

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



MEMOIRE

PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER

OPTION : GÉNIE DES POLYMÈRES

Par

Hacène BOULHAIA

Thème

ELABORATION D'UN MATERIAU NANOCOMPOSITE A BASE
DE POLYOLFINES ET ETUDE DE L'EFFET DU TRAITEMENT
SUR LES DIFFERENTES PROPRIETES.

Soutenu le 06 /07/2011 devant la commission d'examen.

Jury :

Pr. M.T. BENANIBA
Pr. N. HADDAOUI
Dr. S. NEKAA
Dr. A. DOUBI
Mr. F. CHEBIRA

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Membre invité

Professeur UFA Sétif.
Professeur UFA Sétif.
MC UFA Sétif.
MC UFA Sétif.
MC UFA Sétif.

Promotion 2011

Remerciements

En premier lieu je remercie le bon dieu de m'avoir donné l'envie, le courage et la patience pour pouvoir terminer ce travail.

Je tiens à remercier Pr. N. HADDAOUI d'avoir accepté de m'encadrer et me diriger, et pour m'avoir permis de préparer cette thèse dans les meilleures conditions au sein de son laboratoire de Physicochimie des haut polymères, je remercie également Mr F. CHEBIRA de m'avoir accompagné au cours de la réalisation de cette thèse par ces conseils précieux et judicieux, je le remercie aussi pour sa disponibilité et pour sa grande patience.

Mes remerciements s'adressent également aux responsables de l'entreprise CALPLAST Mr A.MAHTALI et Mr A. MEHRI qui m'ont beaucoup aidé pour réaliser ce travail.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Que me pardonnent celles que j'oublie ici, mais j'adresse une pensée particulière à Mr le directeur technique de l'entreprise SIPLAST pour la fourniture des polymères utilisés dans cette thèse, au personnel du laboratoire de l'entreprise K-PLAST pour les tests de traction et de DSC, et Mr L. BENIDIRI responsable du laboratoire de caractérisation par DRX à l'université A.MIRA de Béjaia.

A ma mère et mon père...

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Fig.I.1. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

Fig.I.2. Structure multi-échelle de la montmorillonite

Fig.I.3. Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau

Fig.I.4. Ions alkylammonium quaternaires. R1, R2, R3, R4 sont les radicaux possibles. Si R4=H : ions tertiaires ; si R4 et R3 = H ions secondaires ; si R1, R2 et R3 = H ions primaires.

Fig.I.5. Influence du nombre de carbone n de l'ion alkylammonium sur les figures de diffraction aux grands angles. (a) n=4, (b) n=6, (c) n=8, (d) n=12, (e) n=16, (f) n=18.

Fig.I.6. Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la montmorillonite pour (a) de courtes chaînes, (b) des chaînes de longueur intermédiaire, (c) de longues chaînes. Les cercles vides (\circ) représentent les segments CH₂; les cercles pleins (\bullet) les têtes cationiques.

Fig.I.7. Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfoliaire : (a) monocouche, (b) bicouche, (c) paraffinique monocouche, (d) paraffinique bicouche.

Fig.I.8. Différents arrangements d'ions alkylammonium aboutissant sur une même distance interfoliaire : (a) tous les segments des chaînes sont en conformation trans, (b) chaînes avec de nombreux conformères gauches. Les cercles ouverts (\circ) représentent les segments CH₂, les cercles fermés (\bullet) les têtes cationiques.

Fig.I.9. Anhydride maléique.

Fig.I.10. Principales réactions apparaissant lors de la greffe de l'anhydride maléique sur le polypropylène [50] : (a) décomposition du peroxyde en deux radicaux; (b) création d'un macroradical par abstraction d'un atome d'hydrogène; (c) Coupure de chaîne (β -scission); (d) greffe sur le macroradical.

Fig.I.11. Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al.

Fig.I.12. Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile

Fig.I.13. Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent compatibilisant

Fig.I.14. Perméabilité du dichlorométhane dans une matrice de polypropylène syndiotactique en fonction du taux d'organosilicate (OLS).

Fig.I.15. Représentation d'Arrhénius de la conductivité ionique pour un mélange LiBF₄/POE et un nanocomposite POE/MMT

- Fig.II.1. Organigramme de la partie expérimentale.
- Fig.II.2. Arrangement planaire en zigzag des chaînes de polyéthylène dans une maille cristalline orthorhombique.
- Fig.II.3. schéma représentant l'application de la loi de Bragg.
- Fig.II.4. Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC.
- Fig.II.5. Représentation schématique d'un pic de fusion mesuré par DSC.
- Fig.III.1. Spectre FTIR de la Na-MMT.
- Fig.III.2. Spectre FTIR de la O-MMT.
- Fig.III.3. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD.
- Fig.III.4. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/5 O-MMT/B.
- Fig.III.5. Diffractogramme des différents échantillons caractérisés par DRX.
- Fig.III.6. Diffractogramme de la montmorillonite sodique.
- Fig.III.7. Diffractogramme de la montmorillonite organomodifiée (traitée avec le dialkyl ammonium méthosulfate).
- Fig.III.8. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/2 O-MMT/6 B.
- Fig.III.9. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/3 Na-MMT/9 B.
- Fig.III.10. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/3 O-MMT/9 B.
- Fig.III.11. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/5 Na-MMT/15 B.
- Fig.III.12. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/5 Na-MMT/15 B.
- Fig.III.13. Variation du module d'élasticité en fonction de la quantité de la MMT.
- Fig.III.14. Variation de contrainte à la rupture en fonction de la quantité de la MMT.
- Fig.III.15. Variation de la déformation à la rupture en fonction de la quantité de la MMT.
- Fig.III.16. Variation de la résistance au choc en fonction de la quantité de la MMT.
- Fig.III.17. Variation de l'indice de fluidité en fonction la quantité de la MMT.
- Fig.III.18. Courbes de DSC pour différentes formulations PP/PEBD/argile/ B.
- Fig.III.19. Courbes de DSC pour différentes formulations PP/PEBD/argile/ B.

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau II.1. Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).

Tableau II.2. Différentes formulations préparées.

Tableau III.1. Températures de fusion du PP et du PEBD dans les différentes formulations PP/PEBD/argile/B.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Table des matières	vi
Introduction générale	1
Chapitre I. Etude bibliographique.	
I.1. Les phyllosilicates	3
I.1.1. Structures et caractéristiques des phyllosilicates	3
I.1.2. Organisation des feuillets	5
I.1.2.1. Le feuillet	5
I.1.2.2. La particule primaire	5
I.1.2.3. L'agrégat	6
I.1.3. Charges électriques de surface	6
I.1.3.1. Charge permanente du feuillet	6
I.1.3.2. Charge de bordure de feuillet	6
I.1.3.3. Capacité d'échange cationique	7
I.1.4. Comportement en milieu aqueux : gonflement	7
I.1.4.1. Le gonflement cristallin	7
I.1.4.2. Le gonflement osmotique	9
I.2. Purification des argiles	9
I.2.1. Décomposition des carbonates	10
I.2.2. Dissolution des hydroxydes	10
I.2.3. Oxydation des substances organiques	11
I.3. Modification de surface des phyllosilicates	11
I.3.1. Influence du type d'argile	12

I.3.2. Influence du type de cation compensateur.....	13
I.3.3. Influence de l'ion alkylammonium.....	13
I.4. Utilisation d'un agent compatibilisant.....	17
I.5. Les Nanocomposites à base d'argile.....	19
I.6. Préparation des Nanocomposites.....	19
I.6.1. La polymérisation in-situ.....	19
I.6.2. L'intercalation en solution.....	21
I.6.3. La préparation en phase fondue.....	21
I.7. Propriétés et premières applications commerciales des Nanocomposites.....	24
I.7.1. Comportements mécaniques.....	24
I.7.2. Propriétés de barrière aux gaz.....	25
I.7.3. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme.....	26
I.7.4. Autres propriétés des Nanocomposites.....	26
I.7.4.1. Stabilité dimensionnelle.....	26
I.7.4.2. Conductivité Ionique.....	27
I.8. Conclusion de la partie théorique.....	28
 Chapitre II. Méthodologie expérimentale.	
II.1. Composants de base.....	30
II.1.1. Le polypropylène.....	30
II.1.2. Le polyéthylène basse densité.....	30
II.1.3. L'argile.....	31
II.1.4. Agents compatibilisants.....	31
II.1.4.1. L'anhydride maléique.....	31
II.1.4.2. Le dicumyle peroxyde.....	32
II.1.4.3. Le dialkyl ammonium méthosulfate.....	32
II.2. Equipements utilisés.....	33
II.3. Mise en œuvre.....	33

II.3.1. Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)	33
II.3.2. Préparation de la montmorillonite organophile	35
II.3.3. Greffage de l'anhydride maléique sur le mélange PP/PE	35
II.3.4. Préparation des nanocomposites à l'état fondu	35
II.4. Préparation des éprouvettes	37
II.5. Préparation des films	37
II.6. Méthodes de caractérisation	37
II.6.1. Spectroscopie IRTF	37
II.6.2. La diffraction des rayons X (DRX)	39
II.6.3. Essai de résistance à la traction	40
II.6.4. Essai de résistance aux chocs	41
II.6.5. Détermination de l'indice de fluidité	42
II.6.6. Analyse enthalpique différentielle	42
 Chapitre III. Résultats et discussion.	
III. Résultats et discussion.....	45
III.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF	45
III.2. Caractérisation par DRX	49
III.3. Résistance à la traction.....	53
III.3.1. Module d'élasticité et contrainte à la rupture.....	53
III.3.2. Déformation à la rupture	56
III.4. Résistance au choc	57
III.5. Indice de fluidité.....	58
III.6. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	59
Conclusion générale	63
Références bibliographiques	66
Annexes	73

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux polymères traditionnels ont été chargés par des composants inorganiques synthétiques ou naturels dans le but d'améliorer leurs propriétés, ou seulement pour réduire leur coût. Les charges conventionnelles sont des matériaux sous formes de particules (le carbonate de calcium), fibres (fibres de verre) ou sous forme de lamelles (mica) etc...

Les matériaux polymères renforcés conventionnellement sont utilisés dans plusieurs domaines, il est souvent rapporté que ces charges confèrent des inconvénients aux matériaux résultants, tel que l'augmentation dans le poids, la fragilité et l'opacité. D'autre part les nanocomposites constituent une nouvelle classe de composites, pour lesquelles au moins une seule dimension des particules dispersées est à l'échelle nano, parmi ces nanocharges on trouve les nanotubes, les whiskers, et les argiles [1-4].

Les recherches sur la préparation et la caractérisation des nanocomposites à base de polymère/argile ont attiré une attention considérable durant les deux dernières décennies [5]. Plusieurs combinaisons polymère/ argile ont été évaluées [6-8]. Malgré leur potentiel d'exhiber des propriétés supérieures à celles d'un composite conventionnel avec seulement de faibles quantités d'argile (3-5 % en poids), les nanocomposites peuvent exhiber une instabilité dans ces différentes propriétés. Parmi les diverses argiles étudiées, la montmorillonite (MMT) est reconnue comme un choix approprié pour la préparation des nanocomposites polymère/argile à haute performance. Pour parvenir à développer des nanocomposites polymère/MMT, la MMT lamellaire doit être finement dispersée et d'une manière uniforme (c.à.d. exfoliée ou intercalée) dans la matrice polymère. Cependant, et en raison de son caractère hydrophile, la MMT ne se disperse pas finement dans les matrices polymères hydrophobes. Ainsi, elle est fréquemment modifiée avec l'inclusion de certains tensioactifs afin d'améliorer son affinité aux polymères hydrophobes (la MMT modifiée sera notée O-MMT en ce qui suit). En plus de la modification de la MMT, certains compatibilisants sont parfois incorporés dans le système polymère/O-MMT pour assurer la formation des nanocomposites.

Le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) sont largement utilisés dans des applications commodes. Pour améliorer leurs propriétés et permettre leur utilisation dans des applications techniques, des nanocomposites PP/MMT et PE/MMT ont été largement étudiés [9-13].

Parmi tous les mélanges des polymères, les mélanges PP/PE font partie parmi ceux qui sont le plus extensivement étudiées au cours des années. Comme le PP et le PE sont tous les

deux cristallisables, l'étude de la morphologie et de la cristallinité est essentielle pour révéler la relation entre la structure et les propriétés des mélanges. A partir des résultats obtenus avec les nanocomposites PE/MMT et PP/MMT, l'addition d'une faible quantité d'MMT au mélange PP/PE peut engendrer une amélioration dans les différentes propriétés, et doit causer la formation de morphologie de phase plus complexe et modifier la cinétique de cristallisation pour les deux composants, jusqu'à présent peu de travaux ont focalisé sur la préparation et la caractérisation des mélanges nanocomposites à base de polyoléfines [5,14,15].

Le but de ce travail est la préparation d'un nanocomposite Polypropylène/Polyéthylène/Montmorillonite, en utilisant le dialkylamonium méthosulphate pour la modification organique de l'argile, et en compatibilisant les deux phases polymériques et l'argile avec un autre mélange PP/PEBD contenant le dicumyl peroxyde et l'anhéride maléique, l'argile et le mélange compatibilisant sont ajoutés aux différentes formulations avec un rapport $\alpha = \text{mélange compatibilisant/argile} = 3$. De mesurer les différentes propriétés du matériau résultant tel que la morphologie des phases, la température de fusion ainsi que les différentes propriétés mécaniques (résistance à la traction, résistance au choc) et de les comparer à celles du mélange PP/PE.

Ce mémoire est constitué principalement de trois chapitres. Dans le premier chapitre nous avons introduit une revue bibliographique sur les nanocomposites à renforts lamellaires. Celle-ci est focalisée sur cette nouvelle classe de matériaux que constituent les nanocomposites. Les propriétés et les caractéristiques du renfort utilisé ainsi que les voies de préparation des nanocomposites sont également introduites dans ce premier chapitre. Le deuxième chapitre sera consacré à la description des matériaux utilisés, à leur mise en œuvre, et aux techniques expérimentales utilisées. En fin, et dans un troisième chapitre nous présenterons une interprétation des résultats obtenus.

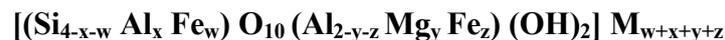
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre nous allons présenter les voies d'élaboration des nanocomposites, et ce à partir de la purification de l'argile brute et sa modification organophile, jusqu'aux propriétés que présente ce type de composites. Néanmoins nous avons trouvé qu'il serait nécessaire de commencer cette étude bibliographique par une présentation des propriétés du renfort utilisé à savoir la montmorillonite, la structure et les propriétés des phyllosilicates seront présentées et ce pour pouvoir distinguer les spécificités de la montmorillonite par rapport aux autres membres de cette famille des minéraux. Les propriétés intrinsèques et le mécanisme de gonflement de la montmorillonite seront aussi évoqués dans ce chapitre.

I.1. Les phyllosilicates

I.1.1. Structures et caractéristiques des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des minéraux alumino-silicatés, dont les particules élémentaires sont des feuillets « infinis » bidimensionnels, d'où le nom de silicates lamellaires. La majorité des études sont effectuées avec la famille des smectites issue du sous groupe des phyllosilicates T/O/T. La structure cristallographique de leurs feuillets est composée d'atomes d'aluminium, de silicium, d'oxygène, d'ions hydroxyle, constituant une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres, on parle alors de phyllosilicates 2:1 ou T/O/T (fig.I.1). La structure cristallographique de la Montmorillonite a été établie en 1933 par Hofmann et al. [16] et améliorée ensuite par Marshall [17]. La structure de base des smectites est celle de la pyrophyllite dont la formule est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Il existe deux grandes catégories de smectites. Les dioctaédriques où seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés et les trioctaédriques où tous les sites sont occupés. Il est indispensable de noter que certaines substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans les tétraèdres, de Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+ dans les octaèdres conduisent à un déficit de charges positives à la surface des feuillets. L'électroneutralité est alors rétablie par la présence d'ions dits « compensateurs » alcalins ou alcalino-terreux dans l'espace entre les feuillets appelé espace interfoliaire. La formule générale s'écrit ainsi[18]:



où M est le cation compensateur.

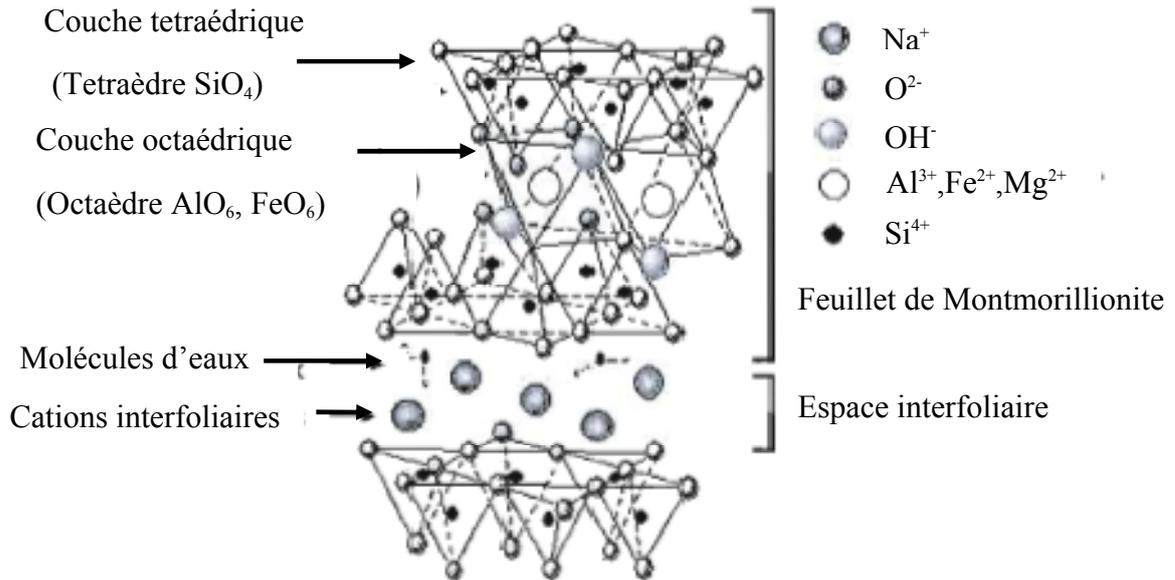


Fig.I.1. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [18].

La présence des ions substituables confère une capacité d'échangeuse cationique (C.E.C) à ces matériaux. La structure cristallographique induit une épaisseur des feuillets constante d'environ 0,95nm, cependant sachant que les feuillets sont superposés parallèlement, on définit une distance de répétition d_{001} correspondant à l'épaisseur d'un feuillet accompagné de l'espace interfoliaire (appelé aussi espace basal). Cette distance d_{001} dépend de la nature du cation compensateur, du taux d'hydratation ou du traitement organique que l'argile peut avoir subi [18].

Les smectites peuvent aussi être distinguées selon la morphologie de leurs feuillets. On rencontre principalement dans la littérature : la Montmorillonite qui se présente sous forme de plaquettes anisotropes souples ayant une taille pouvant varier de 100 nm à 0,5 mm. L'Hectorite se présentant sous forme de lattes de 300 nm à 1 mm, ou son équivalent synthétique la Laponite qui se trouve sous forme de disque de 30nm de diamètre. Un élément essentiel ayant encouragé l'utilisation de ces renforts est la considérable surface spécifique développée comprise entre 750 et 800 m^2/g . La présence d'ions compensateurs entre les feuillets des smectites peut aussi leur conférer la possibilité de « gonfler » en milieu aqueux. On distingue le gonflement cristallin correspondant à la formation d'une monocouche de molécules d'eau se complexant avec les cations, conduisant à une augmentation de l'espace basal de 10 à 20 Å. Ceci a pour effet de diminuer les forces électrostatiques attractives entre les feuillets. Le gonflement des smectites est favorisé par la présence de cations plutôt petits

et faiblement chargés. L'espace basal peut s'accroître au delà de 100 Å, grâce au gonflement osmotique, qui apparaît si l'énergie d'hydratation est supérieure aux forces électrostatiques attractives de Van der Waals. Cela débute par une présence d'eau libre qui s'accroît entre les feuillets et conduit à l'obtention de suspensions [19].

I.1.2. Organisation des feuillets

La montmorillonite est structurée à différents niveau d'échelle : en feuillet, en particule primaire, ou en agrégat, comme schématisé sur la figure I.2.

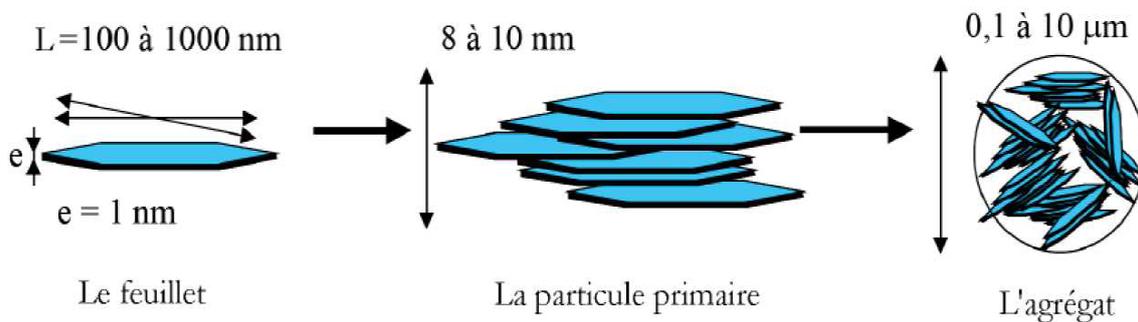


Fig.I.2. Structure multi-échelle de la montmorillonite [20].

I.1.2.1. Le feuillet

Le feuillet est assimilable à une plaquette possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près d'un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie de ces feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de la montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "sodique" ou "calcique" pour faire référence à la nature de ces cations [20].

I.1.2.2. La particule primaire

Elle est constituée de cinq feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètre d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que

lorsqu'une montmorillonite est gonflée l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions dioctaédriques. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer [20].

I.1.2.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [20].

I.1.3. Charges électriques de surface

I.1.3.1. Charge permanente du feuillet

C'est une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique) [21].

Plusieurs propriétés physiques et chimiques de surface des phyllosilicates sont influencées par l'ampleur et la position des substitutions isomorphes dans la structure du minéral argileux. Quand la substitution apparaît dans la couche octaédrique, la charge négative est plus délocalisée et le caractère de la base de Lewis des groupes siloxanes de la surface est favorisé [22].

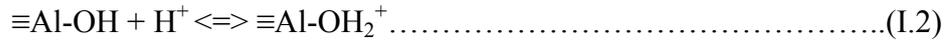
I.1.3.2. Charge de bordure de feuillet

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH [22]. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

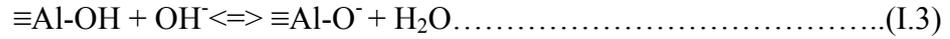
En couche tétraédrique : Libération d'un ion hydrogène



En couche octaédrique : Capture d'un ion hydrogène



Libération d'un ion hydrogène



De plus en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation.

- pour des pH < 7, les groupements aluminols ont une forme cationique ou neutre ; la forme anionique ne devenant significative que pour des pH basiques,

- les groupements silanols, en revanche, sont sous forme anionique pour des pH > 5.

I.1.3.3. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la Na^+ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface [23].

I.1.4. Comportement en milieu aqueux : gonflement

De part la diversité des matériaux argileux et des interactions entre les surfaces minérales chargées, les cations échangeables et les molécules d'eau, la description du gonflement a fait l'objet de nombreuses études [24-26].

Les mécanismes de gonflement peuvent être décomposés en deux classes : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

I.1.4.1. Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. A l'état sec, la cohésion des empilements de feuillets résulte d'un équilibre entre forces d'attraction de Van der Waals et forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet

équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. Chaque palier représente un état d'hydratation de l'espace interfoliaire : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau (fig.I.3) [24].

Cette ouverture des espaces lamellaires dépend fortement de la cohésion entre feuillets qui est influencée à la fois par la localisation et la densité de charge, la taille et la valence des cations compensateurs. Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux vis-à-vis de l'eau. Ainsi, on définit classiquement, sur un diffractogramme de rayons X, que pour des états dans lesquels des feuillets déshydratés prédominent, la distance basale est comprise entre $\sim 0,96$ et $1,01$ nm, voisine de $1,23$ - $1,27$ nm pour les feuillets monohydratés ou « monocouches », proche de $\sim 1,51$ $1,58$ nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches », autour de $\sim 1,80$ - $1,85$ nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau et jusqu'à $\sim 2,16$ nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau [24].

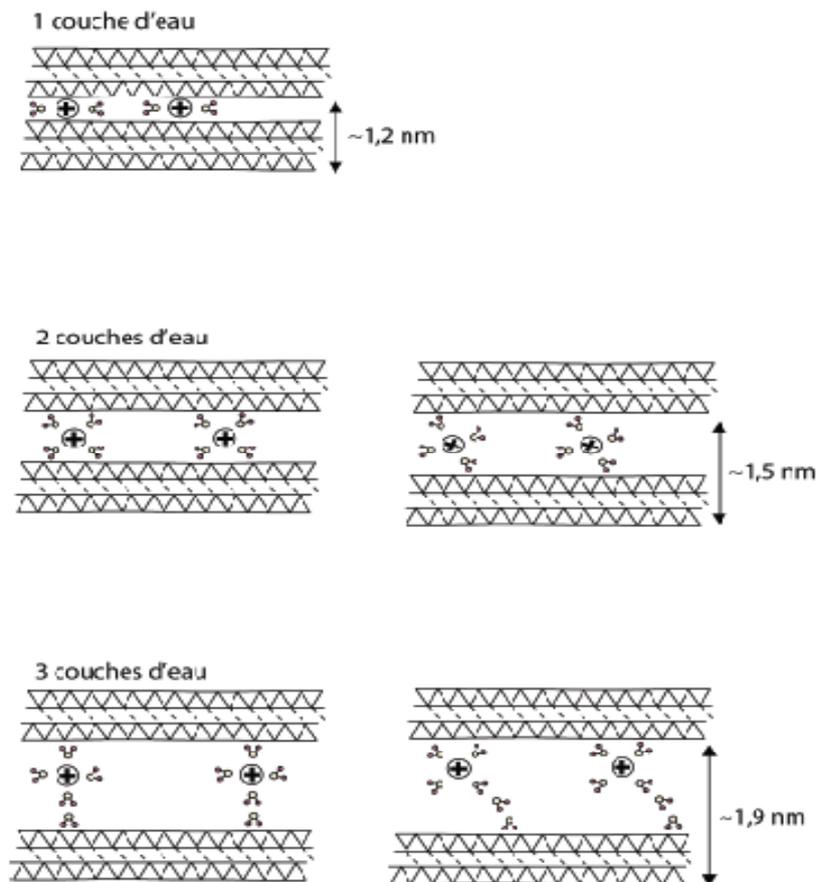


Fig.I.3. Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [24].

I.1.4.2. Le gonflement osmotique

Cette seconde étape du gonflement intervient pour des teneurs en eau plus élevées. Lorsque plus de 4 molécules d'eau sont présentes dans l'espace interfoliaire, les feuillets sont séparés par des distances supérieures ou égales à 2,1 nm. La cohésion entre feuillets est diminuée, le solvant pénètre dans l'espace interlamellaire, en entraînant un écartement de ces feuillets. Dans ce domaine de gonflement, les feuillets sont séparés par des distances plus larges qui varient maintenant de manière continue. Ce type de gonflement est attribué par Norrish et Raussel-Colom [27] au développement de la double-couche diffuse.

I.2. Purification des argiles

Avec la possible exception de la vermiculite et le micas, les minéraux argileux sont trouvés mélangés ou associés avec d'autres minéraux et/ou matériaux amorphes. Dans plusieurs applications les argiles, en particulier les bentonites, sont utilisées tel qu'elles ont été minées à partir des gisements sans séparation ou enrichissement des minéraux argileux. Néanmoins, l'utilisation croissante des minéraux argileux dans la fabrication des matériaux avancés augmente le besoin pour la purification et l'enrichissement.

L'identification des minéraux argileux exige une étape de purification car la présence des carbonates, des oxydes de fer, ou des substances organiques posent de sérieux problèmes à la procédure d'identification. La purification est aussi exigée pour étudier les propriétés des minéraux argileux. La fractionnement par sédimentation après enlèvement des carbonates, des hydroxydes et des substances organiques est une méthode souvent utilisée pour obtenir des minéraux argileux purifiés. Cependant l'enrichissement complet (100%) d'un minéral argileux peut être seulement réalisé au niveau du laboratoire plutôt qu'à l'échelle industrielle.

Les procédures de purification généralement consistent en la décomposition des carbonates, la dissolution des hydroxydes, et l'oxydation des substances organiques présentes dans l'argile brute.

Les carbonates doivent être décomposées, spécialement quand les argiles purifiées vont être utilisées dans des études de la chimie des colloïdes. Car les ions de calcium et de magnésium dans les carbonates empêchent la peptisation complète des minéraux argileux (ainsi que la délamination des smectites).

La présence des hydroxydes empêche l'obtention d'une dispersion optimale de l'argile ou une fractionnassion réussie, à cause des cations trivalents libérés par les hydroxydes qui peuvent causer une forte coagulation. En plus, les interactions dépendantes du pH des hydroxydes avec l'argile causent à leurs tours une forte coagulation aussi.

Les substances organiques doivent être enlevées parce que la présence d'une grande quantité de ces substances humiques, généralement associées aux argiles de la terre, peut rendre les manipulations des rayons X difficile. Les substances organiques, même en faible quantité, peuvent aussi avoir une grande influence sur les propriétés mécaniques, la stabilité ainsi que les propriétés d'écoulement des dispersions d'argiles [28].

I.2.1. Décomposition des carbonates

Les carbonates sont décomposés par l'ajout de l'acide hydrochlorique dilué, en prenant soins que le pH n'atteint pas des valeurs inférieures à 4,5 pour éviter toute attaque à la structure de l'argile. La décomposition des carbonates fortement concentrés nécessite un temps considérable (plus de deux jours). Il existe d'autres procédures moins sévères pour la décomposition des carbonates telle que le traitement avec une solution tampon d'acétate, ou de complexer les cations divalents avec l'éthylenediamine tetraacetate (EDTA) [28]. Le traitement avec des solutions de l'EDTA est aussi recommandé quand d'autres minéraux contenant du Ca^{2+} et du Mg^{2+} (tel que des membres du groupes des apatites) sont présents. Depuis que l'EDTA s'adsorbe aux extrémités des minéraux argileux, la densité de la charge négative des extrémités augmente. Ceci influe sur les propriétés rhéologiques des dispersions argileuses [29].

I.2.2. Dissolution des hydroxydes

Les hydroxydes de fer (comme aussi les hydroxydes d'aluminium et de manganèse) sont enlevés en complexant les cations multivalents avec du citrate. Fe(III) doit être réduit en Fe(II) en utilisant le dithionate de sodium qui forme un complexe de citrate stable [30,31]. Stul et van Leemput [32], ont modifié la procédure pour les bentonites pour empêcher la formation de petites quantités de sulfide de fer. Les petites quantités de substances organiques, généralement présentent dans les bentonites, sont oxydées avec du H_2O_2 après la réduction par le dithionite.

Les processus d'oxydation et de réduction peuvent changer la charge du feuillet. Malgré modestes dans le cas des smectites, ces changements sont détectables [33,34]. La réduction des smectites augmente la capacité d'échange cationique (CEC) en proportion de la teneur en Fe^{2+} . La ré-oxydation diminue la CEC qui, cependant, reste un peu supérieure à celle de l'échantillon de départ. Cette différence est dépendante du type de la smectite [35].

Les hydroxydes de fer et d'aluminium sont aussi enlevés en traitant l'argile avec une solution d'oxalate de sodium acidifiée (1 M NaCl + 0,1 M $Na_2C_2O_4$ + 0,1 M HCl) pour quelques minutes puis laver plusieurs fois avec une solution de 1M NaCl + 0,1 M $Na_2C_2O_4$ [36].

I.2.3. Oxydation des substances organiques

Les substances organiques peuvent être oxydées avec le peroxyde d'hydrogène, le sodium hypochlorite [37], le brome dans l'eau [38], et le peroxodisulphate en présence d'une solution tampon telle que le carbonate d'hydrogène de sodium, le tetraborate de sodium, ou le phosphate d'hydrogène de sodium [39]. L'hypochlorate de sodium est plus efficace que le H_2O_2 tandis que le brome et le peroxodisulphate sont encore plus efficaces [40]. L'oxydation des substances organiques au CO_2 en utilisant le H_2O_2 est rarement complète et plusieurs composés à faible poids moléculaire, spécialement les oxalates, sont formés [41]. Depuis qu'une certaine quantité de ces oxalates est adsorbée sur les extrémités par complexation à des ions aluminiums dans la structure seulement une portion peut être enlevée par lavage. L'oxydation avec le peroxodisulphate (en grand excès, environ 40g $Na_2S_2O_8$ par g d'argile), avec du $NaHCO_3$ comme solution tampon, est performée à 80°C. Cette procédure ne semble pas causer une détérioration considérable aux argiles, telle que la kaolinite, la montmorillonite, et l'illite [42].

I.3. Modification de surface des phyllosilicates

L'enjeu est de disperser ces argiles dans un milieu non plus aqueux mais organique. Comme nous l'avons vu, à l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés favorise le gonflement et la dispersion de la montmorillonite en milieu aqueux. La dispersion des feuillets dans un milieu organique, comme une polyoléfine, est impossible car l'encombrement stérique et le caractère apolaire des chaînes du polymère ne permettent pas leur insertion dans l'espace interfoliaire. Il est donc nécessaire de modifier l'argile pour

pouvoir la rendre organophile et augmenter la distance interfoliaire et ainsi disperser la montmorillonite dans une matrice de polypropylène ou de polyéthylène.

La méthode la plus couramment employée est l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles.

Les substituants les plus utilisés sont les ions alkylammonium (Fig.I.4). Le rôle du cation alkylammonium dans les organosilicates, nom donné aux silicates rendus organophiles, est de diminuer l'énergie de surface des feuillets inorganiques et d'améliorer les caractéristiques de mouillage dans un polymère [43].

Cette modification se fait en milieu aqueux, dans lequel les feuillets gonflent aisément. L'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium par les ions alkylammonium est alors facilité car les distances interfoliaires augmentent. Cette distance interfoliaire est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkylammonium au sein de la galerie. Elle dépend elle-même du taux, du type, et de la taille de l'ion échangé ainsi que des conditions du milieu comme la température. Le taux d'ions échangés dépend lui, du type d'argile, du type d'ions compensateurs et de la concentration en ions présents dans la solution.

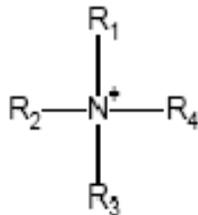


Fig.I.4. Ions alkylammonium quaternaires. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 sont les radicaux possibles.

Si $R_4=H$: ions tertiaires ; si R_4 et $R_3 = H$ ions secondaires ; si R_1 , R_2 et $R_3 = H$ ions primaires.

I.3.1. Influence du type d'argile

Plus l'argile a une aptitude au gonflement, plus l'échange cationique est possible. Inversement, plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. Le mica, par exemple, présente de très fortes interactions avec les cations compensateurs car les substitutions sont localisées sur la couche

tétraédrique. Il présente en conséquence une faible aptitude au gonflement. La montmorillonite favorise l'échange cationique car les substitutions sont localisées sur la couche octaédrique et les interactions feuillets-ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique. La capacité d'échange cationique joue un rôle important dans le gonflement car plus les feuillets possèdent de sites compensables, plus ils peuvent adsorber d'ions. Cependant, si la densité de site est trop élevée les feuillets sont trop fortement liés et le gonflement est impossible ce qui interdit tout échange cationique. La montmorillonite présente un bon compromis entre une CEC suffisamment forte pour permettre une modification organophile de l'argile et suffisamment faible pour permettre une séparation des feuillets [44].

I.3.2. Influence du type de cation compensateur

Le cation compensateur que l'on souhaite remplacer a également une influence. Cela est lié à son rôle lors du gonflement de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture de la galerie et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facile. Ainsi les cations de type K^+ , NH_4^+ , Cs^+ qui sont volumineux et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à une distance interfoliaire de l'ordre du nanomètre (feuillets « collapsés ») alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à deux couches d'eau (12 à 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets. L'effet de la charge portée par le cation a été étudié. Pour un même ion alkylammonium un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70-80% avec des montmorillonites contenant des ions magnésium ou calcium [44].

I.3.3. Influence de l'ion alkylammonium

Le type de fonction portée par la chaîne alkyle est un paramètre guidé par la matrice du nanocomposite. La fonction insérée dans l'espace interfoliaire est choisie en vue du type d'interaction recherchée avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. Ces liaisons peuvent être de nature physico-chimique (Van der Waals) dans le cas des matrices peu réactives comme les polyoléfines, ou covalente lorsque l'on souhaite initier une réaction de polymérisation in situ [45].

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

Le type d'ion est un facteur crucial, les amines primaires s'échangeant plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. La force des interactions décroît lors de l'utilisation d'amines primaires par rapport aux amines secondaires et tertiaires [46].

La longueur de la chaîne est un paramètre critique pour l'efficacité de l'échange. Ainsi les ions NH_4^+ , de petite taille, et ceux comportant un ou deux groupements méthyles peuvent se loger dans les cavités hexagonales de la couche tétraédrique, ce qui renforce leurs interactions avec les feuillettes et rend l'échange moins réversible. Cependant, plus la chaîne carbonée est longue plus l'espace interfoliaire est important [47]. La Figure I.5 montre les résultats issus de la diffusion aux grands angles des rayons X (DRX). Dans une structure intercalée, il existe un pic de diffraction dû à l'interaction des rayons X avec la structure feuilletée périodique.

L'exfoliation s'accompagne de la disparition de ce pic de diffraction due à la perte de périodicité.

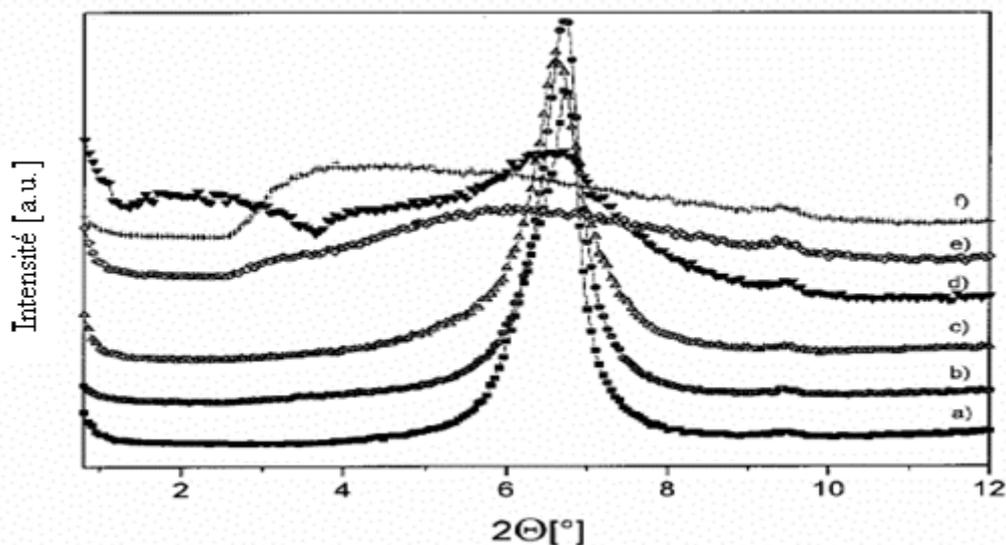


Fig.I.5. Influence du nombre de carbone n de l'ion alkylammonium sur les figures de diffraction aux grands angles. (a) $n=4$, (b) $n=6$, (c) $n=8$, (d) $n=12$, (e) $n=16$, (f) $n=18$ [47].

Dans les matériaux préparés, l'exfoliation totale est rarement atteinte : il existe toujours des parties intercalées, voire même des agrégats. Des observations ont tenté de décrire la

densité de surface des particules d'argile en les classant par taille de particules [48]. Il est nécessaire de définir différentes classes de particules selon le nombre de feuillets qui composent la particule et la taille des agrégats. Les différentes classes sont toutes représentées dans un même échantillon, seules leurs fréquences d'apparition changent. Ainsi, un échantillon que l'on appelle exfolié est majoritairement composé de feuillets isolés mais va posséder un certain nombre de particules micrométriques (gros tactoïdes ou agrégats de tactoïdes) [49].

Pour compléter la description des matériaux préparés, comme des tactoïdes sont toujours présents, il est nécessaire de décrire l'organisation des ions modifiés dans la galerie. Elle dépend de la longueur de la chaîne carbonée. A l'aide de la spectroscopie FTIR il est possible de sonder la structure et l'organisation des molécules près de la surface du feuillet. Il apparaît que plus le nombre d'atomes de carbone est élevé plus les chaînes adoptent une structure ordonnée (Fig.I.6) [50].

Pour les chaînes possédant un nombre d'atomes de carbone égal à 6, les molécules sont isolées les unes des autres, les fréquences de vibration des groupes CH_2 sont proches de celles d'un état gazeux. Pour les chaînes de taille intermédiaire (possédant moins de 12 atomes de carbone) les comportements sont proches d'un état liquide, et pour les chaînes longues (18 atomes de carbone) le comportement est proche d'un cristal liquide.

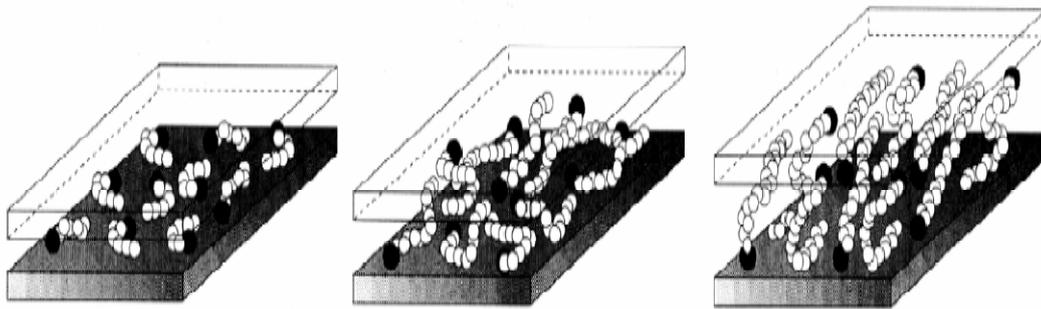


Fig.I.6. Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la montmorillonite pour (a) de courtes chaînes, (b) des chaînes de longueur intermédiaire, (c) de longues chaînes. Les cercles vides (○) représentent les segments CH_2 ; les cercles pleins (●) les têtes cationiques [20].

De plus, les conformations adoptées par les chaînes alkyles dépendent également de la concentration en ions alkyles par rapport à la CEC de l'argile [51]. Une première couche

s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique puis, si la concentration est suffisante, d'autres couches s'adsorbent sur la première chaîne alkylée. Les interactions chaîne-chaîne sont alors de type Van der Waals. La Figure I.7 résume les différents types d'organisation observés.

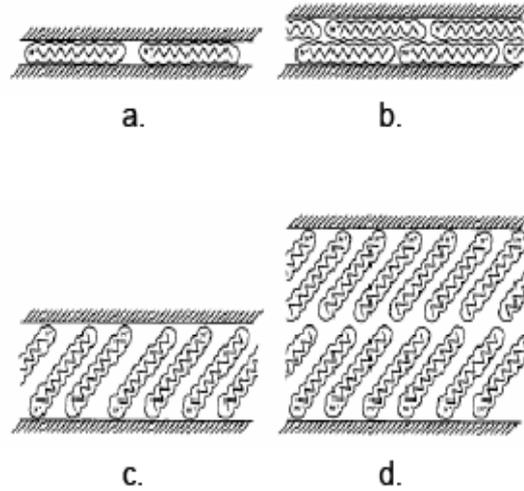


Fig.I.7. Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfoliaire : (a) monocouche, (b) bicouche, (c) paraffinique monocouche, (d) paraffinique bicouche [20].

Ces conclusions sur la caractérisation structurale sont issues des analyses de diffraction des rayons X (XRD) qui sondent seulement la distance interfoliaire. Toutefois, ces organisations semblent non réalistes car elles supposent que tous les segments de la chaîne alkyle sont dans une conformation trans. Or, la différence d'énergie entre les conformations trans et gauche est faible (2,5kJ/mol), ce qui autorise un grand nombre de conformations possibles. Ainsi il est possible de trouver plusieurs arrangements de chaînes qui aboutissent à la même distance interfoliaire (Fig.I.8).

La température joue également un rôle dans la structure des ions. L'augmentation de la température ambiante se traduit par une augmentation du désordre dans l'organisation des ions, jusqu'à passer d'une structure cristal à une structure liquide. Cette désorganisation s'accompagne d'une augmentation de la distance entre feuillets. Les analyses calorimétriques

différentielles montrent la présence d'un pic pour la montmorillonite à 50°C confirmant cette hypothèse [50].

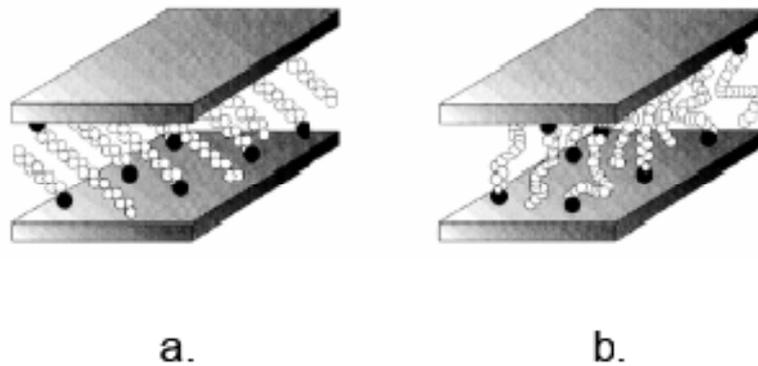


Fig.I.8. Différents arrangements d'ions alkylammonium aboutissant sur une même distance interfoliaire : (a) tous les segments des chaînes sont en conformation trans, (b) chaînes avec de nombreux conformères gauches. Les cercles ouverts (○) représentent les segments CH₂, les cercles fermés (●) les têtes cationiques [20].

I.4. Utilisation d'un agent compatibilisant

Dans le cas des polyoléfines, composés faiblement réactifs, la modification de l'argile pour augmenter les interactions organophiles ne suffit pas pour individualiser les feuillets et permettre leur dispersion. L'action des ions reste limitée à l'augmentation de la distance interfoliaire. Il faut ajouter un agent tiers, qui va permettre l'insertion des chaînes de polymère dans les galeries. Il est appelé agent compatibilisant et crée les interactions nécessaires à la dispersion des feuillets. Généralement cet agent est un polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (Fig.I.9). Cet agent a une action double :



Fig.I.9. Structure chimique de l'anhydride maléique.

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

Deuxièmement, les chaînes de polypropylène greffées interagissent avec celles de la matrice par inter-diffusion et/ou co-cristallisation si elles sont de même nature et ont une viscosité similaire.

Cette action est nécessaire pour éviter l'apparition de deux phases : une renforcée et l'autre pas. En effet, toutes les chaînes ne sont pas greffées. Généralement un mélange de 20% de polypropylène greffé est ajouté à du polypropylène non greffé. De plus, dans le polypropylène greffé, toutes les chaînes ne le sont pas. Le greffage de l'anhydride maléique sur les macromolécules de polypropylène s'effectue par une réaction utilisant un peroxyde qui conduit à de nombreuses réactions rentrant en compétition. La Fig.I.10 ne présente que les principales réactions. Il peut se produire des coupures de chaînes, ce qui implique une diminution de la masse molaire avec le taux de greffage. Il y a apparition de deux populations : les macromolécules greffées, de faible masse molaire, les macromolécules non greffées, de masse molaire plus élevée [44].

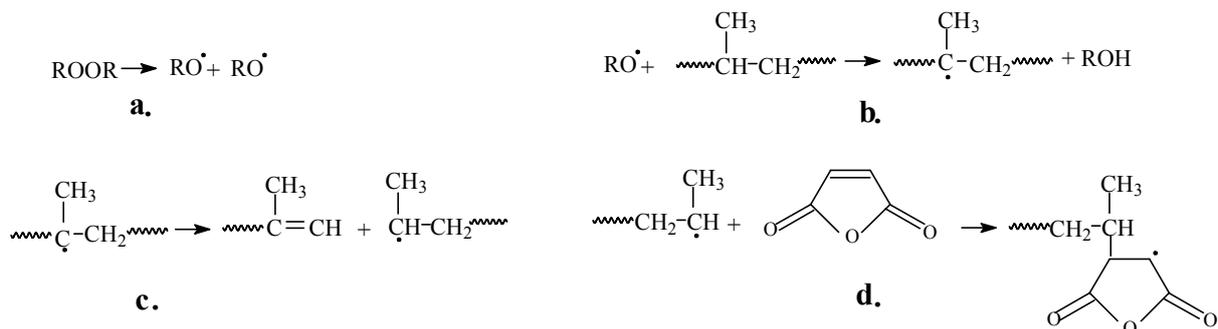


Fig.I.10. Principales réactions apparaissant lors de la greffe de l'anhydride maléique sur le polypropylène : (a) décomposition du peroxyde en deux radicaux; (b) création d'un macroradical par abstraction d'un atome d'hydrogène; (c) Coupure de chaîne (β -scission); (d) greffe sur le macroradical [44].

Le choix de l'agent compatibilisant est important pour obtenir l'exfoliation. Les chimistes doivent donc trouver le couple (concentration en peroxyde - concentration en anhydride maléique) qui aboutit sur un couple (taux d'anhydride maléique greffé - masse molaire) permettant la séparation des feuillets. En effet, il apparaît que le taux de greffage contrôle la force motrice nécessaire à la séparation des feuillets. Cependant, il faut une masse molaire suffisante pour avoir une co-cristallisation et éviter le confinement des feuillets [45]. Un optimum est donc à déterminer entre masse molaire et taux de greffage pour permettre l'exfoliation sur tout le volume du matériau.

De plus, il faut tenir compte de la viscosité de l'agent compatibilisant :

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

I.5. Les Nanocomposites à base d'argile

Le premier composite de ce type a été un hybride de Nylon-6 et de montmorillonite, il a été conçu au début des années 90 par les laboratoires de recherches de Toyota au Japon. L'insertion des argiles, même à faible quantité, dans les matrices polymères induit [45]:

- un renforcement des propriétés mécaniques
- une meilleure résistance thermique
- une modification des propriétés optiques
- l'augmentation des propriétés de barrière
- une diminution du prix du matériau
- l'augmentation de la biodégradabilité ou du potentiel de recyclage du matériau.

I.6. Préparation des Nanocomposites

I.6.1. La polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota [52,53], par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite.

Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein [54].

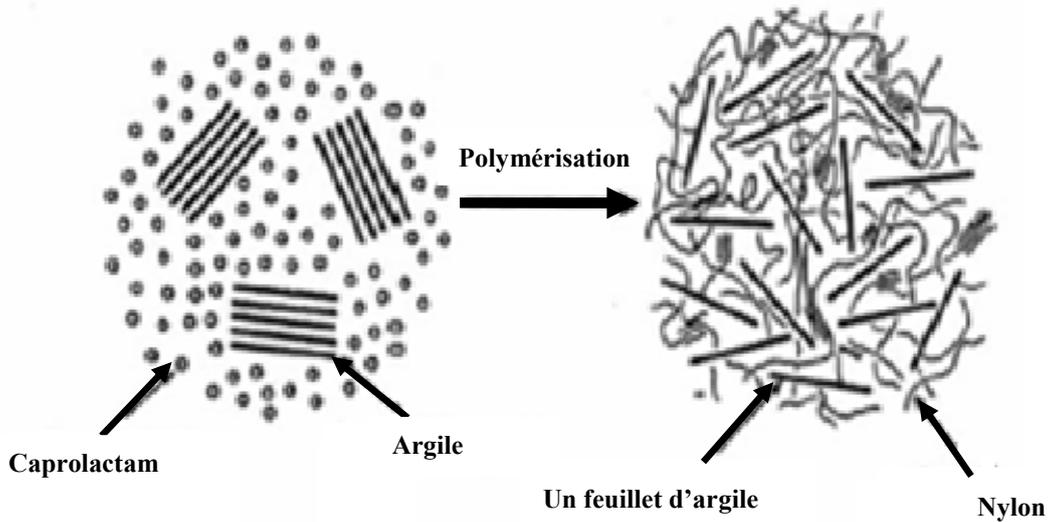


Fig.I.11. Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al. [52].

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (fig.I.11). Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un amino acide ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-1-\text{NH}_2^+$) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de n les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du ϵ -caprolactame.

Il est généralement utilisé des Montmorillonites organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [55].

Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation [56]. Lan et al. [57] montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation intralamellaire et extralamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée.

Des nanocomposites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ [58]. Alexandre et al. [59] ont développé une méthode appelée « polymerization-filling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une surpression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées.

I.6.2. L'intercalation en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [60], ce qui favorise la formation du nanocomposite.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène [61, 62] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

I.6.3. La préparation en phase fondue

Le procédé par voie fondue consiste à mélanger l'argile avec le polymère fondu. Bien que la polymérisation in-situ et l'intercalation en solution soient des procédés envisageables, le procédé par voie fondue est bien évidemment le plus intéressant à l'échelle industrielle. Dans ce cas, la dispersion de l'argile dépend fortement du choix du surfactant et des conditions de mise en œuvre.

L'intercalation en phase fondue de Vaia et al. [63, 64] est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré (fig.I.12) qu'il était possible dans des conditions

simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une montmorillonite organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser.

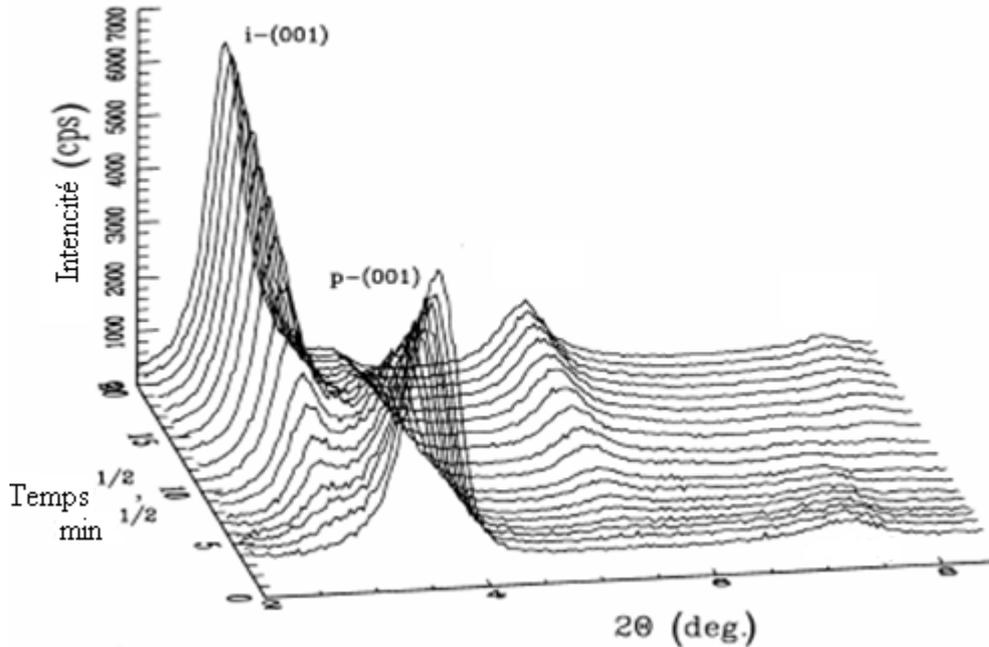


Fig.I.12. Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al. [64].

L'utilisation des polyoléfines telles que les polypropylènes (PP) ou les polyéthylènes (PE) serait considérablement avantageuse pour l'industrie. Cependant, la structure apolaire des chaînes ne permet pas d'obtenir facilement des nanocomposites exfoliés. C'est pour cela qu'un grand nombre de publications mettent en jeu la présence d'agents compatibilisants lors de la préparation en phase fondue [65-67].

Kawasumi et al. [68] présentent un schéma modélisant le phénomène de dispersion de nanoparticules dans un polypropylène PP en présence d'un agent compatibilisant le polypropylène greffé anhydride maléique PP-g-MA (fig.I.13). Ils proposent un mécanisme en deux étapes :

- Dans un premier temps, les chaînes de PP-g-MA s'introduisent entre les feuillets d'une argile organomodifiée. Ce mécanisme est favorisé par les interactions entre les groupements anhydrides maléiques (ou acides carboxyliques provenant de l'hydrolyse) et les atomes d'oxygène des silicates. On observe une augmentation de l'espace interfoliaire favorisant l'exfoliation ;
- Dans un deuxième temps les chaînes de polymère de la matrice s'intercalent, ce d'autant plus facilement que le compatibilisant aura écarté les feuillets.

Cette approche peut être particulièrement intéressante d'un point de vue commercial, en proposant à la vente des master batch (très concentrés en argile et en agent compatibilisant). Le principal problème rencontré par les auteurs ici est l'immiscibilité qui existe entre le polymère de la matrice et l'oligomère servant d'agent compatibilisant.

Sachant que les interactions polymères/particules favorables peuvent être à l'origine d'une amélioration de la dispersion, Chrissopolou et al. [69] ont regardé la préparation de Nanocomposites à base de PE en modifiant ces interactions. Ils utilisent trois types d'additifs : un PE fonctionnalisé diméthyl ammonium jouant le rôle d'un tensioactif, favorisé par des interactions entre les particules et le polymère chargé positivement, un polymère dibloc PEPMMA où la polarité des groupements carboxyles du PMMA permet l'intercalation, et un PE greffé avec des anhydrides maléiques (compatibilisant) qui ont des interactions positives avec les particules. L'obtention de structures intercalées ou exfoliées dépend du type d'additifs utilisé. Ils concluent qu'un des facteurs prépondérants dans la dispersion est aussi le rapport additifs/inorganique dans le cas du PE-g-MA. Un rapport 0,45/1 conduit à un système immiscible, tandis qu'un rapport 4,5/1 conduit à une structure exfoliée.

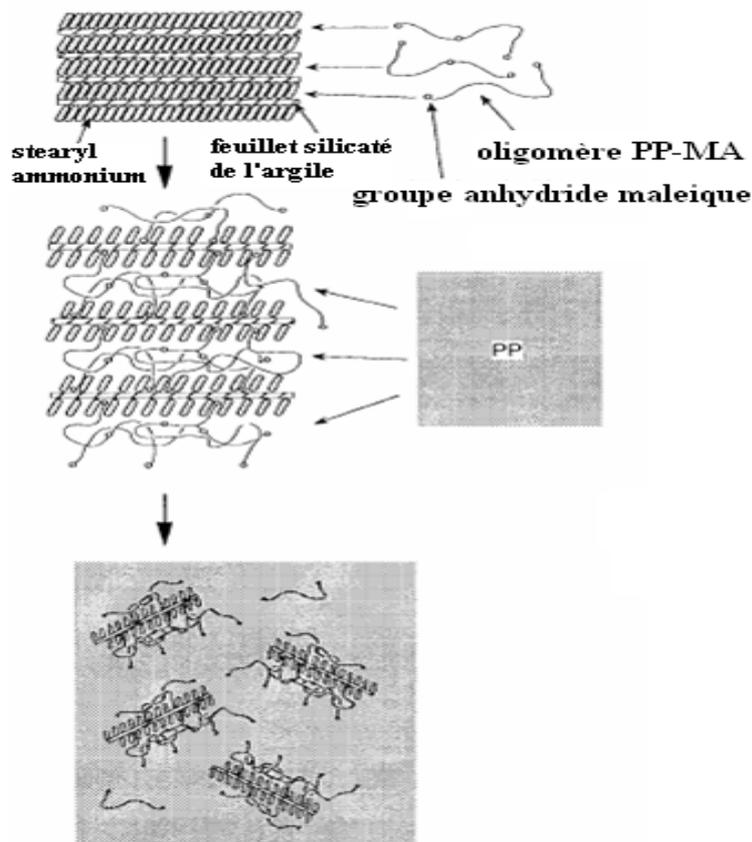


Fig.I.13. Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent compatibilisant d'après Kawasumi et al. [68].

I.7. Propriétés et premières applications commerciales des Nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile ou l'emballage.

I.7.1. Comportements mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young [70] et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [71], ce qui permet d'avoir une plus

grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

General Motors Corporation [72] a utilisé ces résultats pour fabriquer des marches pieds en 2002 et des baguettes de protections sur la Chevrolet Impala (modèle 2004), ces baguettes sont plus légères de 7%, présentent un meilleur état de surface et sont facilement recyclables grâce au faible taux de particules.

I.7.2. Propriétés de barrière aux gaz

Plusieurs études ont montré l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'améliorer les propriétés de barrière [73-75]. En introduisant une petite quantité de renforts lamellaires, la perméabilité de la matrice à l'oxygène, l'hydrogène, la vapeur d'eau a été fortement diminuée. Cet effet s'explique par un allongement du chemin de diffusion des gaz à travers le matériau. Les renforts sont alors des obstacles à la diffusion, il y a augmentation de la tortuosité. Un effet similaire est observé dans les polymères semi-cristallins où les zones cristallines sont considérées comme imperméables car plus denses, et permettent ainsi une diminution de la perméabilité.

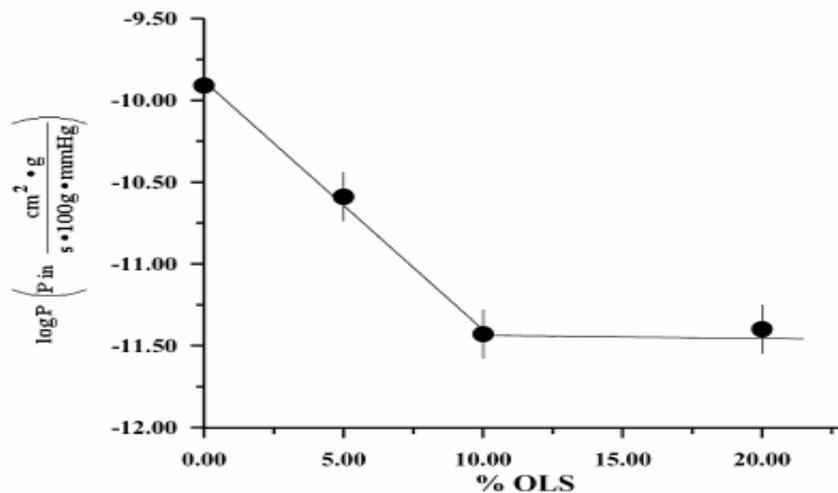


Fig.I.14. Perméabilité du dichlorométhane dans une matrice de polypropylène syndiotactique en fonction du taux d'organosilicate (OLS) [74].

Gorrasi et al. ont étudié les propriétés de transport de vapeurs organiques dans les nanocomposites polypropylène/argile pour des matrices syndiotactique [74] et isotactique

[75]. Il apparaît dans les deux cas une baisse de la perméabilité grâce à une diminution du terme de diffusion. Pour illustrer ceci, la Figure I.14 montre la diminution de perméabilité du dichlorométhane en fonction du taux de silicate pour la matrice syndiotactique. Selon les auteurs de cet étude cette diminution est très significative (1 à 2 décades).

I.7.3. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme

Les nanocomposites polymère/silicate lamellaire présentent en général des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Blumstein [54] fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges.

L'introduction de plaquettes d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition soit à l'oxygène, suivant les auteurs. Durant la dégradation il peut y avoir apparition d'une couche superficielle carbonisée [76] qui permet de diminuer la libération des produits volatiles issus de la dégradation du polymère [77].

Des tests effectués sur cône calorimétrique pour mesurer la quantité d'énergie dégagée (Heat Release Rate HRR) durant la combustion ont permis d'observer une diminution importante de celle-ci. La présence de charge permet aussi d'augmenter la température de ramollissement (le HDT Heat Distortion Temperature) [78].

Ces phénomènes restent néanmoins de faible amplitude, mais encouragent de nombreuses recherches dans l'industrie du câblage. Sud-Chemie commercialise un compound EVA/PE contenant une nouvelle nano charge pour fournir un retardateur de flamme sous halogènes dans les fils et câbles.

I.7.4. Autres propriétés des Nanocomposites

I.7.4.1. Stabilité dimensionnelle

On trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion [79, 80], facteur important lors de la mise en œuvre.

I.7.4.2. Conductivité Ionique

Wu et al. [81] ainsi que Vaia et al. [82] ont ouvert la voie de l'utilisation des nanocomposites lamellaires pour les électrolytes solides. Vaia et al. Montrent une stabilité de la conductivité ionique dans le cas de mélanges POE/Montmorillonite à température ambiante comparé au POE/LiBF₄ traditionnellement utilisé (fig.I.15).

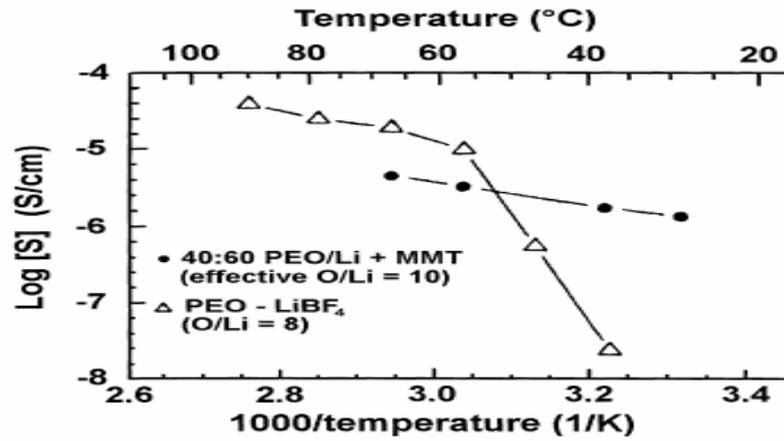


Fig.I.15. Représentation d'Arrhénius de la conductivité ionique pour un mélange LiBF₄/POE et un nanocomposite POE/MMT [82].

I.8. Conclusion de la partie théorique

En conclusion, on peut dire que l'utilisation de la montmorillonite même en faible concentration comme renfort pour les polymères permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés considérablement améliorées. Cette amélioration des propriétés est intimement liée à la dispersion de la montmorillonite et le contrôle des interactions polymère/particules. Ces deux paramètres ne sont pas indépendants et dépendent de plusieurs autres facteurs tel que la nature de l'ion organique avec lequel l'organomodification de la montmorillonite est effectuée, le taux de recouvrement de la montmorillonite par cet ion, le type du polymère et la méthode d'élaboration du nanocomposite.

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

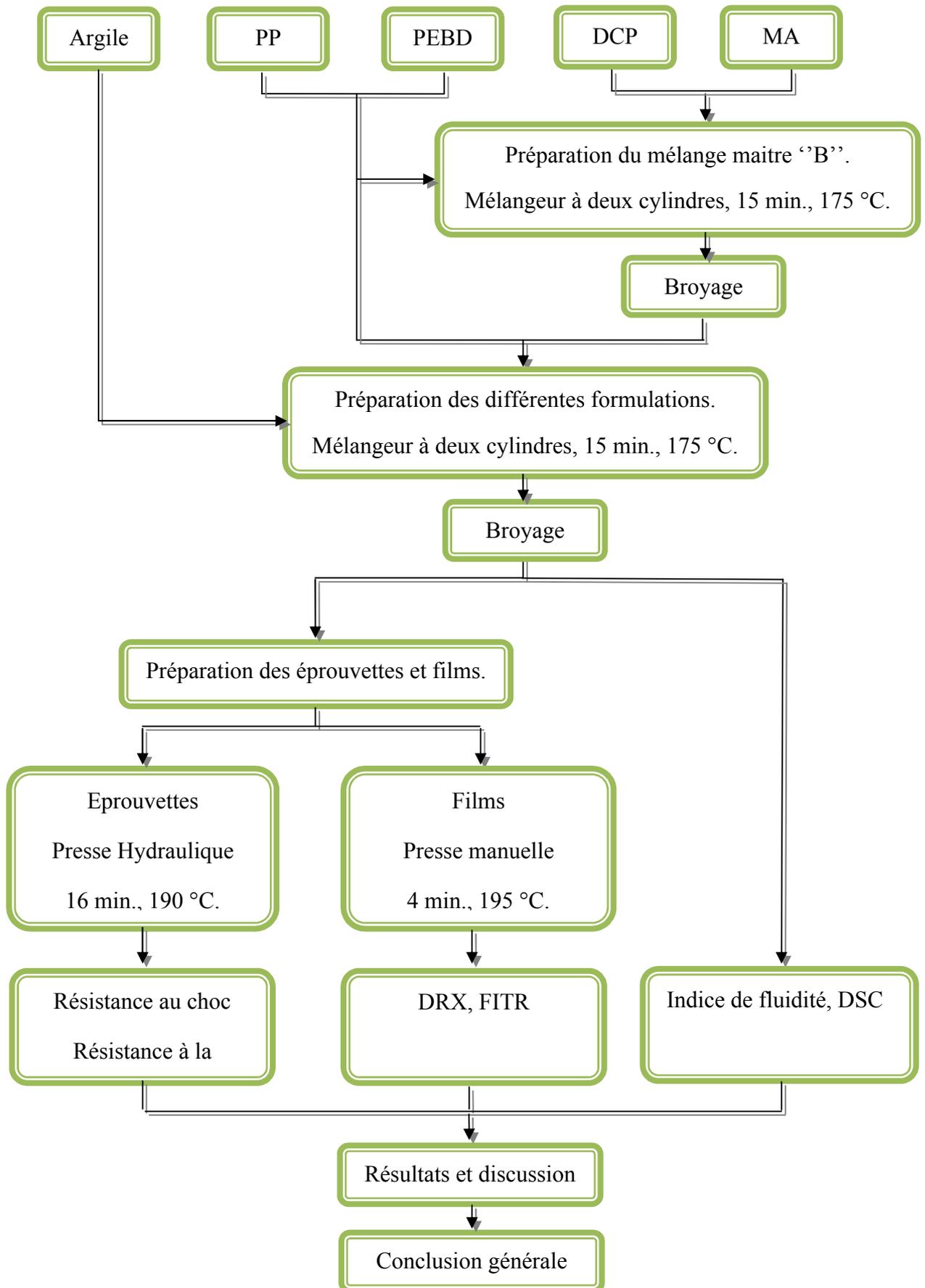


Fig.II.1. Organigramme de la partie expérimentale.

Dans cette partie, il s'agit de décrire les propriétés des composants de base des nanocomposites, les méthodes suivies pour l'élaboration des différentes formulations étudiées dans ce travail ainsi que leur nomenclature, et en fin les techniques expérimentales utilisées pour caractériser leurs différentes propriétés.

II.1. Composants de base

Dans cette étude, deux matrices thermoplastiques ont été utilisées à savoir le polypropylène et le polyéthylène basse densité, en plus de l'argile qui est utilisée comme charge, l'anhydride maléique, et le dicumyle peroxyde, ainsi le dialkyle ammonium méthosulfate sont utilisés comme agents compatibilisants.

II.1.1. Le polypropylène

Le polypropylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique est de la forme $[-CH_2-CHCH_3]_n-$, dans sa forme la plus stable, les chaînes de polypropylène adoptent une conformation en hélice, comportant trois motif de constitution par tour.

Le grade de polypropylène homopolymère utilisé dans cette étude, est commercialisé sous le nom PP 500 P (SABIC), il est caractérisé par une température de fusion de 170°C, un MFI = 3g/10min (à 230 °C sous 2,16 kg), et une densité de 0,905.

II.1.2. Le polyéthylène basse densité

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant également à la famille des polyoléfines. Sa formule chimique générale est $[-CH_2-CH_2-]_n$. Les macromolécules du polyéthylène adoptent une conformation stable en zigzag planaire (fig. 2.1) qui correspond à un arrangement trans des liaisons C-C du motif de constitution. La présence des groupements latéraux peut perturber la conformation des chaînes, mais elle ne modifie pas la structure cristalline. La phase orthorhombique est la phase cristalline la plus courante du polyéthylène. Les paramètres de maille sont $a = 7,47 \text{ \AA}$, $b = 4,945 \text{ \AA}$ et $c = 2,547 \text{ \AA}$. Dans cette maille élémentaire, l'axe cristallographique c correspond à l'axe des chaînes.

Le polyéthylène utilisé dans cette étude est le LDPE nExCoat 5 (SABIC) , qui est un polyéthylène à basse densité, sa température de fusion est de 105°C, son MFI=5 (à 190°C sous 2,16 kg), sa densité est de 0,919.

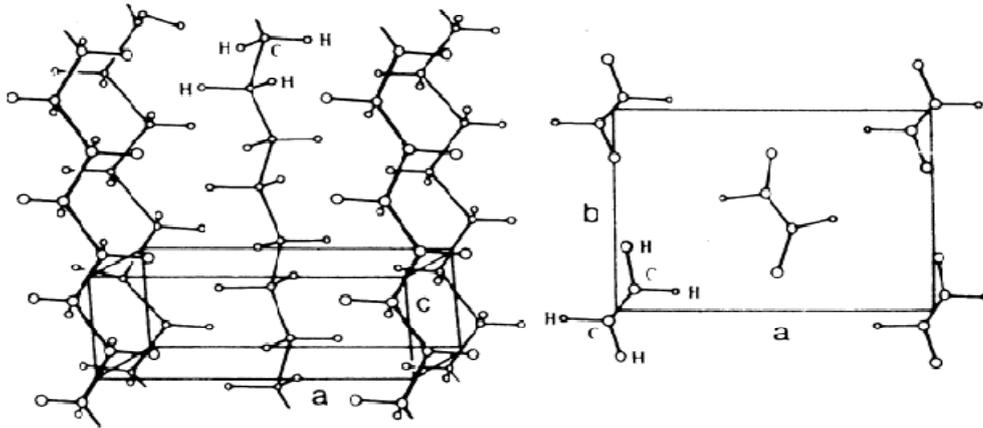


Fig. II.2. Arrangement planaire en zigzag des chaînes de polyéthylène dans une maille cristalline orthorhombique.

II.1.3. L'argile

L'argile utilisée dans ce travail est une bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie), Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids).

Composant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05

II.1.4. Agents compatibilisants

II.1.4.1. L'anhydride maléique

L'anhydride maléique utilisé (COCHCHCOO) est de marque MONTPLET & ESTEBANSA, il a un intervalle de fusion de 51-54 °C.

II.1.4.2. Le dicumyle peroxyde

Le dicumyle peroxyde utilisé à une pureté de 58 %.

II.1.4.3. Le dialkyl ammonium méthosulfate

Les tensioactifs de type alkyl ammonium sont généralement utilisés afin de modifier la MMT organiquement.

L'agent de modification organique utilisé dans cette étude est le dialkyl ammonium méthosulfate portant le nom commercial CHIMASOFT vk 90, il a les propriétés suivantes :

Formule chimique : $C_{21}H_{47}O_8NS$

Aspect à 20°C : Cire blanche.

Aspect à 50°C : Liquide.

Point de cristallisation : 39°C.

Densité à 50°C : 0,96.

II.2. Equipements utilisés

Tous les mélanges étudiés dans cette étude ont été préparés sur un mélangeur à deux cylindres de marque RODOLFO COMERIO, la longueur et le diamètre des cylindres sont 40 cm et 20 cm respectivement, la vitesse de rotation sur ce mélangeur est 30 rpm. Les éprouvettes de traction et de choc ont été préparées par moulage par compression en utilisant une presse hydraulique de marque DAVENPORT (25T), possédant une pression et une température maximale de 200kg/cm² et 300°C respectivement. Le test de l'indice de fluidité a été réalisé à l'aide d'un fluidimètre de marque CONTROLAB SF 12, la température maximale qui peut être atteinte sur cet équipement est 300°C. Le test de choc a été réalisé sur un pendule de choc de marque Ceast type 6546/000, le poids du marteau utilisé est 25 J, l'hauteur de chute est 600mm, et la vitesse de choc est 335 cm/s. Le test de traction a été effectué en utilisant une machine de traction de marque CEAST type ZWIK/ROELL, la vitesse d'élongation de cette machine peut atteindre 1000 m/min, sa force maximale est de 10 kN. Le test de DSC a été effectué sur une machine de DSC METTLER 30. La caractérisation par FTIR a été effectuée à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER type SPECTRUM 1000. Les films destinés à la DRX ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS® D 500, équipé de goniomètre à géométrie BRRAG-BRENTANO.

II.3. Mise en œuvre

II.3.1. Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques très fines, qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par Na-MMT.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser 37,5 g de bentonite brute naturelle dans une solution de 500 ml d'eau distillée et 50 ml d'eau

oxygénée. Cette solution est soumise à une bonne agitation pendant 2 jours. Après on procède à une séparation par centrifugation pendant 20 minutes avec une vitesse de centrifugation de 6000 tr/min. à la fin de la centrifugation, les particules lourdes occuperont le fond des tubes, ces dernières sont de couleur grisâtre, elles sont éliminées, et on ne récupère que les particules les plus fines qui restent dans le haut des tubes.

La fraction récupérée est dispersée en suite, dans une solution de NaCl 1M, avec un pH = 4,7 par ajout d'HCl « goutte à goutte », cette solution est mise sous agitation pendant 24 heures, suivis d'une centrifugation pendant 20 minutes avec une vitesse de centrifugation de 6000 tr/min. La montmorillonite récupérée est dispersée ensuite dans une solution NaCl 1M et mise sous agitation pendant 24 heures, le surnageons est éliminé par une centrifugation pendant 20 min avec une vitesse de centrifugation de 6000 tr/min.

La montmorillonite récupérée est dispersée dans une solution de NaCl 1M, avec un pH= 8 par ajout de NaOH, ce système est agité pendant 24 heures. Puis centrifugé pendant 20 min avec une vitesse de centrifugation de 6000 tr/min.

L'argile est ensuite dispersée dans une solution NaCl 10^{-3} M puis centrifugée de la même manière que dans les étapes précédentes, cette étape est répétée au moins une fois.

La montmorillonite récupérée, est ensuite dispersée dans de l'éthanol pur pendant 2 heures, puis récupérée par centrifugation pendant 5 min (6000 tr/min).

La montmorillonite est séchée à une température de 60°C pendant 48 heures, puis broyée et tamisée, seule les particules ayant un diamètre inférieur de 50 μ m sont récupérées.

II.3.2. Préparation de la montmorillonite organophile

- 1) On prépare une première solution de 500 ml d'eau distillée contenant 20 g de Na-MMT, qui sera chauffée jusqu'à 80° C et agitée pendant 1 heure.
- 2) Une deuxième solution est aussi préparée en parallèle avec la première, cette dernière est composée de 200ml d'eau distillée + 1,15 ml d' HCl, elle aussi portée à la même température de la première solution (c-à-d 80° C), puis on ajoute 8g du Dialkylammonium méthosulfate et on la laisse sous agitation pendant 1 heure à son tour.
- 3) La deuxième solution est ajoutée goutte à goutte à la première solution, le mélange de ces dernières est laissé sous agitation pendant 3h.
- 4) La suspension est en suite filtrée puis séchée pendant 36 heures à 85 °C.

II.3.3. Préparation du mélange maitre PP/PE traité par l'anhydride maléique

Pour le greffage de l'anhydride maléique (MAH) sur le PP et le PEHD, 80g de PP et 20g PEBD sont mélangés tout d'abord sous forme de granulés, ce mélange est en suite introduit dans le mélangeur à deux cylindres chauffé à une température de 175 °C (la vitesse des cylindres est de 30 rpm), ce mélange est laissé se malaxer pendant 5 min, en suite 0,5 de dicumyl peroxyde est ajoutée au mélange après deux minutes, 0,33g de MAH est introduite au mélange, le tout est laissé se mélanger sur le mélangeur pendant 3 minutes supplémentaires, le mélange obtenu grâce à cette opération sera appelé Batch (B.) dans ce qui suit de cette étude.

II.3.4. Préparation des nanocomposites à l'état fondu

Toutes les formulations dans cette étude, ont été préparées sur un mélangeur à deux cylindres, à une température de 175 °C et une vitesse de rotation de 30 tr/min pendant 15 min de la manière suivante:

* Pour les formulations qui ne contiennent pas de montmorillonite, On commence par introduire le PP suivi par le PEBD et on les laisse se mélanger pendant 5 min, après on introduit le batch (préparé dans II.2.3) après homogénéisation de ce dernier avec le mélange des deux polymères (après 3 min) on introduit l'anhydride maléique et on laisse le tout se mélanger pendant 7 minutes supplémentaires.

*Pour les formulations qui contiennent la montmorillonite, on procède de la même manière sauf qu'après une minute de l'introduction de l'anhydride maléique on introduit la montmorillonite et on laisse le tout se mélanger pendant 6 minutes supplémentaires.

Les feuilles obtenues sont découpées en morceaux qui sont broyés à l'aide d'un broyeur.

Les différentes formulations préparées dans cette étude sont résumées dans le tableau II.2

Tableau II.2. Différentes formulations préparées.

Quantité Constituant	g	g	g	g
PP	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50
Batch	3	6	9	15
PP	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50
Batch	0	0	0	0
Na-MMT	1	2	3	5
PP	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50
Batch	3	6	9	15
Na-MMT	1	2	3	5
PP	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50
Batch	0	0	0	0
O-MMT	1	2	3	5
PP	50	50	50	50
PEBD	50	50	50	50
Batch	3	6	9	15
O-MMT	1	2	3	5

NB. Une formulation à base de PP et PEBD sans autre additif, a été aussi préparée.

II.4. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes utilisées dans les tests de résistance à la traction et aux chocs ont été préparées par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique selon les conditions opératoires suivantes :

- Température des deux plateaux : 190 °C.
- Temps de prés chauffage : 10 min.
- Temps de dégazage : 1 min.
- Temps de compression : 5 min « sous une pression de 150kg/cm²».
- Le refroidissement est effectué à l'air libre.
- Les dimensions des éprouvettes de tractions:150 mm X 13 mm x 2,5 mm.
- Les dimensions des éprouvettes de choc:65 mm x 13 mm x 2,5mm.

II.5. Préparation des films

Les films utilisés dans les tests de spectroscopie infrarouge "FTIR", et la diffraction des rayons X, ont été préparés par compression dans une presse hydraulique selon les paramètres suivants:

- Température des deux plateaux: 195 °C.
- Temps de préchauffage: 3 min.
- Temps de dégazage: 1 min.
- Pression appliquée: 150 kg/cm².
- Le refroidissement se fait à l'air libre.

II.6. Méthodes de caractérisation

II.6.1. Spectroscopie IRTF

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm⁻¹ peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infra-rouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par

un accroissement de l'amplitude de la vibration. Ces absorptions sont quantifiées. En effet, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien décrit par loi de Hooke

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \dots\dots\dots (II.1)$$

où $\bar{\nu}$ est la fréquence de vibration, C la vitesse de la lumière, f la constante de force de la liaison, M_x et M_y les masses respectives des atomes X et Y.

Finalemment, seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Ainsi, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que des bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles.

Il existe de nombreux modes de vibrations, principalement l'élongation (avec variation de la distance inter-atomique); la déformation angulaire (avec variation de l'angle entre deux liens adjacents).

La majorité des études IR effectuées aujourd'hui fait intervenir une transformée de Fourier. La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette méthode permet d'améliorer la résolution à $0,01 \text{ cm}^{-1}$ et a l'avantage d'être rapide.

Dans ce test, l'information est digitalisée et stockée avec la possibilité d'enregistrement sur CD. La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} pour un domaine de longueur d'ondes s'étendant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

II.6.2. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon. La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \dots\dots\dots(II.2)$$

où λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident (dans nos calculs $\lambda= 1,54$), d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (Fig. II.2).

La diffraction est généralement donnée en fonction de l'angle θ , mais elle peut aussi être donnée en fonction du vecteur de diffusion $\vec{Q}_z = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ qui vérifie :

$$Q_z = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} \dots\dots\dots(II.3)$$

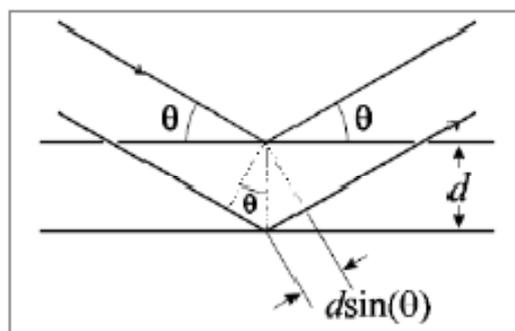


Fig.II.3. schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

Ainsi une expérience de DRX permet de tracer un spectre comportent des pics dont les positions en θ correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc

directement lié à la taille des cristaux. En mesurant la largeur des pics à mi hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) on peut avoir une idée de la taille des cristallites L et ce en appliquant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \dots\dots\dots (II.4)$$

où k est un facteur de forme qui vaut 0,89 (on utilise souvent la valeur arrondie 0,9) et $\Delta(2\theta)$ est la valeur de la largeur à mi-hauteur. On peut ainsi remonter aux nombres de plans cristallins sachant que $L = n \cdot d_{hkl}$.

II.6.3. Essai de résistance à la traction

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques Semi-cristallins est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à la température ambiante. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse (-100°C pour le PE) est située bien au dessous de la température ambiante.

La contrainte est définie comme étant la force agissant sur une surface donnée, elle représente la force par unité de surface du matériau sur lequel cette force est appliquée.

$$\sigma = F/S \dots\dots\dots (II-5)$$

Où σ : Résistance à la traction

F : Force de traction [kgf]

S : Section de l'éprouvette [cm²]

$$S = l \times e \dots\dots\dots (II-6)$$

l : Largeur de la partie calibrée de l'éprouvette [cm]

e : Epaisseur de l'éprouvette [cm]

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \dots\dots\dots (II-7)$$

ε : Déformation en pourcentage (%)

ΔL : Allongement en cm.

L_0 : Longueur initiale en cm.

Dans cette étude l'essai de traction a été effectué à la température ambiante sur une machine de traction ZWICK ROEL, assistée par microordinateur. Les éprouvettes ont été préparées selon la norme ASTM D-638.

Après détermination des dimensions de l'éprouvette celle-ci est installée dans l'appareil entre les deux mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe pendant que l'autre est mobile et qui est reliée à un système d'entraînement, la vitesse utilisée était de 50 mm/min.

II.6.4. Essai de résistance au choc

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, la fragilité d'un matériau. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à la température, ainsi que de la géométrie (entailles) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes.

Les résultats dans ce test, sont exprimés sous forme de résilience, ou énergie par unité de largeur (J/m), ou bien énergie rapportée à la section, sous l'entaille si elle existe (résilience transversale en kJ/m^2).

Dans cette étude, on a suivi la méthode IZOD sachant que toutes les éprouvettes de chocs comportent au milieu une entaille de 3 mm. La résilience a_k (ou résistance au choc en kJ/m^2) a été calculé suivant l'équation suivante:

$$a_k = A_k / [e (L-p)] \dots \dots \dots (II.8)$$

où

A_k : Energie moyenne absorbée en kJ/m^2 .

e : Epaisseur de l'éprouvette.

L : Largeur de l'éprouvette.

P : Profondeur de l'entaille en mm.

Le marteau utilisé est de 7,5 joules.

II.6.5. Détermination de l'indice de fluidité (MFI)

L'indice de fluidité ou le "Melt Flow Index " (MFI) est un test qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière. C'est le taux de polymère fondu, en gramme qui est exclu par la filière capillaire en 10 minutes, poussé par une charge spécifique. Le MFI est une indication de la viscosité du polymère, et donc de sa masse molaire moyenne. Une résine de faible viscosité s'écoulera facilement et aura un fort MFI. Cet indice permet de classer les résines en fonction de leurs applications pour un type de polymère donné : les résines de MFI élevé seront utilisées pour l'injection et celles de MFI faible pour l'extrusion.

La matière broyée des différentes formulations est extrudée à travers une filière de 2,09 mm de diamètre et 8 mm de longueur à une température de 210°C, sous la pression d'une charge de 2,16 kg. Cet essai a été effectué à l'aide d'un MELT INDEXER modèle 5 suivant la norme ASTM D 1238. Pour le calcul de l'indice de fluidité on a utilisé la relation suivante:

$$MFI = 600.M/t.....(II.9)$$

Où:

M est la masse de l'extrudât en grammes.

t est le temps entre deux coupes de l'extrudât en seconde.

II.6.6. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Cette technique principalement connue sous sa dénomination anglaise DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon à la même température qu'une référence au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement. Expérimentalement l'échantillon et une référence sont placés chacun dans une coupelle placée sur une plaque thermoélectrique

(constante) elle-même placée dans le four dont la température est programmée. Sous l'emplacement des deux coupelles sont soudés deux thermocouples permettant l'enregistrement d'une tension Y proportionnelle à la différence de température ΔT entre les deux coupelles.

Cas d'un chauffage à vitesse constante :

Si Y est le signal mesuré par rapport au zéro de l'appareil obtenu, les deux coupelles étant vides :

$$dQ/dt = \alpha Y \dots \dots \dots (II.10)$$

dQ/dt étant la puissance calorifique absorbée par l'échantillon et α la constante d'étalonnage de l'appareil.

- Lorsque l'on chauffe à la vitesse $v = dT/dt$ un échantillon inerte de masse m et de chaleur massique c :

$$dQ/dt = mcdT/dt = mcv \dots \dots \dots (II.11)$$

il s'établit donc une nouvelle ligne de base d'ordonnée $Y_1 = (mc_1v)/\alpha$

- Si l'échantillon change brutalement de chaleur massique (exemple : transition vitreuse), on observe un saut de ligne de base $\Delta Y = (mv\Delta c)/\alpha$.

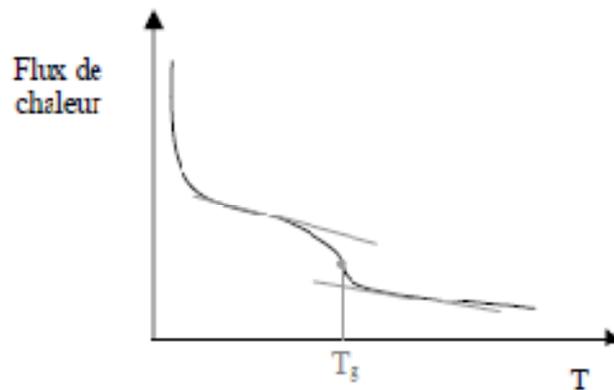


Fig.II.4. Représentation schématique d'une transition vitreuse mesurée par DSC.

- Si l'échantillon subit entre T_1 et T_2 une transformation e.g. une fusion, dont l'enthalpie vaut ΔH , la chaleur massique restant identique de part et d'autre de la transformation, en intégrant le pic observé on obtient :

$$\Delta H = \alpha \int_{T_1}^{T_2} (Y - Y_f) dt \dots\dots\dots(II.12)$$

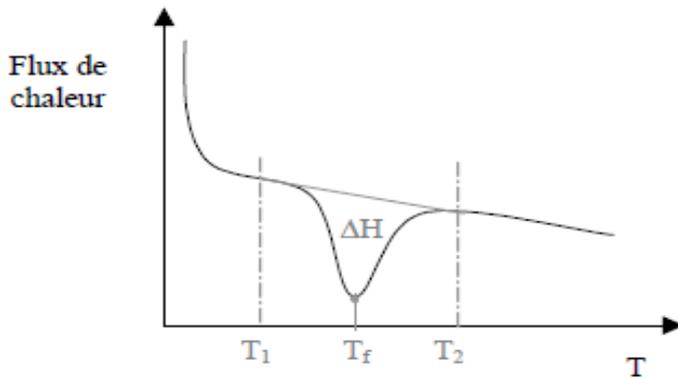


Fig.II.5.Représentation schématique d'un pic de fusion mesuré par DSC.

On peut donc déduire ΔH de l'aire du pic observé et ainsi pouvoir déterminer des taux de cristallinité.

L'essai de DSC réalisé dans cette étude, est effectué sous azote, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, de la température ambiante (25 °C), jusqu'à 450 °C.

RESULTATS ET DISCUSSION

III. Résultats et discussion

III.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

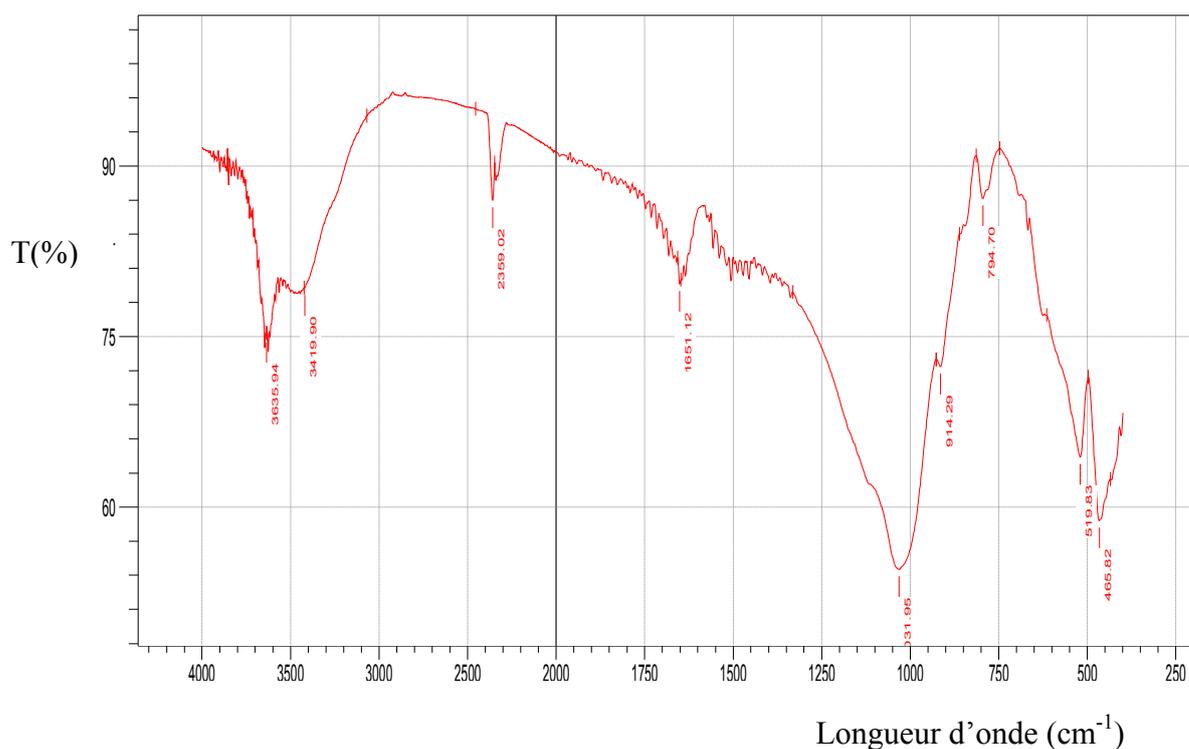


Fig. III.1. Spectre IRTF de la Na-MMT.

La figure III.1 représente le spectre IRTF de la montmorillonite sodique. Dans le cadre de cette étude seules les bandes présentant un intérêt pour notre étude seront citées. Le spectre IRTF de la Na-MMT peut être décomposé comme suit :

- Entre 1600 et 1700 cm^{-1} apparaît une bande qui est attribuée aux vibrations des groupements OH d'eau. L'eau interfoliaire apparaît à 1640 cm^{-1} et l'eau interparticulaire apparaît vers 3419 cm^{-1} .
- De 3500 à 3800 cm^{-1} on trouve une bande qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à un

atome d'aluminium ou à un atome magnésium, ou alors à deux atomes d'aluminium.

- La bande située à 1651 cm^{-1} représente les vibrations des molécules d'eau absorbées entre les feuillets.
- Une bande intense apparait entre 900 et 1200 cm^{-1} centrée vers 1031 cm^{-1} , celle-ci correspond aux vibrations de la liaison SiO.
- Les bandes situées à 519 cm^{-1} et 465 cm^{-1} représentent les vibrations de déformation des liaisons SiO-Al, SiO-Mg, SiOFe respectivement.

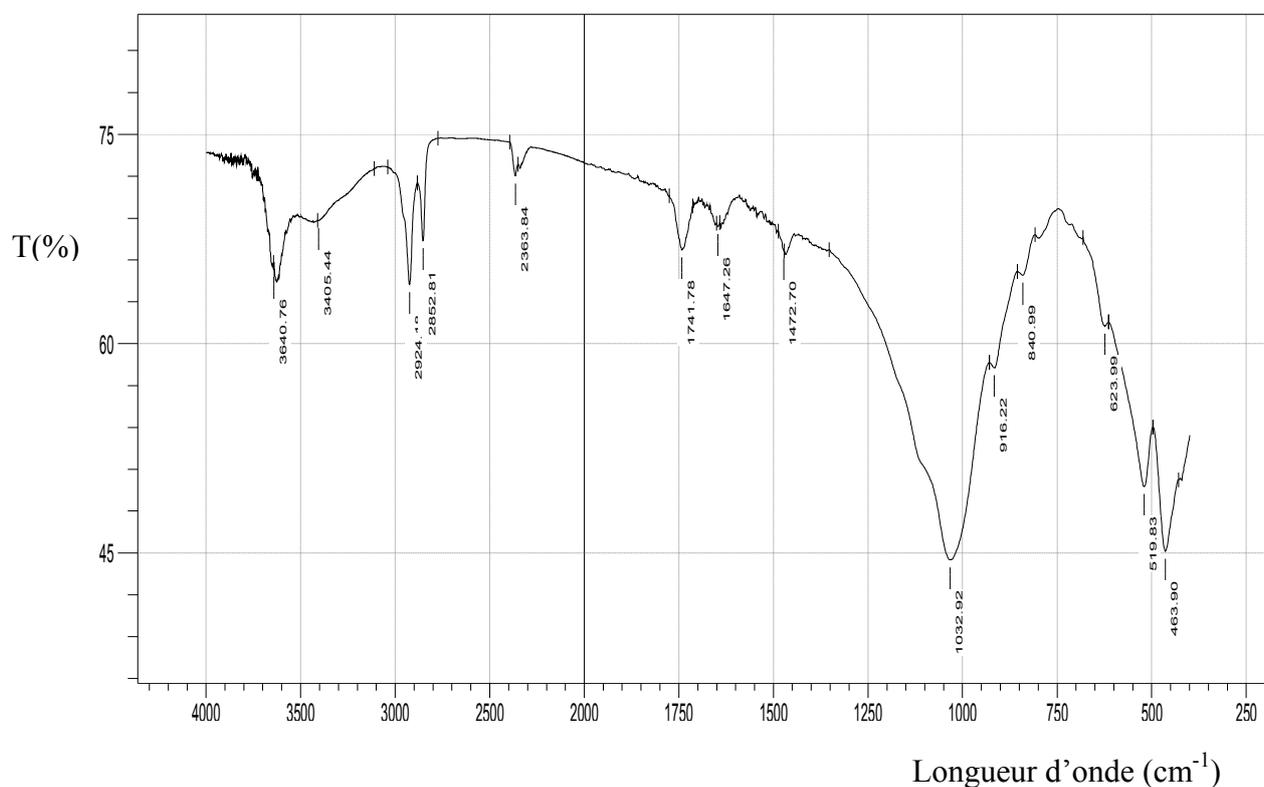


Fig. III.2. Spectre IRTF de la O-MMT.

La figure III.2 représente le spectre IRTF de la O-MMT. L'analyse de ce spectre nous permet la lecture suivante :

- La bande observée entre 2950 et 2850 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupement alkyle, du dialkyl ammonium

méthosulfate utilisé pour la modification organique de la montmorillonite sodique.

- Entre 1500 et 1450 cm^{-1} apparaît une bande qui correspond aux vibrations de déformation des liaisons C-H présent dans le groupement alkyle du dialkyl amonium méthosulfate.

D'après ces spectres on peut conclure que la modification organophile de l'argile utilisée dans cette étude a été réalisée avec succès.

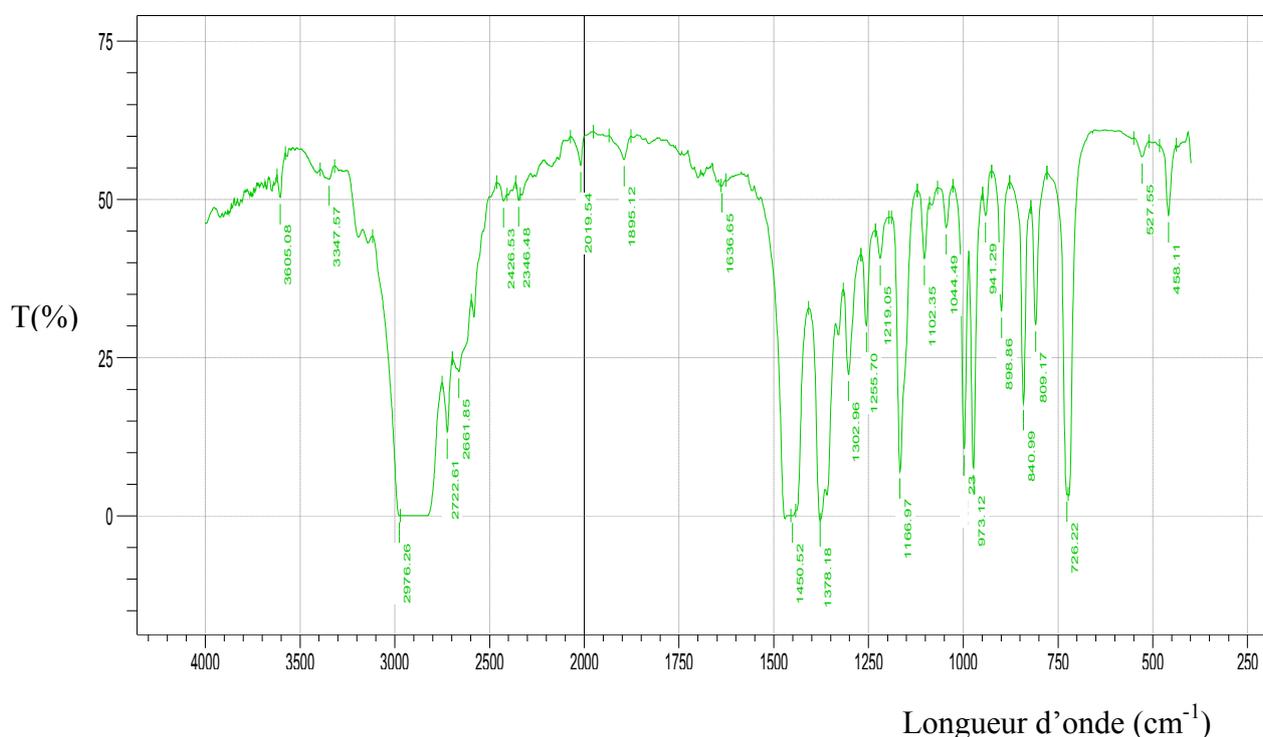


Fig. III. 3. Spectre IRTF de la formulation PP/PEBD.

Les figures III.3 et III.4 représentent les spectres IRTF des formulations PP/PEBD et PP/PEBD/5 O-MMT/B. respectivement. A partir de ces spectres on observe essentiellement les pics des bandes caractéristiques des deux homopolymères constituant les mélanges. Ces pics sont les suivants :

- L'apparition des bandes caractéristiques du groupement $-\text{CH}$ du $(-\text{CH}_2)$ dans la zone $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

- L'apparition des bandes caractéristiques du groupement $-CH$ du $(-CH)$ dans la zone $1500-1200\text{ cm}^{-1}$.
- L'apparition des bandes caractéristiques du groupement $-CH$ du $(-CH_3)$ dans la zone $1500-1400\text{ cm}^{-1}$.

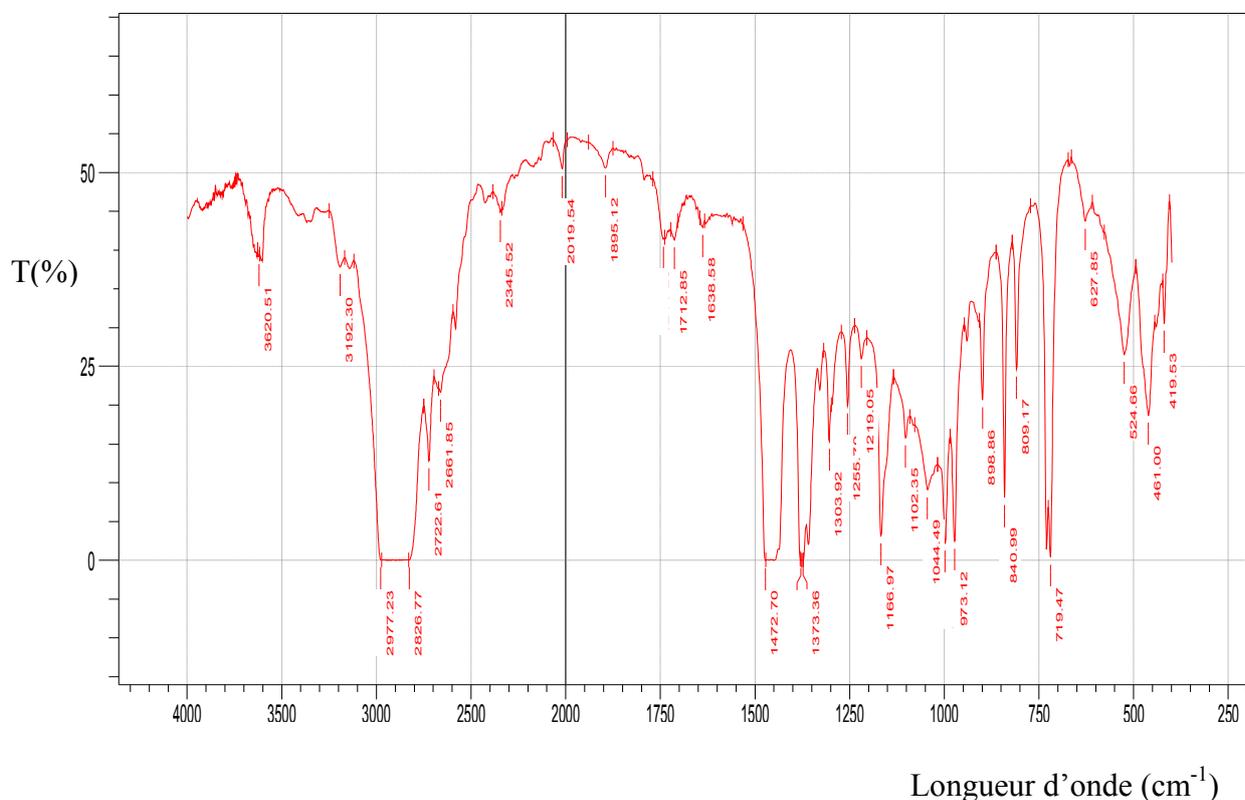


Fig. III.4 .Spectre IRTF de la formulation PP/PEBD/5 O-MMT/B.

Des pics sont aussi observés à 1750 cm^{-1} - 1711 cm^{-1} et une faible bande à 1855 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements carbonyle $(-C=O)$ du cycle de l'anhydride maléique, et l'acide carboxylique ; ce qui est dû à la décomposition partielle du MA qui forme l'acide carboxylique.

- Les pics caractéristiques de la montmorillonite traitée sont superposés avec les pics caractéristiques du groupement $-CH$ du $(-CH_2)$ dans la zone $3000\text{ cm}^{-1}-2500\text{ cm}^{-1}$

III.2. Caractérisation par DRX

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures (III.5- III.12), la Na-MMT montre un pic caractéristique d_{001} à $2\theta = 7^\circ$, alors que celui de la O-MMT montre un pic caractéristique d_{001} à $2\theta = 6^\circ$, ce qui signifie que l'espace interfoliaire de la montmorillonite sodique a augmenté de 12,61 Å à 14,71 Å après traitement de cette dernière par le dialkyl ammonium méthosulfate.

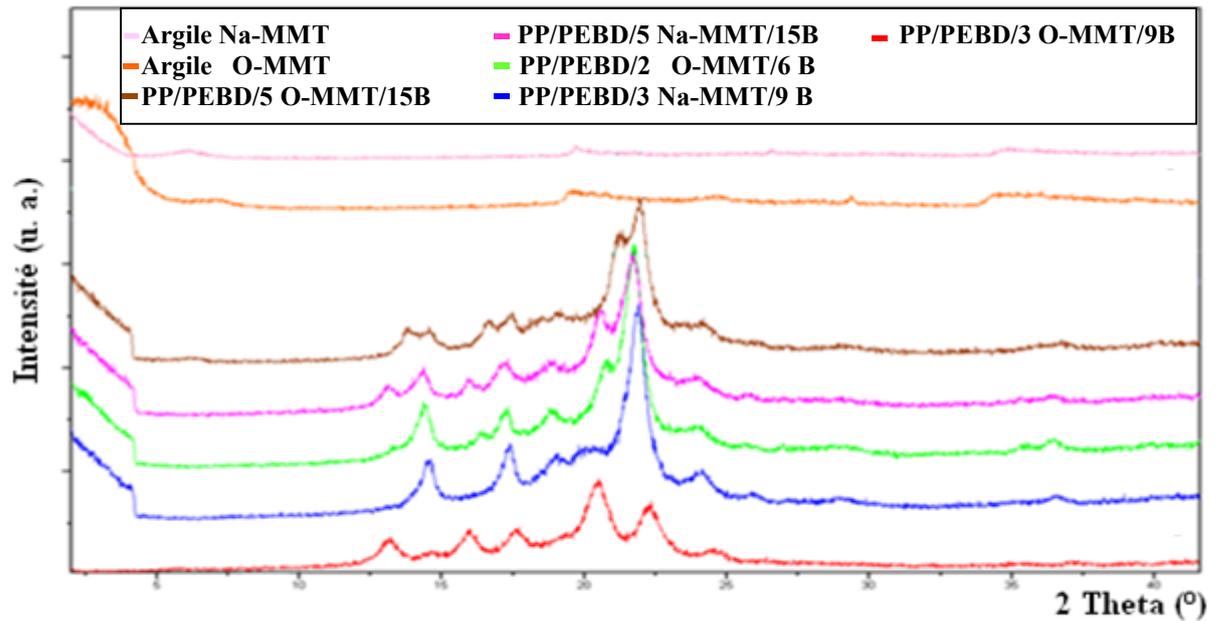


Fig. III.5. Diffractogramme des différents échantillons caractérisés par DRX.

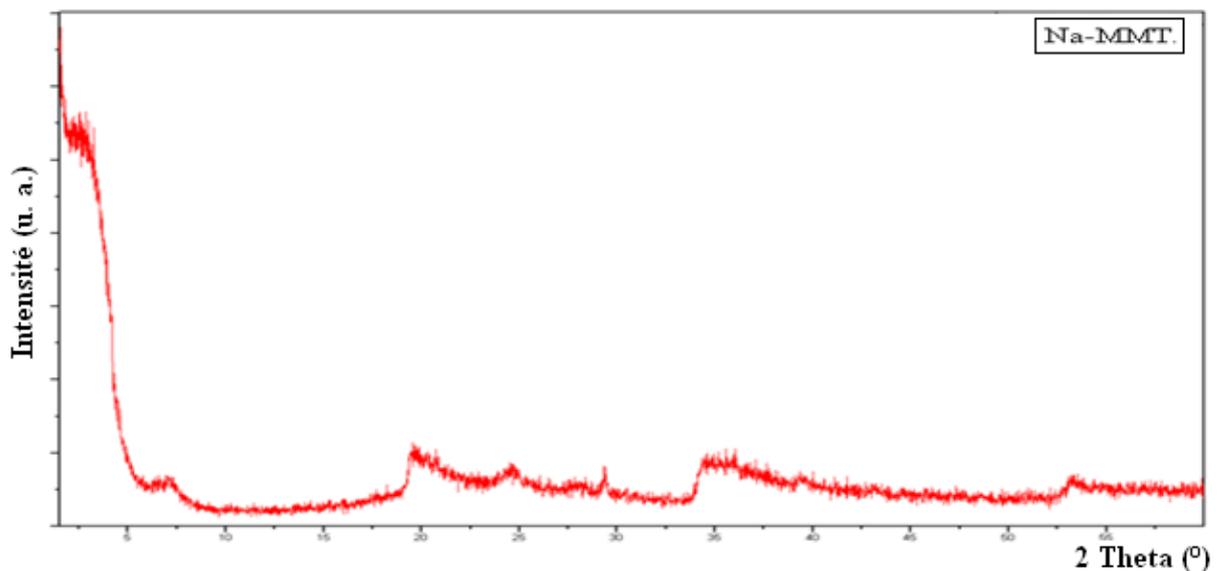


Fig. III.6. Diffractogramme de la montmorillonite sodique.

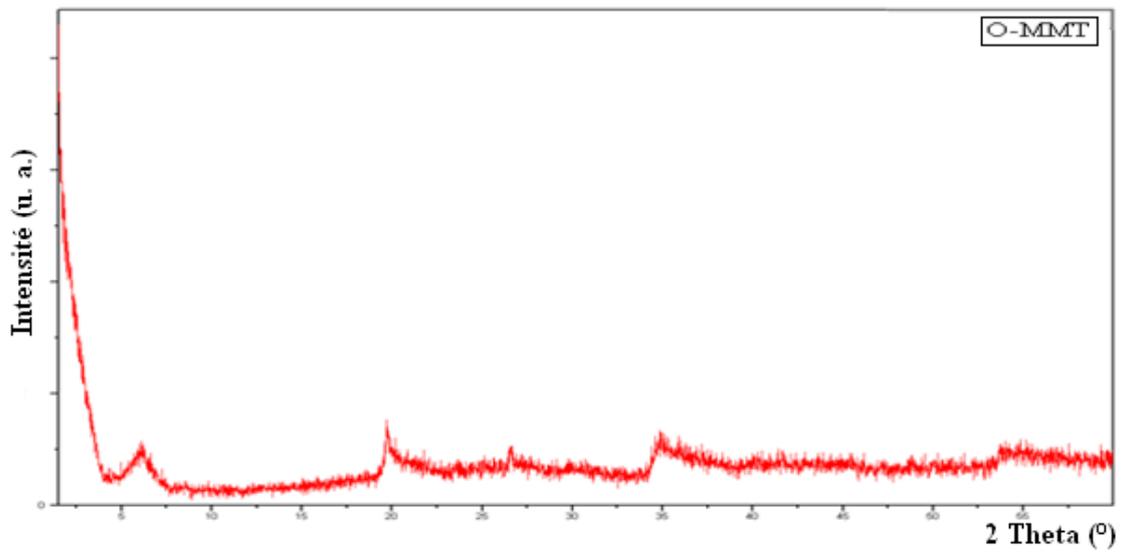


Fig. III.7. Diffractogramme de la montmorillonite organomodifiée (traitée avec le dialkyl ammonium méthosulfate).

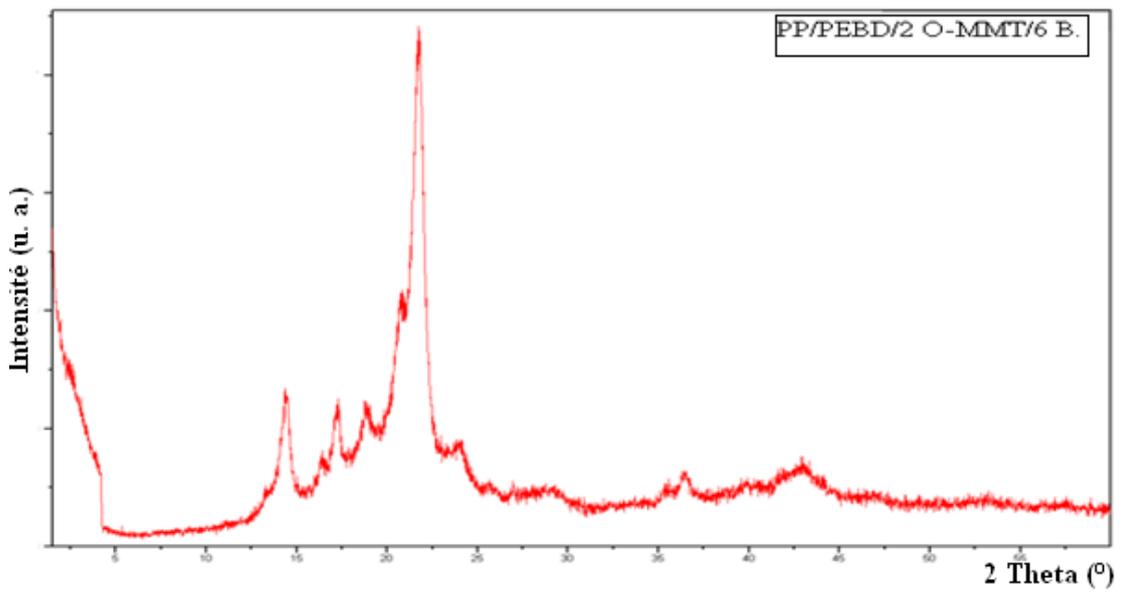


Fig. III.8. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/2 O-MMT/6 B.

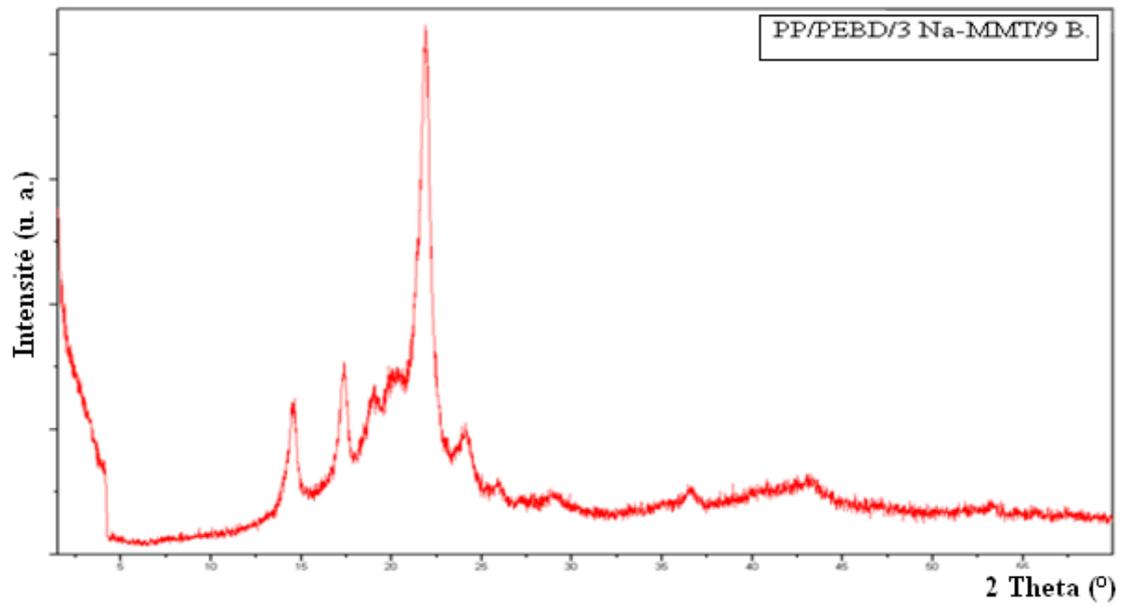


Fig. III.9. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/3 Na-MMT/9 B.

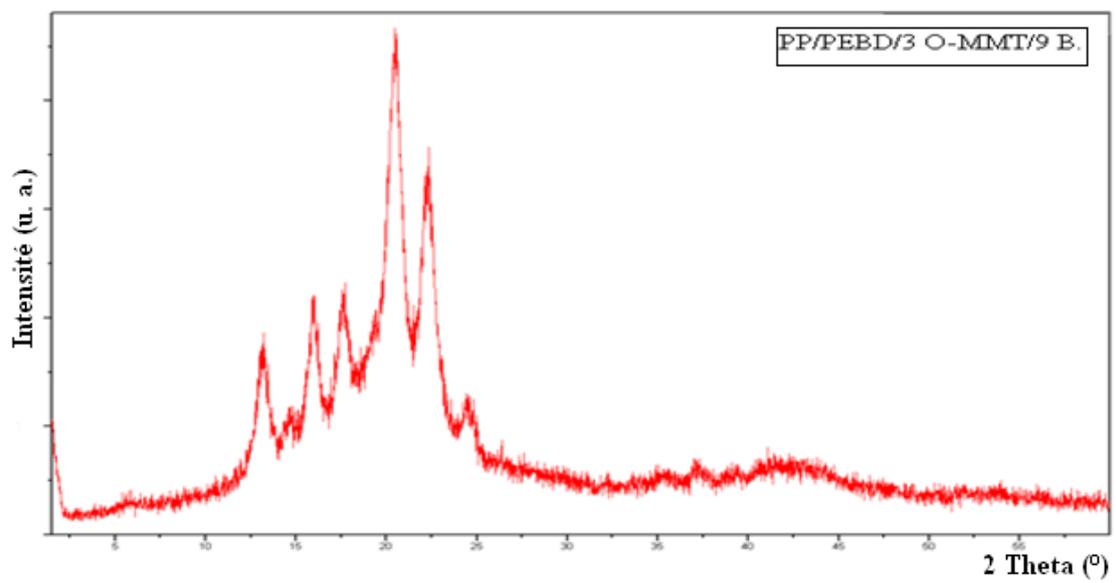


Fig. III.10. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/3 O-MMT/9 B.

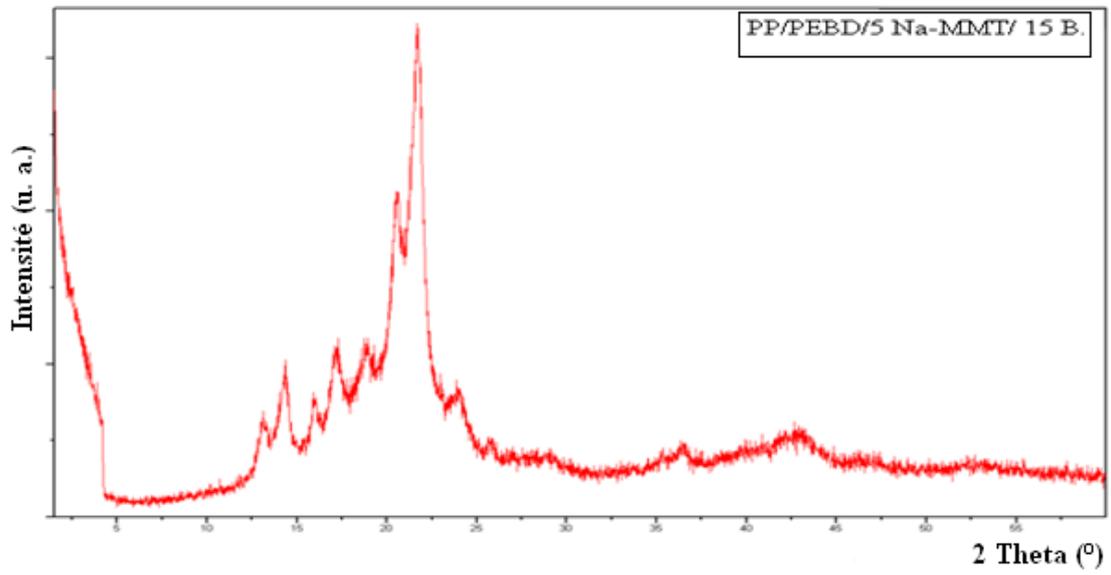


Fig. III.11. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/5 Na-MMT/15 B.

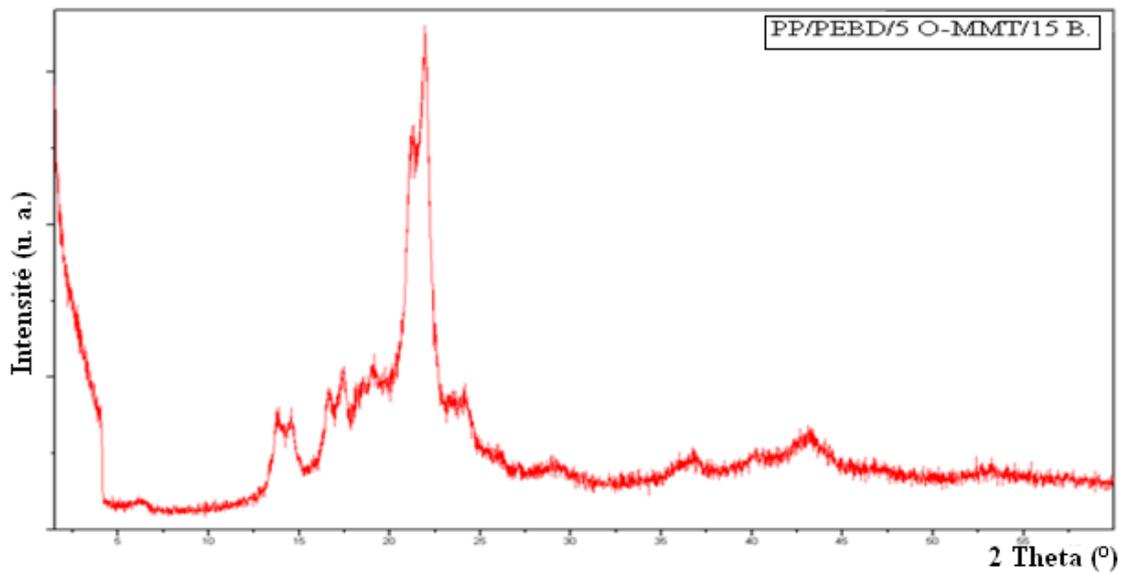


Fig. III.12. Diffractogramme du mélange PP/PEBD/5 O-MMT/15 B.

Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de la O-MMT dans une matrice de PP/PEBD en présence du Master Batsh 'B' et de la quantité supplémentaire de l'anhydride maléique conduit à l'exfoliation de la montmorillonite, chose qui est traduite par l'absence totale du pic 001 dans les spectres des mélanges PP/PEBD/2O-MMT/6B, PP/PEBD/3Na-MMT/9B, et PP/PEBD/5Na-MMT/15B. Néanmoins les spectres de PP/PEBD/3O-MMT/9B et PP/PEBD/5O-MMT/15B. montrent un pic 001 avec une nette diminution dans l'intensité et un élargissement, qui est une indication de la présence de quelques lamelles intacts, et que la O-MMT dans ces mélanges n'a été que partiellement exfoliée.

D'après ces résultats, on pense que le premier paramètre responsable de l'exfoliation de la montmorillonite dans la matrice polymérique est la présence du Master Batsh 'B' qui comporte des groupements d'anhydride maléiques polaires susceptibles d'établir des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles de la MMT, et en même temps avec les chaînes alkyles du dialkyl ammonium méthosulfate, ce qui va aider les macromolécules à pénétrer à l'intérieur de l'espace interfoliaire puisqu'elles sont compatibles avec les "courtes chaînes" porteuses des groupements fonctionnels, et par conséquent il y aura exfoliation soit totale ou partielle de la montmorillonite au sein de la matrice polymérique.

III.3. Résistance à la traction

III.3.1. Module d'élasticité et contrainte à la rupture

Les figures III.13 et III.14 représentent la variation du module d'élasticité et la contrainte à la rupture en fonction de la quantité de la MMT respectivement.

Le module et la contrainte à la rupture augmentent considérablement, avec l'incorporation de la MMT par rapport au mélange de PP/PEBD (exempt de tout autre additif). L'augmentation dans les propriétés de traction est plus importante dans la région des faibles taux de MMT (1 et 2 pcr). Ceci nous permet de dire que les feuillettes de la MMT ont été mieux exfoliées dans le cas des formulations contenant des ces faibles taux, et ont fourni un bon effet renforçant. Néanmoins avec l'augmentation du taux de la MMT des portions de l'argile seront seulement

partiellement intercalées ou encore seront présentes au sein du matériau sous forme de particules primaires.

Il est aussi, clair que même si le module d'élasticité et la contrainte à la rupture de notre mélange commencent à diminuer à partir de 3 pcr d' MMT, elles restent toujours supérieures à celles du mélange non chargé.

Il est important de signaler que l'ajout de toutes les MMT utilisées dans ce travail améliore les propriétés de traction, mais il est facile de voir que les meilleures propriétés sont observées avec la O-MMT /B. puis avec la Na-MMT/B. et puis viens en dernier lieu la O-MMT et la Na-MMT, montrant ainsi le rôle très important que peut jouer le Batch dans l'amélioration des interactions polymère/charge.

L'effet renforçant de la MMT est dû à son module et son facteur de forme qui sont très élevés ainsi qu'à sa capacité de renforcer en deux directions. L'effet renforçant est défini par la puissance et la force des interactions entre la charge et le polymère ce qui explique le fait que les meilleures propriétés sont observées dans les mélanges traités avec le Batch., car ce Batch est compatible avec les deux polymères constituant notre blende d'une part et d'autre part ce dernier aura la faculté d'établir des liaisons hydrogènes "puissantes" avec la MMT à travers ces groupements polaires qui vont s'inter-réagir avec les groupes hydrogènes des feuillets silicatés.

La meilleure exfoliation obtenue dans les formulations au faibles pcr de la MMT, donne une plus grande surface effective de contact ce qui donne des propriétés meilleures.

La O-MMT/ B. est dispersée à l'échelle du nanomètre et une partie est intercalée par les chaines de PP et de PEBD. Ceci peut confiner le mouvement segmental des macromolécules, et donc on aura comme résultat une augmentation dans le module avec l'introduction de la MMT.

La diminution dans les propriétés dans les taux élevés de la MMT est expliquée par le fait que les microclaquelures sont facilement initiées au sein des feuillets des

particules primaires faiblement retenues entre eux et puis se propagent dans la matrice polymérique.

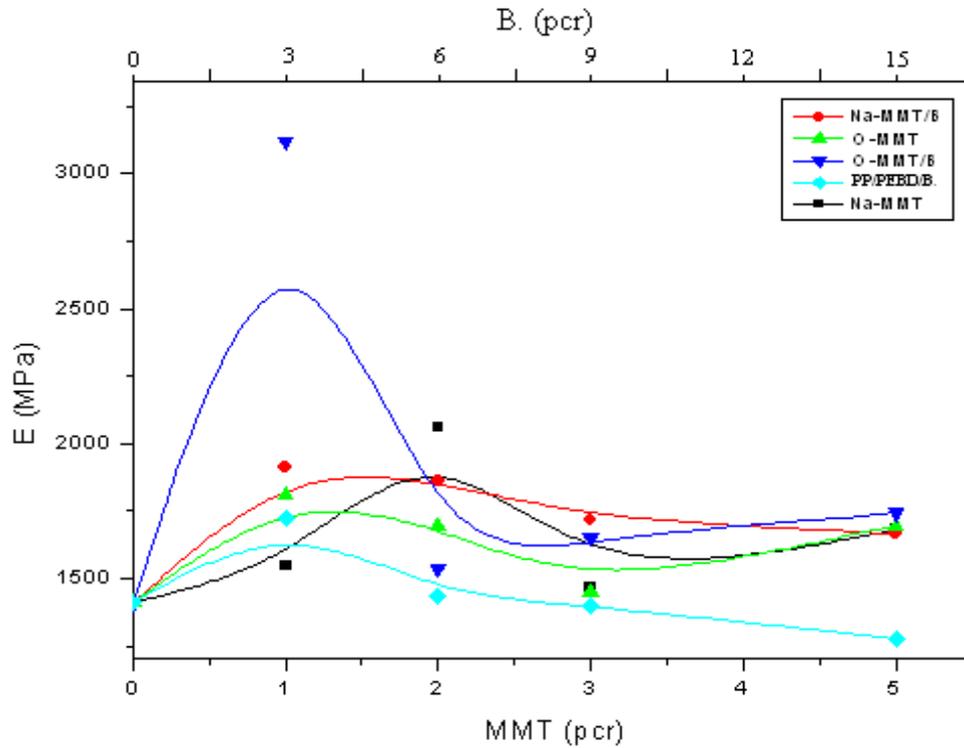


Fig. III.13. Variation du module d'élasticité en fonction de la quantité de la MMT.

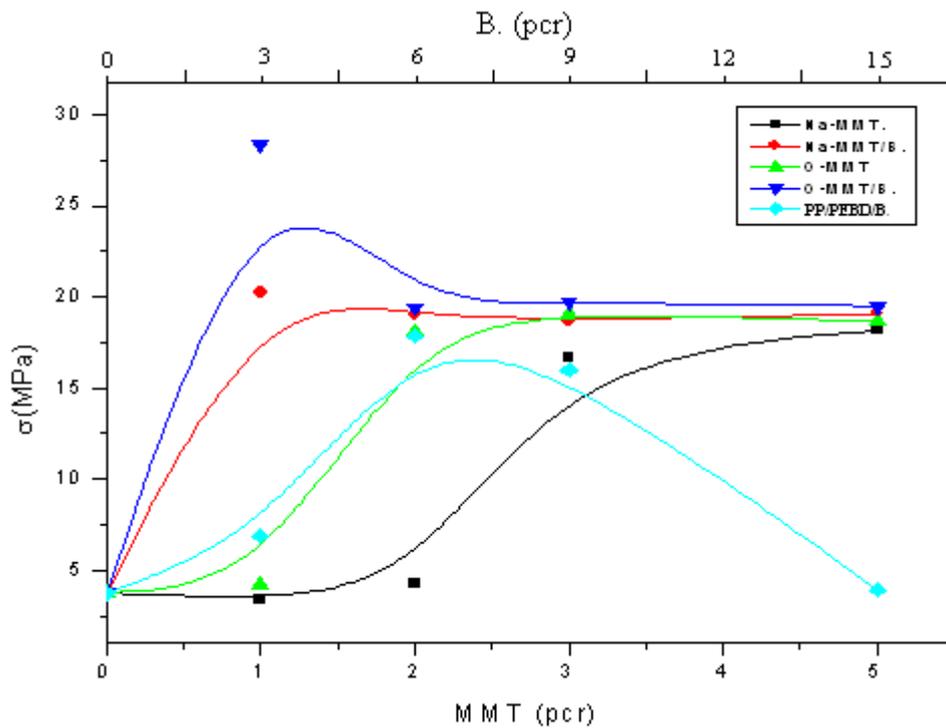


Fig. III.14. Variation de contrainte à la rupture en fonction de la quantité de la MMT.

III.3.2. Déformation à la rupture

La figure III.15 représente la variation de la déformation à la rupture en fonction de la quantité de la MMT.

La déformation à la rupture diminue brusquement et presque de la même manière pour tous les mélanges, à l'exception du mélange PP/PEBD/Na-MMT qui contrairement aux autres blends présente une diminution progressive de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la quantité de la MMT.

Il est clair que l'augmentation du taux de la MMT conduit à une diminution significative dans la déformation à la rupture comme prévu, et le matériau fait sa rupture d'une manière fragile à des taux élevés de MMT. On peut donc conclure que l'exfoliation de la MMT conduit à une diminution dramatique dans la ductilité du matériau.

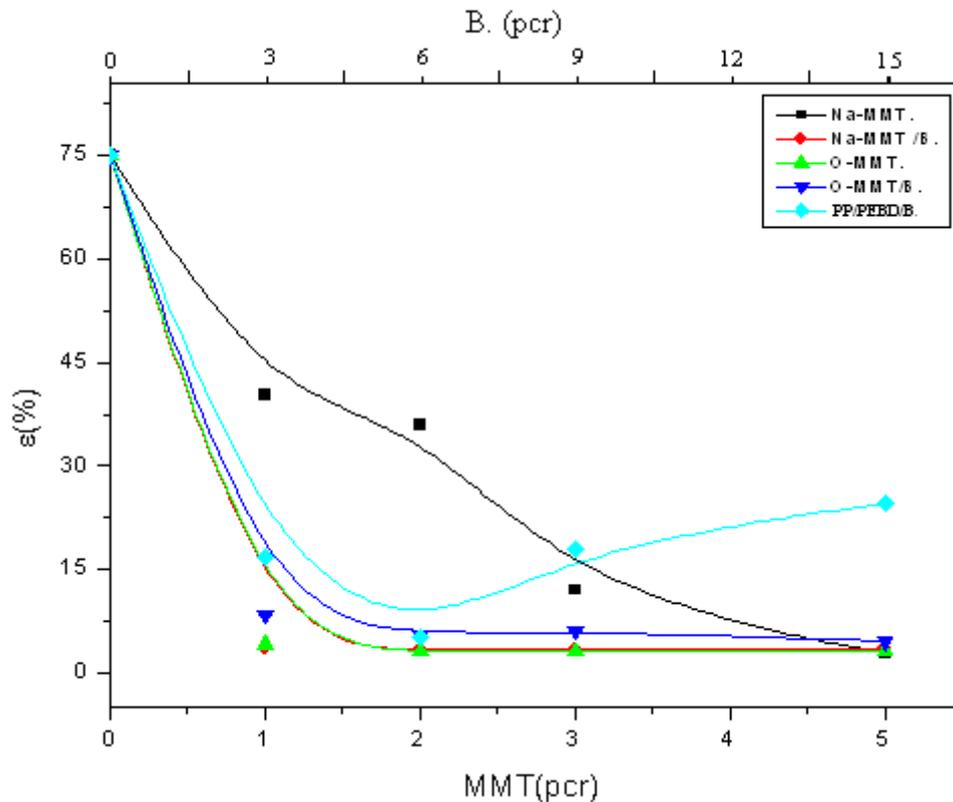


Fig. III.15. Variation de la déformation à la rupture en fonction de la quantité de la MMT.

III.4. Résistance au choc

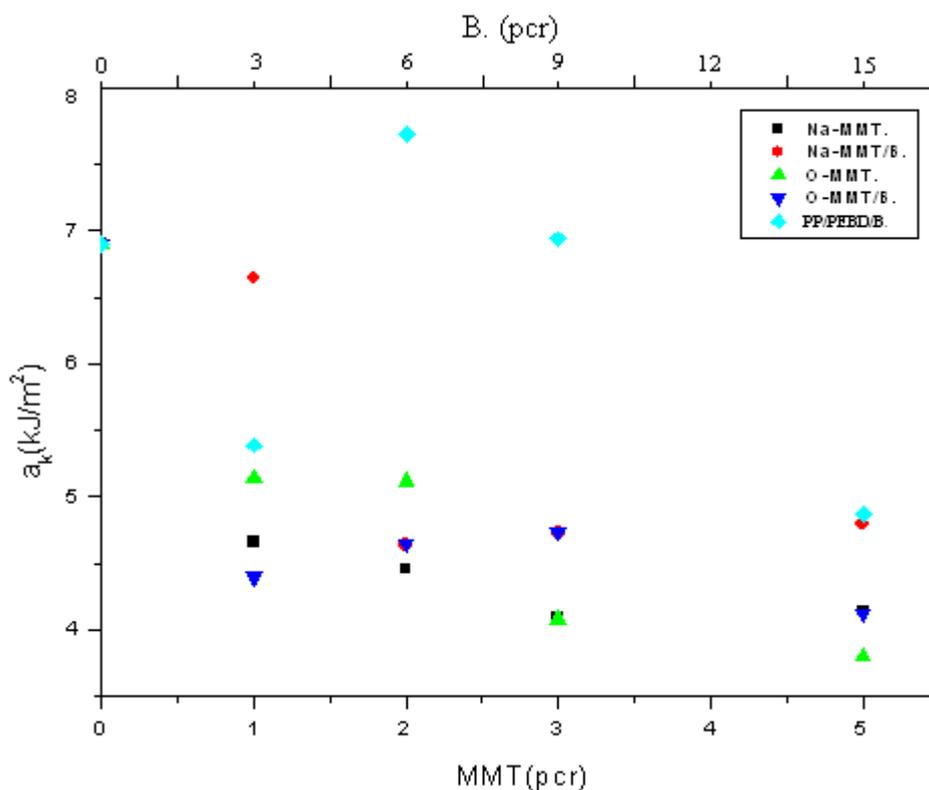


Fig. III.16. Variation de la résistance au choc en fonction de la quantité de la MMT.

La figure III.16 représente la variation de la résistance au choc en fonction de la quantité de la MMT.

On remarque que la résistance au choc diminue avec l'augmentation du taux de la MMT et ce pour tous les mélanges, d'autre part il est émanant de signaler que le mélange exempt de la MMT présente des valeurs nettement supérieures à celles des autres mélanges chargés.

L'exfoliation de la MMT et sa dispersion uniforme au sein de la matrice conduit à une augmentation de la rigidité des chaînes macromoléculaires, conduisant ainsi à une limitation de leur mouvement, durant le processus de choc on pense que ces mouvements permettent la dissipation d'une partie de l'énergie de choc permettant ainsi au matériau de mieux résister à cette contrainte, alors que la limitation dans ces mouvements conduit à l'augmentation de la fragilité du matériau et donc une rupture plus facile sous cette contrainte de choc.

La diminution de la résistance au choc peut être aussi attribuée à l'effet négatif que peut causer les feuillets (grand facteur de forme) par leur présence au sein de la matrice, c.à.d. que celles-ci possèdent des extrémités coupantes qui vont rompre les chaînes macromoléculaires sous l'effet de la contrainte de choc.

Pour le mélange exempt d' MMT les résultats obtenus laissent à déduire que les deux phases constituant le matériau sont mieux retenues entre elles grâce à l'effet de compatibilisation fourni par la présence du Batch dans le mélange tout en gardant la facilité et la liberté de mouvement des chaînes.

III.5. Indice de fluidité

La figure III.17 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction du pcr de la MMT. on remarque que l'augmentation du taux de la MMT conduit à la diminution graduelle de l'I.F.

Ceci peut être expliqué par le fait que dans la mesure de l'I.F. il y a deux facteurs qui sont en compétition pour s'imposer l'un par rapport à l'autre.

Le premier facteur sont les interactions établies entre les feuillets exfoliés et les chaînes macromoléculaires, ces feuillets intimement liés aux chaînes du polymère vont gêner le mouvement de ces dernières, donc plus le nombre de ces feuillets exfoliés augmente au sein du matériau plus le mouvement moléculaire sera gêné.

Le deuxième facteur est la quantité de la MMT présente dans le matériau sans tenir compte de l'état avec lequel elle se présente au sein de la matrice (c.à.d. exfoliée ou pas), cette MMT aura un effet retardateur à l'écoulement beaucoup plus causé par l'encombrement que les agrégats et les particules primaires vont engendrer par leur présence, et cet effet sera plus prononcé avec l'augmentation du taux de la MMT.

Dans notre cas, on pense que c'est la quantité de la MMT introduite dans le matériau qui l'emporte devant les forces d'interaction MMT/polymère.

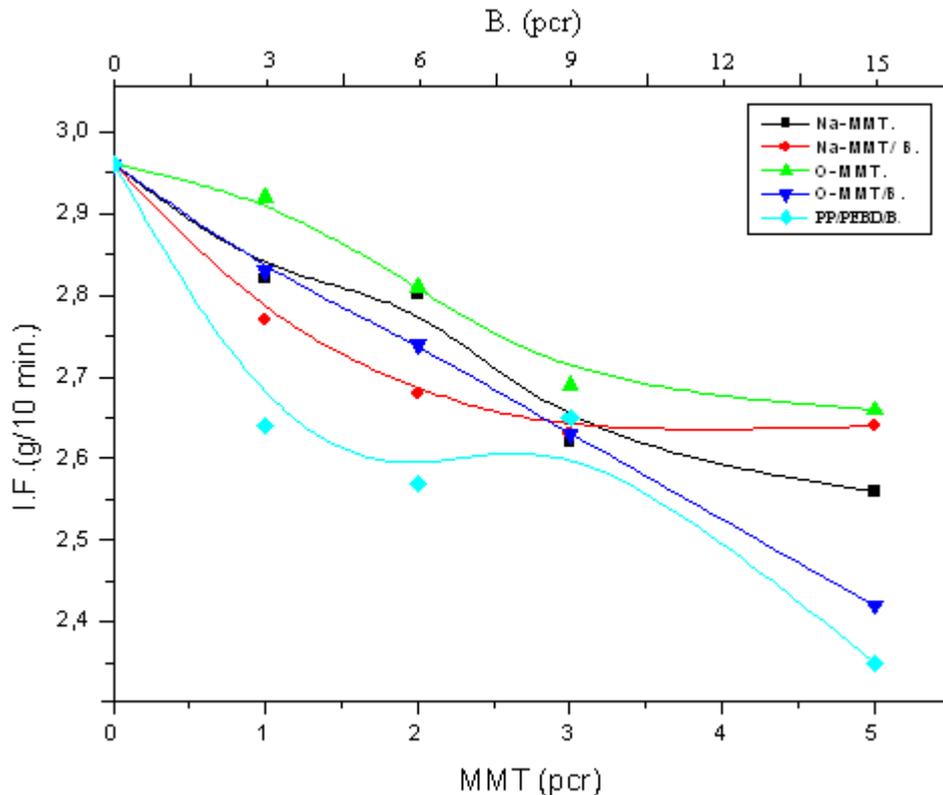


Fig. III.17. Variation de l'indice de fluidité en fonction de la quantité de la MMT.

D'après la figure III.17 on remarque également que l'indice de fluidité des formulations non chargées est inférieur à celui des formulations chargées. Ceci peut être expliqué comme suit : à cause de la présence du dicumyle peroxyde et de l'anhydride maléique au sein de la matrice polymérique il y aura formation de structures réticulées au sein du matériau grâce aux liaisons de pontage formées après ouverture du cycle de l'anhydride maléique liant ainsi une partie des chaînes les unes avec les autres, ces portions réticulées ne vont pas s'écouler lorsque la fusion est atteinte comme elles peuvent gêner le mouvement des chaînes non réticulées. La présence de la charge, surtout quand elle exfoliée va constituer des barrières ou des obstacles qui vont empêcher la formation d'un certain nombre de ponts établis entre les chaînes par rapport aux formulations non chargées, et donc il y aura plus de facilité de mouvement à l'état fondu pour ces formulations chargées.

III.6. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les figures III.18 et III.19 représentent les thermogrammes de fusion de quelques blends préparées dans cette étude.

Tous les thermogrammes obtenus montrent deux pics distincts, qui sont attribués à la fusion du PEBD et du PP qui constituent le mélange étudié dans ce travail.

La température de fusion du PP utilisé est 170 °C, et celle du PEBD est de 105 °C. pour le mélange de PP/PE les deux pics caractéristiques de la fusion des deux polymères sont présents mais avec des valeurs différentes (169,38 °C pour le PP et 104,5 °C pour le PEBD) ce qui indique que la stabilité des cristallites de chaque polymère est négativement influencée par la présence de sa contre partie, par ailleurs le deuxième pic du PEBD observé dans le thermogramme du mélange PP/PEBD à 113,8 °C est attribué à la fusion de certaines cristallites qui ont subi un recuit lors du processus de chauffage, ce deuxième pic disparaît dans les autres thermogrammes.

A partir des thermogrammes obtenus on peut dire que la présence de la MMT et sa dispersion à l'échelle du nanomètre peuvent conduire à différentes conséquences sur la cristallinité des deux matrices polymériques utilisées. Pour tous les mélanges on remarque que la température de fusion du PEBD se déplace vers des températures de fusion plus élevées que celle enregistrée dans le thermogramme du mélange PP/PEBD, alors que le pic de fusion de la phase PP se déplace vers des températures plus élevées dans les mélanges PP/PEBD/3Na-MMT/9B, PP/PEBD/9B, PP/PEBD/5O-MMT/15B, et PP/PEBD/15B, tandis que dans les formulations PP/PEBD/3 O-MMT/9 B et PP/PEBD/5 Na-MMT/15 B ce pic se déplace vers des températures inférieures à celles du PP dans la formulation PP/PEBD.

L'augmentation de la température de fusion des deux polymères est une bonne indication que la structure cristalline est encore plus parfaite dans ces formulations, alors que la diminution de cette dernière peut être expliquée par le fait que les feuillets de la MMT après exfoliation vont d'un côté constituer des sites de nucléation ce qui va conduire à la création de plus de cristallites, mais d'un autre côté la taille de ces cristallites va être inférieure à celle des cristallites originales car les interactions établies entre les feuillets et les macromolécules vont limiter la mobilité des chaînes, et donc ces chaînes n'auront pas la même liberté pour se déplacer vers la phase cristalline que les chaînes des mélanges exempts d'argile.

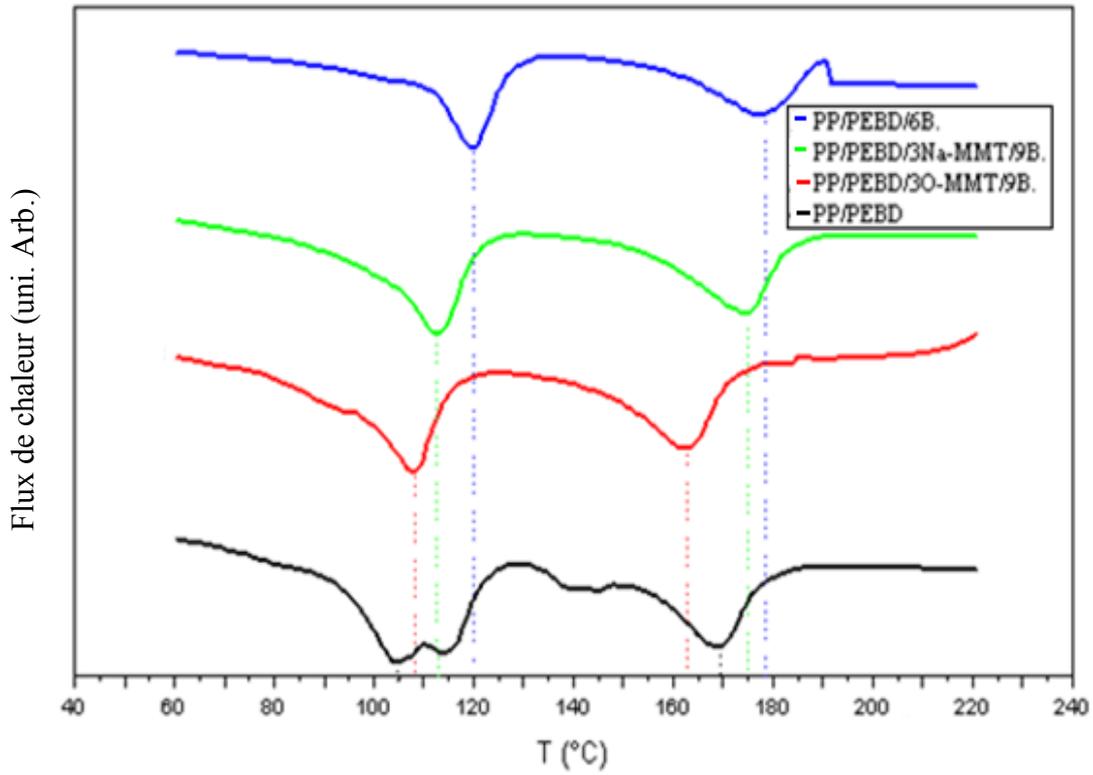


Fig. III.18. Courbes de DSC pour différentes formulations PP/PEBD/argile/ B.

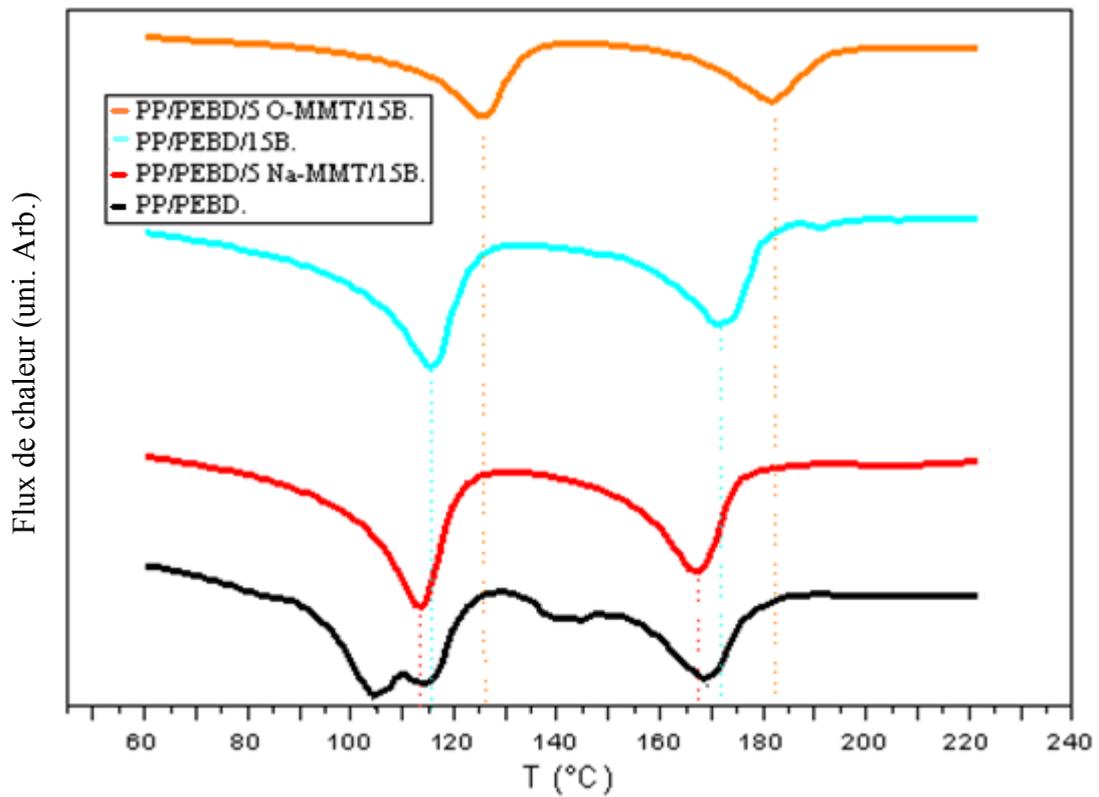


Fig. III.19. Courbes de DSC pour différentes formulations PP/PEBD/argile/ B.

Tableau III.1. Température de fusion du PP et du PEBD dans les différentes formulations PP/PEBD/argile/B.

Mélange	T _f PP (°C)	T _f PEBD (°C)
PP/PEBD	169,38	104,46
PP/PEBD/3 Na-MMT/9 B	175,08	112,77
PP/PEBD/3 O-MMT/9 B	162,61	108,11
PP/PEBD/9 B	177,69	120,06
PP/PEBD/5 O-MMT/15 B	182,42	126,17
PP/PEBD/5 Na-MMT/15 B	166,93	113,76
PP/PEBD /15 B	172,23	115,78

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'incorporation d'un renfort nanométrique telle que la montmorillonite dans un polymère permet l'obtention d'un nanocomposite avec une certaine amélioration de ses propriétés. Ceci est expliqué par l'intervention de la nanocharge sur le comportement du nanocomposite à l'échelle du nanomètre grâce à la taille des lamelles qui la constituent.

Néanmoins l'effet renforçant de la charge n'est observé qu'après une dispersion homogène de ces feuillets au sein de la matrice constituant le matériau, ceci passe par la modification organophile des feuillets et la compatibilisation des polymères apolaires tels que les polyoléfines.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus des différents tests effectués, nous pouvons énoncer les conclusions suivantes :

- La caractérisation de la montmorillonite organomodifiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), a montré l'apparition des pics relatifs aux vibrations des liaisons C-H de l'ion alkylammonium utilisé, ce qui constitue une bonne indication que la montmorillonite utilisée dans cette étude a été organomodifiée avec succès.
- La caractérisation de la structure des différents mélanges par diffraction des rayons X (DRX), nous a montré que l'exfoliation est fortement liée à la bonne compatibilisation des constituants du mélange préparé et à la modification organique des feuillets de la montmorillonite utilisée.
- La mesure des différentes propriétés mécaniques des différents mélanges préparés dans ce travail, nous a permis de constater que les mélanges contenant de faibles concentrations d'MMT présentent les meilleures propriétés en traction, alors que les propriétés de choc diminuaient avec l'augmentation de la concentration de l'argile.

- L'influence de la présence de la montmorillonite au sein de la matrice polymérique sur les propriétés d'écoulement à l'état fondu a été aussi étudiée à l'aide de la mesure de l'indice de fluidité. On constate une certaine diminution de l'indice de fluidité des mélanges avec l'augmentation de la quantité de charge incorporée.
- La détermination des températures de fusion des différents nanocomposites obtenus par DSC, a montré que l'introduction de la charge nanométrique a une certaine influence la température de fusion de ces mélanges, ceci peut être attribué à l'influence qu'exerce la montmorillonite sur la cristallinité du polymère constituant le nanocomposite.

PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

Perspectives et recommandations

Nous recommandons que ce travail soit enrichi dans le futur par les étapes suivantes :

- Observer la dispersion de la MMT au sein du mélange polymérique par microscopie électronique à transmission (MET), et la morphologie des phases par microscopie électronique à balayage (MEB).
- Etudier l'effet de la variation du rapport (pcc B./pcc MMT) sur la possibilité d'obtenir des structures plus exfoliées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Science and Engineering R*, 2000, vol.28, pp.1-63.
- [2] Fischer H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater Science and Engineering C*, 2003, vol.23, pp. 72-763.
- [3] Lagaly G. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 1999, vol.15, pp.1-9.
- [4] Varlot K., Reynaud E., Kloppfer M.H., Vigier G., Varlet J. Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae. *Journal of Polymer Science and Polymer Physics*, 2001, vol.39, pp. 7013-60.
- [5] Chyou C., Hong-Zhi Y., Cheng-En L. Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers. *Polymer Testing*, 2010, vol. 29 ,pp. 397-406.
- [6] Calcagno C.I., Marian C.M. The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends. *Composites Science and Technology*, 2008, vol.68, pp. 2193-2200.
- [7] Martins C.G., Larocca N.M. Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends. *Polymer*, 2009, vol. 50, pp.1743-1754.
- [8] Naveau E., Dominkovics Z., Detrembleur C., Jérôme C. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2011, vol.47, pp. 5-15.
- [9] Durmus A., Kasgoz A., Macosko C.W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, 2007. *Polymer*. vol. 48, pp. 4492-4502.
- [10] Chao D., Demin J., Hui H., Baochun G., Haoqun H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, 2005. *Polymer Testing*, vol.24, pp. 94-100.
- [11] Filippi S., Marazzato C., Magagnini P. Structure and morphology of HDPE-g-MA/organoclay nanocomposites: Effects of the preparation procedures, 2008. *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 987-1002.
- [12] Bao S.P., Tjong S.C. Impact essential work of fracture of polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA elastomer, 2007, *Composites*, vol.38, pp. 378-387.
- [13] Utracki L.A. *Commercial Polymer Blends*. London: Chapman & Hall, 1998, 658 p.
- [14] Spencer M.W., Cui L., Youngjae Y. Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. *Polymer*, 2010, vol. 51, pp.1056-1070.

- [15] Clemons, C. Elastomer Modified Polypropylene-Polyethylene Blends as Matrices for Wood Flour-Plastic Composites. *Composites*, 2010: Part A, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.07.002.
- [16] Hoffman R.W., Brindley G.W. Adsorption of non-ionic aliphatic molecules from aqueous solutions on montmorillonite. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 1960, vol. 20, pp. 15-29. **In:** GAUTIER M. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes [en ligne]. physique et chimie de la terre. Orléans : Université d'Orléans, 2008, 276 p. Disponible sur <http://hal-insu.archives-ouvertes.fr/docs/00/32/97/70/PDF/These_Mathieu_GAUTIER.pdf> (consulté le 10.01.2010).
- [17] Marshall C. Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1935, vol. 91, pp. 433-449 **In:** Ambid M. Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques. Thèse de doctorat. Toulouse: Université de Toulouse, 2007, 178 p.
- [18] Gautier M. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat. Orléans : Université d'Orléans, 2008, 276 p.
- [19] Utracki L. Clay-containing polymeric nanocomposites. Vol. 1. 1st ed. Shawbury. Rapra Technology Limited, 2004, 456 p.
- [20] Le Pluart L. Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. Lyon : INSA de Lyon, 2002, 252 p.
- [21] STATHI P. et al. Effects of Acetate on Cation Exchange Capacity of a Zn-Containing Montmorillonite: Physicochemical Significance and Metal Uptake. *Langmuir*, 2009, vol. 25, pp. 6825-6833.
- [22] Schoonheydt R.A., Johnston C.T. Surface and interface chemistry of clay minerals. **In:** Kuhnel R. A. Hand book of clay science. Elsevier Science. New York: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., 2006, pp. 87-113.
- [23] Caillere S., Henin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles*. 2. Classification et nomenclature, 2^{ème} éd. Paris : Masson, 1982, 190 p.
- [24] Bihannic I. Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse de doctorat. Orléans: Université d'Orléans, 1998, 175 p.
- [25] Ferrage E. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilité du site Meuse-Haute Marne. Thèse de doctorat. Grenoble: Université Joseph Fournier - Grenoble I, 2004, 326 p.
- [26] Salles F. Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat. Paris: Université de Paris VI – Pierre et Marie Curie, 2006, 327 p.

- [27]Norrish K., Raussel-Colom J.A. Low-angle-X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 1964, Proc. 10th Conf., Pergamon Press, New York, 123-149. **In**: Salles F. Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat. Paris: Université de Paris VI – Pierre et Marie Curie, 2006, 327 p.
- [28]Tributh H., Lagaly G. purification and identification of soil and deposit types. I. preparation of the samples to the laboratory. *GIT-journal for the Laboratory*, 1986, vol. 30, pp.524-529.
- [29]Koster H.M. Mineralogical and chemical heterogeneity of three standard clay mineral samples. *Clay Minerals*, 1996, vol. 31, pp. 417-422.
- [30]Mehra O.P., Jackson M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 1960, vol. 7, pp. 317-327.
- [31]Holmgren G.G.S. A rapid citrate–dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1967, vol. 31, pp. 210-211.
- [32]Stul M.S., van Leemput L. Particle-size distribution, cation exchange capacity and charge density of deferrated montmorillonites. *Clay Minerals*, 1982, vol. 17,pp. 209-215.
- [33]Rengasamy P., van Assche J.B., Uytterhoeven J.B. Particle size of Wyoming bentonite and its relation to the cation exchange capacity and the homogeneity of the charge density. *Journal of the Chemical Society*, 1976, vol.72, pp. 376-381.
- [34]Lagaly G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*,1981,vol. 16, pp.1-21.
- [35]Stucki J.W., Golden D.C., Roth C.B. Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*,1984, vol. 32, pp. 350-356.
- [36]Janek M., Komadel P., Lagaly G. Effect of autotransformation on the layer charge of smectites determined by the alkylammonium method. *Clay Minerals*,1997, vol. 32, pp. 623-632.
- [37]Anderson J.U. An improved treatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 1963, vol. 10, pp. 380-388.
- [38]Mitchell B.D., Smith B.F.L. The removal of organic matter from soil extracts by bromine oxidation. *Journal of Soil Science*, 1974, vol. 25, pp. 239-241.
- [39]Menegatti A.P., Fruh-Green G.L., Stille P. Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate: effects on mineral structure, chemical composition, and physicochemical properties of some clay minerals. *Clay Minerals*, 1999, vol. 34, pp. 247-257.
- [40]Meier L.P., Menegatti A.P. A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. *Clay Minerals*,1997, vol. 32, pp. 557-563.

- [41]Theng B.K.G., Ristori G.G., Santi C.A., Percival H.J. An improved method for determining the specific surface areas of top soils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. *European Journal of Soil Science*, 1999, vol. 50, pp. 309-316.
- [42]Farmer V.C., Mitchell B.D. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment. *Soil Science*, 1963, vol. 96, pp. 221-229.
- [43]Krishnamoorti R., Vaia R.A., Giannelis E.P. Structure and dynamics of polymer layered silicate nanocomposites. *Chemistry of materials*, 1996, vol.8, pp 1728-1734.
- [44]Bettini S.H.P. Angelo J.A.M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 85, pp. 2706-2717.
- [45]Boucard S. Développement de formulations polyoléfines / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en oeuvre. Thèse de doctorat. Lyon : INSA de Lyon, 2004, 263 P.
- [46]Zilg C., Mülhaupt R., Finter J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates, *Macromolecules Chemistry and Physics*, 1999, vol. 200, pp. 661-670.
- [47]Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecules Materials and Engineering*, 2000, vol. 275, pp. 8-17.
- [48]Perrin-Sarazzin F., Ton-That M.T., Bureau M.N., Denault J. Micro- and nano- structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 11624-11634.
- [49]Vermogen A., Masenelli-Varlot K., Séguéla R., Duchet-Rumeau J., Boucard S., Prele P. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, pp 9661-9669.
- [50]Vaia R.A., Teukolsky R.K. Giannelis E.P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials*, 1994, vol. 6, pp. 1017-1022.
- [51]Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 1986, vol. 22, pp. 43-51.
- [52]Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Researches*, 1993, vol.8, pp. 1179-1184.
- [53]Kawasumi, M., The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. *Journal of Polymer Science*, 2004, vol. 42, pp. 819-824.
- [54]Blumstein A. Polymerization of adsorbed monolayers : Thermal degradation of the inserted polymer. *Journal of Polymer Science*, 1965, 3 (7): p. 2665-2672. **In**: Salles F. Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir

des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat. Paris: Université de Paris VI – Pierre et Marie Curie, 2006, 327 p.

[55]Sinha Ray S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, pp. 1539-1641.

[56]Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 2001, vol.42, pp. 1303-1310.

[57]Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 1995, vol.7,pp. 2144-2150.

[58]Vaia R.A., Ishii E., Giannelis H.P. Synthetis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1993, vol. 5, pp. 1694-1696.

[59]Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J.M., Jerome R. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties. *Polymer*, 2002, vol.43, pp. 2123-2132.

[60]Theng B.K.G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier, 1979, 362 p.

[61]Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials. *Chemistry of Materials*, 1992, vol. 4, pp. 1395-1403.

[62]Wu J., Lerner M.M. Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers. *Chemistry of Materials*, 1993, vol.5, pp. 835.

[63]Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. Synthetis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1993, vol. 5, pp. 1694-1696.

[64]Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules*, 1995, vol. 28 , pp. 8080-8085.

[65]Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of applied polymer science*, 1996, vol. 67, pp. 87-92.

[66]Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T. Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *Journal of applied polymer science*, 1996, vol. 63, pp. 137-138.

[67]Gianelli W., Ferrara G., Camino G., Pellegatti G., Rosenthal J., Trombini R.C. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 2005, vol.46, pp. 7037-7046.

[68]Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, pp. 6333-6338.

[69]Chrissopoulou K., Altintzi I., Anastasiadis S.H., Giannelis E.P., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Theophilou N. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 12440-12451.

[70]Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 1993, vol. 8, pp. 1185-1189.

[71]Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 2000, vol. 28, pp. 1-63.

[72]High Gear Media. Motor Authority [en ligne]. Disponible sur : http://www.motorauthority.com/answers/102375813_chevrolet-what-did-general-motors-do-to-the-chevy-impala-in-2004-to (consulté le 25/05/2010).

[73]Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *Journal of Polymer Science*, 1993, vol.31, pp 2493-2498.

[74]Gorrasi G., Tammaro L., Tortora M., Vittoria V., Kaempfer D., Reichert P., Mülhaupt R. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of layered silicate and syndiotactic polypropylene. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 3679-3685.

[75]Gorrasi G., Tammaro L., Tortora M., Vittoria V., Kaempfer D., Reichert P., Mülhaupt R. Transport properties of organic vapors in nanocomposites of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science*, 2003, vol. 41, pp. 1798-1805.

[76]Morgan A.B., Harris D.J., Kashiwagi T., Chyall L.J., Gilman J.W., Flammability of Polystyrene Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation. *Fire and Materials*, 2002, vol. 26, pp. 247-253.

[77]Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B. Flammability Properties of Polymer/Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 2000, vol. 12, pp. 1866-1873.

[78]Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K. New polylactide-layered silicate nanocomposites concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 857-866.

[79]Yoon P.J., Fornes T.D., Paul D.R. Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 6727-6741.

[80]Yang Y., Zhu Z.k., Yin J., Wang X.y., Qi Z.e. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. *Polymer*, 1999, vol. 40, pp. 4407-4414.

[81]Hyun Y.H., Lim S.T., Choi H.J., Jhon M.S. Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, pp. 8084-8093.

[82]Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon J.C., Giannelis E.P. New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly(ethylene oxide) in Mica-Type Silicates. *Advanced materials*, 1995, vol.7, pp. 154-156.

ANNEXES

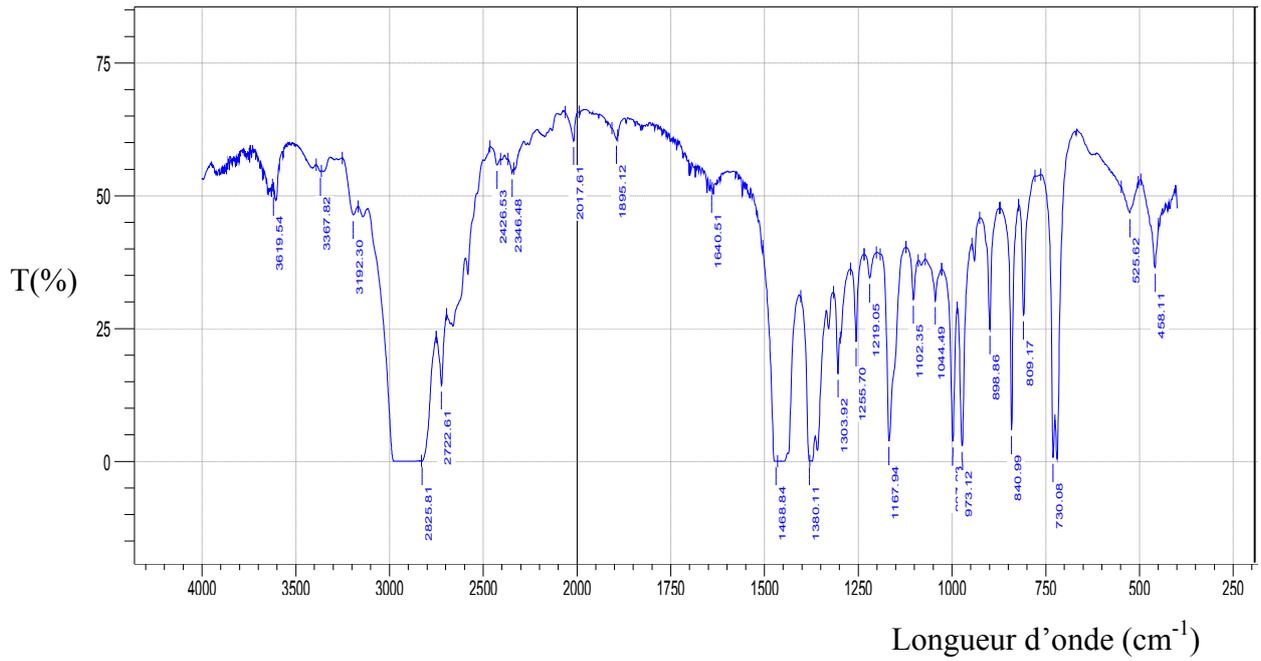


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/3 Na-MMT.

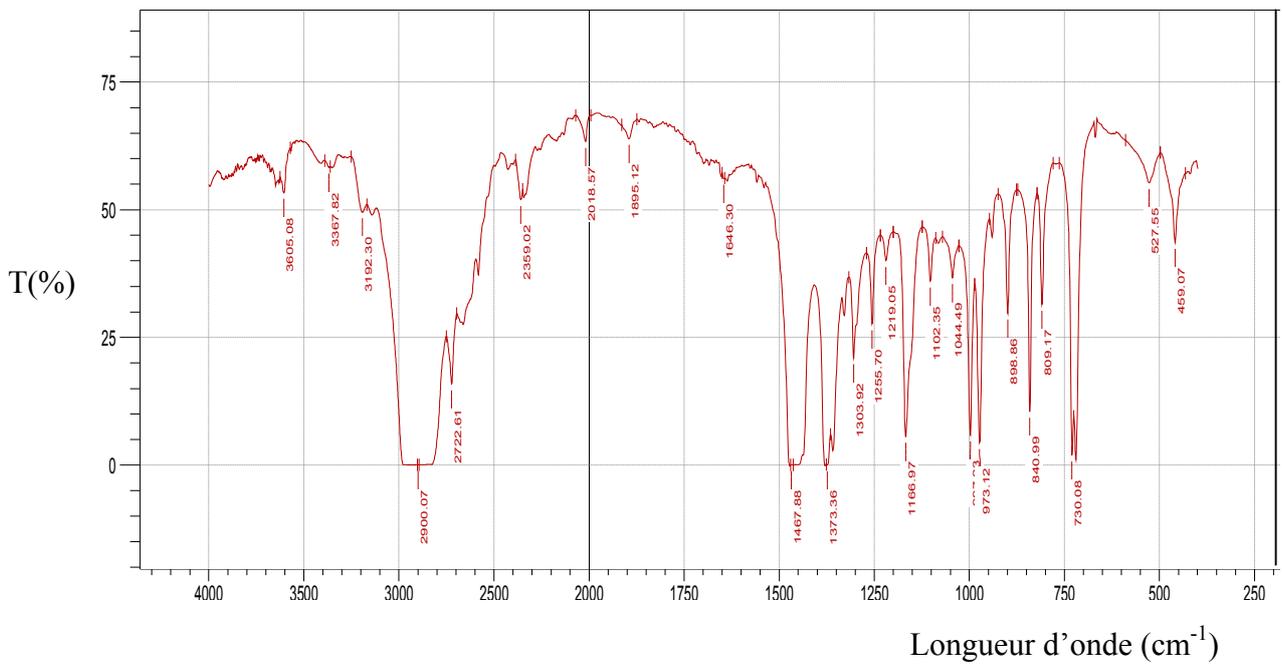


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/2 O-MMT/B.

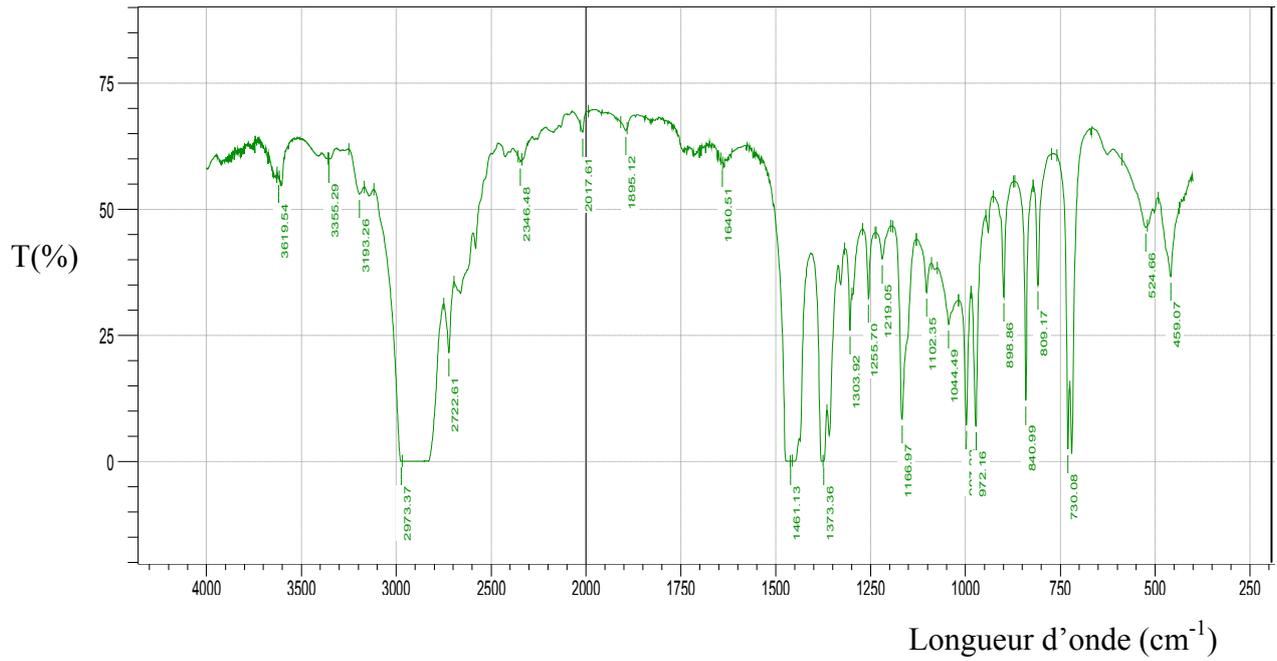


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/3 O-MMT.

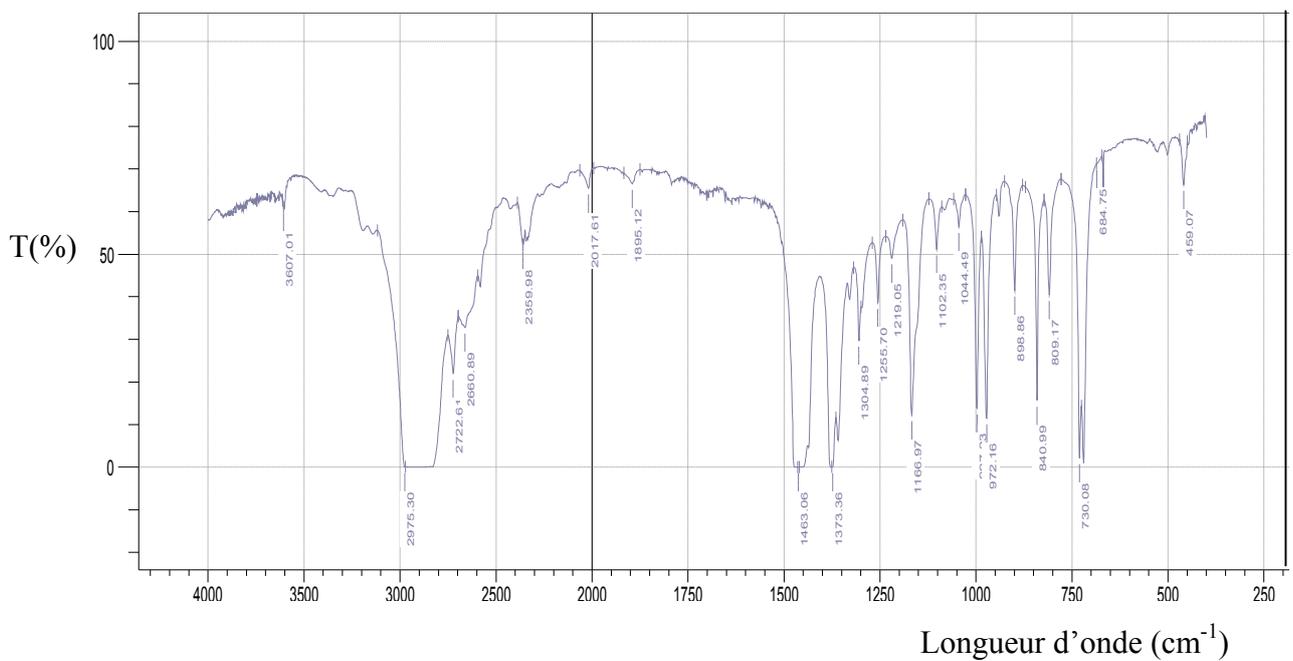


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/15 B.

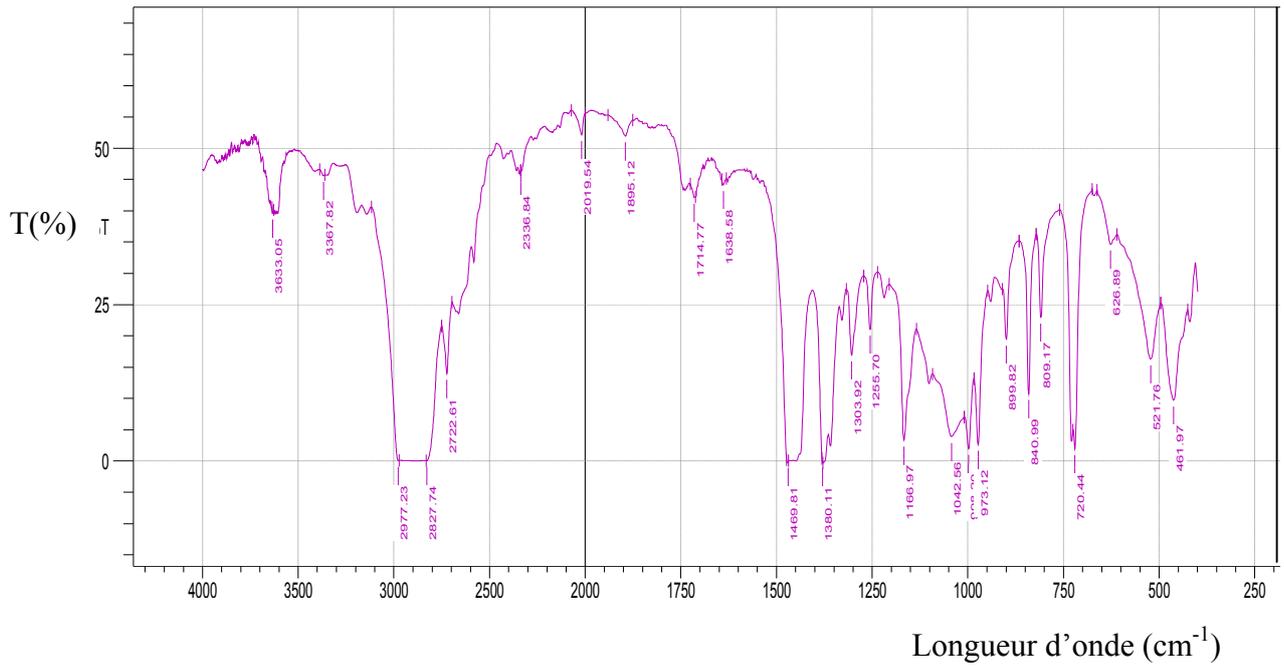


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/5 O-MMT.

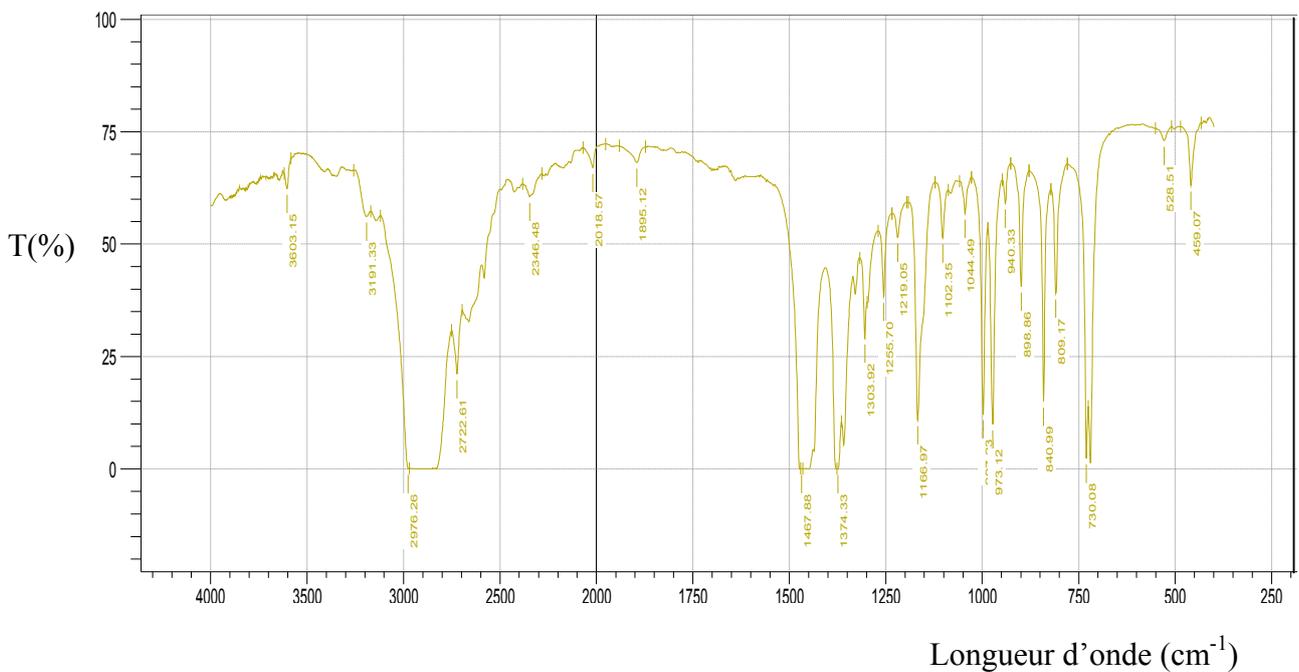


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/6 B.

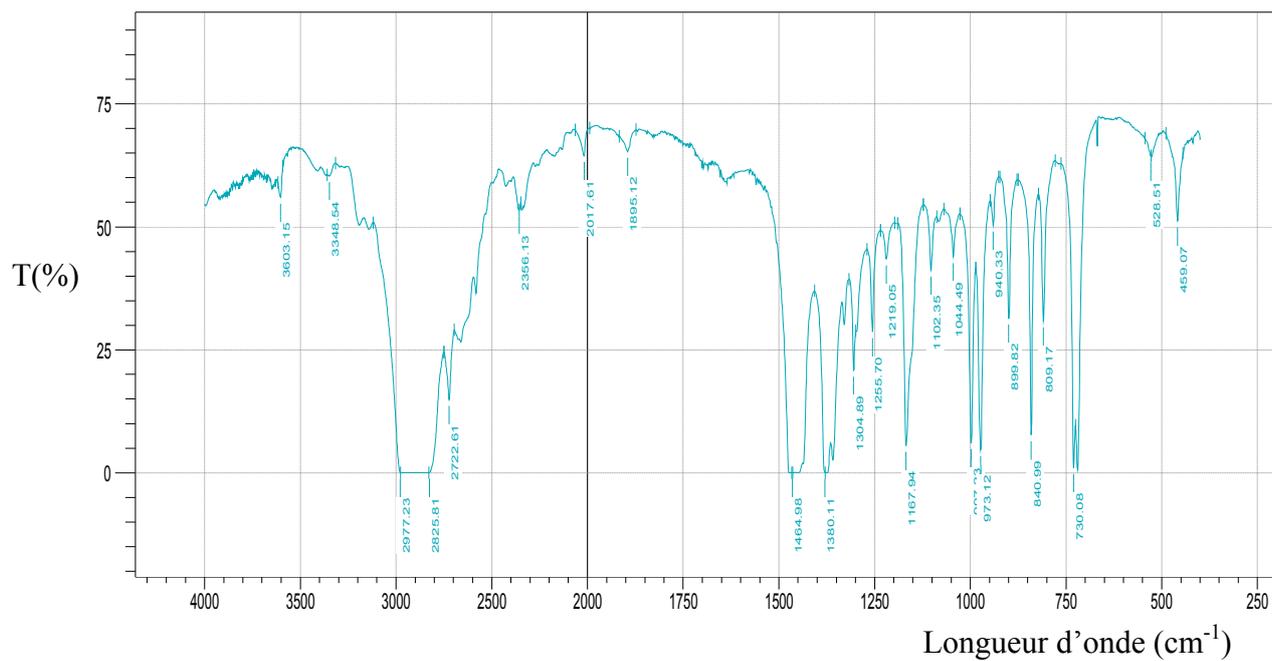


Fig. Spectre FTIR de la formulation PP/PEBD/1 Na-MMT.

Résultats de la résistance à la traction

Formulation	N° ép.	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	σ_{rupture} (Mpa)	E (Mpa)	$\epsilon_{\text{Rupture}}$ (%)
PP/PEBD	1	2,56	12,62	3,82	1440	65
	2	2,16	12,70	3,78	1560	67
	3	2,60	12,80	3,60	1230	94
	4	2,44	12,71	3,50	1355	75
	5	2,43	12,61	3,80	1465	75,66
	moy.			3,70	1410	75,33
PP/PEBD/1 pcr Na-MMT	1	2,36	12,55	3,72	1290	36,5
	2	2,55	12,81	3,42	1680	38,4
	3	2,59	12,80	3,11	1670	46,1
	4	2,47	12,68	4	1650	38
	5	2,47	13,85	2,84	1443,35	42,66
	moy.			3,42	1546,67	40,33
PP/PEBD/2 pcr Na-MMT	1	2,46	12,57	4,20	1900	18
	2	2,49	12,60	4,37	1920	38
	3	2,55	12,80	4,22	2360	52
	4	2,40	12,55	4,30	2010	39
	5	2,50	12,75	4,23	2110	33
	moy.			4,26	2060	36
PP/PEBD/3 pcr Na-MMT	1	2,33	12,65	15,5	1480	19,5
	2	2,41	12,64	15,5	1520	8,1
	3	2,50	12,57	19	1391	8,5
	4	2,47	12,61	20	1401	10,01
	5	2,43	12,55	13,35	1524	14,03
	moy.			16,67	1463,20	12,03
PP/PEBD/5 pcr Na-MMT	1	2,52	12,16	19,60	2080	2,60
	2	2,74	14,52	17,20	1780	2,30
	3	2,59	12,81	18	1290	3,30
	4	2,62	12,78	17,90	1570	2,70
	5	2,60	12,80	18,18	1680	2,73
	moy.			18,18	1680	2,73
PP/PEBD/1 pcr Na-MMT/3pcr B.	1	2,57	13,05	19	1360	3,5
	2	2,53	12,70	21,10	1420	4,1
	3	2,43	12,59	22	2470	3,8
	4	2,35	12,78	18,8	2110	3
	5	2,64	12,75	20,22	2200	3,6
	moy.			20,22	1912	3,6

PP/PEBD/2 pcr Na-MMT/6 pcr B.	1	2,48	12,73	23,9	1960	4,25
	2	2,48	12,70	16	1800	5,15
	3	2,54	13,02	17,8	1770	2,09
	4	2,50	12,73	14,5	1880	2
	5	2,47	12,73	17,3	1910	3,51
	moy.			17,9	1864	3,4
PP/PEBD/3 pcr Na-MMT/9 pcr B.	1	2,36	12,72	21	2280	5,10
	2	2,75	13,04	16,5	1320	2,90
	3	2,53	13,09	19,9	1410	4,50
	4	2,49	12,52	17,5	1700	2,80
	5	2,45	13,00	18,72	1870	3,83
	moy.			18,72	1716	3,83
PP/PEBD/5 pcr Na-MMT/15 pcr B.	1	2,49	13,23	19,30	1640	4,7
	2	2,41	12,96	18,60	1840	2,9
	3	2,53	13,81	18,40	1400	3,4
	4	2,41	12,55	20	1600	2,9
	5	2,37	12,65	19,10	1860	3,2
	moy.			19,08	1668	3,42
PP/PEBD/1 pcr O-MMT	1	2,81	12,73	4,15	2370	4
	2	2,54	13,02	4,04	1590	3,90
	3	2,50	12,65	4,46	1470	4,50
	4	2,33	12,61	4	1860	3,60
	5	2,57	12,57	4,44	1760	4,65
	moy.			4,22	1810	4,13
PP/PEBD/2 pcr O-MMT	1	2,11	12,65	17,6	1770	2,90
	2	2,53	12,63	20	1760	4,50
	3	2,40	12,67	16,1	1630	2,30
	4	2,60	13,36	18,7	1620	2,70
	5	2,42	12,64	18,1	1695	3,10
	moy.			18,1	1695	3,10
PP/PEBD/3 pcr O-MMT	1	2,38	12,75	19,40	1280	4,95
	2	2,40	12,75	18,90	1620	3,10
	3	2,40	12,67	21,15	1440	2,45
	4	2,42	12,69	18,25	1210	2
	5	2,39	12,76	18,05	1700	3
	moy.			19,15	1450	3,1

PP/PEBD/5 pcr O-MMT	1	2,41	12,63	19,80	2080	3,40
	2	2,43	12,60	18,30	1540	3,20
	3	2,33	12,57	19,80	1880	3
	4	2,52	12,74	18,20	1600	3,30
	5	2,55	12,77	17,20	1380	3
	moy.			18,66	1696	3,20
PP/PEBD/1 pcr O-MMT/3pcr B.	1	2,45	12,85	31,1	3190	13,50
	2	2,60	13,30	28	2950	10,10
	3	2,58	12,89	24,10	2570	7,90
	4	2,39	12,70	31,10	3410	6
	5	2,42	14,08	27,40	3480	4,40
	moy.			28,34	3120	8,38
PP/PEBD/2 pcr O-MMT/6 pcr B.	1	2,55	12,76	19,8	1480	7,30
	2	2,56	12,78	19,3	1369	4,90
	3	2,47	12,99	19,2	1750,65	4,50
	4	2,49	12,76	20	1601	2,60
	5	2,69	12,78	18,85	1466	8,55
	moy.			19,43	1533,33	5,57
PP/PEBD/3 pcr O-MMT/9pcr B.	1	2,41	13,59	17,5	1320	5,50
	2	2,40	12,63	20	1880	6,10
	3	2,35	12,59	20,1	1730	7,60
	4	2,24	12,66	21,3	1670	5,30
	5	2,44	12,63	19,73	1650	6,13
	moy.			19,73	1650	6,13
PP/PEBD/5 pcr O-MMT/15 pcr B.	1	2,48	12,78	20	3160	4,20
	2	2,47	12,71	20,10	1330	5
	3	2,48	12,77	20,60	1360	6,30
	4	2,26	12,81	17,30	1120	2,70
	5	2,62	12,77	19,50	1742	4,55
	moy.			19,50	1742,4	4,55
PP/PEBD/3 pcr B.	1	2,48	12,47	4,12	1800	27,50
	2	2,45	13,44	3,77	1810,6	13,80
	3	2,23	12,57	12,7	1560	9,20
	4	2,43	12,63	8	1790	19,65
	5	2,43	12,75	5,70	1656	14
	moy.			6,86	1723,32	16,83

PP/PEBD/6 pcr B.	1	2,22	16,15	16,80	1160	6
	2	2,33	16,10	19,50	1380	4,60
	3	2,51	12,90	19,60	1330	4,90
	4	2,55	12,61	15,60	1870	5
	5	2,31	12,68	17,88	1435	5,13
	moy.			17,88	1435	5,13
PP/PEBD/9pcr B.	1	2,24	16,18	21	1100	28,30
	2	2,31	16,07	12,33	1377	12,10
	3	2,49	12,90	18	1600	8,20
	4	2,57	12,64	14	1433	16
	5	2,33	12,65	13,95	1490	15,50
	moy.			15,86	1400	16,02
PP/PEBD/15 pcr B.	1	2,54	12,75	3,92	1500	39,10
	2	2,52	12,87	3,96	1530	39,30
	3	2,51	12,66	4,09	1110	12
	4	2,45	12,65	3,92	892	16,20
	5	2,55	12,75	3,68	1350	17
	moy.			3,91	1276,4	24,72

Résultats de la résistance au choc

Formulation	N° ép.	Epai. (mm)	Larg. (cm)	long. (cm)	largeur avec entaille (cm)	Energie (J)	ak	
PP /PEBD	1	2,65	1,3	6,3	0,95	0,161	6,40	
	2	2,73	1,3	6,5	0,95	0,132	5,09	
	3	2,64	1,3	6,5	0,90	0,219	9,22	
	4	2,63	1,3	6,5	0,95	0,186	7,44	moy.
	5	2,66	1,3	6,5	0,95	0,161	6,37	6,90
<hr/>								
PP/PEBD/ 1 pcr Na-MMT	1	2,30	1,3	6,5	1	0,086	3,74	
	2	2,36	1,3	6,5	0,95	0,112	5,00	
	3	2,31	1,3	6,4	1,05	0,134	5,52	
	4	2,38	1,3	6,3	1	0,112	4,71	moy.
	5	2,33	1,3	6,5	0,95	0,096	4,34	4,66
<hr/>								
PP/PEBD/2 pcr Na-MMT	1	2,69	1,3	6,4	0,91	0,092	3,76	
	2	2,54	1,3	6,5	0,90	0,092	4,02	
	3	2,51	1,3	6,5	1	0,130	5,18	
	4	2,43	1,3	6,5	0,95	0,112	4,85	moy.
	5	2,42	1,3	6,5	0,95	0,103	4,48	4,46
<hr/>								
PP/PEBD/ 3 pcr Na-MMT	1	2,49	1,3	6,5	0,9	0,088	3,93	
	2	2,43	1,3	6,5	0,95	0,123	5,33	
	3	2,77	1,3	6,3	1	0,103	3,72	
	4	2,59	1,3	6,3	0,90	0,088	3,78	moy.
	5	2,42	1,3	6,5	0,90	0,081	3,72	4,09
<hr/>								
PP/PEBD/ 5 pcr Na-MMT	1	2,39	1,3	6,5	0,9	0,088	4,09	
	2	2,46	1,3	6,5	0,9	0,077	3,48	
	3	2,35	1,3	6,4	0,9	0,081	3,83	
	4	2,33	1,3	6,6	0,9	0,088	4,20	moy.
	5	2,32	1,3	6,6	0,9	0,107	5,12	4,14
<hr/>								
PP /PEBD/1 pcr Na-MMT / 3 pcr B	1	2,82	1,3	6,5	0,90	0,150	5,91	
	2	2,88	1,3	6,4	0,95	0,171	6,25	
	3	2,65	1,3	6,5	0,90	0,150	6,29	
	4	2,71	1,3	6,5	0,90	0,209	8,57	moy.
	5	2,72	1,3	6,5	0,95	0,161	6,23	6,65

PP /PEBD/1 pcr Na-MMT / 3 pcr B	1	2,82	1,3	6,5	0,90	0,150	5,91	moy. 6,65
	2	2,88	1,3	6,4	0,95	0,171	6,25	
	3	2,65	1,3	6,5	0,90	0,150	6,29	
	4	2,71	1,3	6,5	0,90	0,209	8,57	
	5	2,72	1,3	6,5	0,95	0,161	6,23	
PP/PEBD/2pcr Na-MMT /6 pcr B	1	2,50	1,3	6,5	0,90	0,134	5,96	moy. 4,64
	2	2,57	1,3	6,5	0,95	0,134	5,49	
	3	2,58	1,3	6,4	0,95	0,103	4,20	
	4	2,71	1,3	6,4	0,90	0,092	3,77	
	5	2,70	1,3	6,4	0,90	0,092	3,79	
PP /PEBD/3 pcr Na-MMT / 9 pcr B	1	2,34	1,3	6,5	0,90	0,086	4,08	moy. 4,73
	2	2,37	1,3	6,5	0,90	0,088	4,13	
	3	2,31	1,3	6,5	0,90	0,116	5,58	
	4	2,37	1,3	6,5	0,95	0,127	5,64	
	5	2,53	1,3	6,5	0,95	0,101	4,20	
PP/PEBD/5 pcr Na-MMT /15 pcr B	1	2,35	1,3	6,4	0,90	0,082	3,88	moy. 4,80
	2	2,53	1,3	6,5	0,95	0,134	5,58	
	3	2,40	1,3	6,5	0,90	0,092	4,26	
	4	2,33	1,3	6,5	0,95	0,096	4,34	
	5	2,45	1,3	6,6	0,95	0,138	5,93	
PP/PEBD/ 1 pcr O-MMT	1	2,69	1,3	6,4	0,90	0,126	5,20	moy. 5,14
	2	2,83	1,3	6,5	0,95	0,134	4,98	
	3	2,75	1,3	6,4	0,95	0,101	3,87	
	4	2,45	1,3	6,5	0,95	0,118	5,07	
	5	2,42	1,3	6,5	0,90	0,143	6,57	
PP/PEBD/ 2 pcr O-MMT	1	2,62	1,3	6,5	0,95	0,132	5,30	moy. 5,12
	2	2,68	1,3	6,3	0,90	0,096	3,98	
	3	2,70	1,3	6,5	0,95	0,138	5,38	
	4	2,73	1,3	6,5	0,95	0,147	5,67	
	5	2,63	1,3	6,5	1	0,138	5,25	

PP/PEBD/ 3 pcr O-MMT	1	2,46	1,3	6,3	0,95	0,073	3,12	moy. 4,08
	2	2,47	1,3	6,5	0,9	0,127	5,71	
	3	2,35	1,3	6,5	1	0,088	3,74	
	4	2,58	1,3	6,5	0,95	0,101	4,12	
	5	2,44	1,3	6,5	0,95	0,086	3,71	
PP/PEBD/ 5 pcr O-MMT	1	2,32	1,3	6,4	0,95	0,077	3,49	moy. 3,80
	2	2,34	1,3	6,6	0,85	0,081	4,07	
	3	2,35	1,3	6,5	0,95	0,088	3,94	
	4	2,31	1,3	6,5	1	0,086	3,72	
	5	2,34	1,3	6,3	1	0,088	3,76	
PP /PEBD/1 pcr O-MMT / 3 pcr B	1	2,40	1,3	6,4	0,90	0,096	4,44	moy. 4,40
	2	2,45	1,3	6,3	0,95	0,092	3,95	
	3	2,66	1,3	6,5	0,90	0,107	4,47	
	4	2,63	1,3	6,5	0,95	0,116	4,64	
	5	2,37	1,3	6,4	0,90	0,096	4,50	
PP /PEBD/2 pcr O-MMT / 6 pcr B	1	2,52	1,3	6,5	0,95	0,134	5,60	moy. 4,65
	2	2,40	1,3	6,5	0,90	0,088	4,07	
	3	2,65	1,3	6,4	0,95	0,112	4,45	
	4	2,75	1,3	6,3	1	0,138	5,02	
	5	2,72	1,3	6,4	1	0,112	4,12	
PP /PEBD/3 pcr O-MMT / 9 pcr B	1	2,75	1,3	6,4	0,95	0,132	5,05	moy. 4,74
	2	2,85	1,3	6,3	0,90	0,088	3,43	
	3	2,65	1,3	6,4	0,90	0,134	5,62	
	4	2,55	1,3	6,5	1	0,107	4,20	
	5	2,55	1,3	6,5	1	0,138	5,41	
PP /PEBD/5 pcr O-MMT / 15 pcr B	1	2,80	1,3	6,3	0,90	0,101	4,01	moy. 4,12
	2	2,41	1,3	6,5	1	0,116	4,81	
	3	2,40	1,3	6,5	0,90	0,086	3,98	
	4	2,53	1,3	6,5	1	0,096	3,79	
	5	2,42	1,3	6,5	0,95	0,092	4,00	

PP /PEBD/ 3 pcr B	1	2,39	1,3	6,4	0,90	0,071	3,30	moy. 5,39
	2	2,32	1,3	6,5	0,90	0,077	3,69	
	3	2,49	1,3	6,5	0,95	0,132	5,58	
	4	2,58	1,3	6,5	0,95	0,202	8,24	
	5	2,57	1,3	6,5	0,95	0,150	6,14	
PP /PEBD/ 6 pcr B	1	2,58	1,3	6,5	0,95	0,175	7,14	moy. 7,73
	2	2,67	1,3	6,5	0,95	0,209	8,24	
	3	2,67	1,3	6,5	0,90	0,235	9,78	
	4	2,57	1,3	6,5	0,95	0,198	8,11	
	5	2,54	1,3	6,4	0,90	0,123	5,38	
PP /PEBD/ 9 pcr B	1	2,56	1,3	6,5	0,95	0,150	6,17	moy. 6,94
	2	2,68	1,3	6,5	0,90	0,205	8,50	
	3	2,67	1,3	6,5	0,90	0,175	7,28	
	4	2,54	1,3	6,4	0,95	0,145	6,01	
	5	2,57	1,3	6,5	0,95	0,165	6,76	
PP /PEBD/ 15 pcr B	1	2,39	1,3	6,5	0,90	0,092	4,28	moy. 4,87
	2	2,43	1,3	6,5	1	0,092	3,79	
	3	2,54	1,3	6,5	0,90	0,107	4,68	
	4	2,46	1,3	6,5	0,90	0,138	6,23	
	5	2,45	1,3	6,5	1	0,132	5,39	

Résultats de l'indice de fluidité

Formulation	Extrudât	IF	moyenne
PP/PEBD	N °1	2,9	2,96
	N °2	2,9	
	N °3	2,9	
	N °4	3,1	
	N °5	3	
PP/PEBD/1 pcr Na-MMT	N °1	2,8	2,82
	N °2	2,8	
	N °3	2,8	
	N °4	2,8	
	N °5	2,9	
PP/PEBD/2 pcr Na-MMT	N °1	2,8	2,8
	N °2	2,78	
	N °3	2,66	
	N °4	2,8	
	N °5	2,9	
PP/PEBD/3 pcr Na-MMT	N °1	2,64	2,62
	N °2	2,63	
	N °3	2,58	
	N °4	2,64	
	N °5	2,59	
PP/PEBD/5 pcr Na-MMT	N °1	2,6	2,56
	N °2	2,53	
	N °3	2,52	
	N °4	2,55	
	N °5	2,6	
PP/PEBD/1 pcr Na-MMT/3 B.	N °1	2,8	2,77
	N °2	2,69	
	N °3	2,95	
	N °4	2,68	
	N °5	2,72	
PP/PEBD/2 pcr Na-MMT/6 B.	N °1	2,71	2,68
	N °2	2,67	
	N °3	2,68	
	N °4	2,68	
	N °5	2,66	

PP/PEBD/3 pcr Na-MMT	N °1	2,64	2,62
	N °2	2,63	
	N °3	2,58	
	N °4	2,64	
	N °5	2,59	
PP/PEBD/5 pcr Na-MMT	N °1	2,6	2,56
	N °2	2,53	
	N °3	2,52	
	N °4	2,55	
	N °5	2,6	
PP/PEBD/1 pcr Na-MMT/3 B.	N °1	2,8	2,77
	N °2	2,69	
	N °3	2,95	
	N °4	2,68	
	N °5	2,72	
PP/PEBD/2 pcr Na-MMT/6 B.	N °1	2,71	2,68
	N °2	2,67	
	N °3	2,68	
	N °4	2,68	
	N °5	2,66	
PP/PEBD/3 pcr Na-MMT/9 B.	N °1	2,71	2,63
	N °2	2,65	
	N °3	2,69	
	N °4	2,54	
	N °5	2,56	
PP/PEBD/5 pcr Na-MMT/15 B.	N °1	2,45	2,55
	N °2	2,51	
	N °3	2,66	
	N °4	2,44	
	N °5	2,69	
PP/PEBD/1 pcr O-MMT	N °1	2,87	2,92
	N °2	2,96	
	N °3	2,87	
	N °4	2,8	
	N °5	2,85	

PP/PEBD/2 pcr O-MMT	N °1	2,78	2,81
	N °2	2,76	
	N °3	2,82	
	N °4	2,9	
	N °5	2,77	
PP/PEBD/3 pcr O-MMT	N °1	2,64	2,69
	N °2	2,7	
	N °3	2,77	
	N °4	2,74	
	N °5	2,62	
PP/PEBD/5 pcr O-MMT	N °1	2,61	2,66
	N °2	2,58	
	N °3	2,73	
	N °4	2,62	
	N °5	2,74	
PP/PEBD/1 pcr O-MMT/3 B.	N °1	2,79	2,83
	N °2	2,79	
	N °3	2,88	
	N °4	2,84	
	N °5	2,83	
PP/PEBD/2 pcr O-MMT/6 B.	N °1	2,44	2,74
	N °2	2,7	
	N °3	2,88	
	N °4	2,84	
	N °5	2,83	
PP/PEBD/3 pcr O-MMT/9 B.	N °1	2,71	2,63
	N °2	2,65	
	N °3	2,69	
	N °4	2,54	
	N °5	2,56	
PP/PEBD/5 pcr O-MMT/15B.	N °1	2,4	2,51
	N °2	2,5	
	N °3	2,6	
	N °4	2,6	
	N °5	2,48	

PP/PEBD/3 pcr B.	N °1	2,7	2,64
	N °2	2,7	
	N °3	2,6	
	N °4	2,7	
	N °5	2,5	
PP/PEBD/6 pcr B.	N °1	2,48	2,57
	N °2	2,68	
	N °3	2,46	
	N °4	2,52	
	N °5	2,72	
PP/PEBD/9 pcr B.	N °1	2,76	2,65
	N °2	2,68	
	N °3	2,49	
	N °4	2,6	
	N °5	2,72	
PP/PEBD/15pcr B.	N °1	2,23	2,35
	N °2	2,2	
	N °3	2,44	
	N °4	2,41	
	N °5	2,45	

ملخص

في هذه الدراسة، تم إعداد نانو مركب من مادة البولي بروبيلين (بي بي) / البولي إيثيلين (منخفض الكثافة) / الموموريونيت وذلك بمزج مكونات هذا المركب في الحالة الذاتية بإضافة خليط (ب) من البولي إيثيلين المنخفض الكثافة/البولي بروبيلين / لأماء المالنك بوصفها مساعد على الامتزاج، مع نسبة ب / الموموريونيت = 3. الموموريونيت المستخدمة في هذه الدراسة تمت معالجتها بثنائي ألكيل أمونيم ميثوسولفات . أظهر الطيف الأشعة تحت الحمراء الخاص بالموموريونيت المعالجة بأن الموموريونيت تمت معالجتها بنجاح. وأظهرت الأشعة السينية بأنه تم عزل وريقات الموموريونيت الواحدة عن الأخرى. منحنيات DSC أظهرت أن إدماج الموموريونيت يسبب زيادة هامة في درجات حرارة ذوبان البوليمرات وخصوصا في المزيج 5 phrOMMT/15phrB ، من ناحية أخرى وجد أن إدخال مادد الموموريونيت في البوليمر يرفع في معامل المرونة خاصة عند النسب القليلة من الموموريونيت ، ويقلل من التمدد ومقاومة الصدم. إضافة الموموريونيت سواء كانت معالجة أو لا. تحدث انخفاضا في معامل السيولة كلما ارتفعت نسبة الموموريونيت.

كلمات مفتاحية نانو مركب / الموموريونيت / مزيج .

Abstract

In this study, Polypropylene (PP)/ Low density polyethylene (LDPE)/Montmorillonite (MMT) nanocomposites with various clay content were prepared by melt processing using a master bash (B) of PP/LDPE/Anhydride maleic (MAH) as a compatibilizer, with a ratio B/MMT = 3. The MMT used in this study was organo-modified with dialkyl ammonium methosulfate and will be denoted hereafter as O-MMT. The FTIR spectrum of O-MMT showed that the MMT was successfully organo-modified. X-ray diffraction (XRD) showed that exfoliation of MMT galleries was achieved, DSC curves showed that incorporation of MMT causes an important increase in the melting temperatures of the two polymers composing the nanocomposites prepared in this work, especially in the case of the blend containing 5 phr O-MMT/15 phr B. In the other hand, the addition of MMT was found to promote a drastic increase in the modulus especially at low concentrations of O-MMT, and decreases the elongation at brake and the impact strength. The addition of MMT whether organo-modified or not, showed a decrease in the Melt Flow Index (MFI) with increasing the phr of MMT.

Key words Nanocomposite/ Montmorillonite/ Blend.

Résumé

Dans cette étude, des nanocomposites à base de polypropylène (PP)/ polyéthylène basse densité (PEBD) /Montmorillonite (MMT) ont été préparés par intercalation à l'état fondu en utilisant un mélange maitre (B) de PP/PEBD/Anhydride maléique (MAH) comme agent compatibilisant, avec un rapport B/MMT= 3. L'MMT utilisée dans cette étude était organo-modifiée avec le dialkyl ammonium méthosulfate, dénotée en ce qui suit par O-MMT. Le spectre de FTIR de la O-MMT montre que la MMT a été orano-modifiée avec succès. La diffraction des rayons X (DRX) a montré que l'exfoliation des galeries de la montmorillonite a été atteinte, les courbes de DSC ont montré que l'incorporation de la MMT cause une augmentation importante des températures de fusion des deux polymères constituant les nanocomposites préparés dans ce travail, surtout dans le cas du mélange contenant 5 phr O-MMT/15 phr B. d'autres part, il a été trouvé que l'addition de la MMT cause une importante augmentation du module chose remarquée beaucoup plus avec les faibles concentrations d'OMMT, et diminue l'allongement à la rupture et la résistance au choc. L'additon de la MMT soit organo modifiée ou pas cause une diminution dans l'indice de fluidité (MFI) avec l'augmentation du phr de la MMT.

Mots clés Nanocomposite/ Montmorillonite/ Mélange.