barreau entaillé :

$$a_k = \frac{A_k}{S} \quad (J / m^2) \quad S = (b-e) \times c \quad (IV-1)$$

Où:  $A_k$ : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact en(J).

$b$  : La largeur de l'éprouvette mesurée suivant l'axe de l'entaille en (m).

$e$ : L'épaisseur de l'éprouvette mesurée en (m).

$c$ : La profondeur de l'entaille (m).

#### IV .7.1. 3 Essai de dureté « Shore D »

Les essais ont été effectués selon la norme **ISO/869** de dimension (50×50×3 mm<sup>3</sup>) sur un d'uroètre type D qui est destiné pour les polymères durs.

L'essai consiste à appliquer sur une pièce à mesurer, un pénétrateur sous une charge de 5 Kg, qui permet de lire directement l'enfoncement après 10 secondes.

Les mesures sont effectuées dans les conditions normales de température et de pression, les résultats sont donnés par la moyenne de cinq valeurs ainsi obtenues.

#### IV .7.2 Etudes thermiques

##### IV .7.2.1 Caractérisation des propriétés thermiques par l'analyse calorimétrique Différentielle(DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une méthode permet de déterminer les propriétés thermiques des matériaux en caractérisant les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse de la phase amorphe et la fusion de la phase cristalline dans le cas des polymères semi-cristallins. Elle permet également d'identifier et de quantifier les différentes phases cristallines en présence et leurs

proportions dans le matériau [3].

Les essais, que nous avons effectués, ont été réalisés sur un instrument de DSC de type NETZSCH DSC 200 PC. Des échantillons d'environ 16 mg sont encapsulés dans un creuset en aluminium, puis dans une cellule de mesure en platine se trouvant dans le four. Les thermogrammes DSC exprimant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, nous ont permis l'évaluation de la température et de l'enthalpie de fusion ainsi que le taux de cristallinité des matériaux étudiés.

Le taux de cristallinité  $\chi_c$  est calculé à l'aide de la relation suivante [4]:

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{IV-2})$$

Avec :

$\Delta H_f$  : Enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré.

$\Delta H_f^0$  : Enthalpie de fusion du polypropylène étudié 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

#### IV .7.2.2 Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique.

L'appareillage utilisé est la SETARAM TG-DTA 92-16, se décompose en plusieurs parties distinctes : un ordinateur; un contrôleur CS32 et un boîtier de commande; une unité de commutation de gaz et l'unité de mesure.

Les essais ont été réalisés sous air entre 20 et 650°C à la vitesse de 10°C/min sur les échantillons préparés.

#### IV .7.3 Etudes spectroscopiques

##### IV .7.3.1 Spectroscopie infra rouge

La spectroscopie IR est l'une des méthodes de mesure spectroscopique par vibration et peut apporter des informations essentielles sur la nature des polymères, où les vibrations moléculaires sont analysées. L'appareil utilisé est de marque PERKIN ELMER assisté par un

micro-ordinateur. L'analyse est effectuée sur des films fins qui sont préparés par compression. Les spectres infra rouges enregistrés montrant la transmittance en fonction de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), la résolution est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , de nombre de scan 32, pour un domaine d'étude de 4000 à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (ou FTIR) qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau et de déterminer le taux de cristallinité par des relations empiriques.

#### IV .7.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines et particulièrement les polymères semi cristallins. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenue pour les polymères semi cristallins caractérisé par la présence des pics correspondants à la phase amorphe du polymère et qui sont reliés à la phase cristalline de l'échantillon en superposant au harle amorphe. La méthode est fondée sur la fait que les zones cristallines plus compactes sont plus denses que les zones amorphes; les macromolécules occupent un volume plus réduit quand s'ils sont ordonnés et qu'il existe une relation linéaire pour un polymère semi cristallin entre le poids spécifique et le taux de cristallinité donné par l'équation équivalente et la plus pratique qui est définie par :

$$X_c = \frac{P - P_A}{P_C + P_A} \quad (\text{IV-3})$$

Avec,  $X_c$  : le taux cristallinité ; P : poids spécifique.

$P_A$ ,  $P_C$  : le poids spécifique de la partie amorphe, cristalline respectivement.

Pour qu'un diagramme DR-X présente des raies suffisamment fines, le diamètre du bâtonnet doit être faible. Si les grains sont trop gros, les raies sont ponctuées ; s'ils sont trop petits, elles sont élargies par relâchement des conditions de diffraction.

Nous utilisons la formule de Scherrer, qui relie la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction à la taille de l'objet diffractant, pour déterminer le nombre moyen des feuillets par amas pour chaque nanomatériau.

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta_0)\cos\theta_0} \quad (\text{IV-4})$$

L : dimension de l'objet diffractant

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement

$\theta_0$  : angle du pic principal de diffraction

$\Delta(2\theta_0)$  : largeur du pic à mi- hauteur [5].

Nous avons effectué des observations d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines à l'aide d'un diffractogramme de type : **BRUCKER D8 [Ni-filtered] Cu K  $\alpha$  radiation**.

#### IV.7.4 Spectrométrie dynamiques (Analyse mécanique dynamique (ADM))

L'analyse mécanique dynamique est un autre type de mesure des propriétés mécaniques. Elle permet d'étudier la viscoélasticité des polymères. Les tests de DMA sont non destructifs puisqu'ils sont effectués dans le domaine des très faibles déformations ; des déformations réversibles. Les tests ont été réalisés en cisaillement à l'aide d'un pendule de torsion.

Les échantillons de forme (49 x 10 x 2 mm<sup>3</sup>) ont été obtenus par moulage. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un AR2000 de TA Instruments à une fréquence de 1Hz, en torsion et dans le domaine de déformation viscoélastique linéaire. Les échantillons ont été étudiés entre -50°C et 125°C dans un four avec une vitesse de chauffe de 3°C.min<sup>-1</sup>, en utilisant un mélange d'azote liquide et d'air comprimé.

Une force normale de  $2 \pm 1,75$  N a été appliquée avec une déformation de 0.1%. Les propriétés viscoélastiques comme le module de conservation  $G'$ , le module de perte  $G''$  et le facteur de perte  $\tan(\delta)$  ont été enregistrés en fonction de la température.

### References bibliographiques

- [1] M. Fontanille et Y. Gnanou, « Chimie et Physico-chimie des Polymères », Ed: Dunod, Paris, p 484 – 486, (2002).
- [2] W. J. Kissel, J. H. Han et J. A. Meyer, « Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications».In: H.G. KARIAN, « Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites», Ed: Marcel Dekker, New York, p 15-37, (1999).
- [3] J.P. Eberhart, «Analyse Structurale et Chimique des Matériaux », Dunod,Paris, (1997).
- [4] J. Runt et M. Kanchanasopa « Crystallinity Determination», In:Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, New York, p 446 – 464, (2004).
- [5] M.H . Wagner, et al, « Modeling elongational viscosity of blends of linear and longchain branched polypropylenes», Rheologica Acta,46(2), p. 211-221. (2006).



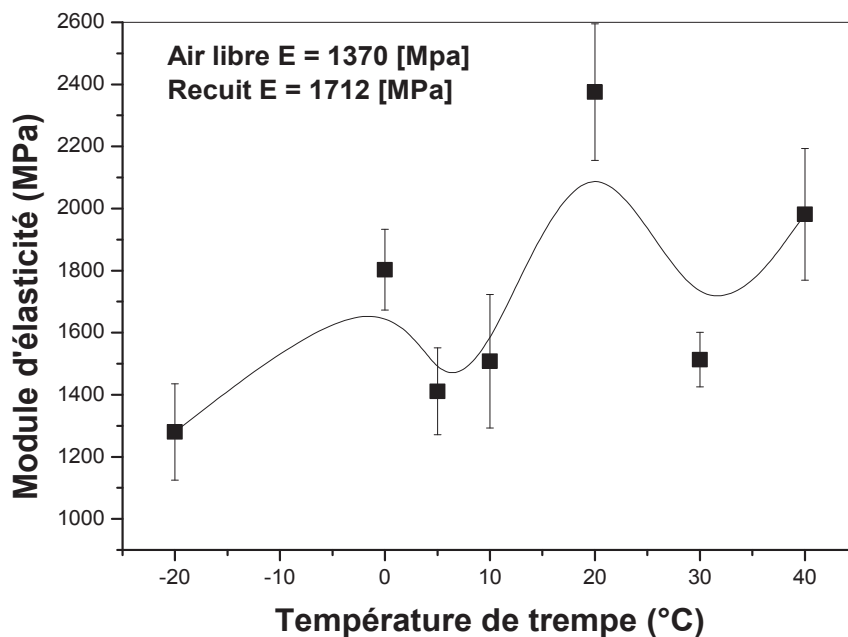
## Chapitre V

## Résultats et discussions

## V.1 Essais de tractions

Les valeurs moyennes du module d'élasticité ( $E$ ), et de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) et l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ), pour les échantillons du nanocomposite (PP/Mmt) recuit, trempés dans l'air et à différentes températures sont représentées respectivement dans les tableaux (V.1, V.2, V.3).

Les variations du module d'élasticité ( $E$ ), de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ), pour les échantillons du nanocomposite (PP/Mmt) trempés à différentes températures sont représentées respectivement dans les figures (V.1, V.2, V.3).



**FigureV.1:** Variation du module d'élasticité de PP/Mmt en fonction de la température de trempage

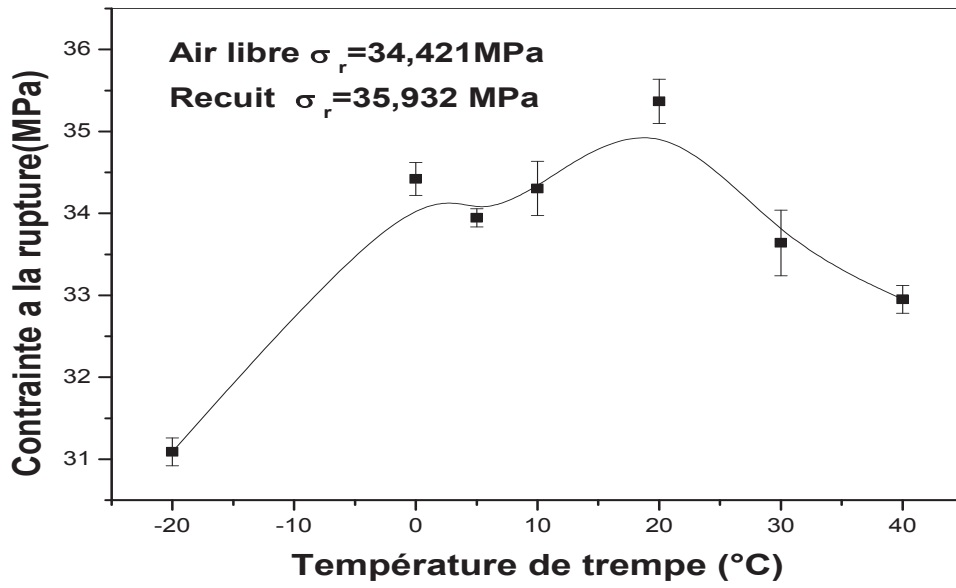


Figure V.2 : Variation de la contrainte à la rupture du nanocomposite PP /Mmt en fonction de la température de trempe.

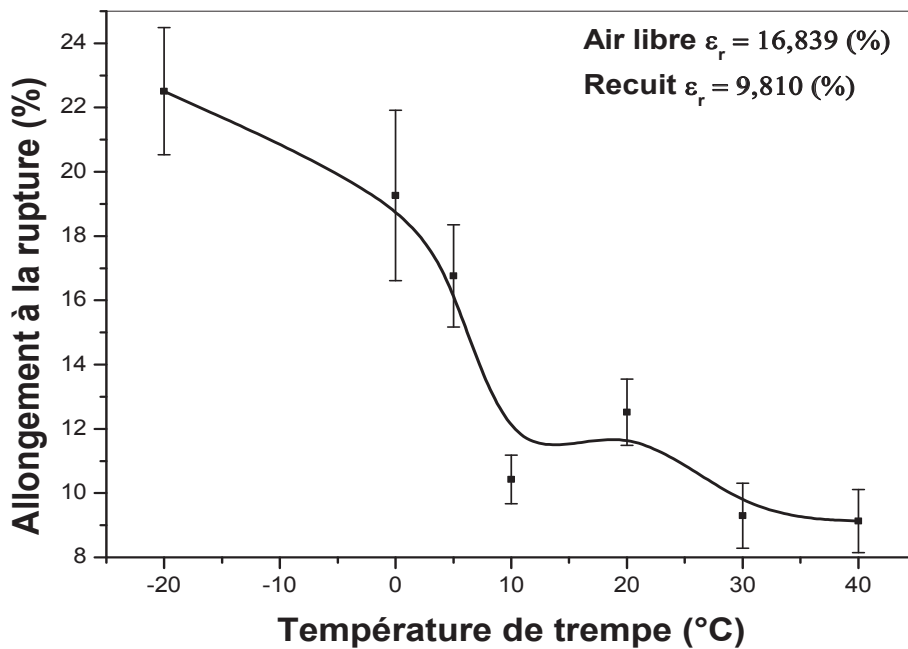


Figure V.3: Variation de l'allongement à la rupture du nanocomposite PP/Mmt en fonction de la température de trempe

### Effet de la température de trempe sur le module d'élasticité, contrainte à la rupture et allongement à la rupture

La variation du module d'élasticité ( $E$ ) en traction en fonction de la température de trempe est représentée dans les figures V.1. Pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc c'est probablement les contraintes d'origines structurales dominant, d'où les valeurs du module d'élasticité et les contraintes à la rupture sont élevées par rapport aux valeurs des échantillons trempé a l'air (voir figures V.1 et V.2). Le recuit conduit à une augmentation significative du module d'élasticité du PP/Mmt (1712MPa) par rapport au matériau trempé a l'air (1370MPa), cela s'explique en grande partie par le gain important de cristallinité liée à ce traitement thermique.

La variation de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) du PP/Mmt en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure V. 2. Les matériaux trempés à des températures élevées sont systématiquement plus rigides que ceux issus d'une trempe rapide .Cela est essentiellement lié aux différentes contraintes d'origine structurale qui font augmenter le taux de cristallinité .Durant la trempe deux domaines sont observés pour le polymère traité. A des vitesses de refroidissement rapides c'est-à-dire à des températures de trempe à  $-20^\circ\text{C}$  et à  $20^\circ\text{C}$ , les figures V.1 et V.2 présentent une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, à  $T = -20^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{PP/Mmt}} = 1280\text{MPa}$ ,  $\sigma_r = 31.09\text{MPa}$ ) cette diminution est suivie d'une légère augmentation à  $T = 0^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{PP/Mmt}} = 1803\text{MPa}$ ,  $\sigma_r = 34.42\text{MPa}$ ). En suite les valeurs du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture s'améliorent et des maximums à  $T = 20^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{PP/Mmt}} = 2375\text{MPa}$ ,  $\sigma_r = 35.367\text{MPa}$ ). Cette amélioration peut être expliquée par le faite que les chaines sont allongées et la rigidité est importante .Puisque le module est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie d'interaction, celui-ci est d'autant plus élevé que la cohésion est proche de son optimum [1-2].

La variation de l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ) du PP/Mmt en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure V.3. D'après cette figure, on remarque que la valeur de l'allongement à la rupture augmente pour des températures de trempe basses, mais ces valeurs diminuent progressivement pour des trempes lentes. Et comme les valeurs de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) sont minimales cela veut dire que la ductilité sous ces dernières conditions est très faible.

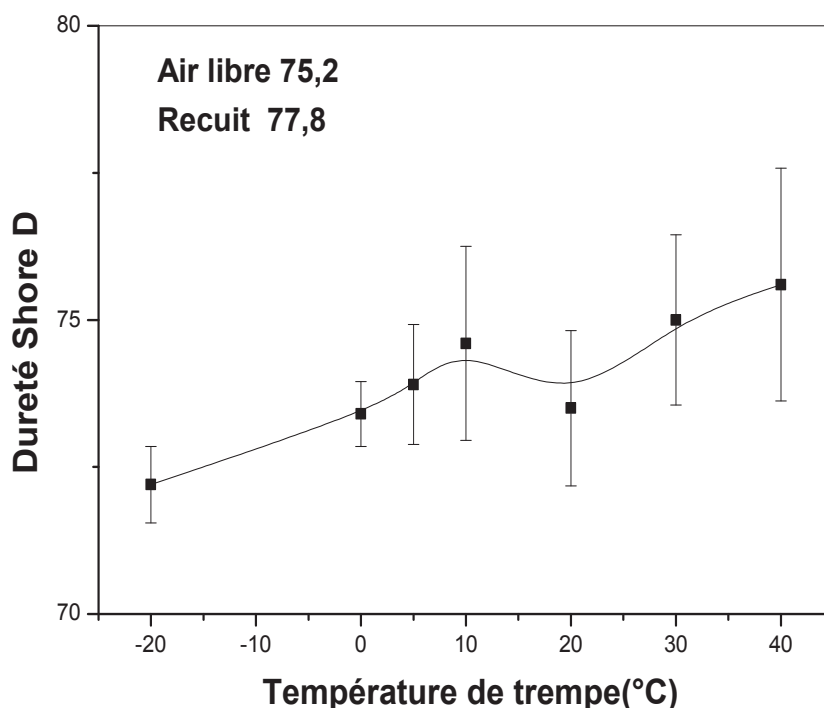
Argon et al [4] ont réalisé une série d'expériences portant sur des polymères hautement cristallisables comme le nylon6, le PEHD, le POM et le PET, dans ces matériaux la phase amorphe est dispersée et allongée entre la phase cristalline .Ils ont trouvé que la phase

cristalline se déforme par glissement cristallographique, car la phase amorphe permet un glissement actif à longue distance dans les cristallites. Les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits, qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées. Cette nouvelle structure n'a plus de relation avec la structure originale car le polymère obtenu est considéré à faible taux de cristallinité d'où son allongement à la rupture augmente avec des réductions de son module d'élasticité et de sa contrainte à la rupture. [3,4]

## V.2 Essais de la dureté Shore D

Les valeurs moyennes de la dureté Shore D pour les échantillons du nanocomposite (PP/Mmt) recuit, trempés dans l'air et à différentes températures sont représentées dans le tableau (V.4).

La variation de la dureté Shore D du nanocomposite PP/Mmt en fonction de la température de trempage est représentée dans la figure V.4.



**Figure V.4:** Variation de la dureté Shore D du PP/Mmt en fonction de la température de trempage

Dans cette figure on constate que les valeurs de la dureté augmentent avec l'accroissement de la température de trempe. La plus petite valeur de la dureté Shore D est obtenue à la température de trempe (-20°C). À cette température, les chaînes sont allongées résultant une structure libre, et ceci implique une résistance relativement faible à l'indentation pendant la mesure de la dureté. Cela explique la valeur minimale de la dureté. Cependant que cette valeur reste inférieure à celle de l'échantillon recuit. D'autre part, dans le cas du refroidissement le plus rapide, qui correspond à une température de trempe rapide, les macromolécules ont moins de temps pour se réorganiser. Cela induit une augmentation du volume libre ce qui fait diminuer la dureté. Il a aussi été rapporté que le volume libre est gouverné par deux effets : la vitesse de refroidissement et les contraintes thermiques.

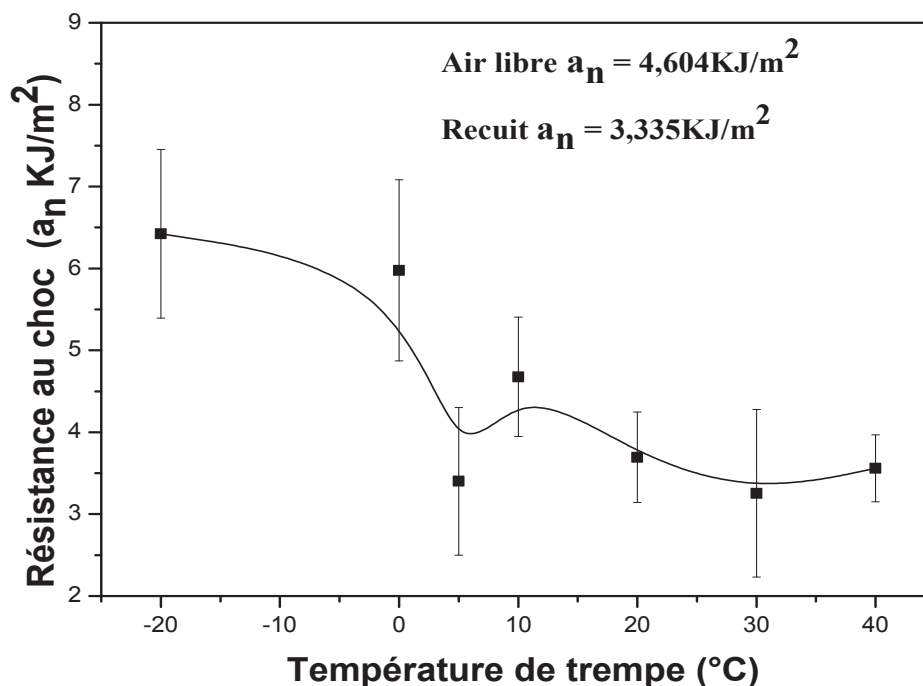
Pour les zones de refroidissement lent comme le recuit, la microstructure comprend des spherolites plus grosses, le taux de cristallinité ayant un profil plus uniforme ce qui est à l'origine de l'amélioration des valeurs de la dureté Shore D de (PP/Mmt).

Nous pouvons remarquer que la température de trempe a un effet plus prononcé sur la valeur de la dureté. Comme la dureté est une caractéristique qui dépend beaucoup du module d'élasticité, elle varie dans le même sens (voir Figure V.1) car elle dépend de la rigidité et de la densité de chaque matériau [5].

### V.3 Essais de choc

Les résultats moyens de la résistance au choc Izod ( $a_k$ ) pour des échantillons de nanocomposite (PP/Mmt) avec entailles moulées, recuit, trempés dans l'air et à différentes températures sont représentés dans le tableau (V.5).

La variation de la résistance au choc Izod ( $a_k$ ) pour le nanocomposites (PP/Mmt) en fonction de la température de trempe est représentée dans la figure (V.5).



**Figure V.5:** Variation de la résistance au choc avec entaille (Izod) de (PP/Mmt) en fonction de la température de trempe.

A partir de cette figure, on remarque que la variation de la résistance au choc Izod avec entaille moulée passe par des valeurs maximales ( $6,423$  et  $5,977 \text{ kJ/m}^2$ ) dans la gamme de températures de trempe ( $-20, 0^{\circ}\text{C}$ ), ensuite diminue avec l'accroissement des températures de trempe. L'augmentation de la résistance au choc Izod dans cette gamme de température est probablement associée à la relaxation moléculaire du PP au environ de ces températures (Voir figures V.7, V.8). Dans ce cas à la suppression de la fissure en avant de l'entaille est imposée par la formation de contraintes compressives dans la phase amorphe qui doivent équilibrer les contraintes de traction obtenues après trempe à ces températures.

Donc l'augmentation de la résistance au choc pour les basses températures du trempe peut être expliqué par une augmentation de quantité de la phase amorphe donc une croissance de la mobilité moléculaire de cette phase ; par conséquent une diminution de la rigidité. Par contre pour une trempe lente (trempe à une température élevée) on observe une chute de la résistance au choc ce qui peut être attribué à la réduction de la mobilité moléculaire de la phase amorphe réduite par la suite sous de l'effet de réticulation physique des cristallites.

La comparaison entre les valeurs de la résistance au choc pour les échantillons trempés à l'air libre ( $T \sim 20^\circ\text{C}$ ) ( $a_n = 4.604 \text{ KJ/m}^2$ ) et pour les échantillons trempés à l'eau à température ambiante ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) ( $a_n = 3.695$ ) montre un écart important entre les valeurs de la résistance au choc, Ceci, nous a montré que le milieu de trempage a un effet très important sur la valeur des contraintes structurales, on peut attribuer cette variation à la différence de conductivité thermique de l'air et celle de l'eau ( $\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W/m.K}$  et  $\lambda_{\text{eau}} = 0.505 \text{ W/m.K}$ ).

#### V. 4 : Phénomènes de relaxation liés aux mouvements moléculaires

Les variations du module de conservation  $G'$ , du module de perte  $G''$ , et de  $\text{Tan}\delta$  obtenues à partir de l'analyse mécanique dynamique sont représentées respectivement dans les figures (V.6, V.7, V.8).

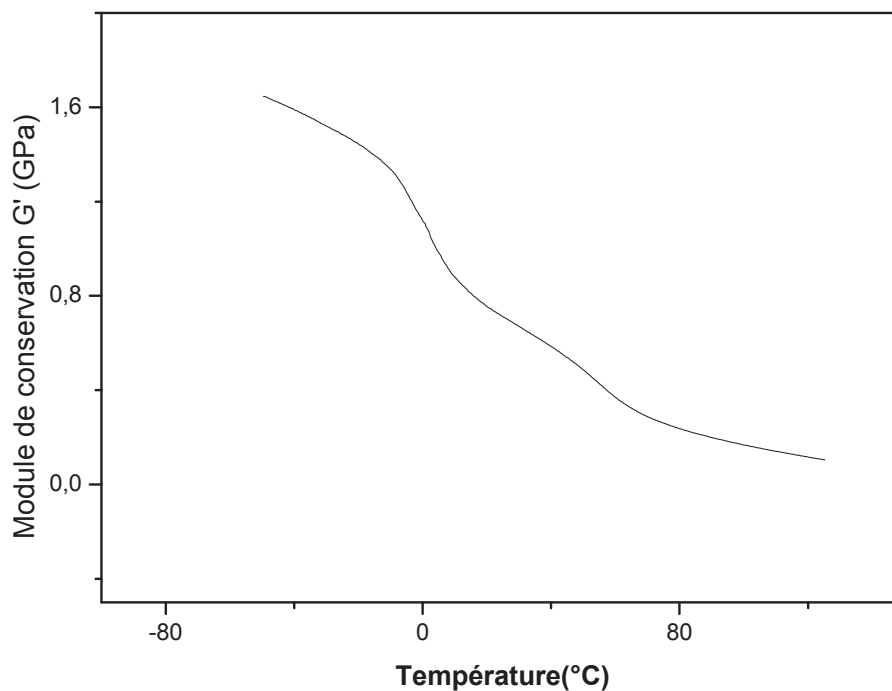


Figure V.6 : variation de  $G'$  pour le PP vierge trempé à  $0^\circ\text{C}$ .

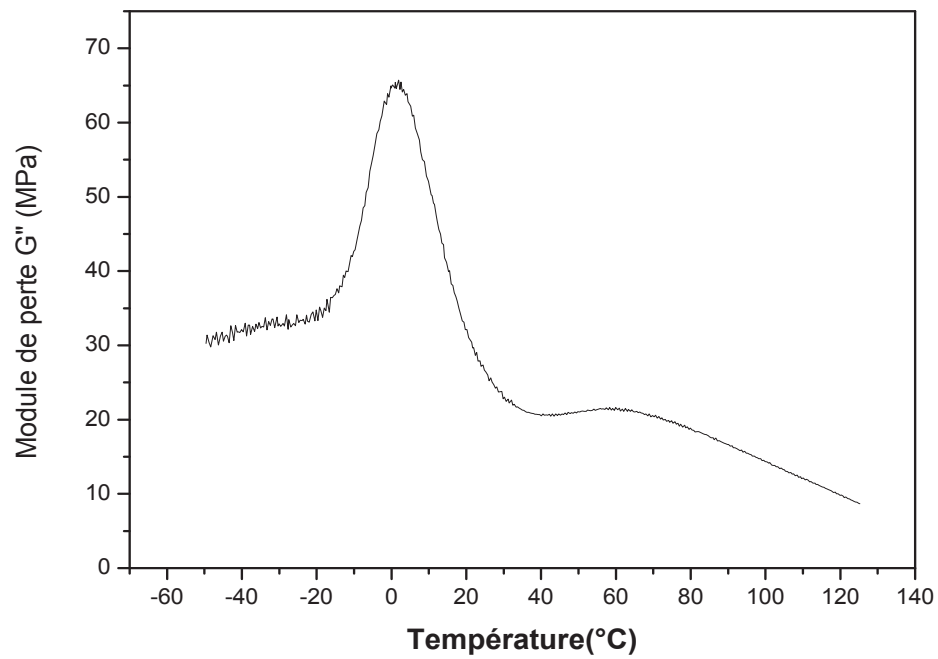


Figure V.7 : variation de  $G''$  pour le PP vierge trempé à 0°C.

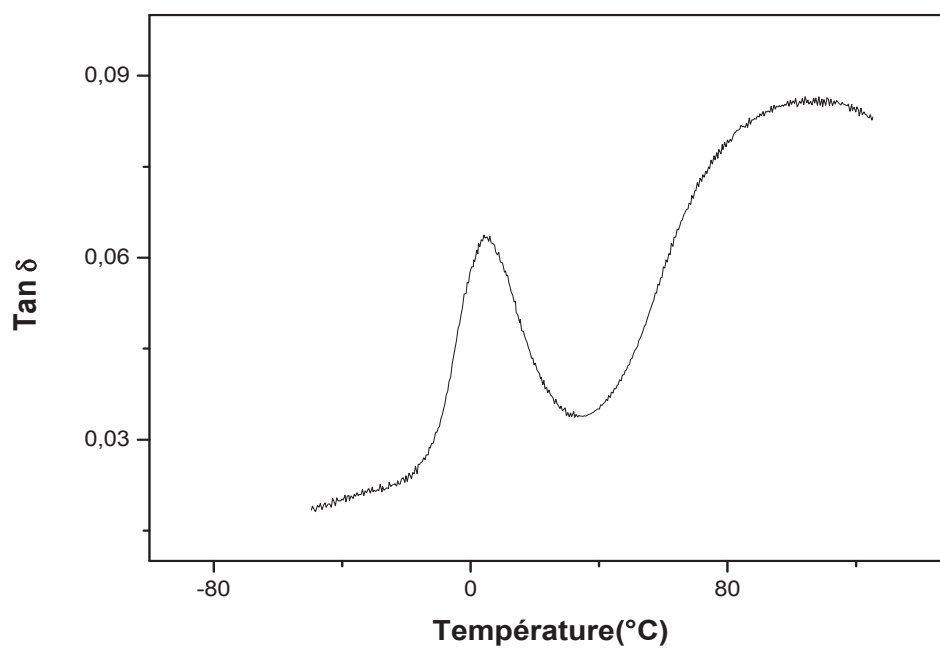


Figure V.8 : variation de  $\tan \delta$  pour le PP vierge trempé à 0°C.



Une analyse mécanique dynamique à faible amplitude permet de révéler l'existence de phénomènes relaxationnels dans les domaines vitreux et caoutchoutique, représentatifs de réorganisation moléculaire. Ceux-ci se manifestent par une diminution du module réel  $G'$  (module de conservation) accompagnée par un maximum de dissipation ou de module de perte  $G''$ , associé à un maximum de facteur de perte ( $\tan\delta$ ).

Les courbes ont été obtenues en appliquant aux échantillons des déformations sinusoïdales de fréquence 1 Hz et de très faible amplitude (0.1%) afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Conventionnellement, les températures  $T_{\alpha}$ ,  $T_{\alpha_1}$ , caractéristiques des relaxations, ont été prises au maximum du pic du facteur de perte ( $\tan\delta$ ).

Le tracé typique des spectres d'AMD pour un échantillon trempé à 0°C sont présentés dans les figures V.6, V.7, V.8. Dans ces figures les variations de la partie réelle  $G'$  (ou module de conservation) et imaginaire  $G''$  (ou module de perte) du module de cisaillement ainsi que du facteur de perte ( $\tan\delta$ ) d'un échantillon de PP trempé à 0°C sont présentées en fonction de la température.

Pour l'échantillon trempé à 0°C la signature de l'AMD confirme l'existence de deux modes de relaxations,  $\alpha$  à environ (0°C), et  $\alpha_1$  à environ (100°C). Les relaxations peuvent être identifiées par la présence d'un pic sur le spectre de  $\tan\delta$  ou par une chute du module  $G'$ .

## V.5 Essai thermique

### V.5.1 L'analyse thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrie a été réalisée en présence de l'azote entre 30 et 650°C à la vitesse de 10°C/min sur les échantillons du nanocomposites (PP/Mmt). Les figures V.9 et V.10 présentent les courbes d'analyse thermogravimétriques ATG et DTG pour le nanocomposite (PP/Mmt) trempé à différentes températures.

Les valeurs de la température initial, maximale et final de dégradation du (PP/Mmt) à différentes températures sont représentées dans le tableau V.6

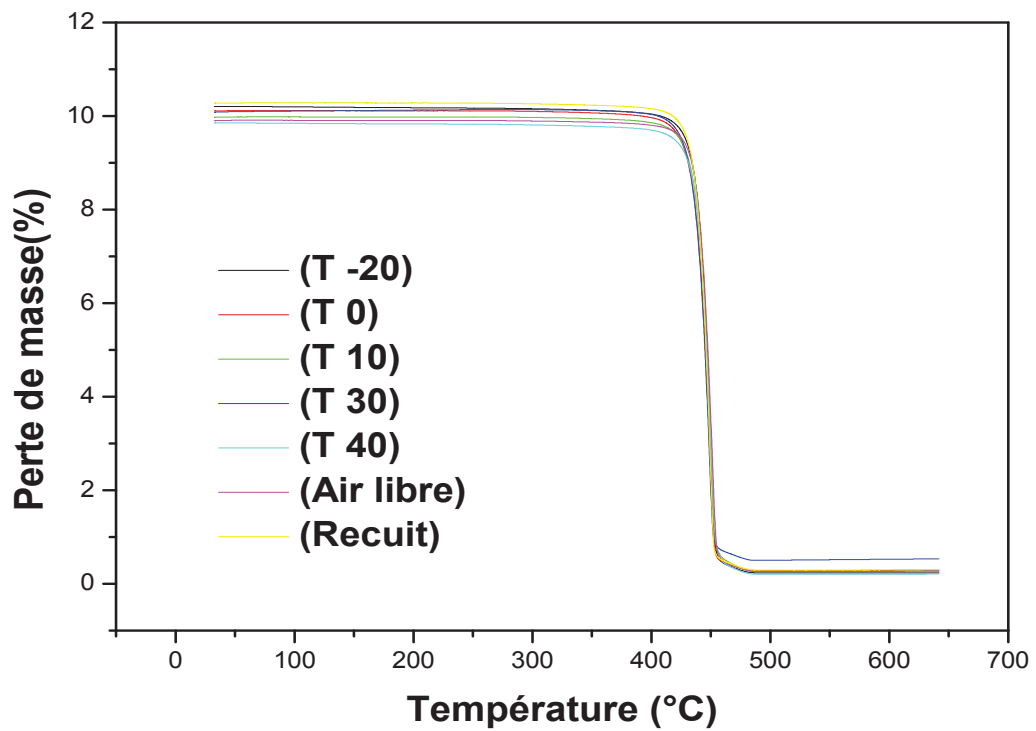


Figure V.9 : Courbes d'analyse de thermogravimétrie ATG de (PP/Mmt).

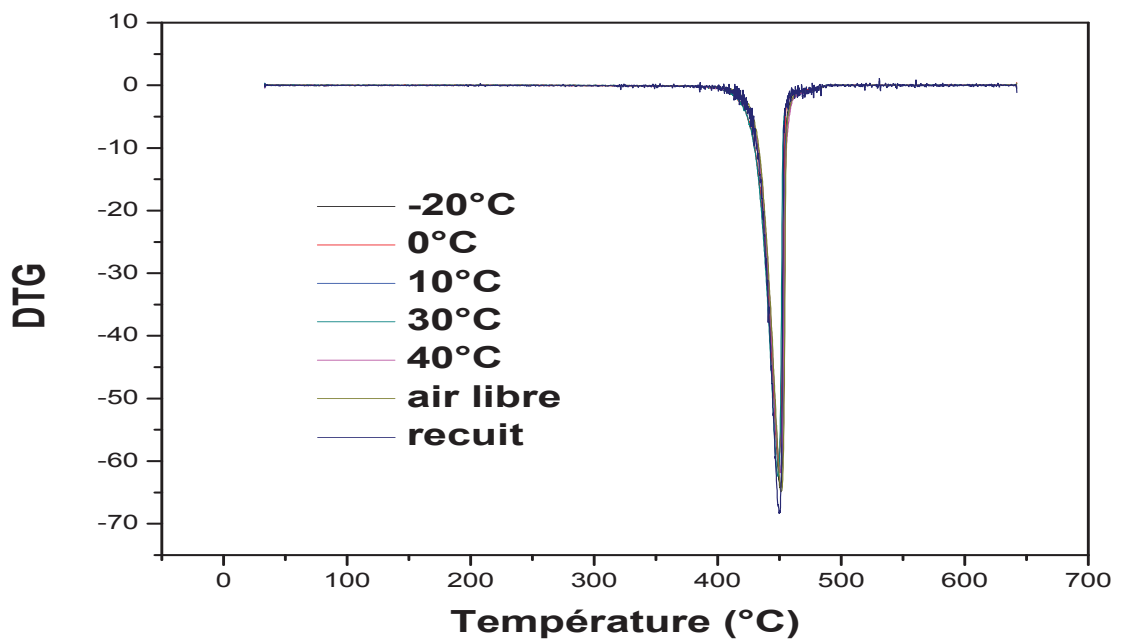


Figure V.10 : Courbes d'analyse de thermogravimétrie dérivée DTG de (PP/Mmt).

**Tableau V.6** : Les valeurs de la température initial, maximale et final de dégradation du (PP/Mmt) recuit et trempé à différents températures et l'air libre.

Température de trempé	Température initiale de dégradation (onset of dégradation)	Température correspond à la vitesse maximale de dégradation	% des résidus	Température finale de dégradation (Endset of dégradation)
-20°C	397.33	451.66	2%	489.66
0°C	395.66	449	2%	486.66
10°C	394	450.66	2%	485.66
30°C	390.66	449	4%	485.66
40°C	395	450	2%	485.66
<b>Air libre</b>	394	450.66	2%	489.33
<b>recruit</b>	389	449	3%	482.66

Rappelons que l'utilisation de la dérivée de la courbe d'ATG permet de mieux distinguer les sauts, et par conséquent de déterminer le nombre de constituants d'un matériau complexe. Le minima de la DTG c.à.d. Le point de vitesse maximale de phénomène (dégradation) correspond au point d'inflexion de la courbe d'ATG. Les pieds du pic (début et fin du phénomène) sont nommés température initiale (onset) et finale (endset) de dégradation

Dans le cas de l'échantillon trempé à (-20°C), on constate qu'une perte de masse débute à 397.33°C. La perte de masse totale due à cette dégradation est de l'ordre de 98% et la vitesse de dégradation maximale est atteinte à la température de 451.66 °C, et une température finale de dégradation (l'endset) de 489.66°C. Cette perte de masse est associée à la dégradation thermique du (PP/Mmt). par contre dans le cas de l'échantillon recuit du (PP/Mmt), on remarque que la dégradation débute à une température de l'ordre de 389°C, et la perte de masse total due à cette dégradation est de l'ordre 97% avec une température maximale qui correspond à 449°C et une température finale de dégradation (l'endset) de 482.66°C. Cette constatation montre que la trempé à -20°C a une bonne tenue en température. Ceci peut être attribué au volume libre important qui empêchent le dégagement des produits volatiles [6]. Donc la trempé à la température -20°C s'avère plus important qu'à

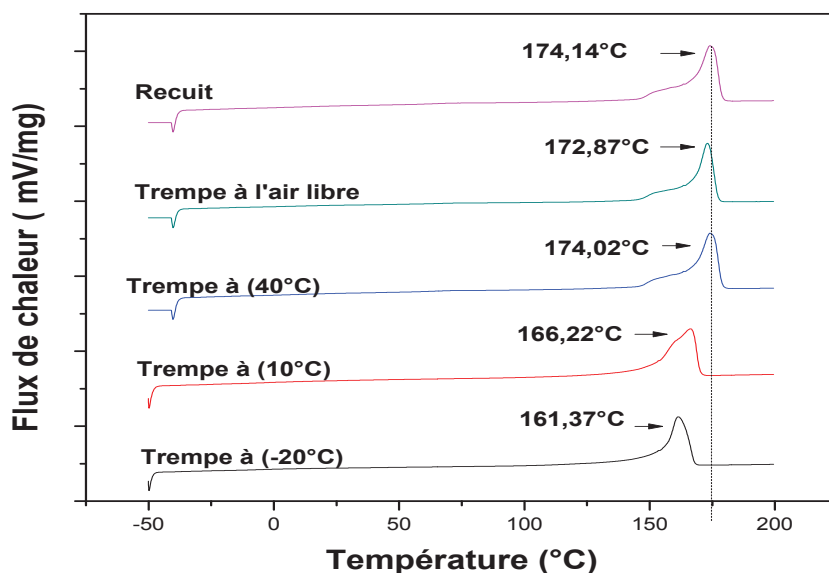
la trempe aux autres températures. Ceci est probablement dû à une bonne stabilité thermique à cette température.

### V.5.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les Thermogrammes DSC du nanocomposite PP/ Mmt à différentes températures de trempe sont représentés dans la figure V.11.

Les valeurs des températures de fusion du composite (PP/Mmt) à différentes températures de trempe sont représentées dans le tableau V.7.

Les valeurs des taux de cristallinité du nanocomposites (PP/Mmt) à différentes températures de trempe sont représentées dans le tableau V.8.



**Figure V.11** : Thermogrammes DSC du nanocomposite (PP/ Mmt) à différentes températures de trempe

**Tableau V.7** : Valeurs des températures de fusion du nanocomposite (PP/Mmt) à différentes températures de trempe.

Température de trempe (°C)	Température de fusion (°C)
Trempe à -20	161.37
Trempe à 10	166.22
Trempe à 40	174.02
Trempe à l'air libre	172.82
Recuit	174.14

**Tableau V.8** : Valeurs des taux de cristallinité des nanocomposites (PP/Mmt) à différentes températures de trempe.

Température de trempe (°C)	Taux de cristallinité(%)
Trempe à -20°C	36.41
Trempe à 10 °C	47.65
Trempe à 40°C	51.92
Trempe à l'air libre	49.21
Recuit	57.25

L'analyse calorimétrique différentielle(DSC) peut fournir beaucoup d'informations sur les transitions thermiques des échantillons. La figure V.11 représente les thermogrammes DSC des nanocomposites (PP/Mmt) à différentes températures de trempe. D'après ces thermogrammes, on n'observe qu'un seul pic endothermique situé entre 140 et 180°C. Les polymères semi cristallins se composent d'une partie cristalline et d'une partie amorphe. La phase cristalline est caractérisée par la présence d'une température de fusion  $T_f$  et d'une température de cristallisation  $T_c$ .

La température de fusion est la température à dépasser pour la mise en œuvre du matériau et la température de cristallisation est la température de solidification du

polypropylène. C'est à cette température que la vitesse de croissance de la structure cristalline est maximale.

La phase amorphe est caractérisée par la présence d'une température de transition vitreuse.

Lorsqu'on réalise un balayage par DSC sur le nanocomposite (PP/Mmt), on remarque la présence de pics endothermiques qui caractérisent les changements de phase que subissent le polypropylène dans sa structure, par exemple la fusion. L'aire du pic de fusion permet de déterminer la valeur de la cristallinité. On constate que le taux de cristallinité sera d'autant plus faible que la température de trempe plus basse (-20°C). Cette propriété est liée à la cinétique de cristallisation. En effet, la vitesse de croissance des cristaux varie avec la température et lorsque le polymère est refroidi très rapidement [7], la structure cristalline n'a pas le temps de croître.

La cristallisation est contrôlée par la vitesse de refroidissement (température de trempe). La formation des cristaux est en effet liée à la température de trempe du (PP/Mmt). Plus cette température augmente, plus la structure cristalline est dense. Cette théorie cinétique est développée par Avrami-Evans [8]. Le taux des cristaux  $X_c$  est une fonction de la vitesse de refroidissement. Ce taux est décrit sous la forme :

$$X_c(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (V-1)$$

où (K) une constante caractéristique du polymère, t le temps de croissance des cristaux et (n) l'exposant d'Avrami. L'exposant d'Avrami dépend du type de nucléation et de la géométrie de la croissance cristalline. [7].

Ces figures illustrent donc que les cristaux sont plus compacts dans le cas des températures de trempe élevée, ce qui entraîne un plus haut taux de cristallinité élevé [9].

Cette augmentation de la cristallinité se traduit par l'augmentation de la température de fusion comme l'est montré dans la figure (V.11). En effet, il y a un décalage de la température de fusion vers les plus hautes températures lorsque la cristallinité augmente.

Avec le recuit et trempe à (40°C) la température de fusion est 174°C et  $X_c = 57.25\%$  et 51,92%, les chaînes moléculaires ont le temps de s'orienter et forment ainsi des cristaux, tandis que pour une trempe à (-20°C) la température de fusion est 161°C et  $X_c = 36.41\%$ , les chaînes moléculaires restent pratiquement figées, le taux de cristallinité diminue (voir tableau V.8) qui donne les valeurs du taux de cristallinité du (PP/Mmt) en fonction de la température de trempe.

## V.6 Essais spectroscopiques

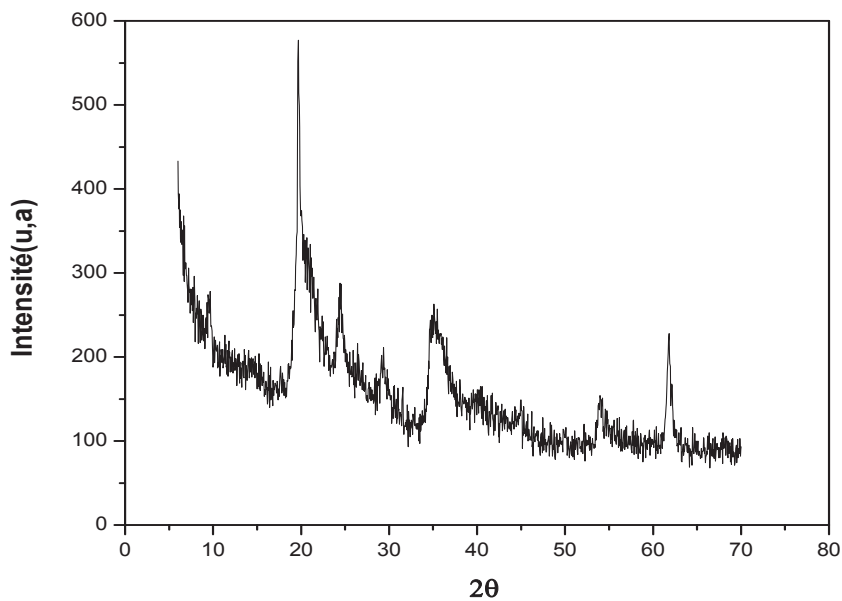
### V.6.1 Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes RX de la Mmt, pur, du PP vierge et du nanocomposite (PP/Mmt) sont représentées dans les figures V.12, V.13, V14 respectivement.

Les diffractogrammes RX des nanocomposite (PP /Mmt) recuits et trempés à plusieurs températures sont représentées dans les figures V.15, V.16etV. 17

Le taux de cristallinité du (PP/Mmt) en fonction de la température de trempé est représenté dans les figures V.18.

Les valeurs des taux de cristallinité et la taille des cristaux en fonction de la température de trempé sont représentées dans le tableau V.9.



**Figure V.12 :** Diffractogramme RX de la Mmt traité.

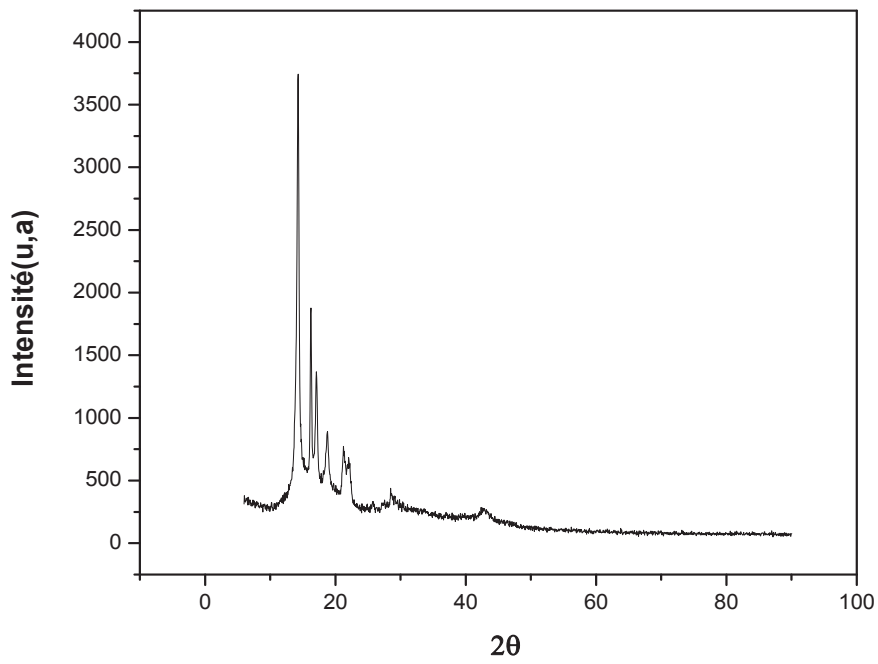


Figure V.13 : Diffractogramme RX de PP vierge.

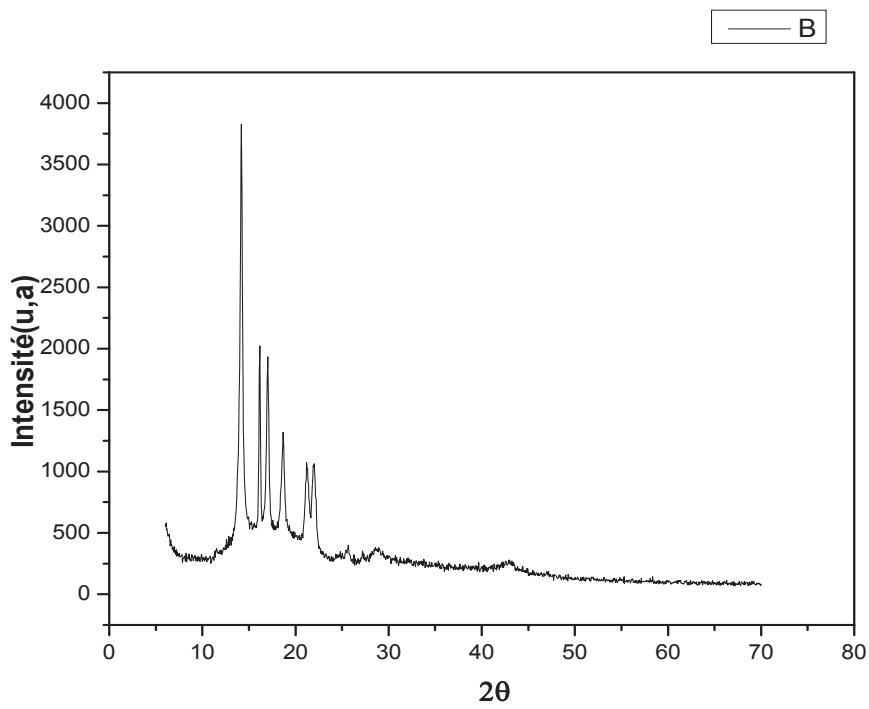


Figure V.14 : Diffractogramme RX de nanocomposite (PP /Mmt).



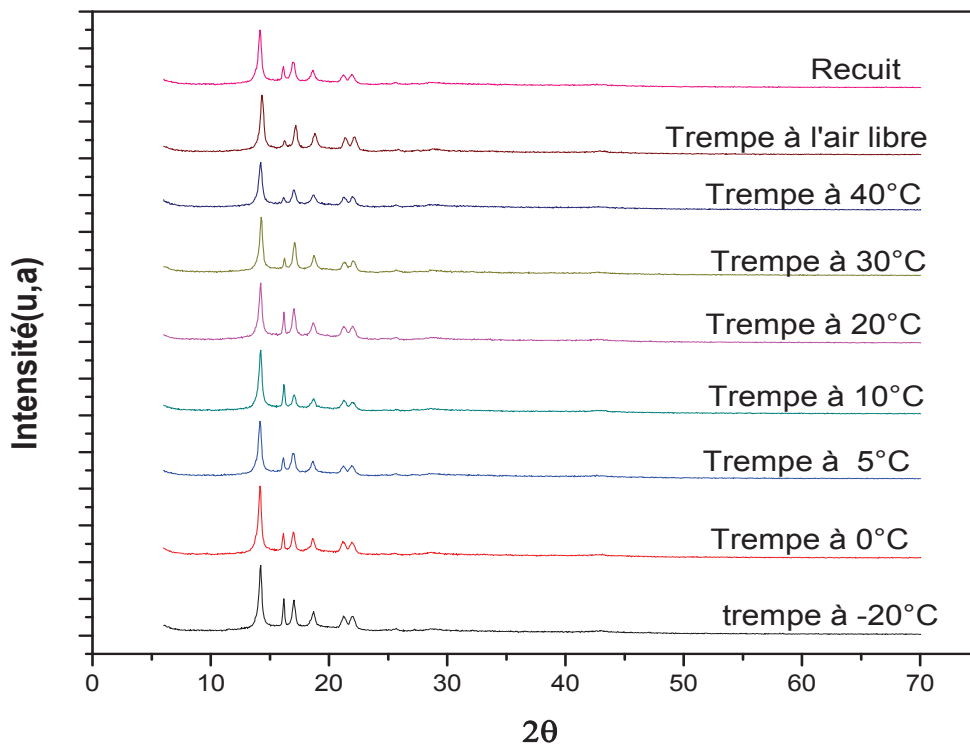


Figure V.15 : Diffractogrammes RX des nanocomposite (PP /Mmt) recuits et trempés à plusieurs températures.

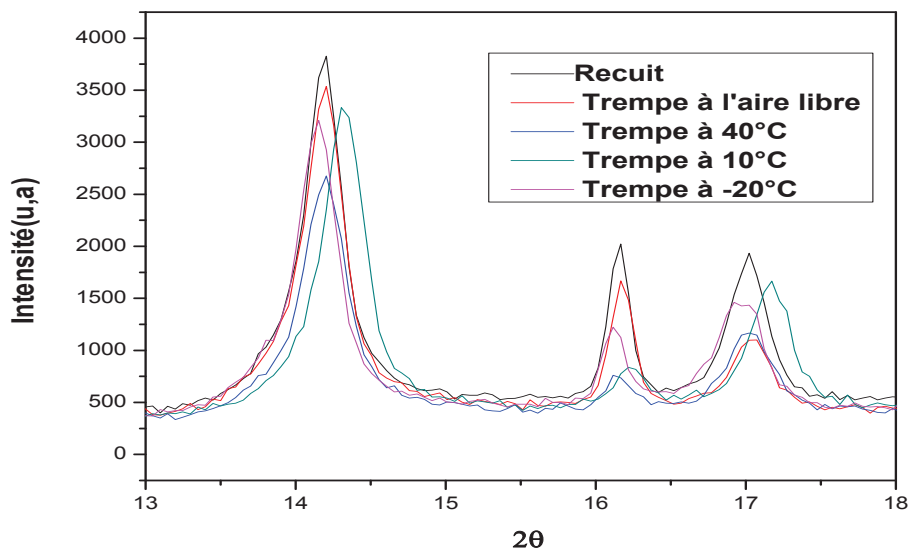


Figure V.16 : Diffractogramme RX des nanocomposite ( PP /Mmt) recuits et trempés à plusieurs températures entre 13 et 18° de 2θ.

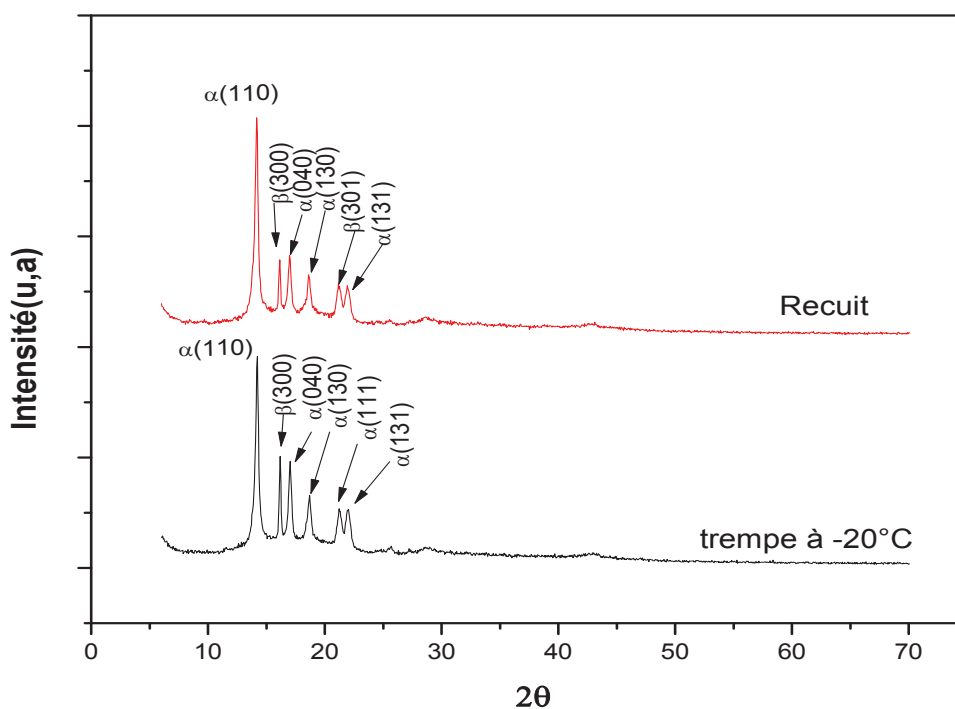
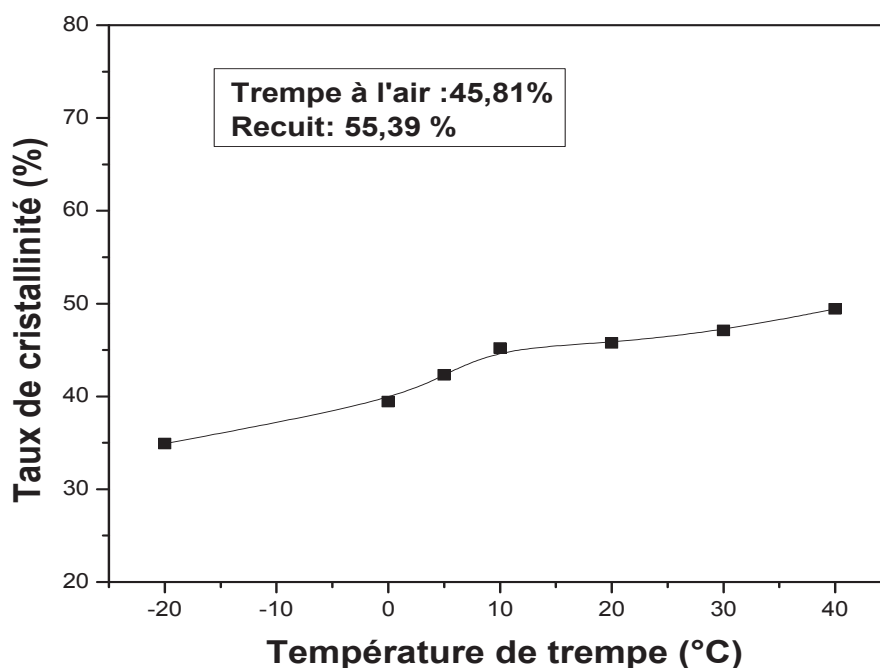


Figure V 17 : Spectres DRX des films du nanocomposite PP/Mmt recuits, et trempés à  $-20^{\circ}\text{C}$

Tableau V.9 : valeurs des taux de cristallinité et la taille des cristaux en fonction de la température de trempe.

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Taux de cristallinité (%)	Taille des cristaux ( $\text{Å}^{\circ}$ )
-20	34,91	4,56
0	39,42	4,998
5	42,3	5,301
10	45,21	5,803
20	45,76	5,902
30	47,1	6,138
40	49,44	6,241
Trempe à l'air	45.81	5.880
Recruit	55.39	6.565



**Figure V.18** : Taux de cristallinité du nanocomposite (PP/Mmt) en fonction des températures de trempe.

Normalement le DRX au petit angle sert à confirmer l'exfoliation ou l'intercalation de la matrice PP dans la montmorillonite. Par contre dans notre étude nous avons utilisé le test de rayon X au grand angle (à partir de  $5^\circ$ ) qui sert tout simplement à calculer la taille des cristaux et le taux de cristallinité et par conséquent on ne peut pas confirmer s'il y a une exfoliation totale ou partielle.

La position en  $2\theta$  d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface nette du pic est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et l'orientation des cristallites. À partir de la figure V-16, on constate un petit décalage des pics à la température de trempe  $10^\circ\text{C}$  et  $-20^\circ\text{C}$ .

Le taux de cristallinité et la taille des cristaux quand à eux connaissent un changement en fonction de recuit et la trempe à plusieurs températures (figure V.18, et tableau V.9) où la taille maximale  $6,565 \text{ \AA}$  des cristaux est atteinte dans les échantillons recuits avec un taux de cristallinité à 55,39 % qui est légèrement au dessus du taux de cristallinité des échantillons trempés à  $30$  et  $40^\circ\text{C}$  avec des taux de cristallinité 47,1 et 49,44%. La taille minimale des cristaux ( $4,650 \text{ \AA}$ ) ainsi que le taux le moins élevé de la cristallinité (34,91%) sont atteints dans les échantillons trempés à  $-20^\circ\text{C}$ , donc le taux de cristallinité comme la taille des cristaux

augmentent avec l'accroissement de la température de trempe et le taux de cristallinité maximale est atteint dans le cas de l'échantillon recuit.

D'après le diffractogramme de diffraction des Rayons X du PP /Mmt (figure V.17) représenté par les plans (hkl) de la partie cristalline, il ressort que la plus part des plans observés correspondent à la phase  $\alpha$  monoclinique. Pour les échantillons recuits on a le premier pic de la forme  $\alpha$  à  $2\theta = 14.15^\circ$  qui est dans le plan (110), à  $2\theta = 16,16^\circ$  qui est dans le plan  $\beta$  (300),  $2\theta = 16,99^\circ$  qui est dans le plan  $\alpha$  (040) aussi  $2\theta = 18,62^\circ$  qui est dans le plan  $\alpha$ (130) et à  $2\theta = 21.14^\circ$  qui est dans le plan  $\beta$  (301) ainsi qu'à  $2\theta = 21.91^\circ$  dans le plan  $\alpha$ (131).

Pour les échantillons trempés à  $-20^\circ\text{C}$ , on note la présence des plans qui représentent eux aussi la phase  $\alpha$  à  $2\theta = 14.15^\circ$  qui est dans le plan (110), à  $2\theta = 16.13^\circ$  qui est dans le plan  $\beta$  (300),  $2\theta = 16,99^\circ$  qui est dans le plan  $\alpha$  (040) aussi  $2\theta = 18.65^\circ$  qui est dans le plan  $\alpha$ (130) et à  $2\theta = 21.2^\circ$  qui est dans le plan  $\alpha$  (111) ainsi qu'à  $2\theta = 21.97^\circ$  dans le plan  $\alpha$ (131).

A partir des diffractogrammes obtenus, le recuit ainsi que la trempe à  $-20^\circ\text{C}$  conduisent à la structure  $\alpha$  majoritairement, avec de petites fractions de phase  $\beta$ .

Pour les figures V.15 et V.16, on note que la trempe à l'air conduit la même structure cristalline que la trempe à  $40^\circ\text{C}$ , et que la trempe à  $20$ ,  $10,5^\circ\text{C}$  et à  $0^\circ\text{C}$  aussi, avec de petites différences au niveau de l'intensité des pics (quantité de cristaux) [12].

### V.6.2 1 Effet du traitement thermique sur la morphologie interne FTIR.

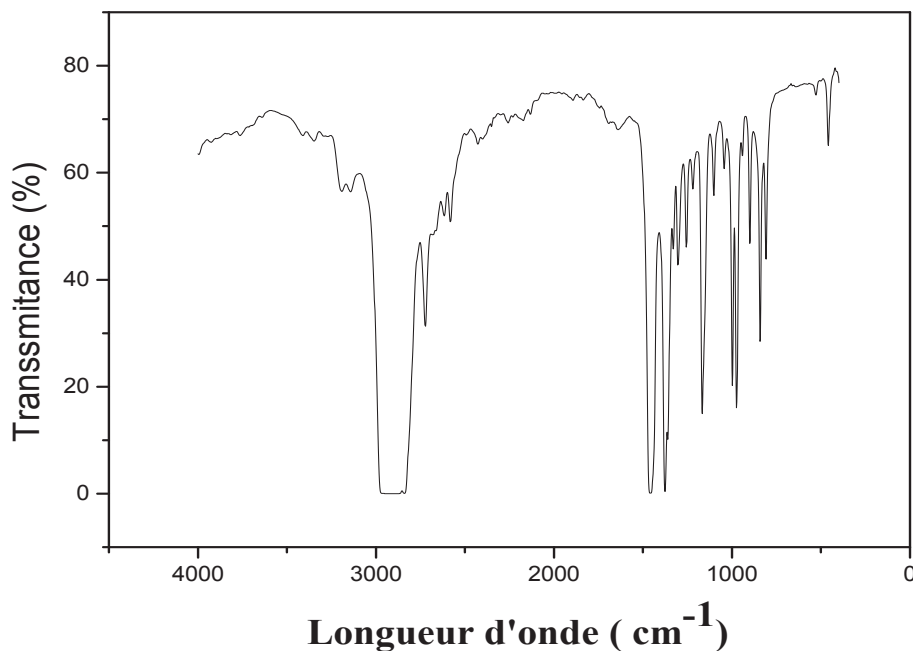


Figure V.19 : Spectre du PP vierge.

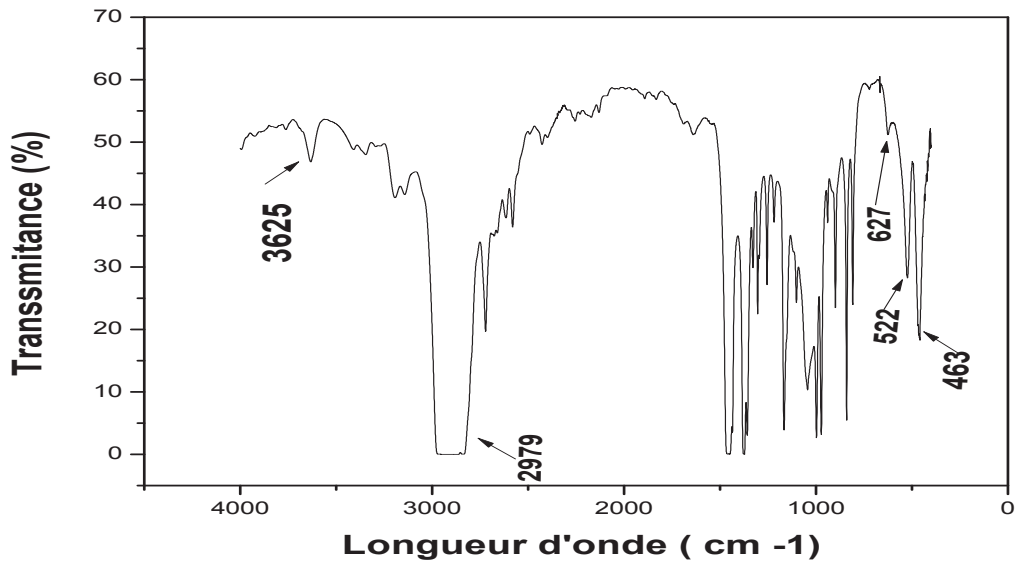
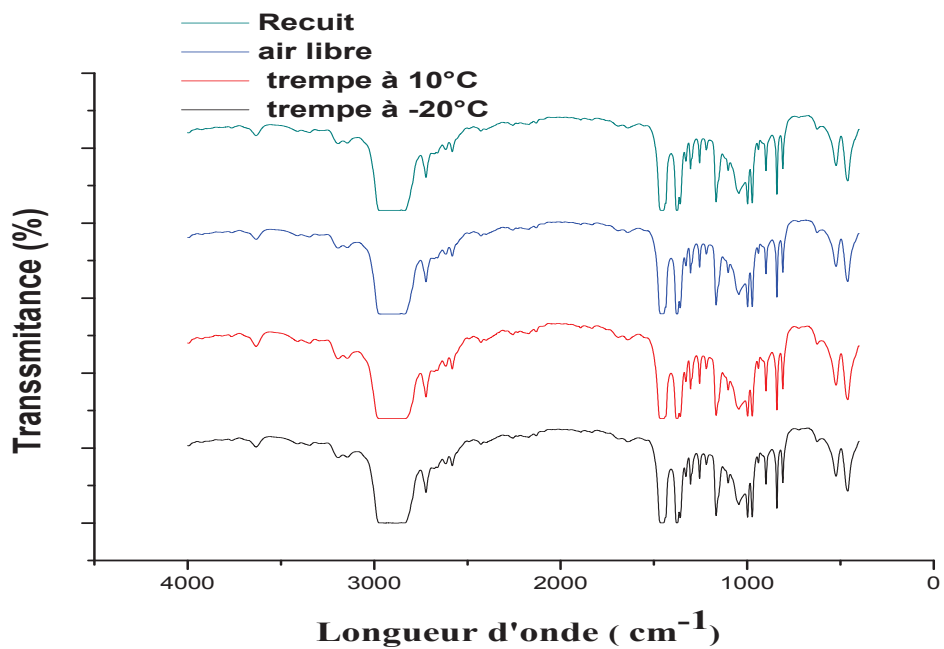


Figure V.20:spectre FTIR de nanocomposite (PP/Mmt)



FigureV.21 : spectre FTIR de nanocomposite (PP/Mmt) en fonction recuit, trempé à l'air libre, et différentes températures

A partir de spectre du polypropylène vierge représenté dans la figure V.19 qui présentent les bandes d'absorption des groupements méthylènes et méthyles du PP vierge.

Les principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène sont données dans le tableau V.10.

**Tableau V.10** : Principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène

Fréquence de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	
2955	CH <sub>3</sub>	Elongation asymétrique
2916	CH <sub>2</sub>	Elongation asymétrique
2840	CH <sub>3</sub>	Elongation asymétrique
1465	CH <sub>2</sub>	Cisaillement
1375	CH <sub>3</sub>	Deformation symétrique
1200	C-C	Elongation
1156	CH <sub>3</sub>	Balancement

La figure V.21 illustre le spectre IR des échantillons du nanocomposite PP/Mmt recuits et trempés à différentes températures. De toute évidence, les spectres IR obtenus sont presque identiques pour tous les échantillons étudiés et ont la forme du spectre de l'iPP vierge publié dans la littérature.

A partir de spectre FTIR de nonocomposite (PP/Mmt) représentés dans la figure V.20, on observe les bandes caractéristiques suivantes :

- Une bande à  $2979 \text{ cm}^{-1}$  avec un pic intense et des épaulements vers  $2850-3000 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> et CH du polypropylène.
- Une bande à  $627 \text{ cm}^{-1}$  avec un pic intense et des épaulements vers  $600-700 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation des groupements CH du polypropylène.
- Deux nouvelles bandes à  $463 \text{ cm}^{-1}$  et  $522 \text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons SiO-AL, SiO-Mg-Fe existant dans la montmorillonite.
- Une bande à  $3625 \text{ cm}^{-1}$  avec un pic intense et des épaulements vers  $3400-3600 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à un atome d'aluminium ou un atome de magnésium.

En règle générale, la conformation de chaînes hélicoïdales dans chacune des phases est identique avec une énergie intramoléculaire identique [10]. Par conséquent, il est difficile d'observer tout fractionnement IR résultant d'un empilement intermoléculaire ou cristallin qui a des énergies relativement beaucoup plus petites que celles qu'on trouve à l'échelle intramoléculaires. Cependant, nous avons élargi le spectre dans la gamme 950-1025  $\text{cm}^{-1}$  dans lequel les bandes sont apparues à 998  $\text{cm}^{-1}$  et 974  $\text{cm}^{-1}$  ont été analysés en détail par Huy et al. [11]. Selon leurs analyses, le premier correspond à une phase cristalline et le plus second contient une contribution à la fois des phases cristalline et amorphe. Par conséquent ces deux pics ne présentent aucun changement et tout ce qu'on eut dire que notre mélange confirme la dispersion de la montmorillonite dans la matrice PP.

### References bibliographiques

- [1] P.B.Bowden, R.J.Young . «Déformation mechanisms in crystalline polymers ».J.Mat.Sci, Vol 9, p2034, (1974).
- [2] A. Keller, D.P.Pope . «Identification of structural processes in deformation of polyethylene», J. Mater .Sci,Vol 6, p454, (1971).
- [3] D.R. Norton, D.T.Filger. «The spherulitic and lamellar morphology of melt crystallized isotactic polypropylene »,Polymer,Vol 26, p704, (1985).
- [4] A.S.Argon, M.I.Bessonov, L.Linn, G.L.Vanscon, «.Modeling of plastic deformation and evolution of anisotropy in semicrystalline polymers», Mater.Sci. Eng, Vol 189, p1- 35 , (1994)
- [5] L.J. Broutman and Krishnakumar M., Polymer Engineering and Science, , Vol16, p74. (1976).
- [6] M. Lazar ., et al . « Course Of degradation And Build-Up Reactions in Isotactic Polypropylene during Peroxide Decomposition», Journal of Applied Polymer Science, Vol 78 , p886 – 893,( 2000).

- [7] D. Dudic, V. Djokovic, and D. Kostoski, «The high temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene», *Polymer Testing*, Vol 23(6): p.621-627, (2004).
- [8] M. Avrami, «Kinetics of phase change ii» *Journal of Chemical Physics*, Vol. 8 p.212- 224. (1940).
- [9] W.F. Msuya, and C.Y. Yue, « Correlation between the lamellar thickness and the degree of crystallinity in semicrystalline polymers», *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 8(11 ) p. 1266-1268,(1989).
- [10] T.A. Huy, R. Adhikari, T. Lüpke, S. Henning, G.H. Michler, «Molecular deformation mechanisms of isotactic polypropylene in a and b-crystal forms by FTIR spectroscopy». *Polym Sci*, Vol 42, p 4478–84, (2004).
- [11] J. Karger-Kocsis, J. Varga. « Polypropylene: Structure, Blends and Composites», *Structure and Morphology*, London ,vol 1, p 85,(1995).
- [12] : T.A. Huy, R. Adhikari, T. Lüpke. « Molecular Deformation Mechanisms Of Isotactic Polypropylene In A And B-Crystal Forms By FTIR Spectroscopy », *Journal of polymer science*, Vol.42,p 54(2004).



## **Conclusion et perspective**

L'histoire thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles qui affectent directement les propriétés des matériaux.

D'une manière générale, nous pouvons dresser ici un bilan des principales conclusions et perspective.

### **Effet de la température de trempes sur les propriétés mécaniques**

- Le module passe par une valeur minimale pour une température de trempes (-20°C). Le module d'élasticité augmente avec l'accroissement de la température de trempes et passe par deux maximums aux températures de trempes 0°C et 20°C. On remarque également que la valeur maximale à 0°C est proche de l'échantillon recuit.
- La plus petite valeur de la contrainte à la rupture est obtenue à la température de trempes (-20°C). Ensuite la contrainte à la rupture passe par une valeur maximale correspond à la température de trempes (20°C). On remarque également que cette valeur est proche de l'échantillon recuit.
- La plus grande valeur de l'allongement à la rupture, est obtenue à la température de trempes de (-20°C).
- La plus petite valeur de la dureté Shore D est obtenue a la température de trempes -20°C. À cette température, les chaînes sont allongées résultant une structure libre, et ceci implique une résistance relativement faible à l'indentation pendant la mesure de la dureté. Les valeurs de la dureté augmentent avec l'accroissement de la température de trempes.
- La résistance au choc Izod avec entaille moulée passe des valeurs maximales dans la gamme de températures de trempes (-20, 0°C), ensuite diminue avec l'accroissement de la température de trempes. L'augmentation de la résistance au choc Izod dans cette gamme de température est probablement associée a la relaxation moléculaire du PP au environ de ces températures.

## **Effet de la température de trempes sur les propriétés thermiques**

### **a) Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique montre que la trempe à  $-20^{\circ}\text{C}$  a une bonne tenue en température. Ceci peut être attribué au volume libre important qui empêche le dégagement des produits volatiles.

### **b) Analyse enthalpique différentielle**

Avec le recuit et trempe à ( $40^{\circ}\text{C}$ ) la température de fusion est  $174^{\circ}\text{C}$  et  $X_c = 51,92\%$ , les chaînes moléculaires ont le temps de s'orienter et forment ainsi des cristaux, tandis que pour une trempe à ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) la température de fusion est  $161^{\circ}\text{C}$  et  $X_c = 36,41\%$ , les chaînes moléculaires restent pratiquement figées.

Le taux de cristallinité augmente graduellement avec l'accroissement de la température de trempes. Cependant que la plus grande valeur est obtenue dans le cas de l'échantillon recuit.

## **Effet de la température de trempes sur les propriétés spectroscopiques**

### **a) Diffraction des Rayons X**

Le taux de cristallinité comme la taille des cristaux augmentent avec l'accroissement de la température de trempes et le taux de cristallinité maximale est atteint dans le cas de l'échantillon recuit.

### **c) Effet du traitement thermique sur la morphologie interne FTIR**

Le spectre IR des échantillons du nanocomposite PP/Mmt recuits et trempés à différentes températures, sont presque identiques pour tous les échantillons étudiés.

Comme perspectives à ce travail, il nous paraît important de développer les points suivants :

- Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres des techniques qui n'ont pas fait partie de notre étude expérimentale, telles que la mesure des contraintes résiduelles par la méthode d'enlèvement de couche et la mesure du volume libre par Analyse thermomécanique(ATM).
- Il serait également intéressant d'appliquer l'étude de caractérisation par AMD pour confirmer l'existence de modes de relaxation et étudier la variation de l'intensité du pic alpha en fonction de la température de trempes.
- Mesure des propriétés thermophysiques par la méthode périodique pour voir l'application ce nanocomposite dans le domaine d'isolation.

- Il sera intéressant d'élargir l'effet de la trempe avec des températures plus basses. Ceci permettra d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de trempe pour induire des contraintes structurales et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques des nanocomposites.

**Annexes****Tableau V.1:** Valeurs de module d'élasticité des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du nanocomposite PP/Mmt.

<b>Module</b> <b>Histoire thermique</b>	<b>E(MPa)</b>
Trempé à -20°C	1280±155
Trempé à 0°C	1803±130
Trempé à 5°C	1411 ± 140
Trempé à 10°C	1508± 215
Trempé à 20°C	2375 ± 220
Trempé à 30°C	1513± 88
Trempé à 40°C	1981 ± 212
Trempé à l'air	1370 ± 125
Reuit	1712 ± 95

**Tableau V.2:** Valeurs de contrainte à la rupture des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du nanocomposite PP/Mmt.

<b>Contrainte <math>\delta_r</math></b> <b>Histoire</b> <b>thermique</b>	$\delta_r$ (MPa)
Trempé à -20°C	31.09 ± 0.17
Trempé à 0°C	34.42 ± 0.2
Trempé à 5°C	33.945 ± 0.11
Trempé à 10°C	34.304± 0.33
Trempé à 20°C	35.367± 0.27
Trempé à 30°C	33.640 ± 0.4
Trempé à 40°C	32.950 ± 0.17
Trempé à l'air	34.421 ± 0.24
Reuit	35.932 ± 0.19

**Tableau V.3:** Valeurs de l'allongement a la rupture des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du nanocomposite PP/Mmt

<b>Allongement</b> <b>Histoire thermique</b>	$\epsilon_r(\%)$
Trempé à -20°C	22.510 ± 1.98
Trempé à 0°C	19.264 ± 2.65
Trempé à 5°C	16.757 ± 1.59
Trempé à 10°C	10.426 ± 0,76
Trempé à 20°C	12.519 ±1.03
Trempé à 30°C	9.297± 1.01
Trempé à 40°C	9.130 ± 0,98
Trempé à l'air	16.839 ±1 .21
Reuit	9.810 ± .44

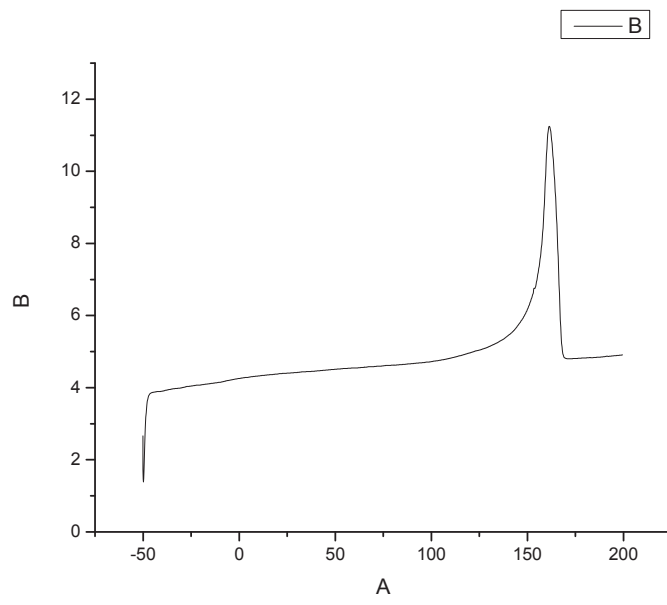
**Tableau V.4:** Valeurs de la dureté shore D des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du nanocomposite PP/Mmt

<b>Dureté Shore</b> <b>Histoire</b> <b>thermique</b>	<b>Dureté Shore« D »</b>
Trempé à -20°C	72.2 ±0.65
Trempé à 0°C	73.4±0.55
Trempé à 5°C	73.9 ± 1.02
Trempé à 10°C	74.6± 1.65
Trempé à 20°C	73.5 ± 1.32
Trempé à 30°C	75± 1.45
Trempé à 40°C	75.6±1.98
Trempé à l'air	75.2±1.88
Reuit	77.8± 1.96

**Tableau V.5 :** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$  (kJ/m<sup>2</sup>) des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du nanocomposite PP/Mmt

<b>Choc Izod</b> <b>Histoire thermique</b>	$a_k$ (kJ/m <sup>2</sup> )
Trempé à -20°C	6.424 ± 1.03
Trempé à 0°C	5.977± 1.105
Trempé à 5°C	3.401 ± 0.901
Trempé à 10°C	4.676 ±0.729
Trempé à 20°C	3.695 ± 0.550
Trempé à 30°C	3.254 ± 1.023
Trempé à 40°C	3.360 ±0.408
Trempé à l'air	4.604 ± 0.580
Reuit	3.335 ± 0.336





## Résumé

Dans ce travail on a étudié les effets du traitement thermique (trempe et recuit) sur les propriétés mécaniques, physiques, thermiques et morphologiques d'un nanocomposite à matrice semi-cristalline (polypropylène), renforcée par une charge lamellaires, de type montmorillonite.

Les résultats ont montré que les contraintes structurales générées par la trempe à vitesse de refroidissement lente augmentent le module d'élasticité, la contrainte à la rupture, et la dureté, par contre l'allongement à la rupture et la résistance au choc Izod de ces nanocomposites diminuent. Le taux de cristallinité augmente graduellement avec l'accroissement de la température de trempe. Cependant, la plus grande valeur est obtenue dans le cas de l'échantillon recuit.

**Mots clés :** trempe, recuit, propriétés mécaniques, polypropylène, montmorillonite, nanocomposites.

## Abstract

In this work we have studied the effects of heat treatment (quenching and annealing) on the mechanical, physical, thermal and morphological properties of a semi-crystalline matrix nanocomposite (polypropylene), with a reinforced lamellar filler, montmorillonite.

The results have shown that, the structural stresses at slow cooling rate increase the modulus of elasticity, the stress at break, the hardness but decrease the elongation at break and Izod impact strength of these nanocomposites. The degree of crystallinity increases gradually with the increase in quenching temperature. However, the highest value is obtained in the case of the annealed sample.

**Keys words:** quenching, annealing, properties mechanical, polypropylene, montmorillonite, nanocomposites .

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير المعالجات الحرارية (تبريد و صلب) على الخصائص الميكانيكية, الفيزيائية والحرارية على مركبات النانو المؤلفة من البولي بروبيلين والطين من نوع المونتموريونيت. فبينت النتائج ان التوترات البنوية الناتجة عن التبريد بسرعات بطيئة تزيد في معامل اللدونة, التوتر عند القطع, والصلابة, ولكنها تنقص من التمدد الحراري والاستطاعة عند القطع. درجة التبلور تزيد تدريجيا مع زيادة درجة حرارة التبريد, حيث تم الحصول على أعلى قيمة في حالة الصلب. **الكلمات الدالة:** تبريد, صلب, خصائص ميكانيكية, بوليبروبيلين, مونتموريونيت, مركب النانو.