

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

UNIVERSITE Ferhat ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière :Génie des Procédés, Option: Génie des Polymères

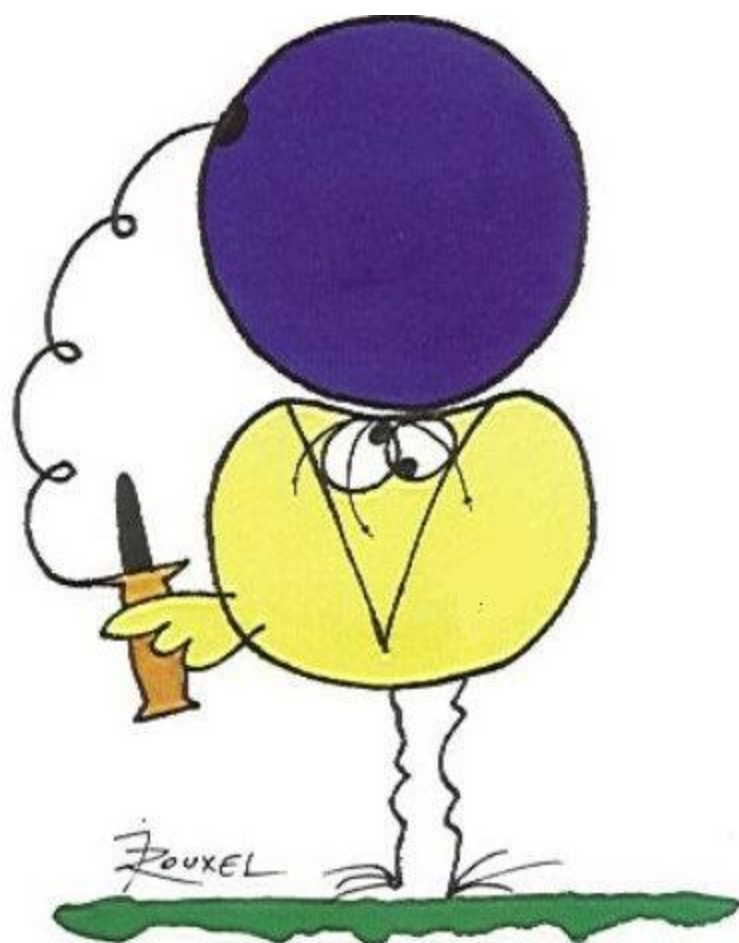
Par

KOUADRI HICHAM

**Elaboration, structure et propriétés de matériaux à base
de polymères et de minéraux argileux lamellaires.**

Soutenue le 22/12/2018 devant le Jury composé de :

ROUABAH Farid	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Président
DJERBOUA Ferhat	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Directeur de thèse
NEKKAA Soraya	Professeur.	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Examinatrice
DJELLALI Souad	M.C.A.	Univ. B. El-IBRAHIMI, Bordj Bou-Arréridj	Examinatrice
REFFAS Abdelbaki	M.C.A.	Univ. M. Boudiaf, M'sila	Examineur
HELLATI Abdelhak	M.C.A.	Univ. B. El-IBRAHIMI, Bordj Bou-Arréridj	Examineur



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

Dédicaces

En mémoire de la personne que j'ai tant souhaité voir arriver le jour de ma soutenance: mon très regretté Père, décédé le 15 novembre 2016, qui m'a donné un magnifique modèle de persévérance et de courage. Cette thèse représente l'aboutissement des encouragements qu'il m'a prodigué tout au long de ma scolarité et jusqu'à son dernier souffle.

A ma très chère Mère, à mes sœurs, à mes frères.

«A ma très chère femme, je n'oublierai jamais tout ce que vous avez fait pour moi »

A mes petits anges, Anes, Ines et Almas dont le sourire comble mon cœur et ma vie.



Remerciements

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la patience afin d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens en tout premier lieu à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Pr Ferhat Djerboua, pour m'avoir fait confiance, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Ses compétences et son expérience en matière d'encadrement ont été d'une grande aide à l'aboutissement de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à Pr. Djafer Benachour Directeur de Laboratoire de Préparation et Modification des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Farid Rouabah pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame Professeure Soraya Nekkaa De l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et à Madame docteure Souad DJellali et, Monsieur le docteur Abdelhak Hellati, de, Université El Bachir El Ibrahimi, Bordj Bou Arréridj, et à Monsieur le docteur Abdelbaki Reffas de L'université Mohamed Boudiaf, M'sila, pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Je remercie également tous les membres du Plateau Technique en Analyses Physico-chimiques Sétif (PTAPC) avec qui, j'ai partagé des

moments inoubliables, plein d'humour et de solidarité. Cela restera incontestablement un des souvenirs marquants.

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

Je pense particulièrement à Madame docteure Djahida Lourari chef division Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques(CRAPC).

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes Enseignants de Magister qui ont su reconnaître en moi le potentiel suffisant à la réalisation d'un travail de thèse et m'ont soutenu durant tout son déroulement

SOMMAIRE

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xiii
Liste des Abréviations	iv
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I. les Mélanges de polymères

I. Les mélanges de polymères	5
I.1. Généralités	5
I.1.1. les avantages des mélanges de polymères.....	5
I.1.2. les utilisations des mélanges de polymères dans l'industrie	6
I.2. Les mélanges de polymères miscibles	6
I.2.1. Notion de miscibilité thermodynamique	6
I.3. Les mélanges hétérogènes.....	7
I.3.1 Introduction.....	7
I.3.2. Morphologie.....	7
I.3.2.1- Aspect théorique	7
I.3.2.2 Aspect pratique	9
I.4 Compatibilisation des mélanges hétérogènes.....	10
I.4.1. Objectifs de la compatibilisation.....	11
I.4.2 Les différentes voies de compatibilisation	11
I.4.3 Illustrations de l'effet de la compatibilisation.....	13
I.4.3.1 Diminution de la tension interfaciale	13
I.4.3.2 Stabilisation de la morphologie.....	13
I.4.3.3 Diminution de la taille de la phase dispersée	13
I.4.4 Comparaison des deux méthodes de compatibilisation.....	14
I.4.5 Exemples de mélanges commerciaux compatibilisés	15
I.4.6 Conclusion relative à la compatibilisation des mélanges hétérogènes.....	15
I.5 les mélanges Polypropylène/Polyéthylène.....	15
I.5.1 Introduction.....	15
I.5.2. Origine de l'incompatibilité du PP/PE (polypropylène / polyéthylène).....	16

I.5.3 Miscibilité et compatibilité	17
I.5.4 Les mélanges PP/PE non-compatibilisés	18
I.5.4.1. Généralités	18
I.5.4.2 Cristallisation des mélanges	19
I.5.4.3 Propriétés mécaniques.....	19
I.5.4.5. Les voies classiques de la compatibilisation	21
I.6 conclusion	29
Références bibliographiques	31

Chapitre II: les nanocomposites polymère/argile

II Synthèse bibliographique.....	34
II-I.1 Morphologie et structure des argiles lamellaires.....	34
II. I. 1. 1 Morphologie des argiles	34
II. I. 1. 2 Structure cristallographique des argiles lamellaires	35
II. I. 2 Caractéristiques physiques des argiles lamellaires	39
II. I. 2. 1 Charge électrique des surfaces argileuses	40
II. I. 2. 2 Propriété de gonflement	41
II. I. 2. 2 Surface spécifique	42
II. I. 3 Traitement des argiles.....	43
II. I. 3. 1 Tensioactif ou agent d'interface	43
II. I. 3. 2 Caractéristiques structurales des argiles organophiles	45
II. I. 4 Morphologie des nanocomposites et caractérisation	47
II. I. 5 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophiles et caractérisation	50
II. I. 6 Nanocomposites à base de polypropylène/polyéthylène	53
II. I. 6. 1 Influence des paramètres de mise en œuvre	53
II-II Le dioxyde de titane.....	56
II. 1. Les principaux types cristallographiques de l'oxyde de titane.....	57
II. 1. 1. TiO ₂ Rutile.....	57
II. 1. 2. TiO ₂ Anatase.....	58
II. 2. La chimie de surface de l'oxyde de titane	59
II. 2. 1. Groupements chimiques à la surface de l'oxyde de titane	59
II. 3. Les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane	60
II. 3. 1. Caractéristiques et mécanisme.....	60
II. 3. 2 Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO ₂	62
Références bibliographiques	65

Chapitre III. Matériaux Et Techniques Expérimentales

III-1- Introduction.....	69
III-2- les Résines :	69
III-2-a- Polyéthylène haute densité (PEHD) :	69
III-2-b- Polypropylène (PP).....	69
III-3 Agents compatibilisants	70
1- L'anhydride maléique (MAH)	70
2- le peroxyde de dicumyle (DCP)	71
III-4-la Montmorillonite	72
1- Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)	72
2- Purification de la bentonite	72
3- Modification organique de la montmorillonite	72
III-5-Tensioactif	73
III.6 Le dioxyde de titane	74
III-7-Elaboration des nanocomposites.....	74
III-8- les techniques expérimentales de caractérisation.....	74
1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	76
2-Essai de choc	76
3-Essai de traction:	76
4- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	77
5- Analyse thermogravimétrique (ATG)	77
6-Diffraction des Rayons - X (DRX)	77
7-Microscopie à Force Atomique (AFM).....	77
III-9. Propriétés Photocatalytiques	78
9.1 Dispositif d'étude du vieillissement.....	78
III-10. Test de diffusion des principes actifs	79
1. Principe.....	80
Références bibliographiques	81

Chapitre V. Résultats Et Discussions

V-1 Analyse Rhéométrique.	84
V-2- Analyse par Spectroscopie IRTF	86
V-3- Caractérisation des composites par diffraction des rayons-X	91
V-4-Comportement thermique des nanocomposites	92
V-4-1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	93
V-4-2- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	100

V-5 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	102
V-6- Comportement mécanique des nanocomposites	104
V-6-1- Résistance à la traction	104
V-6-2 Propriétés de résistance aux chocs	106
V-7 Résistance aux Rayons Ultraviolets du TiO ₂ dans les matériaux composites	108
V-8 Activité antibactérienne des matériaux	110
Références bibliographiques	112
CONCLUSION GENERALE.....	113

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1	: Illustration du processus de coalescence en étapes élémentaires	7
Figure I. 2	: Schéma présentant l'analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce active en surface d'un mélange.	11
Figure I. 3	: Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence .	12
Figure I. 4	: Structure chimique (a) du polypropylène et (b) du polyéthylène.	15
Figure I. 5	: Organisations possibles dans les mélanges polypropylène/polyéthylène/copolymère (PEP): (a) cœur couronne, (b) structure interpénétrée .	21
Figure I. 6	: Evolution (a) de la contrainte limite et (b) de l'élongation à la rupture et (c) du module d'Young en fonction de la composition pour différents mélanges PP/HDPE avec des taux croissants de copolymère à bloc PP-PE .	22
Figure I. 7	: (a) Morphologie d'un mélange ternaire PP/PE/copolymère à bloc (EP) (b) du mécanisme de renforcement par des particules PE/EP à structure cœur/couronne et (c) du mécanisme de renforcement par les nodules de copolymère seul .	23
Figure I. 8	: Valeur de l'élongation et de la contrainte au seuil de plasticité pour différents mélanges PP/PE de composition variable, avec ou sans compatibilisation peroxydique .	26
Figure I. 9	: Evolution (a) du module, (b) de la contrainte seuil et (c) de l'élongation à rupture en fonction de la composition pour différents mélanges PP/HDPE non réticulés (trait plein) et réticulés en présence d'un peroxyde et d'hydroquinone (pointillés) .	27
Figure II. 1	: Schéma à différentes échelles d'une particule d'argile (par Vaia et al).	34
Figure II. 2	: Eléments structuraux de base des argiles lamellaires.	35
Figure II. 3	: Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O. (Ex. kaolinite, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$).	35
Figure II. 4	: Classification des minéraux argileux T-O Minéraux argileux T-O-T ou 2/1.	36
Figure II. 5	: Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T .	37

Figure II. 6	: Classification des minéraux argileux T-O-T.	38
Figure II. 7	: Représentation de la structure du feuillet de chlorite.	38
Figure II. 8	: Distance inter-lamellaire pour les principales familles argileuses.	39
Figure II. 9	: Valeurs de surface spécifique et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile .	42
Figure II. 10	: Représentation schématique de quelques exemples De molécules de tension actifs (a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium (d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyldiméthylammonium.	44
Figure II. 11	: (a) Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la longueur de chaîne hydrocarbonée (variant entre 8 et 18 atomes de carbone, réalisé à 2 CEC) .	46
Figure II. 12	: Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets.	47
Figure II. 13	: Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.	48
Figure II.14:	DRX des différentes morphologies de nanocomposites.	49
Figure II. 15	: Schéma représentant la technique de polymérisation in situ pour la préparation des nanocomposites.	50
Figure II. 16	: Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.	51
Figure II. 17	: Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu dans la préparation des nanocomposites.	52
Figure II. 18	: Evolution de la distance interlamellaire d'une argile (F18, fluorohectoite modifiée par l'octadecyl-ammonium, $d_{001}=2,18$ nm) par la matrice polystyrène (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) à 160°C pour une proportion de 1/3 (F18/PS).	52
Figure II. 19	: Géométrie du profil de la vis utilisé par Wang et al. [19] et position de l'introduction des composants.	55
Figure II. 20	: Structure du rutile : (a) chaîne linéaire suivant l'axe c, (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.	57

Figure II. 21	: Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zig, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan (010).	58
Figure II. 22	: Différents groupements en surface du dioxyde de titane.	60
Figure II. 23	: Schéma montrant les bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.	60
Figure II. 24	: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO ₂ .	62
Figure III. 1	: Schéma présentant la structure chimique du chlorure de benzyltributyl ammonium.	74
Figure III. 2	: Structure chimique du dioxyde de titane (TiO ₂).	75
Figure III. 3	: Organigramme de l'élaboration des différents matériaux.	76
Figure III. 4	: Schéma du dispositif d'irradiation U.V. (Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré).	80
Figure III. 5	: Illustration du test de diffusion des principes actifs avec un produit antibactérien commercialisé sur le marché et schéma explicatif. C'est la face arrière de l'échantillon qui est visible, la partie active étant en contact avec le milieu gélosé.	80
Figure V. 1	: Courbe montre la variation du couple par rapport au temps pour (PP / PEHD-50/50 et MAH/ DCP 1%) à (60 tr / min et 190 ° C).	86
Figure V. 2	: Variation du couple en fonction du temps pour (PP / PEHD / MAH 50/50/1) à différentes températures.	87
Figure V. 3	: Variation du couple en fonction du temps pour (M, M / BMt 1, 3, 5 M / BMt / TiO ₂ 1, 3, 5) à 180 °C.	88
Figure V. 4	: Spectres IRTF de la montmorillonite sodique a-(Na-MT) et organophile b-(BMT).	89
Figure V. 5	: Spectres IRTF du : PP, PEHD et PP/PEHD/MAH.	90
Figure V. 6	: Spectres IRTF de M, M / BMt et Poly / NaMt.	92
Figure V. 7	: Spectres IRTF de M/BMt, M/BMt/TiO ₂ 5 et Poly/NaMt/TiO ₂ 5.	92
Figure V. 8	: Le spectre de rayon X des montmorillonites avant et après le traitement avec l'alkyl ammonium.	93
Figure V. 9	: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet de température de malaxage.	95
Figure V.10	: Variation de l'enthalpie de fusion des composites à base de (PP/PEHD):	96

	a) l'effet de la présence de la montmorillonite non traité	
Figure V. 11	: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet d'organofilisation de la montmorillonite (a,b).	97
Figure. V. 12	: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet du pourcentage d'organofilisation de la montmorillonite.	98
Figure V. 13	: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD) l'effet de TiO ₂ .	99
Figure V. 14	: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD) : l'effet de température de malaxage en présence du TiO ₂ (a,b).	100
Figure V. 15	: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet d'organofilisation de la montmorillonite en présence du TiO ₂ (a 160 °C, b 180°C).	101
Figure V. 16	: Courbes thermogravimétriques des matériaux étudiés sont traitement de la charge.	102
Figure V. 17	: Courbes thermogravimétriques des Poly/NaMt 3, M/BMt 3, M/BMt/TiO ₂ 3.	103
Figure V. 18	: Courbes thermogravimétrie des Poly/NaMt 5, M/BMt 5, M/BMt/TiO ₂ 5.	103
Figure V. 19	: AFM topographic images de: a) M, b) Poly/NaMt, c) M/BMt, d) M/BMt/TiO ₂ .	105
Figure V. 20	: Variation de module d'élasticité, des composites M,M/BMt,M/BMt/TiO ₂ .	106
Figure V. 21	: Variation de la contrainte maximale, des composites M, M/BMt, M/BMt/TiO ₂ .	107
Figure V. 22	: Variation de l'allongement à la rupture, des composites M, M/BMt, M/BMt/TiO ₂ .	107
Figure V. 23	: Variation de l'allongement maximale, des composites M, M/BMt, M/BMt/TiO ₂ .	108
Figure V. 24	:Variation de la résistance au choc des nanocomposites Poly/NaMt, M/BMt	109
Figure V. 25	:Spectres FTIR pour rayons UV; A: (poly / NaMt 1, 3, 5), b: (Poly / NaMt 5), (M / BMt 5) et (M / BMt / TiO ₂ 5).	111
Figure V. 26	: Photographies de colonies de bactéries de survie obtenues après 24 heures	113

d'incubation à 37 °C de A : (M / BMt), b: (M / BMt / TiO₂), c: (poly / NaMt / TiO₂).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Schéma réactionnel de formation et architectures correspondantes du compatibilisant formé in-situ aux interfaces dans un mélange hétérogène	11
Tableau I. 2	: Comparaison de la compatibilisation par ajout et formation in-situ du copolymère compatibilisant.	13
Tableau II. 1	: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses	41
Tableau III. 1	: Les principales caractéristiques du PEHD	70
Tableau III. 2	: Les principales caractéristiques du PP	71
Tableau III. 3	: Les principales caractéristiques de MAH	71
Tableau III. 4	: Les principales caractéristiques de DCP	72
Tableau III. 5	: Composition chimique de la bentonite Algérienne issue du gisement Roussel de Maghnia	73
Tableau III. 6	: principale caractéristiques du chlorure de benzyltributyl ammonium	75
Tableau III. 7	: Composition des mélanges préparés	76
Tableau V. 1	: les principales Bandes de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'argile brute, M/BMt, M/BMt/TiO ₂ et Poly/NaMt/TiO ₂ .	91
Tableau V. 2	: Températures de fusion et enthalpies de fusion / pour les différents composites à base de PP/PEHD.	94
Tableau V. 3	: les indices de rugosité de surface (RMS) des composites.	104

LISTE DES ABREVIATIONS

PP :	Polypropylène
PEHD :	Polyéthylène haute densité
MAH :	Anhydride maléique
PP-g-MAH :	Polypropylène greffé d'anhydride maléique
PE-g-MAH :	Polyéthylène greffé l'anhydride maléique
O-Mt, BMt :	Montmorillonite organophile
Na-Mt:	Montmorillonite sodique
IRTF :	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier
ATG:	Analyse Thermogravimétrique
DSC :	Calorimétrie Différentielle à Balayage
DRX :	Diffraction des rayons-X
AFM :	Microscopie à Force Atomique
EVOH :	Ethylène-vinyle alcool copolymères
DRA :	analyse rhéométrique Dynamique

Introduction générale

Les systèmes nano composites à base de polymères renforcés par des charges de nanoparticules inorganiques bien dispersées présentent des améliorations significatives au niveau des propriétés physiques et mécaniques comparées à la matrice pure [1]. Les systèmes nano composites les plus couramment étudiés sont des nano composites polymères à base de silicates en feuillets, qui présentent des propriétés améliorées en plus de leur abondance dans la nature, leur structure particulière, leur composition chimique et leurs effets de renforcement exceptionnels pour un taux de charge très faible, sans altérer largement la densité et la transparence de la matrice polymère. Ces caractéristiques ont été exploitées commercialement pour préparer des composants structurels viables puisque ces taux de charge faibles conduisent à une structure plus légère, avec des propriétés améliorées.

En général, trois types de méthodes sont couramment utilisés pour l'élaboration de nanocomposites polymère/argile telles que la polymérisation in situ, l'intercalation en utilisant un solvant et l'intercalation par voie fondue. Cette troisième voie est privilégiée en raison de son intérêt industriel. Cependant, la préparation d'une bonne dispersion des nanocharges dans une matrice polymère à l'état fondu devient un « challenge » au cours du processus de mise en œuvre en raison de la nature organique des polymères, et inorganique à caractère hydrophile de l'argile, ce qui conduit à une faible adhérence inter-faciale entre la matrice polymère et la nanocharge et une mauvaise dispersion de celle-ci dans la matrice, car le mélange de ces matériaux est thermodynamiquement défavorable. La taille et la morphologie des particules d'argiles, l'interaction entre le polymère et la charge, aussi que la qualité de dispersion de la phase dispersée sont essentielles pour la réalisation des améliorations de propriétés souhaitées [2].

Pour surmonter ces problèmes, plusieurs techniques ont été développées en se basant sur la modification des surfaces de nanoparticules pour les rendre organophiles et aussi élargir les galeries interfoliaires de l'argile, afin de faciliter la diffusion des chaînes polymériques, qui devrait en même temps exfolier l'empilement des feuillets d'argiles lorsqu'un cisaillement mécanique est imposé. Or, malgré que les argiles soient organophiles, d'une part, certains polymères tels que les polyoléfinés, polymères de notre

choix, qui sont essentiellement des polymères de faible coût, facilement transformables et présentant des compromis de propriétés ; sont peu polaires pour conférer une bonne adhésion avec les argiles. Ainsi, l'ajout d'un composant, appelé agent compatibilisant, est essentiel. Ce dernier est basé sur un polymère fonctionnalisé par des molécules qui vont le rendre beaucoup plus polaire afin de créer un continuum d'interaction entre le polymère et l'argile. Des questions se posent alors comment ces interactions influencent-elles les propriétés finales et quel type de molécule est le plus efficace et pourquoi? Et malgré que sa marche le marché a toujours besoin de ces matériaux et avec d'autres propriétés telles que la résistance aux UV, la résistance anti bactérienne [3].

Il est bien établi que certaines particules inorganiques, lorsqu'elles sont introduites dans une matrice polymère, augmentent non seulement la résistance mécanique des polymères, mais peuvent également conférer une propriété antibactérienne et une résistance aux ultraviolets. Cependant, il existe très peu d'études sur les propriétés antibactériennes des composites polymères. Les produits fabriqués à partir de plastiques peuvent être stérilisés par de l'oxyde d'éthylène ou par des rayonnements ionisants. Mais, ils peuvent encore être contaminés ou infectés par des micro-organismes lorsqu'ils sont exposés à l'air. Il existe certaines méthodes pour rendre les polymères antibactériens par l'addition d'un agent antibactérien est la méthode la plus pratique [4]. TiO_2 est l'un de ces agents. On peut rappeler que le TiO_2 est un photocatalyseur semi-conducteur capable de générer des radicaux hydroxyles (OH) sous lumière UV. Ceci est très important dans les réactions de catalyse et les propriétés antibactériennes [5].

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer l'effet d'une argile organophile de type montmorillonite (O-Mt) sur la structure et les propriétés des mélanges PP / HDPE. Le (TiO_2) a été ajouté pour augmenter la résistance aux ultraviolets et comme un agent anti bactérienne. Les composites ont été préparés en mélangeant à l'état fondu en présence de peroxyde de dicumyle (DCP) en tant que générateur de radicaux libres et d'anhydride maléique (MAH) en tant qu'agent de réticulation. En ce qui concerne la composition de différentes formulations, une corrélation entre la morphologie, les propriétés mécaniques, la résistance aux UV et l'activité antibactérienne a été faite.

- [1]. Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M and Inagaki S, Usuki A, Sugiyama S, Kurauchi T, Kamigaito O, (*United States*), **1988**, 4, 707–739.
- [2]. Jarrar R, Mahmood A, Haik Y, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 124, 1880–1890.
- [3]. Wu G, Cuculo A, *Polymer*. **1999**, 40, 1011–1018.
- [4]. Zhaobo W, Guicun L, Hongrui P and Zhikun Z, *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 6433–6438.
- [5]. Mirigul A, Huseyin Y, *J. Mater. Sci. Technol.* **2012**, 28, 686–692.

Chapitre I. les Mélanges de polymères

I. Les mélanges de polymères

Ce chapitre est consacré en tant que point de référence bibliographique concernant les mélanges de polymères. Avant d'envisager des combinaisons polypropylène/polyéthylène, il est nécessaire de présenter des généralités concernant les mélanges de polymères de sorte à mieux positionner le cas du polypropylène/polyéthylène qui nous intéressent.

I.1. Généralités

I.1.1. les avantages des mélanges de polymère

Il y a trois façons principales de préparer de nouveaux matériaux polymères:

1. Synthèse d'un nouveau monomères et/ou développement d'une nouvelle méthode de polymérisation.
2. La copolymérisation d'au moins deux monomères pour donner un matériau avec des propriétés finies liées à sa structure.

En distingue:

- Copolymères statistiques : Développer le champ d'utilisation des homopolymères correspondants,
- Copolymère à blocs : système hétérogène, propriétés originales (exemple : élastomères thermoplastiques).

3. Mélange de deux polymères ou plus :

- Mélanges de polymères miscibles : propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent;
- Mélanges de polymères immiscibles : systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues.

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par le mélange de deux polymères ou plus sont doubles.

Cette voie ne nécessite ni investissement dans l'unité de fabrication ni modification des lignes de production. A partir de produits existant déjà, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des propriétés avantageux pour des applications recherchées. Le mélange de polymères constitue donc une voie intéressante pour l'obtention de nouveaux matériaux.

I.1.2. les utilisations des mélanges de polymères dans l'industrie

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer les propriétés de la matrice, le plus souvent les propriétés mécaniques. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux), la réponse à une spécification donnée avec le meilleur rapport propriétés/coût, la diminution du nombre de grades à produire et des stocks ou amélioration d'un certain nombre de propriétés (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique). Les mélanges de polymères peuvent également constituer une voie attrayante pour le recyclage des polymères. En effet et contrairement à d'autres méthodes de recyclage, elle ne nécessite pas la séparation complète des différents composants des déchets plastiques. De nos jours, les mélanges représentent environ 30% de la consommation mondiale de matières plastiques. Cette part est en constante augmentation de près de 10% depuis plus de 15 ans [1].

I.2. Les mélanges de polymères miscibles

I.2.1. Notion de miscibilité thermodynamique

La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. La grandeur thermodynamique essentielle qui gère tout est l'énergie libre de mélange qui s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \dots\dots\dots (I.1)$$

Dans cette équation, ΔG_m représente l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les composants du mélange soient miscibles est : $\Delta G_m < 0$

L'entropie de mélange, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées. L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

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

En Conclusion les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Leur intérêt principal est qu'ils permettent d'étendre la fenêtre d'utilisation des homopolymères qui les composent. Les mélanges de polymères immiscibles sont beaucoup plus fréquents.

I.3. Les mélanges hétérogènes

I.3.1 Introduction

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

I.3.2. Morphologie

I.3.2.1- Aspect théorique

Il a été montré expérimentalement que la morphologie d'un mélange hétérogène est établie après quelques minutes de malaxage en mélangeur interne puis ensuite n'est plus modifiée dans le temps [2]. Cette morphologie atteinte correspond à un équilibre entre rupture et coalescence des gouttelettes de phase dispersée.

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

1. *Coalescence statique* : le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure,

2. *Coalescence dynamique* : le mélange est remis en œuvre dans des conditions de cisaillement contrôlées.

Dans les deux cas, les auteurs étudient l'évolution du diamètre moyen des particules de phase dispersée, ainsi que de leur distribution de tailles, en fonction du temps. En statique, en plus de la coalescence, un second processus de grossissement des particules de phase dispersée a été envisagé, il correspond au mécanisme de mûrissement d'Ostwald (migration de macromolécules des petites particules vers les plus grosses). Le processus de coalescence entre deux gouttes peut être divisé en quatre étapes. [3,4] :

1. Rapprochement de deux gouttelettes ;
2. Déformation des particules sous l'effet de forces axiales et évacuation de la matrice emprisonnée entre les gouttes ;
3. Pour une épaisseur critique, rupture du film de matrice ;
4. Coalescence des deux particules.

Les troisième et quatrième étapes sont souvent assimilées à une seule, car la dernière étape a peu de chance d'échouer. Le processus de coalescence est schématisé sur la figure I.1

Rapprochement Drainage de la matrice Rupture de l'interface et fusion

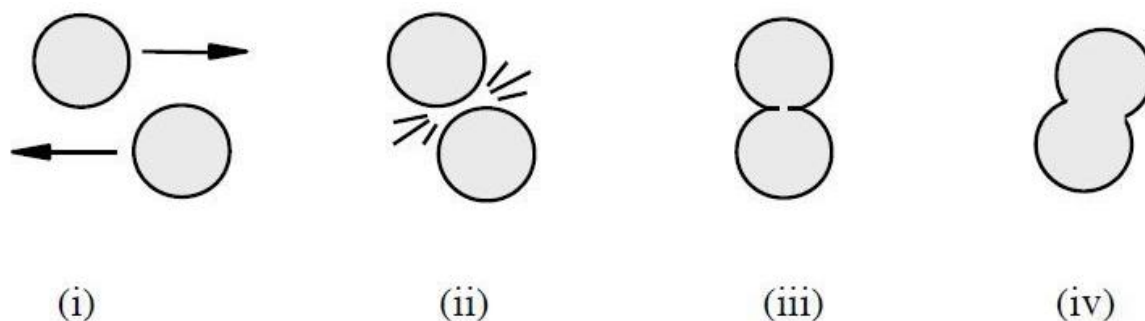


Figure I. 1. Illustration du processus de coalescence en étapes élémentaires[4].

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

- En dynamique : les particules sont amenées en contact par le champ de cisaillement. Le temps de contact est limité, il est inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement [4].
- En statique : les forces impliquées dans le rapprochement des gouttes peuvent être le mouvement Brownien, la gravité, des interactions au niveau macromoléculaire (Van der Waals) [5,6]. Le temps de contact n'est pas a priori limité.

La seconde étape dépend de la mobilité interfaciale et de la capacité de déformation des gouttelettes. Pour ce qui est de la mobilité interfaciale, trois cas modèles ont été distingués : interface mobile, interface partiellement mobile et interface immobile [3].

La mobilité de l'interface dépend à la fois des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée et de l'interface. Dans le cas des mélanges de polymères immiscibles, l'interface est considérée comme partiellement mobile. Le second paramètre important lors de la coalescence est l'épaisseur critique de rupture du film de matrice. Dans le cas d'un mélange de fluides newtoniens, elle a été estimée à environ 40 nm. Dans un mélange PS/PE modèle, elle a été mesurée de l'ordre de 20-40 nm pour un système purifié, mais de 35 à 1300 nm dans le cas d'un mélange non purifié [7]. Certains auteurs ont cherché à modéliser la coalescence et à estimer les vitesses de coalescence résultant de ces modèles aussi bien en statique qu'en dynamique [5]. Ils trouvent souvent une vitesse théorique de coalescence supérieure à celle observée expérimentalement.

I.3.2.2 Aspect pratique

Lors de la préparation d'un mélange de polymères immiscibles par malaxage, il a été constaté que le maximum de réduction de tailles avait lieu au cours des toutes premières minutes de mise en œuvre [8]. Plochoki et al. [2] ont proposé un mécanisme initial de dispersion correspondant à l'abrasion des granulés solides ou partiellement fondus sur les parois de l'appareillage de transformation. Macosko et al. [8] expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films et de rubans se rompant rapidement sous l'effet de la tension interfaciale et du cisaillement, pour donner une taille de particules de l'ordre du micromètre. Après une dizaine de minutes, la morphologie à l'équilibre, correspondant aux conditions de mises en œuvre, semble atteinte. D'autres études ont été réalisées en extrudeuse. Ont montré que le maximum de réduction de taille avait en lieu dans la zone de fusion des granulés. D'autres ont étudié l'évolution de la morphologie tout au long du profil et ont montré que la morphologie finale dépend des conditions de cisaillement subies par le matériau juste avant sa sortie de l'extrudeuse [9].

Wu et al [10] prévoit que la rupture de goutte est facilitée pour un rapport de viscosité égal à 1. Pour ce rapport de viscosité, la taille de phase dispersée devrait donc être la plus faible.

Récemment, Janssen et Meijer [11] en comparant l'efficacité des mécanismes de rupture de gouttes dans le cas d'un mélange de deux fluides newtoniens, ont mis en évidence

que si un mécanisme élongationnel de rupture est privilégié, la dispersion est meilleure si la viscosité de la phase dispersée est supérieure à celle de la matrice.

– Effet de la vitesse de cisaillement

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de la phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Expérimentalement, il a été plusieurs fois observé que le diamètre des particules de la phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente [2,7,8]. Ce phénomène résulte des effets superposés de la coalescence et de la viscoélasticité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente :

La vitesse des gouttelettes augmente, la viscosité (élongationnelle) de la matrice diminue.

La collision est donc plus brutale, mais parallèlement, le temps de contact est diminué;

Le film de matrice peut donc s'évacuer plus rapidement (au maximum quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte [2,8]. Les morphologies alors obtenues sont en général peu sensibles à la coalescence. Pour des concentrations en phase dispersée plus élevée, la taille de la phase dispersée est plus élevée et la morphologie est instable.

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

Des méthodes de compatibilisation ont été développées pour essayer de contrôler la morphologie et les propriétés.

I.4 Compatibilisation des mélanges hétérogènes

La compatibilisation est une notion vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie. Différents auteurs ont fait le point à un instant donné sur les méthodes utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères [12-16]. L'étude de ces articles permet de se

faire une idée de l'origine des voies de compatibilisation et de leur développement dans le temps.

I.4.1. Objectifs de la compatibilisation

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

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

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien rempli. Par exemple, il est souvent assez facile de diminuer la tension interfaciale entre les phases et donc la taille de la phase dispersée. Par contre, ceci ne garantit pas le deuxième point, c'est-à-dire la suppression de la coalescence, car pour cela, un taux de compatibilisant plus important est nécessaire.

I.4.2 Les différentes voies de compatibilisation

Les deux stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles sont :

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

Ces deux techniques sont décrites plus en détails dans les paragraphes suivants.

I.4.2.1 Utilisation d'un copolymère préformé

Le Principe de cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide (figure I.2). Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases.

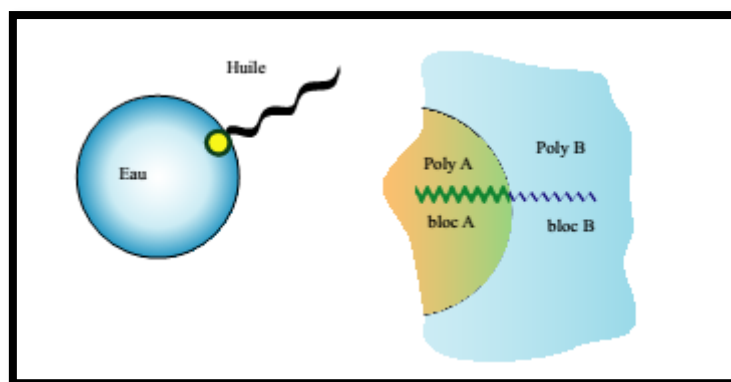


Figure I. 2: schéma montrant l'analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce active en surface d'un mélange.

Par analogie, un copolymère pourra être utilisé comme compatibilisant, s'il peut présenter des interactions avec chacune des phases en présence. De fait, la nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère jouent un rôle sur son effet émulsifiant.

I.4.2.2 Compatibilisation réactive in-situ

Le principe de cette méthode de compatibilisation est la formation in-situ de l'agent émulsifiant à l'interface entre les phases par réaction de couplage entre des chaînes macromoléculaires.

I.4.2.3 Architecture des copolymères formés

Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation (tableau I. 1).

Tab. I.1. Schéma réactionnel de formation et architectures correspondantes du compatibilisant formé in-situ aux interfaces dans un mélange hétérogène

Type de réaction	Structure du copolymère obtenu
Coupure et recombinaison de chaînes	Copolymère à bloc, séquencé ou greffé
Réaction d'un groupement terminal du polymère A : B	Copolymère à bloc
Réaction d'un groupement terminal du Polymère A sur un groupement pendant du Polymère B	Copolymère greffé
Réaction avec formation de liaison covalente	Copolymère greffé ou réseau
Liaison ionique	Structure greffée ou réticulée

I.4.3 Illustrations de l'effet de la compatibilisation

I.4.3.1 Diminution de la tension interfaciale

En se positionnant à l'interface, le copolymère compatibilisant joue le rôle de surfactant et de fait provoque une diminution de la tension interfaciale. Ceci a été vérifié expérimentalement par des mesures de tension interfaciale entre le polymère constituant la phase dispersée et un mélange matrice/compatibilisant [17]. La diminution de tension interfaciale mesurée dépend de la nature et de la structure du copolymère compatibilisant.

I.4.3.2 Stabilisation de la morphologie

La suppression de la coalescence est expliquée par [18] (figure I.3) :

- la diminution de mobilité interfaciale,
- la gêne stérique provoquée par la présence des chaînes de copolymère compatibilisant à l'interface.

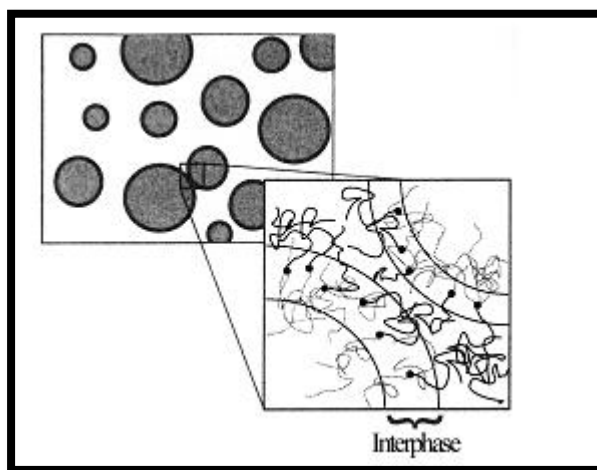


Figure I. 3 Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence [18]

I.4.3.3 Diminution de la taille de la phase dispersée

La diminution de la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée ne résulte pas uniquement de la diminution de la tension interfaciale entre les phases en présence du compatibilisant. Son effet est superposé à la suppression de la coalescence. Certains auteurs ont cherché à séparer l'effet de la diminution de tension interfaciale et l'effet de la suppression de la coalescence, dans le cas particulier de mélange PP/PET compatibiliser par différents copolymères [17]. L'effet de la suppression de la coalescence est au moins égal à celui lié à la diminution de la tension interfaciale.

I.4.4 Comparaison des deux méthodes de compatibilisation

A titre de résumé, les avantages et les inconvénients des deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrées sont mis en parallèle dans le tableau I.2 [18].

Tableau I. 2 Comparaison de la compatibilisation par ajout et formation in-situ du copolymère compatibilisant.

	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	- Contrôle du taux ajouté dans le milieu - Maîtrise de la structure du copolymère	- Formation du copolymère à l'interface - Nombreuses structures possibles - Une seule étape de mise en œuvre
Inconvénients	- Diffusion du copolymère vers l'interface - Formation de micelles de copolymère - Préparation de copolymère	Diffusion des espèces réactives vers l'interface Taux de réaction faible Présence d'un excès de réactifs

De ce fait, différentes constatations ont pu être faites dans les études comparant ces deux méthodes :

- Le taux de copolymère nécessaire pour atteindre la même taille moyenne de phase dispersée est plus important dans le cas de l'ajout d'un copolymère préformé.
- La distribution des tailles des domaines de la phase dispersée est plus large dans les mélanges compatibilisés par un copolymère préformé, peut-être du fait de l'existence de micelles.
- Le temps nécessaire à l'établissement d'une morphologie à l'équilibre, dans les mêmes conditions de mélange, est plus court dans le cas de la compatibilisation réactive.

Pour ces deux méthodes de compatibilisation, l'aspect de mise en œuvre du mélange est important. Pour obtenir une bonne dispersion et une compatibilisation efficace, il faut un bon mélange pendant la préparation du matériau.

Parallèlement aux avantages et inconvénients listés précédemment, l'un des paramètres importants pour l'utilisation industrielle d'un mélange est son coût de préparation. A ce titre, la méthode réactive in-situ semble être la moins coûteuse. Tous les copolymères ne sont pas disponibles. Pour synthétiser le compatibilisant "idéal", il est souvent nécessaire de mettre en œuvre une chimie délicate. La voie de compatibilisation réactive in-situ n'utilise que des

chaînes fonctionnelles ou fonctionnalisées spécialement pour la compatibilisation du mélange. La préparation des chaînes réactives peut également se faire pendant la phase de préparation du mélange. De ce fait, les mélanges hétérogènes commerciaux sont principalement des mélanges compatibilisés par formation in-situ du copolymère émulsifiant.

I.4.5 Exemples de mélanges commerciaux compatibilisés

Il existe de nombreux mélanges commerciaux. Lorsque l'objectif principal est d'améliorer les propriétés aux chocs, un élastomère est ajouté dans le système (EPR, EPDM, SEBS.. .). pour améliorer la compatibilité des composants du système, des chaînes d'élastomères greffées d'anhydride maléique ou fonctionnalisées acide carboxylique sont ajoutées. On peut par exemple citer les Bexloyr et Zitelr fabriqués par Du Pont de Nemours. Les applications de ces matériaux sont nombreuses: chaussures de ski, composants électriques, équipement de vélo ou de voiture . . . etc

Des mélanges polyamide/polyoléfines sont également commercialisés (Orgalloyr de Total-Fina-Elf et Erefr de Solvay). En diluant le polyamide avec un polymère hydrophobe, l'absorption d'eau totale du système diminue. Pour améliorer les propriétés à rupture du mélange, des chaînes de polyoléfines greffées anhydride maléique sont additionnées.

Les mélanges PC/ABS sont également des matériaux commerciaux importants pour différentes raisons dont l'amélioration de la processabilité et de la résistance du PC par ajout d'ABS. Des interactions favorables entre les groupements amine portés par les chaînes d'ABS et les fonctionnalités portées par les chaînes de polycarbonate permettent la compatibilisation réactive in-situ du mélange.

I.4.6 Conclusion relative à la compatibilisation des mélanges hétérogènes

Deux voies principales de compatibilisation des mélanges hétérogènes sont donc utilisées. Dans les deux cas, la morphologie est stabilisée et l'adhésion interfaciale améliorée, du fait de la présence d'un copolymère à l'interface. Celui-ci joue le même rôle que les émulsifiants dans les émulsions classiques. La structure du copolymère doit être la mieux adaptée possible au mélange à compatibiliser.

I.5 les mélanges Polypropylène/Polyéthylène

I.5.1 Introduction

Les mélanges PE/PP sont étudiés depuis de nombreuses années [19]. Les mélanges à matrice polypropylène ont surtout attiré l'attention des chercheurs universitaires et industriels, du fait

de l'intérêt commercial que représente l'amélioration de la résistance aux chocs de ce polymère à basse température. A cette fin, la voie qui consiste à mélanger le polypropylène avec un composé de plus basse température de transition vitreuse ou de plus grande ductilité (élastomères, PE. . .) a été beaucoup exploitée [1]. Malgré des structures chimiques très similaires, le polypropylène et le polyéthylène sont immiscibles et incompatibles dans la majorité des cas. Leurs mélanges présentent des propriétés mécaniques souvent peu intéressantes et imprévisibles, du fait de l'influence de nombreux paramètres tels que la morphologie et la cristallinité. Afin d'améliorer les propriétés des mélanges, des méthodes de compatibilisation ont été développées. Elles permettent en général d'améliorer l'une des propriétés (résistance aux chocs, par exemple), au détriment d'une autre (rigidité).

Un résumé de la littérature concernant les mélanges polypropylène/polyéthylène est présenté dans ce chapitre. Celle-ci étant très fournie, il est loin d'être exhaustif. Son objectif est principalement de soulever les problèmes rencontrés avec les mélanges polypropylène/polyéthylène et de détailler les voies de compatibilisation existantes.

Cette partie se divise en trois paragraphes principaux. Dans le premier, l'origine de l'incompatibilité entre polypropylène et polyéthylène est traitée. Le second est consacré aux propriétés des mélanges non compatibilisés. Enfin, le troisième traite des deux principales voies de compatibilisation de ces mélanges, utilisées jusqu'à présent.

I.5.2. Origine de l'incompatibilité du PP/PE (polypropylène / polyéthylène)

Le polypropylène et le polyéthylène sont deux polyoléfines. Ils sont donc constitués de chaînes hydrocarbonées saturées. Les structures chimiques de ces deux polymères sont données sur la figure I.4.

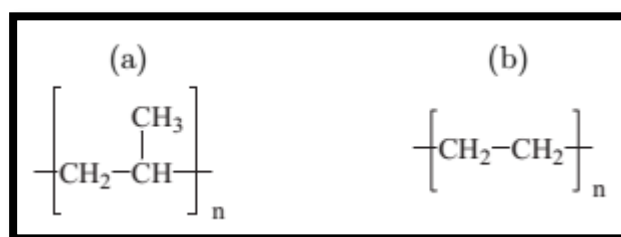


Figure I. 4. Structure chimique (a) du polypropylène et (b) du polyéthylène

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

- Le polypropylène isotactique (iPP), dans lequel, les groupements méthyle sont tous orientés du même côté de la chaîne. La cristallinité du polypropylène dépend, entre autre, de sa stéréorégularité et de la longueur de ses chaînes.
- Le polyéthylène haute densité (PEHD) est généralement obtenu par catalyse Ziegler Natta, il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements.
- Le polyéthylène basse densité (PEBD) est synthétisé par voie radicalaire sous pression, ces chaînes portent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire.
- Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) est le produit de la copolymérisation de l'éthylène avec une autre α -oléfine, ses chaînes sont linéaires avec des branchements courts uniquement.

I.5.3 Miscibilité et compatibilité

Malgré la similarité chimique de leurs chaînes et des paramètres de miscibilité très proches (16,8 et 17 (J/cm³) pour le PP et le PE respectivement), le polypropylène et le polyéthylène sont immiscibles. Wignall et al. [20] ont été les premiers à mettre en évidence la séparation de phases à l'état fondu dans un mélange polypropylène/polyéthylène, par des mesures de diffraction des neutrons aux petits angles. Ce pendant, même si ces mélanges sont immiscibles au repos, il a été montré plus récemment que sous des conditions de température élevée et de gradient de cisaillement important, PP et HDPE pouvaient être miscibles l'un dans l'autre. Il semblerait que cette miscibilité, tout au moins partielle, dépend en partie de la structure du polyéthylène mélangé au polypropylène.

Une séparation de phases est de toute façon toujours observée lors du refroidissement du mélange, quelle que soit la composition de celui-ci [21]. Celle-ci est liée à la cristallisation séparée des deux polymères. En effet, même s'ils cristallisent tous deux dans une structure lamellaire et une morphologie sphérulitique, les deux polymères cristallisent lors du refroidissement sous des formes et à des températures différentes. Le polyéthylène cristallise sous une forme orthorhombique, alors que le polypropylène peut cristalliser sous deux formes, l'une α -monoclinique et l'autre β -hexagonale (et même éventuellement une troisième forme γ sous certaines conditions de cisaillement).

De plus, même si aucune répulsion n'existe entre les deux types de chaînes, aucune interaction spécifique ne peut intervenir entre les carbones saturés qui les composent. Ainsi, en plus d'être immiscibles, les mélanges polypropylène/polyéthylène sont souvent

incompatibles, leurs propriétés sont en général inintéressantes par rapport à celles des homopolymères purs qui les composent.

Certains auteurs [19] ont cependant mis en évidence l'existence de mélanges "techniquement compatibles", c'est-à-dire qui présentent une propriété mécanique intéressante, même si c'est aux dépens d'une autre :

L'ajout d'une faible quantité de PE dans le PP permet d'obtenir une augmentation de la résistance aux chocs du PP à basse température [22].

L'incorporation d'un faible pourcentage de PP dans le PE donne un PE plus transparent, mais moins résistant à la fissuration sous contrainte environnementale.

I.5.4 Les mélanges PP/PE non-compatibilisés

Après avoir rapidement cité quelques généralités concernant les propriétés des mélanges de polypropylène et de polyéthylène, ce paragraphe traite des propriétés généralement rencontrées sur ces mélanges, d'un point de vue cristallisation, morphologie et mécanique.

I.5.4.1. Généralités

Une littérature très abondante existe sur les mélanges polypropylène/polyéthylène. Les résultats présentés sont très variables et parfois même contradictoires. Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés d'un mélange polypropylène/polyéthylène dépendent non seulement des caractéristiques propres à chaque phase et de la composition du système, mais aussi de l'adhésion entre phases et de la morphologie, comme dans tous les mélanges de polymères incompatibles. Ainsi, elles sont liées à:

- la structure macromoléculaire des chaînes en présence (possibilité d'enchevêtrement à l'interface, miscibilité partielle. . .),
- le rapport de viscosités entre les phases,
- les conditions de mise en œuvre (nature du procédé, température. . .), dans le sens où elles influent sur la morphologie du mélange,
- les traitements thermiques et le vieillissement subis par le système après sa mise en œuvre.

Un refroidissement rapide peut par exemple piéger des macromolécules aux interfaces, alors qu'un refroidissement lent ou un recuit favorise l'organisation des phases en présence. Le traitement thermique et le vieillissement influencent également sur la cristallinité.

I.5.4.2 Cristallisation des mélanges

Les propriétés des matériaux semi-cristallins sont fortement influencées par leur structure cristalline et leur cristallinité. Par exemple, dans le cas du polypropylène, une augmentation de cristallinité entraîne généralement une augmentation du module d'Young.

Les mélanges PP/PE sont extrêmement complexes d'un point de vue de la cristallisation. Il existe au moins deux phases cristallines et deux phases amorphes. Même s'il peut être mis en évidence qu'aucune cocrystallisation n'a lieu dans les mélanges polypropylène/polyéthylène haute densité [23], il ressort de façon évidente de la littérature que la cristallinité de chaque phase en mélange est différente de celle du polymère pur pris isolément. En mélange, la cristallisation est également perturbée par la dispersion d'une phase dans l'autre.

La présence de polyéthylène dans le polypropylène entraîne une diminution de la taille des sphérulites de polypropylène (réduction de 100 à 30 μm de diamètre, par exemple). Cet effet est peut-être lié au rôle d'agent nucléant joué par les chaînes de polyéthylène.

Aucune autre grande tendance ne peut être tirée concernant les températures de cristallisation et de fusion de chaque phase, ainsi que les taux de cristallinité de celles-ci [24,25]. Les propriétés thermiques de chaque phase sont influencées par la composition du mélange et le type de processus de refroidissement adopté. Les deux phases ne cristallisent ni à la même température, ni à la même vitesse.

Les effets d'une post-cristallisation ou du vieillissement et de la vitesse de refroidissement sont également très importants. Un refroidissement rapide peut par exemple piéger des macromolécules aux interfaces et ainsi créer des interconnexions entre les phases. La cristallinité de chacune des phases en présence dans le milieu est donc l'un des facteurs à prendre en compte pour interpréter les propriétés des mélanges polypropylène/polyéthylène.

I.5.4.3 Propriétés mécaniques

Généralement, les propriétés mécaniques des mélanges polypropylène/polyéthylène présentent une déviation négative par rapport à une simple loi d'additivité. La courbe d'évolution d'une propriété mécanique en fonction de la composition passe par une valeur minimale [25,26]. Ceci a été constaté pour les propriétés à faible déformation, mais l'effet négatif est surtout visible pour les propriétés ultimes en traction (élongation à rupture par exemple) et sur la résistance aux chocs. Les propriétés à grande déformation (propriétés à rupture ou résistance aux chocs), plus sensibles à l'incompatibilité du système, constituent donc un paramètre d'étude de l'incompatibilité plus efficace.

Certains mélanges présentent des comportements singuliers, pour des composants particuliers ou une composition donnée. Voici quelques exemples tirés de la littérature :

- En fonction de la composition, un maximum peut être observé en plus du minimum sur la courbe d'évolution d'une propriété en fonction de la composition pour une composition particulière (40% de PP) [26] ;
- Une augmentation de 50% du module et de la contrainte seuil par rapport à une simple loi d'additivité a été observée dans le cas d'un mélange PP/LLDPE à composition 40/60 avec un rapport de viscosité entre les deux phases proche de 1 ;
- Un mélange 70% PP/30% PE présente une elongation à rupture très supérieure à celles de ses composants à basse température. Parallèlement, les valeurs de module et des propriétés au seuil sont similaires à celles calculées par une loi des mélanges;
- Les propriétés aux chocs d'un mélange PP/HDPE, quelle que soit la composition sont supérieures à celles calculées par la loi des mélanges. L'effet est surtout remarquable pour une composition PP (40%)/PE(60%) [27].

Les propriétés singulières de ces mélanges peuvent s'expliquer par :

- Le développement d'une morphologie particulière (Co-continue ou fibrillaire),
- La bonne dispersion d'une phase dans l'autre du fait du procédé de mise en œuvre et/ou une excellente dispersion des centres de nucléation,
- La présence de chaînes enchevêtrées à l'interface ou l'existence de points d'ancrage directement dans la structure cristalline du fait de l'architecture spécifique des chaînes mises en jeu.

Les propriétés des mélanges dépendent aussi de la nature du polyéthylène utilisé, un mélange PP/PEBD est par exemple plus résistant aux chocs qu'un mélange PP/HDPE [22]. Les mélanges PP/PEBDL présentent souvent des propriétés atypiques du fait de leur compatibilité partielle.

La morphologie et le procédé de mise en œuvre influencent également fortement les propriétés du mélange [23]. En général, la résistance au choc augmente lorsque la taille des particules de la phase dispersée diminue [25].

Généralement les propriétés mécaniques des mélanges polypropylène/polyéthylène sont donc inférieures à celles prévues par une simple loi des mélanges. Les propriétés à grande déformation sont plus sensibles à l'incompatibilité que les propriétés à petite déformation.

Dans certains cas, des propriétés singulières ont pu être mise en évidence ; elles s'expliquent souvent par des effets de morphologie ou de cristallisation.

I.5.4.5. Les voies classiques de la compatibilisation

Dans le cas des mélanges polypropylène/polyéthylène, deux voies de compatibilisation sont principalement utilisées. Elles illustrent les deux principes de compatibilisation classiquement utilisés pour améliorer les propriétés des mélanges incompatibles :

- **Ajout d'un compatibilisant préformé:** il s'agit en général d'un copolymère à base de propylène et d'éthylène.
- **Formation in-situ de l'agent de compatibilisation:** l'ajout d'un peroxyde dans le système permet de synthétiser un copolymère greffé polyéthylène/polypropylène par recombinaison radicalaire de macro-radicaux. Celui-ci se forme directement à l'interface entre les phases, lors de l'étape d'extrusion-mélange.

Il existe également des mélanges polypropylène/polyéthylène, préparé directement pendant l'étape de polymérisation. L'agent de compatibilisation, en général un copolymère à base d'éthylène et de propylène, est synthétisé directement dans le réacteur de polymérisation. Connaissant l'influence de chaque composant du mélange sur les propriétés mécaniques, le procédé de polymérisation peut être adapté, de sorte à obtenir le produit voulu avec le meilleur compromis possible de propriétés pour l'application visée.

1. Compatibilisation par ajout d'un copolymère préformé

1.1 Nature des copolymères utilisés

Les principaux copolymères utilisés pour la compatibilisation des mélanges PP/PE sont:

1. Des copolymères statistiques : élastomères à base d'éthylène et de propylène EPR, EPDM, autres copolymères classiquement employés pour le renforcement d'une matrice fragile : EVA, SEBS ;
2. des copolymères à bloc éthylène/propylène, plus ou moins alternés entre les deux blocs. Les taux de copolymère utilisés sont typiquement de l'ordre de quelques pourcents jusqu' à une vingtaine de pourcents en poids. La miscibilité et l'affinité de chacun de ces copolymères pour les phases polypropylène

et polyéthylène dépendent bien sûr de leur microstructure (composition, arrangement des unités monomères le long de la chaîne et l'architecture).

1.2. Effet sur les propriétés mécaniques

Le module, ainsi que les propriétés au seuil de plasticité, sont généralement légèrement diminués par l'ajout d'un copolymère de type élastomère dans le milieu [28,29]. L'importance de cette diminution est bien sûr directement liée au taux et aux propriétés intrinsèques de l'élastomère ajouté. Elle résulte à la fois de la présence dans le milieu d'une phase de faible module en proportion non négligeable et de la perturbation de la cristallinité de la matrice polypropylène qui en résulte [30]. Le module du mélange final est influencé par la structure interne des particules de phase dispersée, c'est-à-dire par l'organisation du polyéthylène et de l'élastomère au sein des gouttelettes, alors que ce n'est pas le cas des propriétés au choc [28] (figure I.5).

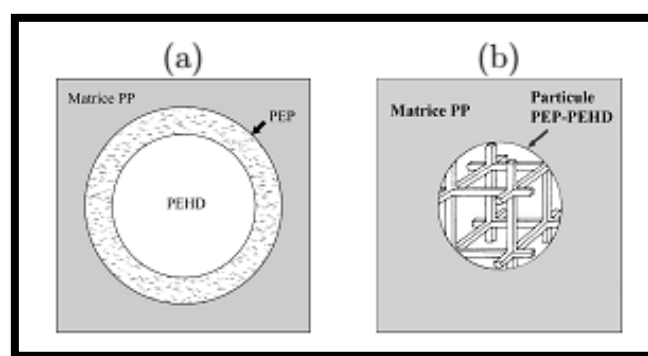


Figure I. 5 Organisations possibles dans les mélanges polypropylène/polyéthylène/copolymère (PEP) :
(a) cœur couronne, (b) structure interpénétrée [28]

Parallèlement, les propriétés de résistance à l'impact et d'élongation à rupture du mélange sont fortement améliorées par l'ajout d'un élastomère [29]. La présence de celui-ci provoque en effet une amélioration de la dispersion de la phase minoritaire et une augmentation de l'adhésion entre phases. L'effet de renforcement de la matrice par les particules constituées d'élastomère et de polyéthylène est double :

- les nodules suffisamment petits et présentant une adhésion interfaciale suffisante sont susceptibles d'amorcer la formation de craquelures, ils permettent de concentrer les contraintes ;
- d'autre part, s'ils sont vraiment petits (de diamètre inférieur à 1 μm), ils favorisent la déformation plastique de la matrice par la formation de bandes de cisaillement.

En fonction de la température et donc du mécanisme principal de rupture, les propriétés aux chocs des mélanges sont plus ou moins influencées par le taux d'élastomère et par l'adhésion interfaciale.

Dans le cas de l'utilisation d'un EPR comme agent compatibilisant, il a été montré que le renforcement de la matrice obtenu avec un mélange copolymère/polyéthylène haute densité était identique à celui induit par la même quantité de copolymère seul, si le taux de PEHD ne dépasse pas 50% du total de la phase dispersée [28].

L'utilisation d'un copolymère à bloc polypropylène/polyéthylène partiellement cristallin semble permettre d'éviter la perte de rigidité. Par exemple, l'ajout de 15% d'un tel copolymère dans un mélange PP/HDPE permet de tripler la contrainte à rupture, tout en maintenant le module constant et en doublant l'élongation à rupture [31] (figure I. 6). Dans le cas où un excès de copolymère est introduit dans le système (excès par rapport à la quantité suffisante pour compatibiliser les deux phases), la présence de gouttelettes de compatibilisant seul dans le système peut entraîner une amélioration des propriétés aux chocs. L'effet renforçant de chaque type de particules est différent (figure I.7).

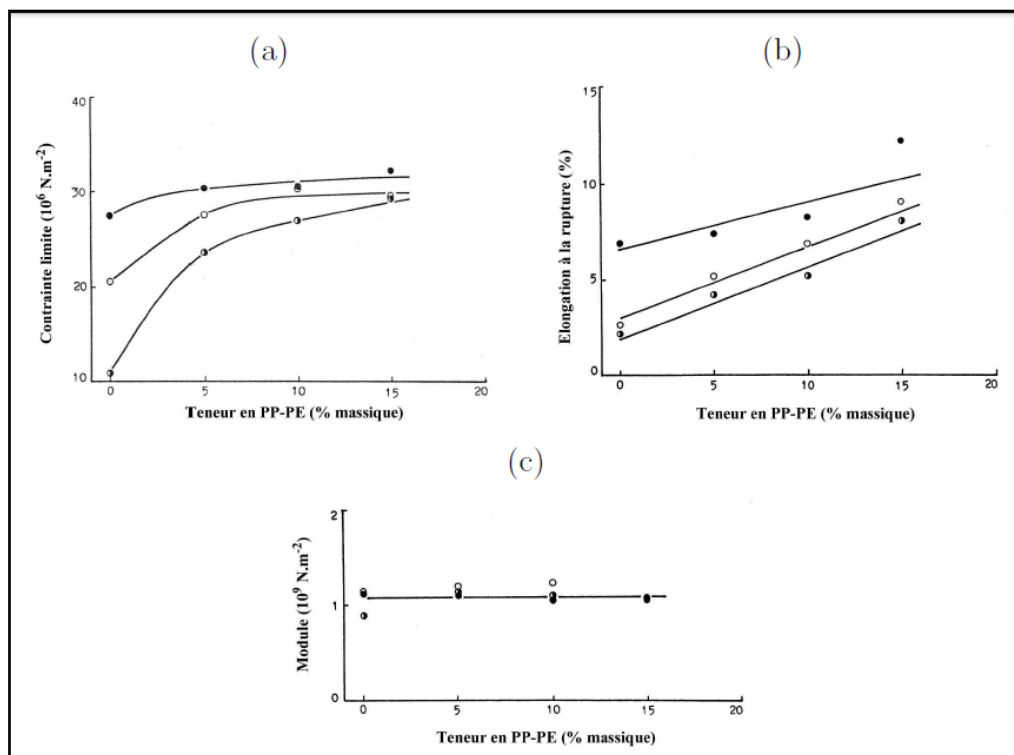


Figure I. 6: Evolution (a) de la contrainte limite et (b) de l'élongation à rupture et (c) du module d'Young en fonction de la composition pour différents mélanges PP/HDPE avec des taux croissants de copolymère à bloc PP-PE [31]

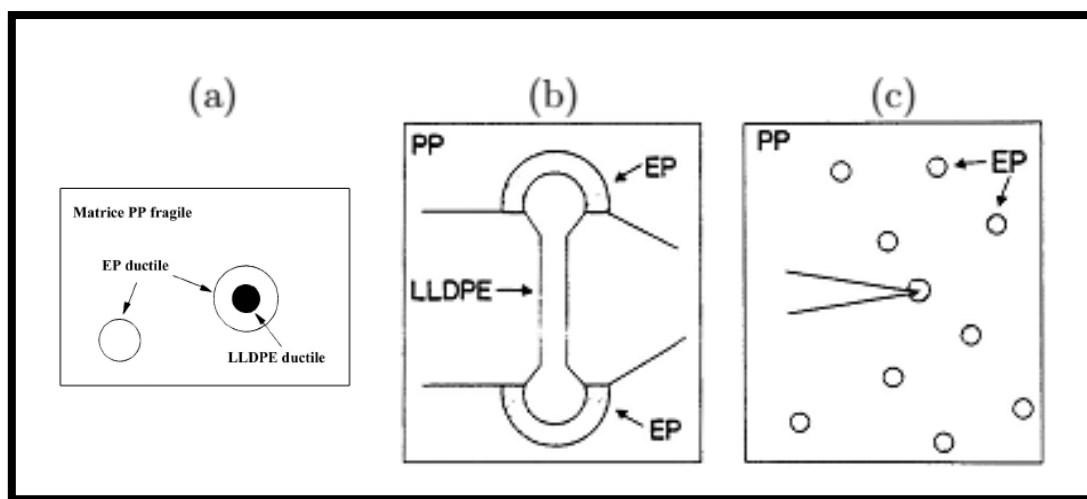


Figure I. 7: (a) Morphologie d'un mélange ternaire PP/PE/copolymère à bloc (EP) :

Schématisation (b) du mécanisme de renforcement par des particules PE/EP à structure cœur/couronne et (c) du mécanisme de renforcement par les nodules de copolymère seul [22]

I.3. Comparative de l'efficacité compatibilisante

- Le rôle classique de l'agent compatibilisant est d'améliorer la dispersion de la phase minoritaire et d'augmenter l'adhésion entre les phases. Dans le cas des élastomères, l'effet renforçant est lié à plusieurs paramètres :
- la nature de l'élastomère, sa capacité à jouer le rôle de renfort,
- son affinité avec chacune des phases qui permet une amélioration plus ou moins importante de la dispersion et de l'adhésion entre phases,
- la présence du tiers corps peut aussi modifier la cristallinité du système.

Par exemple, même si un EVA seul renforce mieux une matrice polypropylène qu'un EPDM, il a été constaté que dans le cas des mélanges polypropylène/polyéthylène, de meilleures propriétés aux chocs étaient obtenues avec un compatibilisant EPDM. Ce lui ci développe en effet une affinité pour chacune des deux phases [30], alors que ce n'est pas forcément le cas de l'EVA. Le taux l'acétate de vinyle dans le copolymère joue aussi un rôle. Quand il augmente, l'affinité du copolymère avec les phases apolaires du mélange diminue.

L'effet renforçant d'un copolymère à blocs PP/PE et d'un SEBS a également été étudié. Les différences entre ces deux copolymères sont expliquées par leur capacité de renforcement intrinsèque et leur affinité avec chacune des phases [32].

- **Cas singulier**

Dans le cas des mélanges étudiés par Niebergall et al déjà remarqués pour leurs propriétés exceptionnelles en absence de compatibilisant, l'ajout d'un copolymère éthylène/propylène dans ces systèmes provoque une amélioration de la résistance à l'impact, particulièrement importante pour une composition proche de 50/50, sans perte de module (figure I.6). Malheureusement, aucun détail n'est donné concernant ce copolymère. Comme il n'y a pas de perte de module, il s'agit peut-être d'un copolymère à bloc, partiellement cristallin [27].

- **Etude morphologique**

En plus de dépendre de la composition, la morphologie des mélanges avec compatibilisant dépend :

- de l'affinité du copolymère pour chacune des phases,
- du processus de mise en œuvre,
- des rapports de viscosité entre les composants du mélange.

En présence d'un compatibilisant de type copolymère à bloc, la morphologie est plus fine et plus homogène [27], elle est aussi mieux stabilisée. Une meilleure adhésion entre phases peut aussi être observée [31]. Seuls 2% environ de copolymère suffisent pour compatibiliser le mélange. En présence de 10% de copolymère, des gouttelettes de copolymère pur sont mises en évidence dans le milieu.

L'effet du processus de mise en œuvre sur la morphologie est très important. Cependant, ce n'est pas forcément la dispersion la plus fine qui est la plus adaptée pour renforcer le mélange, mais plutôt la meilleure distribution interfaciale du compatibilisant [32].

Dans le cas de l'utilisation d'un élastomère comme compatibilisant, une morphologie core-shell est souvent obtenue cependant, en modifiant les paramètres du procédé, il est possible d'obtenir des particules composées de polyéthylène et d'élastomère interpénétrés [28].

2. Compatibilisation par voie radicalaire

L'utilisation de peroxydes pour améliorer les propriétés de certains mélanges incompatibles est classique. En général, deux grands types de modifications sont ainsi obtenus :

- La compatibilisation du système par formation d'un copolymère in-situ par recombinaison de macroradicaux à l'interface. Ou La réaction peut aller jusqu'à une co réticulation partielle des deux phases [33].

2.1 Réponse du polypropylène et du polyéthylène en présence de radicaux

Après abstraction d'un hydrogène sur une chaîne hydrocarbonée par un radical quelconque, la stabilité du macro-radical formé dépend de sa structure. Le polypropylène et le polyéthylène présentent deux comportements différents.

- Le polypropylène a tendance à fortement se dégrader par β -scission. Le macro-radical tertiaire formé peut alors difficilement subir une réaction de recombinaison du fait d'une forte gêne stérique.
- L'attaque radicalaire sur un polypropylène entraîne donc souvent une diminution forte de sa masse molaire et de sa viscosité. La voie peroxydée est d'ailleurs utilisée pour obtenir des polypropylènes de viscosité contrôlée [34].
- Le polyéthylène subit un branchement important de ses chaînes par recombinaison des macro-radicaux, pouvant mener à la formation d'un gel dans certaines conditions de mise en œuvre.

2.2 Effet d'un peroxyde sur un mélange polypropylène/polyéthylène

Sous l'effet d'un peroxyde seul, la viscosité du polypropylène diminue fortement. Parallèlement, le polyéthylène subit une forte augmentation de viscosité pouvant aller jusqu'à la réticulation totale. L'augmentation du rapport de viscosité entre les phases du mélange est défavorable au maintien d'une bonne dispersion. Cependant une morphologie fine peut être conservée du fait la réticulation des particules de polyéthylène.

D'autre part, une faible proportion de copolymère peut se former à l'interface entre les phases par recombinaison de certains macro-radicaux. Sa présence peut contre balancer l'effet négatif induit par la variation du rapport de viscosité.

L'effet du peroxyde sur les propriétés d'un mélange dépend de sa composition en homopolymères [35, 36]. En présence d'une matrice polypropylène, les propriétés sont généralement diminuées. Le système est fragilisé du fait de la dégradation des chaînes de PP

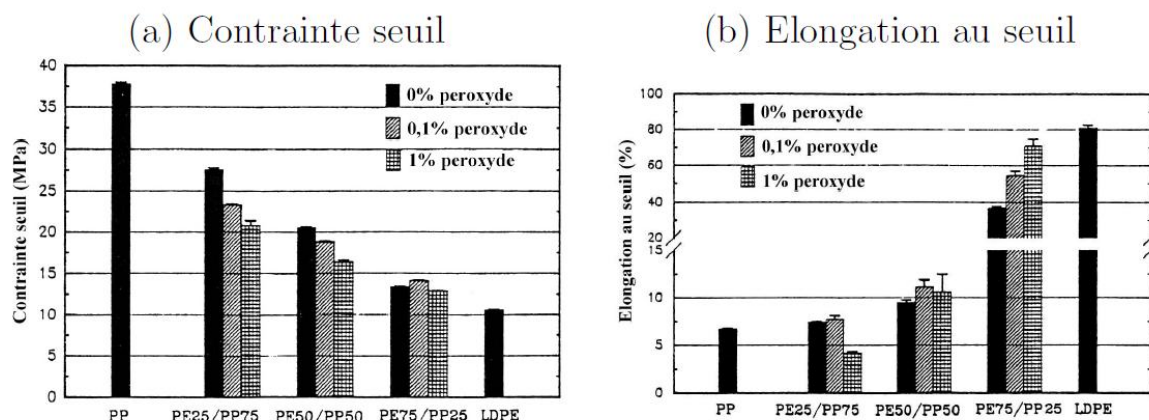


Figure I. 8: Valeurs de l'élongation et de la contrainte au seuil de plasticité pour différents mélanges PP/PE de composition variable, avec ou sans compatibilisation peroxydique [35]

Par contre, dans les mélanges à majorité polyéthylène, les propriétés mécaniques peuvent être améliorées du fait de la réticulation partielle de la matrice (figure I. 8). La nature du peroxyde (temps de demi-vie, réactivité des radicaux formés par décomposition, miscibilité partielle dans chacune des phases) influe beaucoup sur son effet compatibilisant.

2.3 Utilisation d'additifs en complément du peroxyde

Le principal problème rencontré lors de l'ajout d'un peroxyde dans un mélange polypropylène/polyéthylène est donc la chute des propriétés du fait de la dégradation de la matrice polypropylène. Afin de limiter la diminution des masses molaires du polypropylène, deux types d'additifs peuvent être employés en plus du peroxyde :

- des coagents: souvent des inhibiteurs de radicaux. Parmi eux, l'hydroquinone et la benzoquinone sont les plus rencontrés [37], ils permettent de limiter la dégradation par β -scission;
- des monomères polyfonctionnels susceptibles de réagir sur les macroradicaux, les stabiliser et permettre leur couplage par recombinaison (par exemple : le n-butylméthacrylate ou le pentaérythritol-tétrallyl-éther [38]).

En plus de leur rôle de stabilisant de radicaux et de promoteur de réticulation, ces additifs servent également de fluide vecteur. Ils amènent le peroxyde à l'interface entre les phases, là où il doit réagir. En fonction de sa nature, l'additif utilisé peut être plus ou moins efficace pour l'amélioration des propriétés du mélange [37, 38].

En présence de ces additifs, il a été observé que le taux de gel n'est plus seulement proportionnel au taux de polyéthylène comme dans les mélanges traités par un peroxyde seul. Il devient indépendant de la composition du mélange. Ceci montre que les macro radicaux de polypropylène participent à la structure branchée formée.

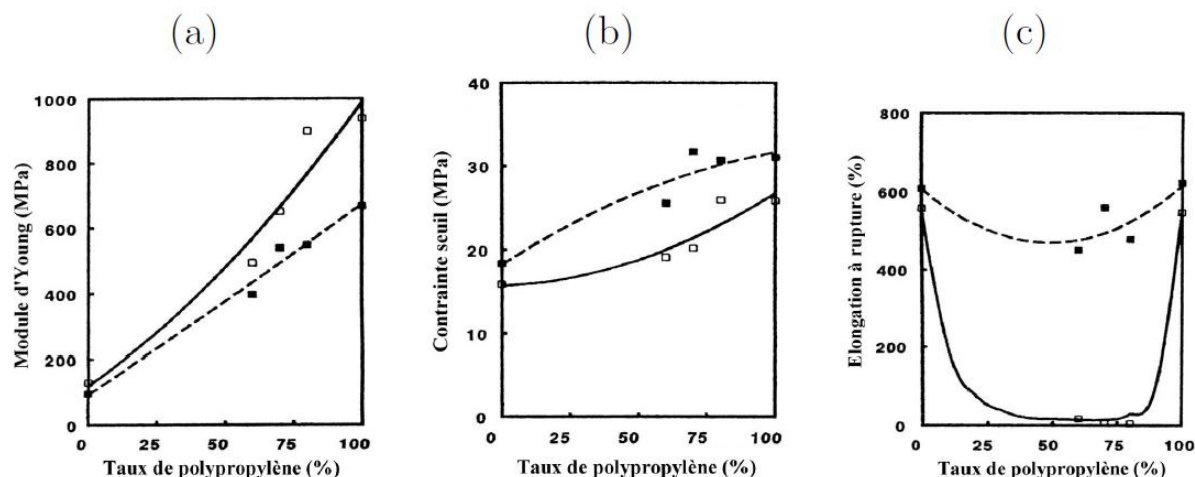


Figure I. 9: Evolution (a) du module, (b) de la contrainte seuil et (c) de l'élongation à rupture en fonction de la composition pour différents mélanges PP/HDPE non réticulés (trait plein) et réticulés en présence d'un peroxyde et d'hydroquinone (pointillés) [37].

Les propriétés mécaniques, et notamment la résistance au choc et l'élongation à rupture, du mélange sont alors souvent fortement améliorées par rapport aux propriétés des mélanges polypropylène/polyéthylène non compatibilisés [37] (figure I. 9). Une légère diminution du module est cependant souvent constatée, elle est liée à la réduction de la cristallinité de la phase continue.

2.4 Effet sur la cristallinité

Il faut toujours garder en mémoire l'influence importante de la cristallinité sur les propriétés des matériaux et des mélanges semi-cristallins. En modifiant l'architecture macromoléculaire des chaînes, ce type de compatibilisation par voie radicalaire perturbe leur capacité d'organisation et donc leur cristallinité.

En général, une diminution de la température et de la chaleur de fusion est observée, après utilisation d'un peroxyde dans le mélange. L'épaisseur des lamelles cristallines et la cristallinité de chaque phase diminuent du fait de la présence des nœuds de réticulation, qui jouent le rôle de défauts dans la structure.

2.5 Mise en évidence de la formation d'un copolymère

La formation du copolymère compatibilisant ne peut être mise en évidence que par des méthodes indirectes :

- Mesures calorimétriques : la présence du copolymère perturbe l'organisation de chacune des phases du mélange, l'interprétation de ces mesures est délicate car l'effet du peroxyde seul sur la cristallinité de chaque phase prise séparément est important;
- Mesures rhéologiques : les propriétés en écoulement du mélange sont modifiées Par des mesures de masses molaires, il n'est pas possible de mettre directement en évidence la formation du copolymère. Les seules indications données sont qualitatives [36], on peut observer :
 - une diminution de la masse molaire et de la largeur de la distribution de masses molaires du polypropylène du fait de sa dégradation ;
 - une augmentation de la masse molaire et un élargissement de la distribution de masses molaires du polyéthylène (branchements et réticulation partielle).

I.6 conclusion

Il ressort de cette étude de la littérature que les propriétés des mélanges polypropylène/-polyéthylène présentent majoritairement une déviation négative par rapport aux propriétés obtenues par une loi d'additivité simple. Pour certaines compositions ou certains composants, des comportements singuliers peuvent être observés, peut-être dus à des interactions spécifiques entre les phases. Mais il semble impossible de prédire et de prévoir les propriétés de ces mélanges, propriétés qui, de plus, sont instables, puisqu'elles dépendent, entre autre, de la morphologie du mélange.

Les deux techniques de compatibilisation classiques des mélanges PP/PE peuvent donner des résultats intéressants. Cependant, dans le cas de l'ajout d'un tiers corps de type élastomère, l'amélioration des propriétés aux chocs se fait souvent aux dépens de la rigidité.

Les copolymères à bloc utilisés ne sont pas des di blocs purs. Ils sont apparemment toujours plus ou moins alternés entre les deux blocs du fait de la méthode de synthèse utilisée.

De même, dans le cas de la compatibilisation par voie radicalaire, la réduction de la cristallinité du système du fait des réactions radicalaires et de la dégradation du polypropylène entraîne toujours une diminution des propriétés mécaniques. L'ajout d'un additif bien choisi

(coagent, monomère polyfonctionnel), dans des conditions adaptées, permet souvent d'améliorer les propriétés du mélange initial. Les méthodes de compatibilisation des mélanges polypropylène/polyéthylène développées jusqu'à présent permettent donc souvent l'amélioration d'une propriété au détriment d'une autre. Le contrôle des conditions de mise en œuvre semble être un paramètre critique.

Références bibliographies

- [1] Utracki L, *Commercial. Polym. Blends*, **1998**, 16, 35, 658-677.
- [2] Plochocki A, Dagli S, Andrews R, *Polym. Eng. Sci*, **1990**, 30, 12, 741–752.
- [3] Chesters A, *Chemical. Engineering. Design*, **1991**, 69, 259–270 22.
- [4] Roland C, Bohm G, *J. Polym . Sci*, **1984**, 22, 79–93.
- [5] Fortelny I, Zivny A, *Polymer*, **1995**, 36, 21, 4113–4118.
- [6] Sondergaard K, Lyngaae J, *J. Polymer*, **1996**, 37, 3, 509–517.
- [7] Schoolenberg G. During F, Ingenbleek G, *Polymer*, **1998**, 39, 4, 765–772.
- [8] Scott C, Macosko C, *Polym. Bull*, **1991**, 26, 341–348.
- [9] Lee J. et Han C, *Polymer*, **2000**, 41, 1799–1815.
- [10] Fortelny I, Zivny A, *Polymer*, **2000**, 41, 6865–6873.
- [11] Janssen J, Meijer H, *J. Rheol*, **1993**, 37, 4, 597–608.
- [12] Robeson L, *Polym. Eng. Sci* 1984, 24, 8, 587–597.
- [13] Xanthos M, *Elastom. Tech. Hand*, 1988, 28, 21, 1392 – 1400.
- [14] Fayt R. Jerome R, Teyssié M, *Symp. Ser*, **1989**, 24, 26, 38–66.
- [15] Lambla M, Yu R, Lorek S, (2nd Ed), *ACS. Symp. Ser*, 1989, 24, 26, 68–83.
- [16] Xanthos M. et Dagli S, *Polymer Eng Sci*, **1991**, 31, 13, 929–935.
- [17] Lepers J, Favis B, Lacroix C, *J. Polym . Sci*, **1999**, 37, 939–951.
- [18] Milner S, Xi H, *J. Rheol*, **1996**, 40, 4, 663–687.
- [19] Teh J, Rudin A et Keung J, *Adv Polym Tech*, **1994**, 13, 1, 1–23.
- [20] Wignall G, Child H, Samuels R, *Polymer*, **1982**, 23, 957–964.
- [21] Hill M, Oiarzabal L, Higgins J, *Polymer*, **1994**, 35, 15, 3332 – 3337.
- [22] Tai M, Li R, Ng C, *Polym. Testing*, **2000**, 19, 143–154.

- [23] Greco R, Mucciariello G, Ragosta G, *J. Mater. Sci*, 1980, 15, 845–853.
- [24] Grigorova M, Milhailov M, *Appl. Polym. Sci*, **1996**, 62, 721–726.
- [25] Lee Y, Jeong Y, Kim K, *Polymer. Eng. Sci*, **1991**, 31, 13, 944–953.
- [26] Varin R, Djokovic D, *Polymer Eng Sci*, **1988**, 28, 22, 1477 – 1483.
- [27] Niebergall U, Bohse J, Seidler S, *Polym. Eng. Sci*, **1999**, 39, 6, 1109–1118.
- [28] Stehling F, Stanley T, Wissler G, *J. Appl. Polym. Sci*, **1981**, 26, 2693 – 2711.
- [29] Petrovic Z, Budinski J, Divjakovic V, *J. Appl. Polym. Sci*, **1996**, 59, 301–310.
- [30] Blom H, Teh J, Rudin A, *J Appl Polym Sci*, **1996**, 60, 1405–1417.
- [31] Zhu W, Zhang X, Huang B, *J Appl. Polym. Sci*, **1995**, 58, 515–521.
- [32] Flaris V, Zipper M, Simon G, *Polym. Eng. Sci*, **1995**, 35, 1, 28-33.
- [33] Flaris V, Baker W, *53rd Ann. Tech. Conf*, **1995**, 2, 3164–3167.
- [34] Pospisil L, Rybníkar F, *Polymer*, **1990**, 31, 476 – 480.
- [35] Yu D, Xanthos M, Gogos C, *49th Ann. Tech. Conf*, **1991**, 2, 643–646.
- [36] Cheung P, Suwanda D, et Balke S, *Polym. Eng. Sci*, **1990**, 30, 17, 1063–1072
- [37] Chodak I, Nogellova Z, Kokta B, *Macromolecular. Symposia*, **1999**, 147, 83–9047
- [38] Borsig E, Fiedlerova A, Rychla L, *J. Appl. Polym. Sci*, 1989, 37, 467–478

Chapitre II:

Les nanocomposites polymère/argile

II Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter une bibliographie générale concernant la réalisation de nanocomposites à base d'argile lamellaire, et nous décrivons aussi les caractéristiques morphologiques ainsi que certaines définitions structurales des charges argileuses. Le but est de mieux comprendre la différence entre les argiles utilisées comme un renfort dans les matériaux composites classiques et celles utilisées pour les nanocomposites.

II-I.1 Morphologie et structure des argiles lamellaires

II. I. 1. 1 Morphologie des argiles

Les argiles se présentent sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$) [1]. Pour clarifier, nous allons utiliser le terme "agrégat" pour présenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire, appelée "particules primaires". Ces particules primaires sont elles-mêmes assemblées en "cristallites" ou "tactoïdes". Chaque cristallite est constituée d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur ≤ 1 nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale. Ces feuillets sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals. La Figure II. 1 présente schématiquement les différentes échelles de taille des particules d'argile. A noter que, dans ce manuscrit, le terme "agglomérat" sera utilisé pour des objets plus gros que les poudres d'argile initiales, qui pourront se former lors de l'élaboration des nanocomposites.

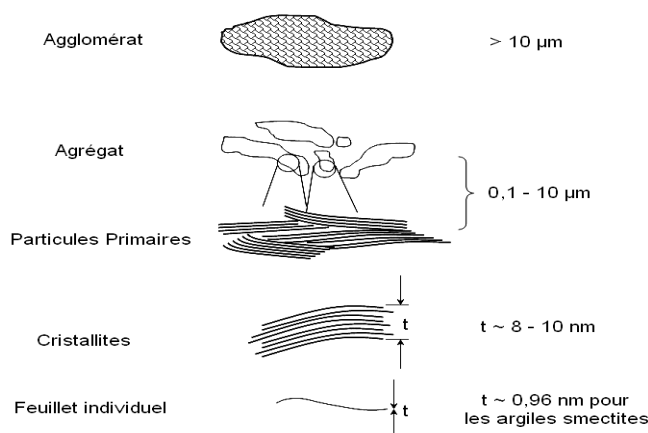


Figure II. 1 : Schéma à différentes échelles d'une particule d'argile (Vaia et al. [2]).

II. I. 1. 2 Structure cristallographique des argiles lamellaires

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice (SiO_4) et les octaèdres d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$), illustrés sur la Figure II. 2.

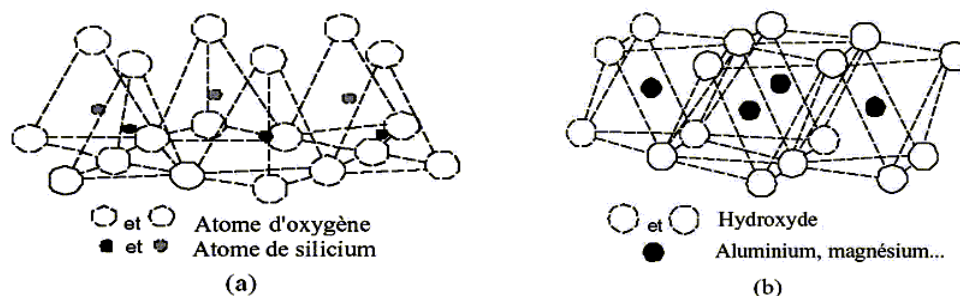


Figure II. 2 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [3].

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. La classification principale, selon les minéralogistes, est la suivante [4] :

Minéraux argileux T-O ou 1/1 Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH^- de la couche octaédrique (Figure II. 3).

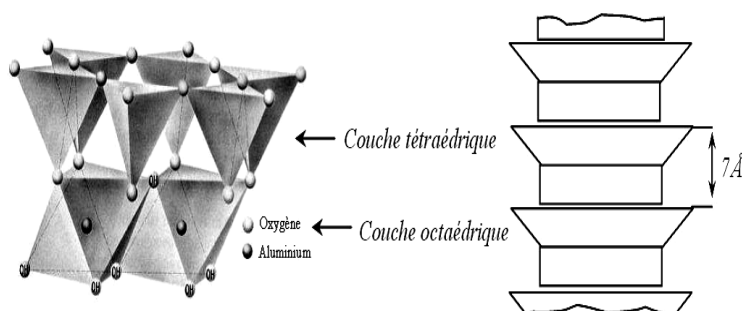


Figure II. 3 : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O. (Ex. kaolinite, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) [4].

Pour cet arrangement, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la kaolinite. Typiquement, une cristallite de kaolinite sera constituée de plusieurs centaines de feuillets, pour former des plaquettes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, regroupées ensuite en agrégats de quelques microns.

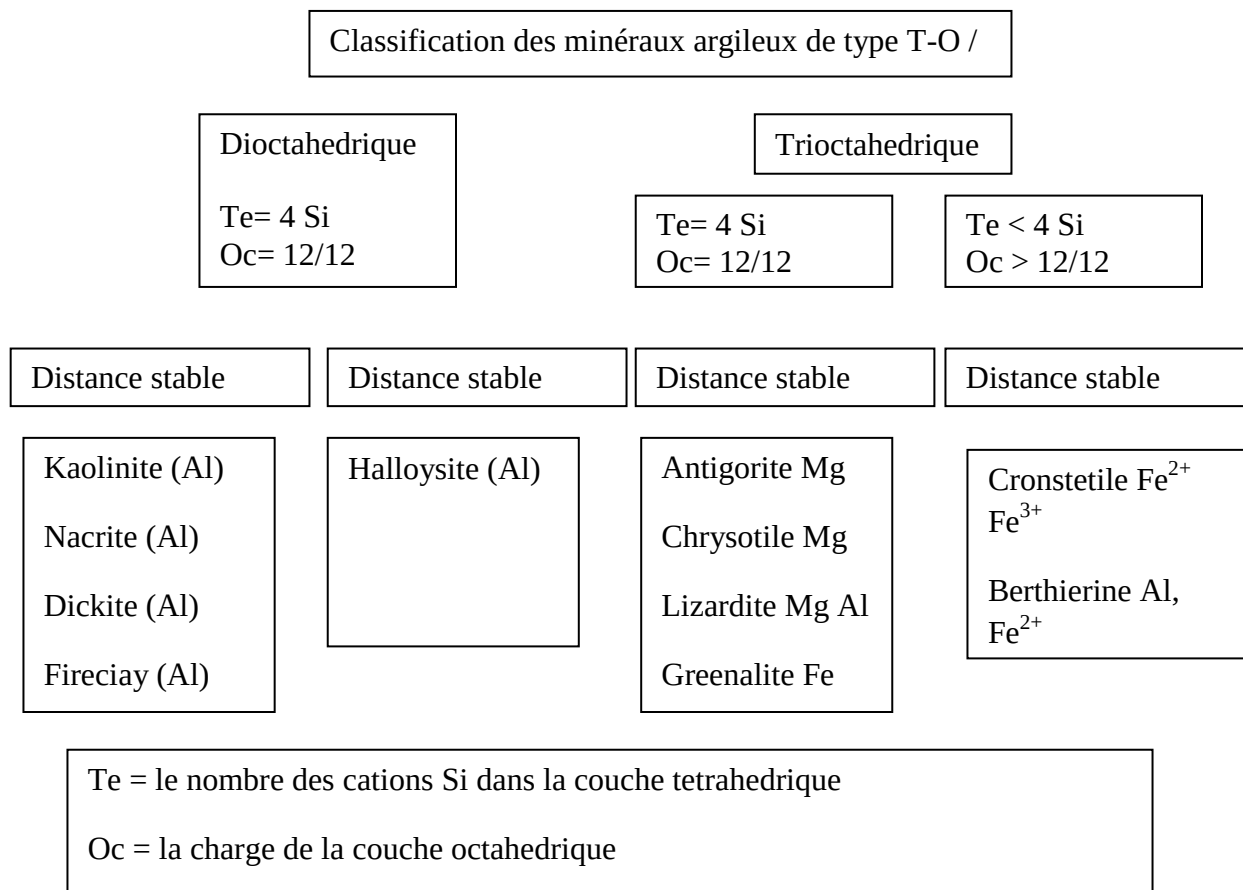


Figure II. 4 : Classification des minéraux argileux T-O [5]

Minéraux argileux T-O-T ou 2/1: La Figure II. 5 regroupe les minéraux argileux T-O selon la structure des feuillets élémentaires dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdres) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première (Figure II. 5). Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. Plusieurs argiles situées dans ce classement ont été utilisées comme renfort pour les composites classiques, comme par exemple le mica (moscovite), le talc, etc. Naturellement, les argiles T-O-T peuvent se trouver dans trois situations différentes: (1) pas de substitution isomorphe, (2) substitutions

octaédriques et (3) substitutions tétraédriques. Dans la première situation (Figure II. 5a), comme par exemple pour le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{+2} (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O. Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. C'est l'exemple du mica (Figure II. 5b), terme qui désigne un groupe de 29 minéraux phyllosilicatés au clivage basal parfait. Il présente des substitutions tétraédriques : un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par l'introduction d'ions potassium K^{+} , qu'on appelle alors cation compensateur. L'espace créé entre les feuillets et occupé par la présence de K^{+} induit un lien fort entre les feuillets (force électrostatique). Ceci traduit, comme pour la kaolinite et le talc, une grande stabilité de l'empilement des feuillets vis-à-vis de l'eau.

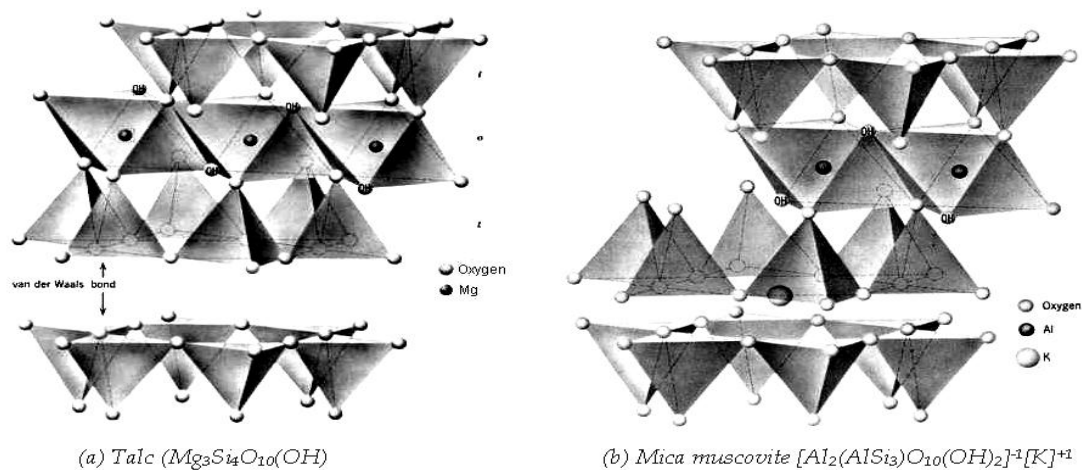
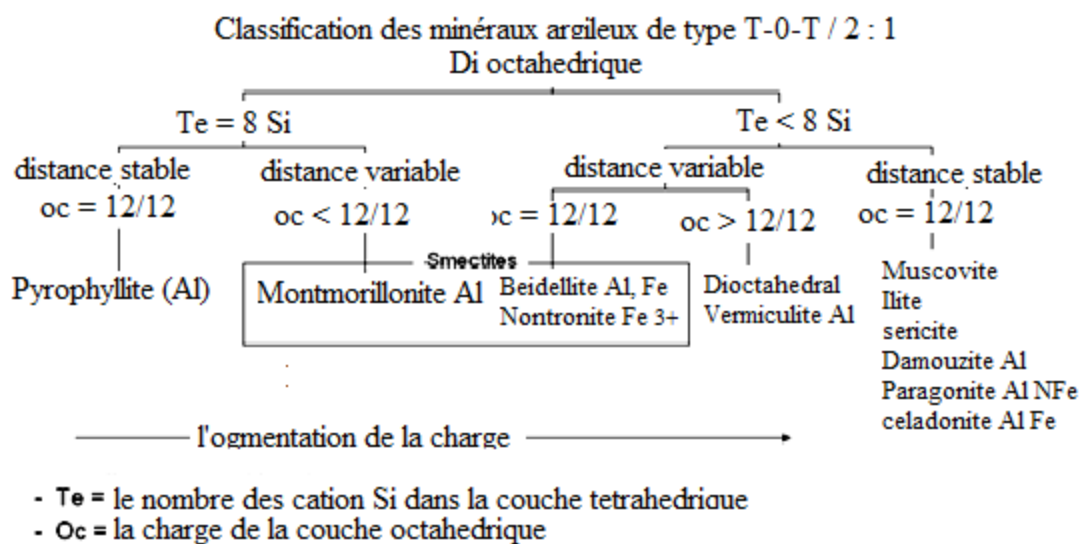
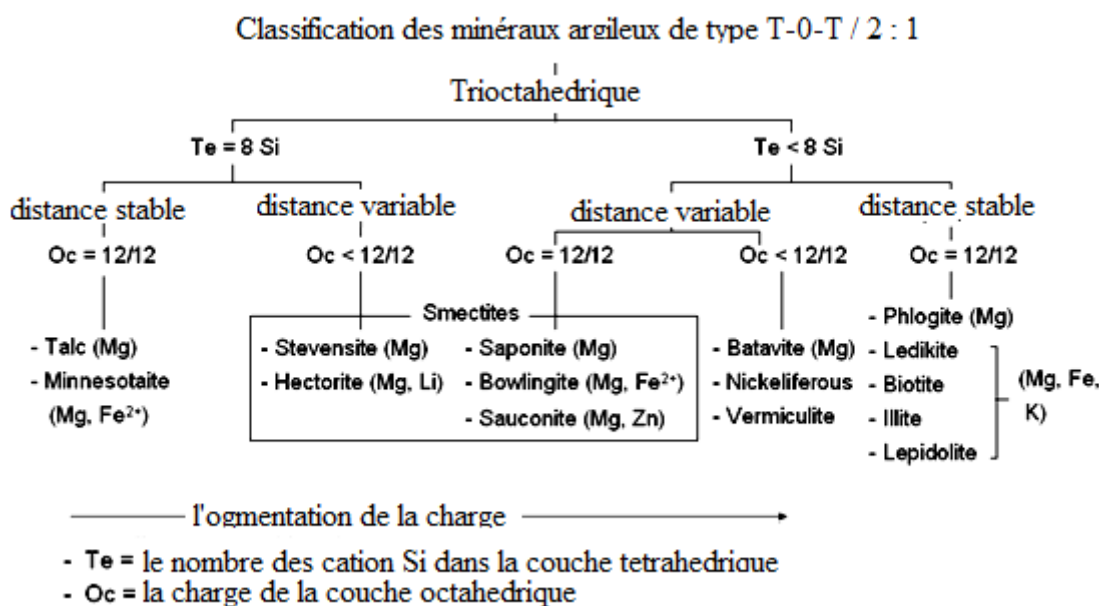


Figure II. 5 : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [5].

Les différentes argiles classées selon la structure élémentaires T-O-T sont présentées aux Figures II. 6a et II. 6b.



(a) Minéraux argileux T-O-T dioctaédriques



(b) Minéraux argileux T-O-T trioctaédriques

Figure II. 6 : Classification des minéraux argileux T-O-T [5].

Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1

Ce groupe d'argile représente en général les chlorites. Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles. Leur structure est assez complexe. Elle se compose de deux feuillets ayant une structure T-O-T. Cependant, l'espace

entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite.

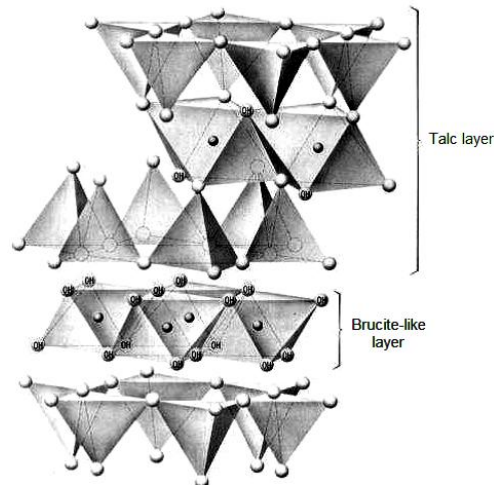


Figure II. 7 : Représentation de la structure du feuillet de chlorite [5]

On voit donc que les argiles se caractérisent par une structure particulière en couches, avec parfois divers matériels remplissant l'espace entre les feuillets. Par conséquent, la distance qui sépare ces derniers, appelée la "distance inter lamellaire (d_{001})", varie selon le classement. Elle dépend en général du type de cation compensateur qui est présent sur la surface et de l'état d'hydratation du silicate. La distance inter lamellaire de trois structures principales est présentée sur la Figure II. 8. Ces valeurs sont désignées pour des argiles ayant une distance stable, donc indépendante de l'environnement, notamment l'humidité [4].

- Les minéraux argileux T-O ont une distance inter lamellaire de 7 Å (kaolinite)
- Les minéraux argileux T-O-T ont une distance inter lamellaire de 9,5 Å pour les argiles n'ayant aucune substitution isomorphe (talc, pyrophyllite) donc, aucune charge ni cations compensateurs. 10 Å pour les argiles anhydres (présence principalement de cations K^+ dont la distance inter lamellaire est stable). Pour les argiles du groupe smectite ainsi que du groupe vermiculite, la distance inter lamellaire varie selon l'environnement. Dans le cas d'une montmorillonite anhydre (séchée), elle vaut environ 9,6 Å [6].
- Les minéraux argileux T-O-T-O, comme le chlorite, présentent une distance inter lamellaire de 14 Å.

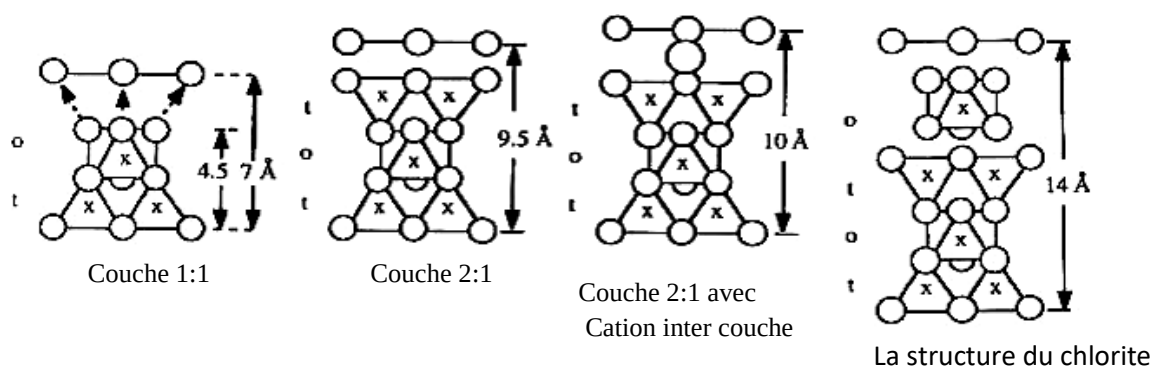


Figure II. 8 : Distance inter lamellaire pour les principales familles argileuses [4].

II. I. 2 Caractéristiques physiques des argiles lamellaires

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure. Dans le cas des minéraux argileux, la plupart d'entre eux présentent des similitudes de structure cristalline (T-O, T-O-T ou T-O-T-O). Toutefois, pour une structure cristallographique identique, la substitution isomorphe au sein du feuillet peut conduire à une variation considérable des compositions chimiques et des propriétés physiques. Cette substitution donne lieu à l'existence de charges (souvent négatives) à leur surface, compensée par la présence de cations compensateurs. La localisation des cations, le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physiques et chimiques, notamment la capacité de gonfler en présence d'eau.

II. I. 2. 1 Charge électrique des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites (Figure II. 6b), se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [6] :

La charge permanente la charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

La charge variable peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH

de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

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. Le Tableau II. 1 donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses [5].

Tableau II. 1 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [5]

capacité d'échange cationique (meq/100g)	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 – 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

II. I. 2. 2 Propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [4]. Cette propriété particulière rend les argiles T-O stables et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau.

Elles n'ont aucune capacité à gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle l'on ne peut pas obtenir de nanocomposites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets ne sont pas séparables. Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites (Figure II. 6) leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants [4] :

- La nature des cations compensateurs plus les cations compensateurs sont petits plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$.
- La localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau. La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement.

II. I. 2. 2 Surface spécifique

La Figure II. 9 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire [6].

Valeurs de surface spécifique			
	surface spécifique (m ² /g)		
Clay	Interne	externe	Total
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

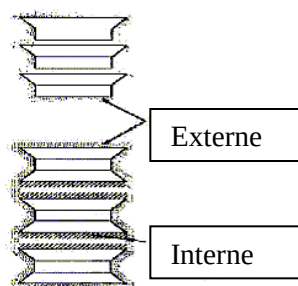


Figure II. 9 : Valeurs de surface spécifique et schéma représentant la surface interne et la surface externe des particules d'argile [6].

On remarque que la surface spécifique des argiles dépend essentiellement de la surface interne. Pour les argiles gonflantes, la surface spécifique est largement supérieure à celle des argiles non gonflantes.

L'ensemble des caractéristiques physiques et structurales des argiles lamellaires montre qu'il y a plusieurs types d'argile ayant une possibilité d'être employés pour la réalisation de nanocomposites. Le premier critère est la capacité de gonflement, pour que les feuillets soient séparables. Cependant, cela n'est pas suffisant car la capacité à gonfler en présence d'eau est due à la présence des cations compensateurs hydratables, ce qui rend les argiles trop hydrophiles pour permettre l'intercalation de molécules organiques comme les polymères. Il est donc nécessaire de modifier les propriétés de leur surface. A l'heure actuelle, il existe des argiles modifiées commercialisées pour la réalisation des nanocomposites. Elles sont majoritairement réalisées à partir de l'argile de type montmorillonite, et c'est sans doute l'argile la plus utilisée dans ce domaine. En effet, le choix de l'argile de type montmorillonite est judicieux, car elle se situe dans le groupe smectite, l'un des groupements d'argile ayant la capacité de gonflement la plus élevée. En comparant aux autres argiles smectites, la montmorillonite présente la surface spécifique la plus importante et une force électrostatique assez faible (substitution octaédrique), rendant la modification par échange cationique facile.

II. I. 3 Traitement des argiles

La modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des nanocomposites polymère/argile. En effet, les argiles présentent une

grande affinité pour l'eau, due à la présence de charges à leur surface. La séparation des feuillets d'argile en la dispersant dans un polymère fondu est donc très difficile. Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. C'est avec cette technique que les argiles modifiées commercialisées que nous utiliserons ont été réalisées. De ce fait, les cations compensateurs situés dans l'espace entre les feuillets sont remplacés par des agents de surface ou des tensioactifs. Par la suite, nous appellerons ces argiles des "argiles organophiles".

II. I. 3. 1 Tensioactif ou agent d'interface

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles. Ils comportent deux parties de polarité différente. En effet, ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. Pour les tensioactifs commerciaux, la partie apolaire est souvent constituée par des mélanges de chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs. Ils sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales. Ces deux dernières donnent accès à des mélanges de chaînes hydrocarbonées aliphatiques linéaires, de 8 à 18 atomes de carbone. Les groupements hydrocarbonés d'origine pétrochimique peuvent comporter des variations de longueur de chaîne ou de ramifications en fonction du procédé de synthèse [7].

Les tensioactifs utilisés pour modifier la surface des argiles dans le cas des nanocomposites sont les tensioactifs cationiques, caractérisés par une tête polaire chargée positivement en solution aqueuse. Pour la plupart des argiles organophiles commercialisées, on utilise fréquemment des sels d'ammonium quaternaire, dont le contre-ion est halogène chlore. Leurs structures chimiques se distinguent par le nombre de chaînes hydrocarbonées (de 1 à 4 chaînes par molécule), la longueur de ces dernières (variant entre 8 et 18 atomes de carbone), et le groupement de tête polaire (2-hydroxyéthyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), méthyle (CH_3), benzyle (CH_2 -). La Figure II. 10 présente un exemple de tensioactifs souvent utilisés pour modifier les argiles.

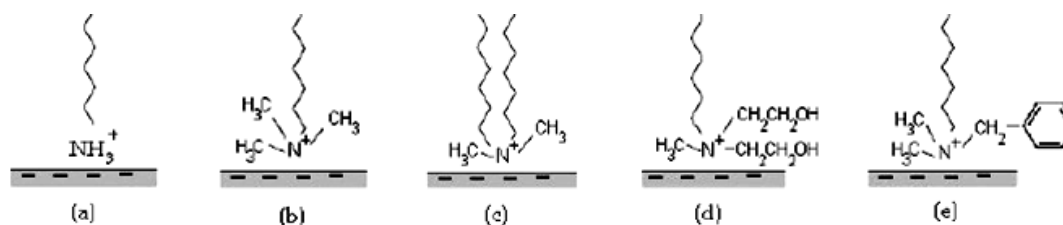


Figure II. 10 : Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs:

- (a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium
 (d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyldiméthylammonium
 (vvvv) représente la chaîne hydrocarbonée aliphatique dont la longueur est variable [7].

La méthode de modification se fait en général par la réaction d'échange cationique à l'état liquide. Les protocoles exacts utilisés dans la littérature ne sont pas tous identiques.

Nous décrivons ici seulement quelques principes de base. Le mode opératoire consiste, en général, à disperser l'argile dans l'eau afin d'obtenir une argile totalement délamillée (les feuillets sont séparés). Puis, on l'introduit dans une solution d'ions alkylammonium, avec une certaine quantité d'ammonium quaternaire, afin de réaliser l'échange. Les cations organiques, ainsi libérés, s'échangent avec les cations minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface. Ce mécanisme d'adsorption est appelé "échange cationique". Une fois la réaction terminée, l'argile organophile est rincée, séchée et broyée pour l'obtenir sous forme de poudre.

Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu dans le processus d'échange et influencer les caractéristiques finales des argiles organophiles, à savoir la température à laquelle est réalisé l'échange, la concentration du tensioactif introduit par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile et la nature des argiles (valeur de CEC notamment).

II. I. 3. 2 Caractéristiques structurales des argiles organophiles

Après le processus d'échange cationique, les cations compensateurs ont été remplacés Par les molécules de tensioactifs. La tête polaire des tensioactifs s'accroche à la surface enliassant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire, d_{001} , observable par la diffraction des rayons X Figure II. 11 (a,b). Cette augmentation dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées

dans l'espace entre les feuillets, résultant en grande partie de la longueur et la concentration de ces dernières.

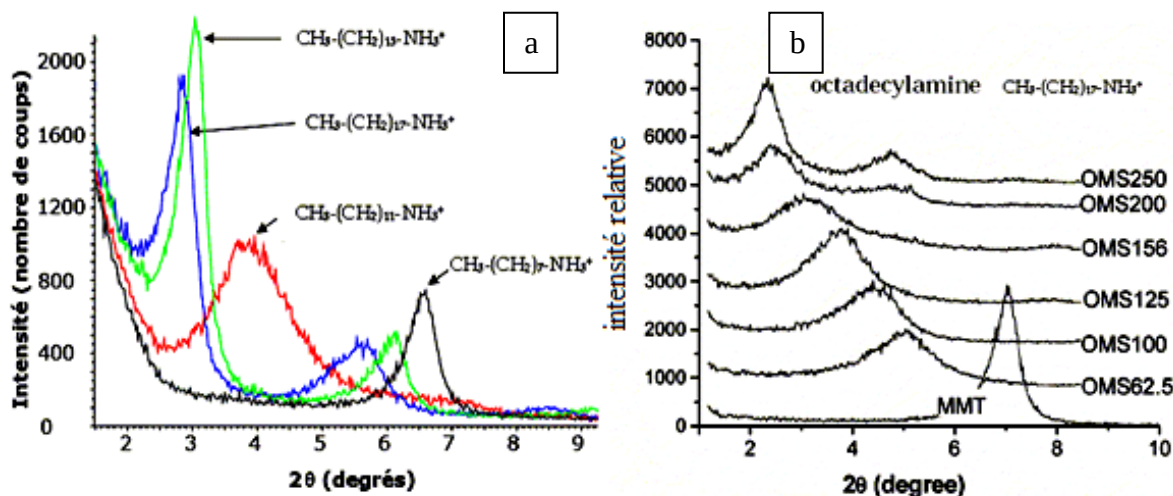


Figure II. 11 : (a) Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la longueur de chaîne hydrocarbonée (variant entre 8 et 18 atomes de carbone, réalisé à 2 CEC) [8]

(b) Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la concentration de tensioactif (variant entre 0,625 et 2, 5 CEC, réalisé avec la longueur de chaîne de 18 atomes de carbone) [9]

La distance interlamellaire est d'autant plus importante que la longueur et la concentration de tensioactifs augmentent (Figure II. 11) [8,9]. Par ailleurs, l'augmentation progressive de la distance interlamellaire avec la concentration en tensioactif indique que le tensioactif excédentaire peut se loger dans l'espace entre les feuillets, sans véritablement s'accrocher à la surface (physisorption). La partie polaire de ces molécules peut alors donner un caractère polaire aux argiles organophiles.

Chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de la distance interlamellaire d_{001} . Elle est calculée par la loi de Bragg. Le positionnement du pic indiquant la valeur " d_{001} " des argiles est situé à des angles de diffraction inférieurs à 10°. Le déplacement du pic de diffraction vers les petits angles se traduit alors par une augmentation de la distance interlamellaire.

La relation entre la distance interlamellaire et l'organisation des chaînes hydrocarbonée a été étudiée depuis de nombreuses années par Jordan [10] et Lagaly [11]. Ils ont proposé 4

modèles d'organisations des chaînes dans l'espace entre les feuillets, illustrés sur la Figure II. 12.

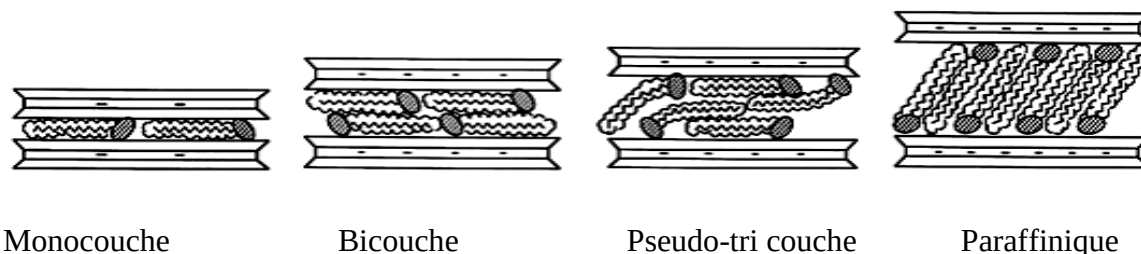


Figure II. 12 : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets [11].

- Monocouche : les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette structure est en général observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.
- Bicouche : elle peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet.
- Pseudo-tri couche : cette configuration apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche.
- Paraffinique : elle peut apparaître lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Elle dépend en effet du nombre de charges sur la surface permettant l'échange cationique, donc du paramètre de CEC.

II. I. 4 Morphologie des nanocomposites et caractérisation

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Nous allons donc décrire, dans ce paragraphe, les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir les morphologies ou l'état de dispersion des nanocomposites. Giannelis et al. [12] et Alexandre et Dubois [13] ont défini un système comme "intercalé" quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur

organisation bien ordonnée. Le système est dit "exfolié" ou "délaminé" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère. Enfin, on définit le système comme "immiscible" ou "microcomposite" lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés. La Figure II. 17 présente schématiquement les différentes morphologies pour les composites à renfort d'argile.

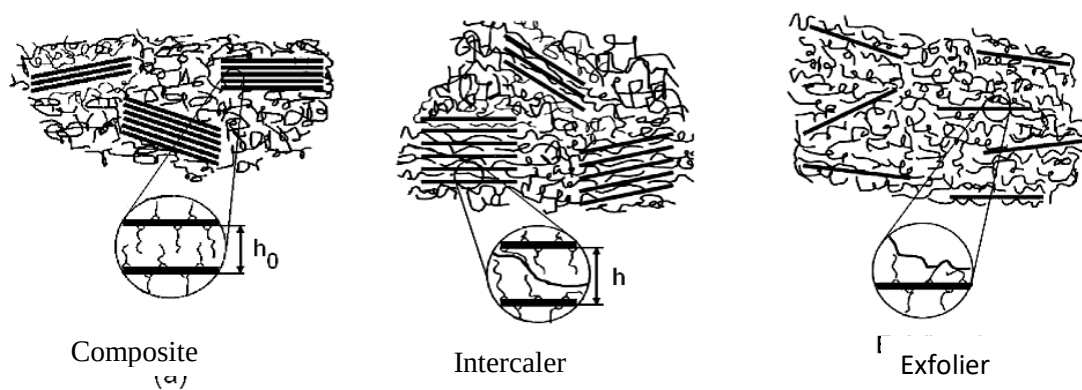


Figure II. 13 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [14].

Les morphologies citées ci-dessus constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion "exfoliation partielle". En outre, il existe également la notion de morphologie "intercalée désordonnée" et de morphologie "exfoliée ordonnée" [15]. La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux techniques les plus communément utilisées, pour caractériser et évaluer l'état de dispersion des argiles au sein de la matrice. En diffraction des rayons X, on peut mesurer la distance interlamellaire et évaluer le niveau d'intercalation. Elle peut être également utilisée pour étudier la cinétique d'intercalation et l'évolution de la distance interlamellaire en temps réel [2]. La Figure II. 14 présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites.

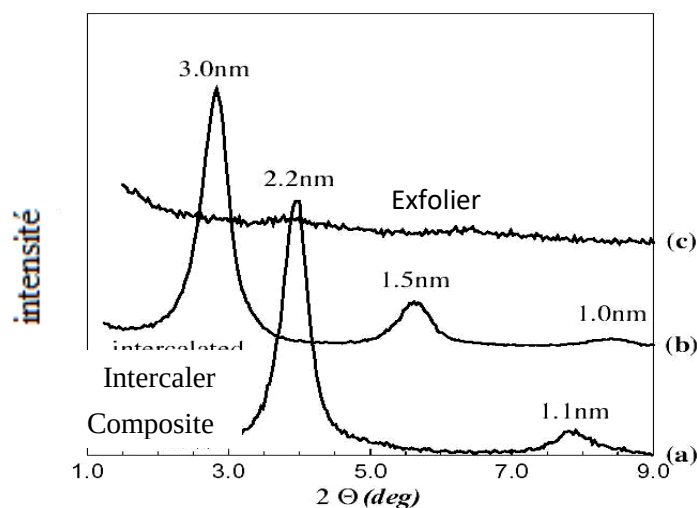


Figure II. 14: DRX pour les différentes morphologies de nanocomposites [12].

Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers des angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles. La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction. Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée. En effet, le pic peut être indétectable aux très petits angles ou pour des nanocomposites à très faible taux de charge, qui présentent une très faible intensité.

L'observation par MET est alors nécessaire, au moins pour confirmer que la disparition du pic est bien due à l'état exfoliation. Elle peut être utilisée pour observer la répartition des feuillets au sein de la matrice. Les principaux inconvénients de la MET résident dans la préparation des échantillons et dans la représentativité de l'observation, Car la surface d'observation est très faible.

Les études sur le comportement rhéologique des nanocomposites apparaissent également comme une méthode indirecte permettant de caractériser globalement l'état de dispersion. Nous montrerons par la suite que les nanocomposites adoptent un comportement très particulier, comparé à celui de la matrice polymère, ce qui peut être éventuellement utilisé pour caractériser la différence d'état de dispersion.

II. I. 5 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et caractérisation

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [13] :

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

○ Polymérisation in situ :

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un amorceur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure II. 15). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation.

Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite, les nanocomposites époxydes, les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle.

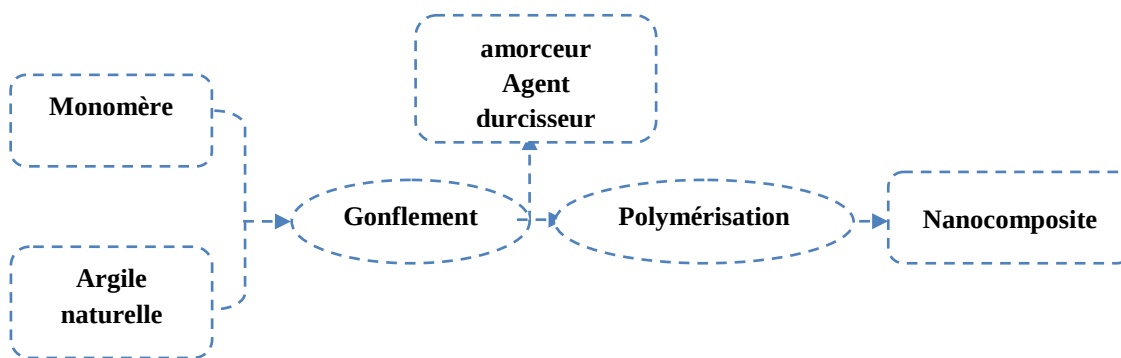


Figure II. 15 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ pour la préparation des nanocomposites[16].

○ Utilisation de solvant :

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Figure II. 16). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [16].

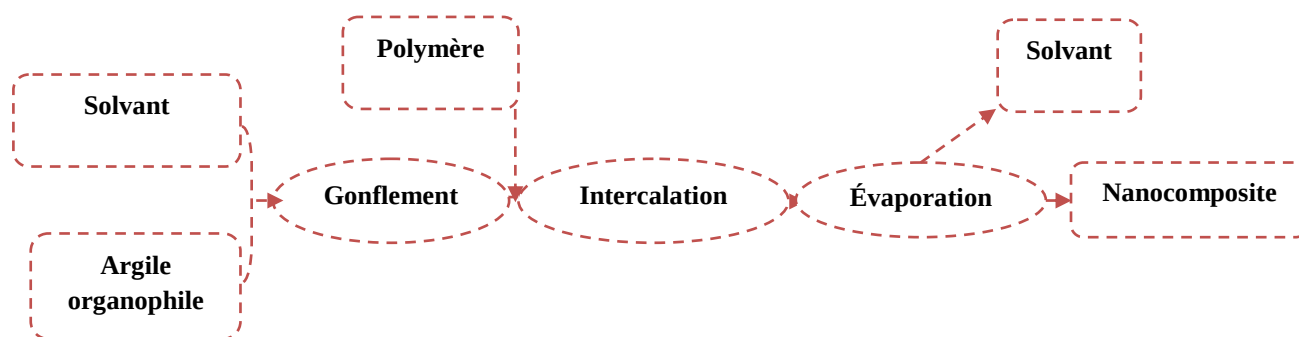


Figure II. 16 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant [16].

○ Mélange à l'état fondu :

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans le polymère à l'état fondu (Figure II. 17). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. L'exfoliation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion baxis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile. Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés essentiellement à cette technique. Nous la présentons donc par la suite avec plus de détail.

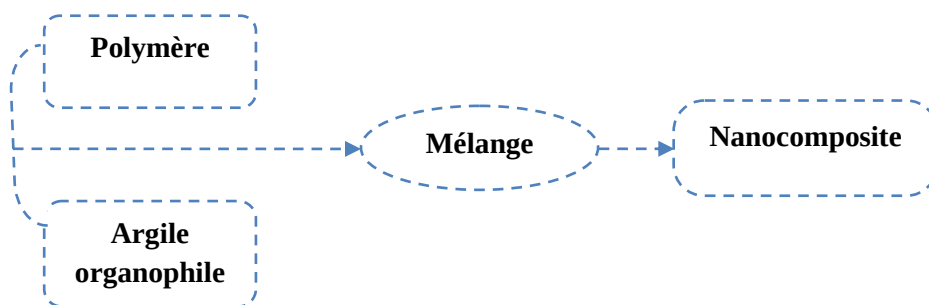


Figure II. 17 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu dans la préparation des nanocomposites [16].

Dans cette technique, les argiles utilisées sont essentiellement les argiles organophiles, même si des études récentes ont montré que l'utilisation d'argile non traitée pour la matrice polypropylène est possible. Les premiers travaux concernant cette technique ont été réalisés par Vaia et al [2]. Ils ont montré expérimentalement que les chaînes macromoléculaires d'un polystyrène peuvent diffuser par un simple recuit à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, avec une distance interlamellaire de l'ordre de 2,13nm. La pénétration des chaînes de polystyrène conduit à une distance interlamellaire finale de l'ordre de 2,83 nm (Figure II. 18). Ceci indique donc que la séparation des feuillets d'agile est possible à partir d'un polymère à l'état fondu.

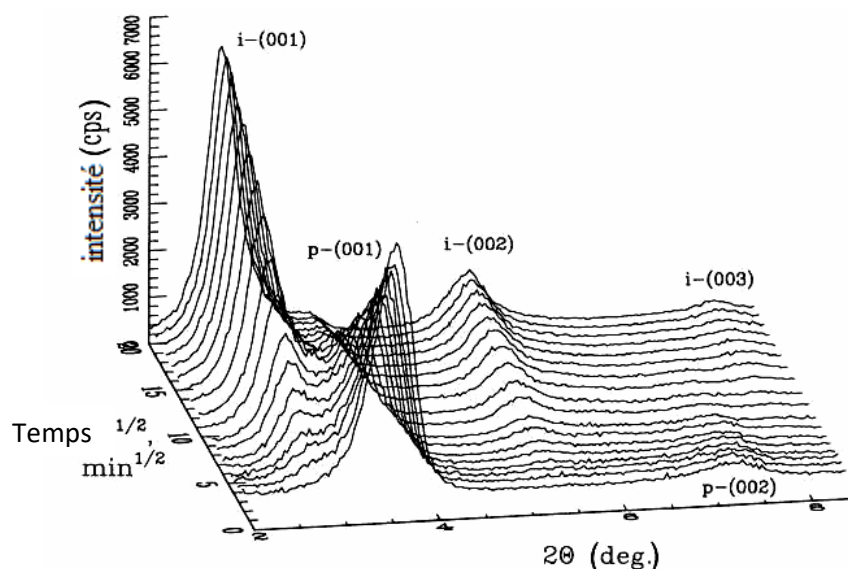


Figure II. 18 : Evolution de la distance interlamellaire d'une argile (F18, fluorohectoite modifiée par l'octadecyl-ammonium, $d_{001}=2,18$ nm) par la matrice polystyrène (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) à 160°C pour une proportion de 1/3 (F18/PS) [2].

II. I. 6 Nanocomposites à base de polypropylène/polyéthylène

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la réalisation de nanocomposites de polypropylène/polyéthylène par la technique de mélange à l'état fondu. La première étape est de parvenir à intercaler les chaînes de polymère dans l'espace entre les feuillets, puis la séparation des feuillets se réalise grâce au cisaillement. Comme montré par Vaia et Giannelis [2], le processus d'intercalation peut être expliqué par la contribution de l'énergie interne et de l'entropie du système. Cette dernière résulte d'une compétition entre une perte d'entropie des macromolécules (matrice) et un gain d'entropie pour les chaînes de surfactant, résultant en un changement d'entropie du système, soit proche de zéro, soit avec une valeur négative. En conséquence, c'est l'énergie interne qui déterminera si l'intercalation est possible ou non ($\Delta G < 0$ ou $\Delta G > 0$). Cette énergie interne dépend des interactions entre les composants (polymère/surfactant, polymère/argile et surfactant/argile), qui peuvent être déterminées par l'énergie de l'interface entre les composants. Pour que l'intercalation se produise, il faut (1) diminuer au maximum les interactions favorables entre les surfactants et l'argile et/ou (2) maximiser les interactions favorables entre l'argile et le polymère (matrice) [16]. Les polymères polaires sont en générale eu mesure de créer des interactions polymère/argile plus favorables que les interactions surfactants/argile, qui sont typiquement très faibles. Cependant, le polypropylène, le polyéthylène ont la même nature que les surfactants (apolaires) et donc le même potentiel d'interaction. En conséquence, l'intercalation est difficilement obtenue dans le cas du polypropylène, polyéthylène (des polymères apolaires). Pour remédier à cette difficulté, on emploie très souvent un compatibilisant, qui se distingue par sa structure chimique, sa polarité et sa masse moléculaire. L'état de dispersion va dépendre par conséquent des caractéristiques des compatibilisants utilisés. Il dépend par ailleurs de la formulation ainsi que des conditions de mise en œuvre.

II. I. 6. 1 Influence des paramètres de mise n'œuvre

Au-delà des affinités entre la matrice polymérique et l'argile organophile qui conditionnent l'état d'intercalation, l'exfoliation des feuillets nécessite en outre l'application de cisaillement afin de séparer ceux-ci. La plupart des nanocomposites ont été réalisés en extrusion bivio. Le premier travail qui montre l'importance de cette étape est celui de Dennis et al. [17]. Ils ont réalisé des nanocomposites de polyamide en utilisant différentes

extrudeuses (mono vis et bi vis), équipées de différents profils de vis. Leurs résultats montrent effectivement l'effet des différentes machines utilisées. Ils ont tenté de relier l'état de dispersion au temps de séjour, ainsi qu'à la variance de la distribution. Mais, en raison de résultats expérimentaux très limités, la relation obtenue reste incertaine. Kwak et al. [18] ont étudié l'effet des conditions opératoires, en mélangeur interne, sur l'état de dispersion de nanocomposites de polyéthylène en ajoutant 25 % de PE-g-MA. Ils constatent que l'état de dispersion est amélioré en augmentant le taux de cisaillement, la température et le temps de mélange. Toutefois, il faut noter que ces résultats sont basés seulement sur la diffraction des rayons X.

Wang et al. [19] ont récemment étudié l'effet du procédé d'extrusion sur la formation de nanocomposites de polypropylène, en utilisant une extrudeuse co-rotative avec $L/D = 45$ et $D = 31,5$ mm. Le profil de vis est illustré sur la Figure II.19. Leurs études se sont focalisées sur la position de l'alimentation du polypropylène (en tête d'extrudeuse ou après la fusion) et la voie mélange-maître. La formulation de PP/PP-g-MA avec différents types de PP-g-MA (le taux d'anhydride maléique variant de 0,5 à 4 %), et les conditions opératoires sont fixées ($N = 200$ tr/min, $Q = 3,5$ kg/h et $T_{\text{rég}} = 165^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$).

↓ PP		↓ PPgMA+Clay				Vent				
		165°C	170°C	175°C	160°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

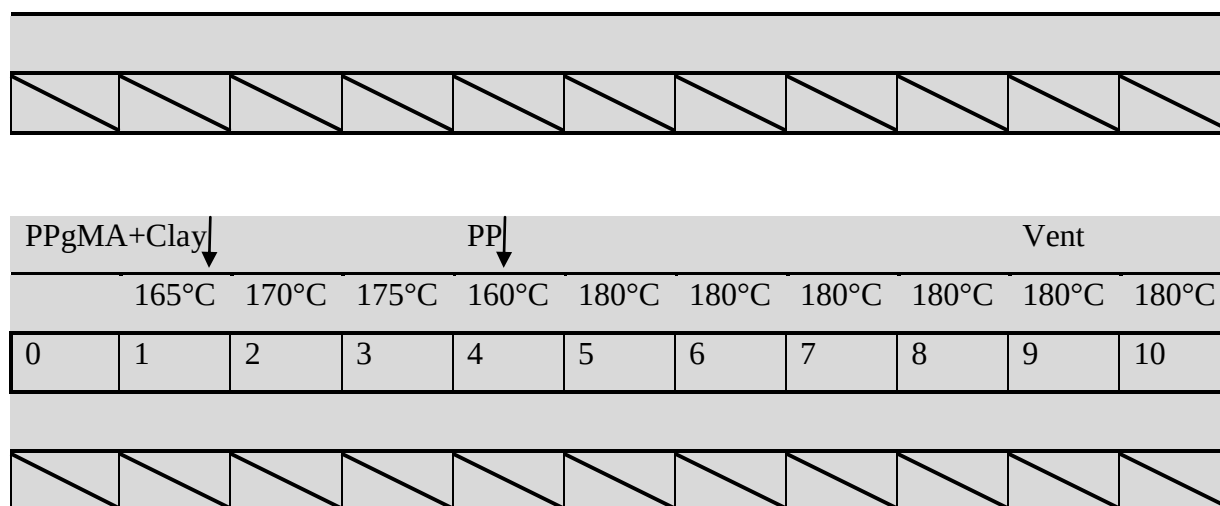


Figure II. 19 : Géométrie du profil de vis utilisée par Wang et al. [19] et position de l'introduction des composants.

Les résultats, caractérisés par MET, DRX et mesures rhéologiques, ont révélé que la voie mélange-maître donne le meilleur résultat. La moins bonne dispersion est observée dans le cas de l'introduction simultanée de tous les composants. Les propriétés mécaniques évoluent dans le même sens. Des résultats similaires sont observés quel que soit le PP-g-MA utilisé, sauf celui ayant le taux de greffage le plus élevé (4 % d'anhydride maléique). Selon les auteurs, l'argile se disperse plus facilement dans le PP-g-MA que dans le PP seul. La voie mélange-maître et l'introduction du PP après la fusion autorisent la dispersion de l'argile dans le PP-g-MA pur, ce qui est à l'origine de l'amélioration de l'état de dispersion.

II-II Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane de formule TiO_2 provient de différents minerais (rutil, anatase, brookite, . . .). Le dioxyde de titane naturel est rare car il ne représente environ que 0,60 % de la croûte terrestre. De plus, les trois minéraux présentés ci-dessus sont composés d'environ 60% de dioxyde de titane. Appartenant à la catégorie des oxydes, ils contiennent

également du fer (jusqu'à 10%), et par petites quantités du quartz, du tantale, et de l'étain.... L'utilisation industrielle première du TiO_2 fût la coloration blanche principalement dans les peintures, puis dans d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments (colorant E-171).

Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme éléments entrant dans la constitution des crèmes solaires à haut indice de protection (particules de rutile). A l'heure actuelle, il sert aussi de catalyseur pour l'industrie chimique. Grâce à son haut indice de réfraction, il est également utilisé dans les revêtements anti reflets des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [21].

Le TiO_2 est utilisé avec succès pour des applications concernant la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique avec la composition du gaz ambiant, ce qui permet de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux. Sa non toxicité et sa biocompatibilité avec le corps humain font qu'il est également utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [22].

Il est toutefois à noter que, comme pour l'ensemble des matériaux, des doutes subsistent sur l'aspect non toxique du TiO_2 lorsque celui-ci est élaboré sous forme de poudres de dimensions nanométriques. Sa stabilité chimique fait qu'il est aussi employé comme matériau de renforcement, voire de remplacement, pour la réalisation des cathodes de pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [23].

Enfin, les nanoparticules de TiO_2 présente des propriétés physiques et mécaniques intéressantes à savoir, une grande dureté (le rutile occupe la position 6,5 dans l'échelle de Mohs pour la dureté), et une grande surface spécifique. En plus, les nanoparticules de TiO_2 possèdent des caractéristiques biologiques particulières : bactéricide et inhibiteur d'odeur [24].

II. 1. Les principaux types cristallographiques de titane

II. 1. 1. TiO_2 Rutile

Le rutile est la forme la plus abondante. Il tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des individus jaunes ou noirs. Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique.

Le rutile est, avec l'anatase, la variété la plus répandue. Sa structure peut être décrite ainsi: chaque octaèdre TiO_2 partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe c (Figure II. 20 (a)). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets (Figure II. 20 (b)).

Les plans d'oxygène et les plans titane-lacune, se développant suivant les plans (100) et (010), sont séparés par une distance faible de $d(100) = 1,148 \text{ \AA}$, conférant au rutile une densité massique élevée ($d = 4,24$). Les lacunes sur le réseau de titane font apparaître des tunnels à section carrée selon (100). Le rutile se présente sous la forme de longs prismes alors que l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700°C , l'anatase se transforme en rutile.

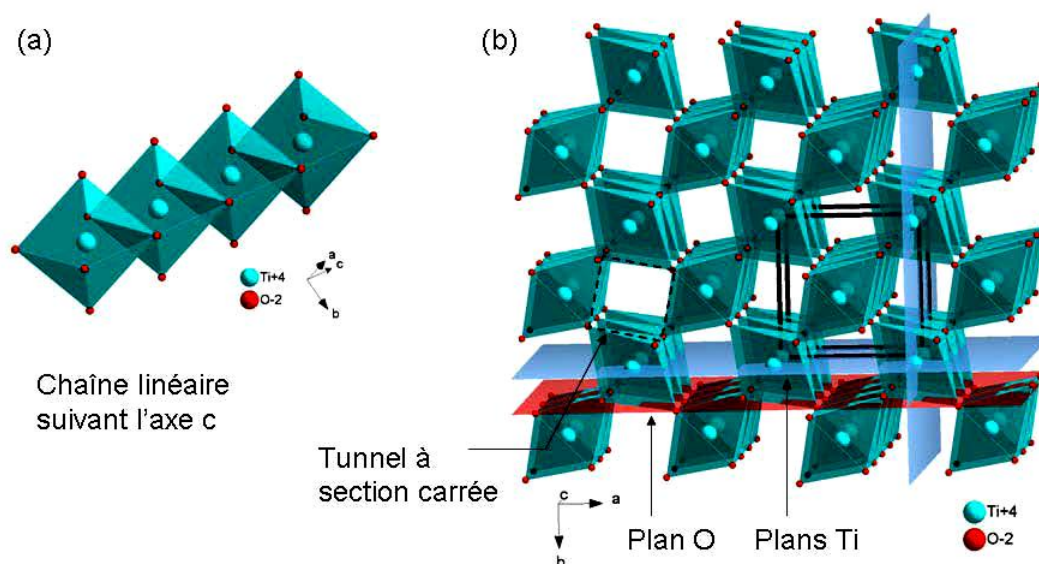


Figure II. 20: Structure du rutile : (a) chaîne linéaire suivant l'axe c, (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.

II. 1. 2. TiO_2 Anatase

L'anatase est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Les octaèdres TiO_2 sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe a, en zigzag selon l'axe c (Figure II . 21 (a)). Ce type de chaîne est aussi rencontré dans la variété TiO_2 et dans certains titanates de sodium. L'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe b) constitue des blocs (Figure II . 21(b)) qui s'associent selon l'axe c par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel (Figure II . 21 (c)).

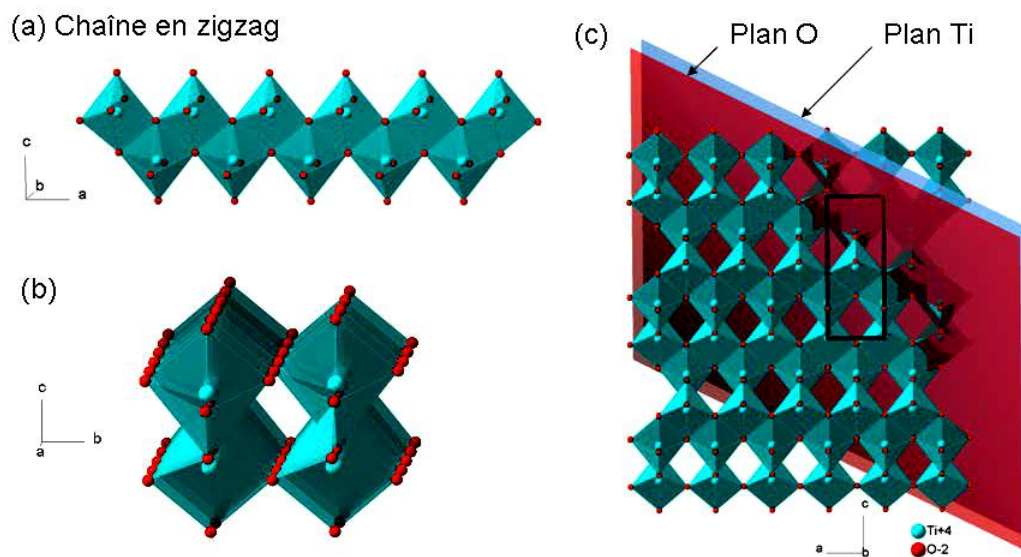


Figure II. 21: Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zig, (b) association suivant b de deux Chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan (010).

Les plans d'atomes d'oxygène et les plans titane-lacune sont clairement visibles selon l'axe (11). Ils sont séparés par une distance, d_{11-2} égale à 1,166 Å, supérieure à celle du rutile d'où une densité plus faible ($d = 3,92$). Les lacunes dans les plans cationiques font apparaître des tunnels selon deux directions cristallographiques symétriquement identiques (100) et (010). Par calcination entre 630 et 1050 °C, l'anatase se transforme de manière irréversible en TiO_2 rutile variété thermodynamiquement plus stable [25]. Cette transformation de phase apparaît à une température plus élevée lorsque les cristallites sont de grandes dimensions traduisant la compétition qui existe entre les énergies de surface et de volume.

II. 2. La chimie de surface de l'oxyde de titane

Deux types d'atome de titane se trouvent à la surface du solide TiO_2 : l'atome lié à un atome d'oxygène dans le pont Ti-O-Ti , et celui lié à un groupe hydroxyle OH , Ti-OH . Ce sont ces derniers qui pourraient être à l'origine de greffage ou d'une réaction chimique avec une molécule organique qui possède un groupe fonctionnel particulier tel que les organosilanes. Dans des conditions particulières, les ponts Ti-O-Ti peuvent également être actifs ce qui leur confère une certaine réactivité. De plus, en contact avec l'atmosphère, le TiO_2 adsorbe de l'eau (physisorbée) à sa surface [26]. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes et constituent un réseau multicouche à la surface du titane. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C et se poursuit progressivement jusqu'à 200°C pour les molécules indirectement liées à la surface de titane. Au-delà de 400°C les groupes titanol (Ti-OH) commencent à se transformer en pont Ti-O-Ti [27].

II. 2. 1. Groupements chimiques à la surface de titane

L'étude de la surface de titane consiste à évaluer la nature et la répartition des liaisons métal oxyde (M-O), ainsi que la quantité d'eau physisorbée à la surface. Le nombre maximum de groupements hydroxydes OH à la surface dépend non seulement du nombre de Ti en unité de surface, mais également de la susceptibilité des groupements hydroxydes à être portés par un atome de titane. Les études montrent la présence de plusieurs types des fonctions oxygénées à la surface des oxydes métalliques [27]. Les trois principaux types de fonctions sont (Figure II. 22) :

- Les ponts Titoxane, où deux atomes de titane sont liés entre eux par un atome d'oxygène à la surface.
- Les groupements Titanols isolés, pour lesquels l'atome de titane forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements titanols vicinaux, où deux fonctions hydroxyles liées à deux atomes de titane différents sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène [28].

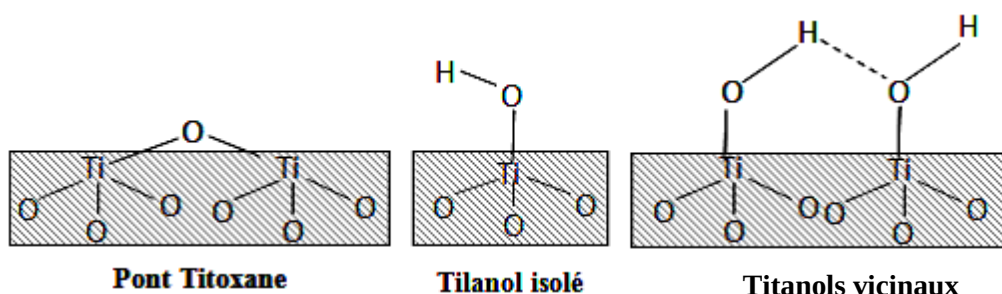


Figure II 22: Différents groupements en surface du titane.

II. 3. Les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane

II. 3. 1. Caractéristiques et mécanisme

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [29].

Un semi-conducteur est un cristal non métallique dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle le band gap ou bande interdite (Figure II. 23) [30].

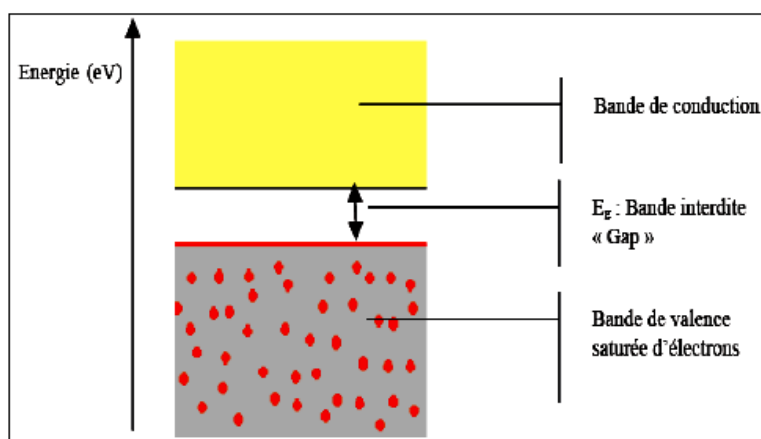


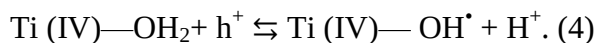
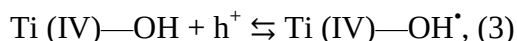
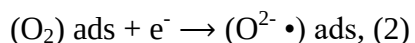
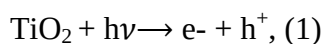
Figure II 23: schéma montrant les bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

La bande de valence est remplie d'électrons (saturée) tandis que la bande de conduction reste totalement vide. L'application d'une certaine forme d'énergie (thermique, magnétique

et/ou lumineuse) supérieure ou égale à la largeur du bande gap fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce dernier devient donc un électron de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a donc formation d'une paire électron/trou. Si l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence on parle de recombinaison directe électron/trou. La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite E_g est déterminée par la loi de la Planck $E_g = h c \lambda$, où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, c est la vitesse de la lumière et h la constante de Planck. Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident λ , doit être supérieure ou égale à hc/E_g ($\lambda \geq hc/E_g$) pour former une paire electron/trou [31].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est généralement employée, pour dégrader des substances organiques en espèces moins nocives pour l'environnement ou la santé. Il est le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse car il est un des matériaux les plus actifs pour la dégradation de polluants. De plus, il présente de nombreux avantages car il est non toxique, stable et peu coûteux.

Pellizetti et al. [32] ont proposé que le procédé d'activation photo catalytique du TiO_2 par l'allumière peut-être défini par les équations suivantes :



Après la première étape (1), les charges produites (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide pour initier des réactions d'oxydo-réduction (2,3,4), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photo catalytique. On voit donc que les paires électron-trou menant à la formation d'espèces radicalaires réactives $OH^{\bullet}$ sont, entre autres, capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [33]. Cependant, la faible durée de vie des radicaux $OH^{\bullet}$ due à leurs très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les $OH^{\bullet}$ ont lieu principalement en surface du TiO_2 . Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction.
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par les équations 3 et 4. La Figure II. 24 représente schématiquement le mécanisme de la photo catalyse à la surface de TiO_2 .

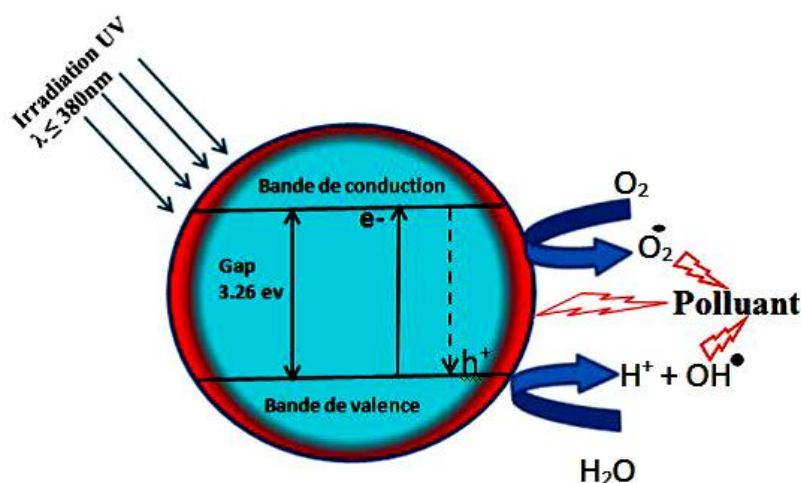


Figure II 24: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO_2 .

II. 3. 2 Propriétés et applications des nanocomposites polymère/ TiO_2 .

Le dioxyde de titane est souvent utilisé comme agent antibactérien dans les matrices polymères pour des applications d'emballages [34]. En effet, le TiO_2 de structure cristalline anatase présente une activité antibactérienne résultant d'un effet photocatalytique lorsqu'il est irradié par des lumières UV.

Dans les travaux scientifiques de la littérature de nombreuses bactéries sont étudiées mais deux d'entre elles focalisent une majorité des études : *Echerichia coli* (E. coli) et *Staphylococusaures* (S aureus).

L'E coli est un bacille à Gram négatif. C'est un hôte commun de la microflore commensale intestinale de l'homme et des animaux à sang chaud [35]. La bactérie S. aureus est uncocci à Gram positif, une bactérie pyogène et toxigène, responsable de plusieurs infections

communautaires et nosocomiales. Cette bactérie pose donc un problème important de santé publique. Elle provoque de nombreuses infections suppuratives dues à la multiplication de la bactérie et des infections toxinéques liées à la diffusion de toxines spécifiques [36].

A titre d'exemple, les travaux de Robinson et al. [37] ont montré l'activité antibactérienne de la poudre de dioxyde de titane type anatase sur la bactérie *Escherichia Coli* sous et en absence la lumière UV. Sous UV le nombre de bactéries passe de 7 à 2 Log (une échelle log10 est généralement utilisée) en 120 min. L'activité est plus faible pour des temps d'incubation (exposition) de 25 min mais elle devient similaire au-delà de 60 min. La vitesse de disparition des bactéries est accélérée sous irradiation UV en raison d'un effet photocatalytique. Ils ont aussi testé l'activité sur d'autres bactéries et ils ont montré que l'effet antibactérien du TiO_2 devrait toujours être comparé avec un essai sans TiO_2 en présence du même éclairage. Ce postulat a été confirmé par Rincon et al [38]. Cette équipe a étudié l'activité photocatalytique du TiO_2 avec deux densités lumineuses 400 et 10^3 W. m^{-2} (le TiO_2 a été fixé sur une membrane de Nafion par trempage). Sans lumière, aucune activité antibactérienne n'a été détectée. Pour une intensité de 400 W. m^{-2} , aucune bactérie n'a été détectée après 50 min d'irradiation contre seulement 20 min sous flux de 10^3 W.m^{-2} . Kubacka et al [39] ont étudié l'activité du TiO_2 dans une matrice EVOH à différents taux d'incorporation (de 0,5 à 5 % en masse). Ces nanocomposites présentent une très bonne activité contre les bactéries à Gram positif et négatif avec une dégradation plus facile de ces bactéries sous lumière UV.

Cette même équipe [40] a également étudié les propriétés antibactériennes par l'incorporation en voie fondu de dioxyde de titane type (anatase) dans une matrice polypropylène. Un meilleur pouvoir antibactérien après 30 min d'incubation a été observé pour une fraction massique de 2 % de charge avec une taille moyenne d'anatase de 100 nm de diamètre.

Un point important soulevé par ces études est que la taille des particules inorganiques du TiO_2 joue un rôle important sur l'efficacité antibactérienne. Beaucoup de travaux ont montré qu'une taille plus fine et donc une plus grande surface spécifique permet d'améliorer les propriétés antibactériennes. A titre d'exemple, Cheng et al. [41] ont préparé un matériau composite à partir d'un mélange TiO_2 -Ag et des granulés de PVC dans la taille moyenne des particules inorganiques est de 70 nm de diamètre avec un taux d'argent de 0,4 % en masse,

l'efficacité a été testée selon la norme JIS Z 2801 avec *E. coli* et *S. aureus*. Ils ont montré que l'efficacité était proche de 1,5 log sur les deux types de bactéries. Su et al. [42] ont préparé un nanocomposite TiO_2/Ag /polyéthylène glycol (PEG 600), la taille moyenne des particules de titane sont entre 50-150 nm de diamètre, ils ont noté qu'une inhibition de 99,99% de la croissance des bactéries *E. Coli* pour une concentration de 10 ppm des particules de TiO_2 en solution. L'activité antibactérienne d'un film composite TiO_2/Ag a été étudiée par Liu et al [43]. Ils ont montré qu'un meilleur pouvoir antibactérien contre *E. Coli* est relié à une taille fine (diamètre $\sim 10\text{nm}$), une grande surface spécifique ($178 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et une porosité active des particules de dioxyde de titane générées par voie sol-gel. Dans l'ensemble, ces études montrent que l'efficacité des particules de TiO_2 en termes de propriétés antibactériennes est réelle pour des tailles de particules inférieures à 100nm.

Références bibliographies

- [1] Domenech T, These De Doctorat De l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2012**.
- [2] Vaia R, Jandt D, Karmer E, *Macromolecul*, **1995**, 28, 8080-8085.
- [3] Bultel F, Thèse de doctorat, École nationale des Ponts et Chaussées, **2001**.
- [4] Moore D, Reynolds R, *2^{Emme} editions, Oxford University Press*, **1997**.
- [5] Caillère S, Hénin S, Rautureau M, *2^E édition, Masson*, **1982**.
- [6] Eslinger E, Peaver D, *Soc. Economic. Pale. ontologists and mineralogists, Tulsa USA*, **1988**.
- [7] Larpent C, *Techniques de l'ingénieur*, **1995**, K342.
- [8] Le Pluart L. Duchet J. Sautereau H. Gérard J, *J. Adhes*, **2002**, 78, 645-662.
- [9] Zhao Z. Tang T. Qin Y. Huang B, *Langmuir*, **2003**, 19, 9260-9265.
- [10] Jordan J, *Mineralogy .Magazine*, **1949**, 28, 598-605.
- [11] Lagaly G, *Clay. Minerals*, **1981**, 16, 1-21.
- [12] Giannelis E, Krishnamoorti R, Manias E, *Polym. Sci*, **1998**, 138, 107-147.
- [13] M Alexandre, Dubois P, *Mater. Sci. Eng*, **2000**, 28, 1-63.
- [14] Krishnamoorti R, Ren J, Silva A, *J. Chem. Phys*, **2001**, 114, 11, 4963-4973.
- [15] Pinnavaia T, Beall G, *Polym. Sci. Tech*, **2000**, 193-118.
- [16] Ogata N, Kawakage S, Ogihara T, *J. Appl. Polym. Sci*, **1997**, 66, 576-581.
- [17] Dennis H, Hunter D, Chang D, *Polymer*, **2001**, 42, 9513-9522.
- [18] Kwak M, Lee M, Lee B, *Spe Antec Tech. Papers*, **2002**.
- [19] Wang Y, Chen F, Wu K, *J. Appl. Polym. Sci*, **2004**, 93, 100-112.
- [20] John E. *Oxford University Press*, **2001**, 412.

- [21] Kumazawa N, Islam M, Takeuchi M, *J. Electroanalytical Chem*, **1999**, 472, 2, 137–141.
- [22] Leng Y, Huang N, Yang P, *Surf. Coat. Tech*, **2002**, 156, 1, 295–300.
- [23] Kraemer S, Wikander K, Lindbergh G, *J. Power. Sources*, **2008**, 180, 1, 185–190.
- [24] Close C, Godfrey A, Thomson S, *Met. Powder. Rep*, **2005**, 60, 20.
- [25] Orendorz A, Brodyanski A, Lösch J and Gnaser L, *Surf. Sci*, **2006**, 60, 18, 4347–4351.
- [26] Fujishima A, Zhang X, Tryk D, *Surf. Sci. Rep*, **2008**, 63, 12, 515–582.
- [27] Zhuravlev L, *Physicochem. Eng. Asp*, **2000**, 173, 3, 1–38.
- [28] Senani S, *These De Doctorat De L'universite Pierre Et Marie Curie*, **2004**.
- [29] Riassetto D, *These De Doctorat De L'institut Polytechnique Grenoble*, 2009.
- [30] Huchon R, *These De Doctorat De l'université claudes bernard lyon-1*, **2006**.
- [31] Doucet N, Bocquillon F, Bouchy M, *Chemosphere*, **2006**, 65, 7, 1188–1196,
- [32] Pelizzetti E, Minero C, Piccinini P and Vincenti M, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 2, 183–193.
- [33] Kim S and Choi W, *Environ. Sci. Technol*, **2002**, 36, 9, 2019–2025.
- [34] Zerdin K, Horsham M, Durham R, *React. Funct. Polym*, **2009**, 69, 821–827.
- [35] Kaper J, Nataro J, Mobley H, *Nat. Rev. Microbiol*, **2004**, 2, 123–140.
- [36] Whitt D, Salyers A, *Bacterial. Pathogenesis*, **2002**, 35, 1–134.
- [37] Robertson J, Lawton L, *J. Photochem. Photobiol*, **2005**, 175, 51–56.
- [38] Rincon A, Pulgarin C, *Appl. Catal. B*, **2003**, 44, 263–284.
- [39] Kubacka A, Serrano C, Ferrer M, *J. Amer. Chem. Soc*, **2007**, 7, 2529–2534

- [40] Kubacka A, Ferrer M, Cerrada M, *Appl. Catal. B*, **2009**, 89, 441-447.
- [41] Cheng Q, Li C, Pavlinek V, *J. Appl. Surface. Sci*, **2006**, 252, 4154-4160.
- [42] Su W, Wei S, Hu S and Tang J, *J. Hazard. Mater*, **2009**, 172, 716-720.
- [43] Liu Y, Wang X, Yang F, *Micropor. Mesopor. Mat*, **2008**, 114, 431-439.

Chapitre III.

Matériaux et techniques expérimentales

III-1- Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter en première partie les matrices utilisées avec les agents compatibilisants. Ensuite, nous présentons l'argile employée et le sel d'alkylammonium utilisé pour l'organophilisation. Par ailleurs, dans la seconde partie nous décrivons les modes opératoires concernant l'échange cationique et les techniques d'analyse utilisées au cours de cette thèse. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons issus du traitement organophile de l'argile, nous allons présenter les différentes techniques qui ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et les essais mécaniques en traction et en choc.

III-2- les Résines

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

III-2-a- Polyéthylène haute densité (PEHD)

C'est un produit commercialisé sous la marque Lanufene HDI-6507UV vendu par « l'entreprise Ras Lanuf Oil and Gas Processing » de Tripoli, Lybie. Il s'agit d'un thermoplastique semi cristallin. Il se présente sous forme de granulés opaques dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le Tableau III-1.

Tableau III. 1 : Les principales caractéristiques du PEHD [1]

Caractéristiques	Valeurs	Units	Méthodes
Masse volumique	0,95	g/cm ³	ASTM D-1505
Indice de fluidité	7,5	g/10min	ASTM D-1238-826
Taux de cristallinité	70	%	DSC
Température de fusion	140	°C	DSC

III-2-b- Polypropylène (PP)

C'est un homopolymère commercialisé sous la marque SUMITOMO POLYPROPYLENE Y101 vendu par « la société SUMITOMO CHEMICAL ASIA » de Brussel, Belgique. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin. Il se présente sous forme de granulés opaques dont les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Tableau III. 2 : Les principales caractéristiques du PP [2]

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

III-3 Agents compatibilisants

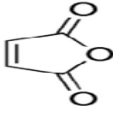
La voie de compatibilisation envisagée dans cette étude nécessite l'utilisation de molécules susceptibles d'engendrer des interactions avec les constituants des mélanges PP/PEHD et PP/PEHD/OMMT.

Dans le cadre de ce travail, la fonctionnalisation des polymères destinés à être utilisés dans la compatibilisation des mélanges et des nanocomposites est réalisée à l'état fondu en présence du dicumyle de peroxyde (DCP) et l'anhydride maléique(MAH).

1- L'anhydride maléique (MAH)

Le MAH est un composé chimique sous forme de pastilles blanche, d'une importance majeure pour le greffage des mélanges à base des polyoléfines. Le MAH est essentiellement obtenu par l'oxydation du benzène sur l'oxyde de vanadium (V₂O₅) à une température environ de 400°C , Le MAH employé commercialisé par la société Bayer (M) Ltd. de Cologne, Allemagne[3]. Les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le Tableau III-3.

Tableau III. 3 : Les principales caractéristiques du MAH [4]

Paramètres		
Formule générale	C ₄ H ₂ O ₃	
Structure		
Masse molaire	98,06g/mol	
État physique	Solide	
Aspect	pastilles blanche	
Point de fusion	52,8°C	
Point d'évaporation	202°C	

2- le peroxyde de dicumyle (DCP)

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

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

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

Tableau III. 4 : Les principales caractéristiques du DCP [5]

Paramètres	DCP
Structure	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_5$
Aspect	Solide cristallisé
Masse molaire	270 g /mol
T_d : décomposition	178°C
Degré de pureté	99 %

III-4-la Montmorillonite

1- Préparation de la montmorillonite sodique (Na-MMT)

Toutes nos expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement Roussel de Maghnia. La composition chimique de cette bentonite est la suivante (Tableau III-5).

Tableau III. 5: Composition chimique de la bentonite algérienne issue du gisement Roussel de Maghnia [6]

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

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

2- Purification de la bentonite

Après un broyage et tamisage fin, 100 g de bentonite est émerger dans 1 l d'une solution de NaCl (1M), pour faire un échange des ions présents au sein de l'argile par les cations Na⁺, puis laissée sous agitation pendant 24 h, cette opération est répétée 03 fois, ensuite l'argile a subit un lavage plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (vérifie par la précipitation des ions Cl⁻ avec l'AgNO₃). Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante pendant 48 heures, puis la suspension est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette afin de récupérer la fraction montmorillonitique dont la taille des particules est autour de 100 à 200 µm.

Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible, et ensuite la montmorillonite récupérée est séchée à 100°C et enfin broyée dans un mortier [7].

3- Modification organique de la montmorillonite

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Le pluart [8]. Nous introduisant dans une fiole jaugée d'un litre, 10 ml d'acide chlorhydrique 1N. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée, la solution est versée dans un

erlenmeyer contenant un barreau magnétique. Cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C pour le procédé optimisé), sur un agitateur magnétique chauffant.

Lorsque la température est stable, nous introduisant 10^{-2} moles du benzyltributyl ammonium. Après trois heures d'agitation à 80°C, l'amine est dissoute et ionisée. Nous introduisant 5g de montmorillonite sodique. Après trois heures d'échange cationique, on récupère de la montmorillonite organophile. Cette dernière est alors rincée six fois successivement par de l'eau distillée à 80°C afin d'éliminer les cations inorganiques. L'efficacité des rinçages est vérifiée par l'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au résidu du rinçage. Les ions alkylammoniums physisorbés ont été éliminés par un mélange eau/éthanol ((50/50) préalablement chauffé à 60°C.

La montmorillonite organophile obtenue est ensuite séchée à 100°C, puis broyée. Cette dernière est nommée O-Mt.

III-5-Tensioactif

Le mode opératoire consiste, en général, à disperser l'argile dans l'eau afin d'obtenir une argile totalement délamillée. Puis, on l'introduit dans une solution d'ions alkylammonium afin de réaliser l'échange.

Le tensioactif sélectionné dans cette étude est le chlorure de benzyltributyl ammonium commercialisé par « Fluka Chemica », avec un degré de pureté de 90 %. Sa structure chimique est la suivante :

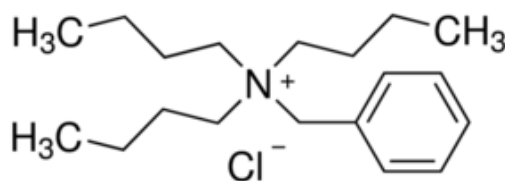


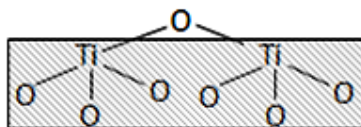
Figure III. 1. Schema présentant la structure chimique du chlorure de benzyltributyl ammonium. Les caractéristiques physiques les plus générales sont indiquées dans le Tableau III-6

Tableau III. 6: principales Caractéristiques du chlorure de benzyltributyl ammonium [11]

Paramètres	Valeurs
Aspect	Poudre blanche
Masse molaire	311,94 g /mol
Plage de fusion	155-164 °C
Formule générale	C ₁₉ H ₃₄ N Cl

III.6 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane rutile 99,9 % de pureté, poudre blanche, commercialisé par (sigma-Aldrich). été ajouté comme agent anti-UV connu aussi bien pour son activité antimicrobienne. Cette charge présente une densité de 3,9. Ce dioxyde de titane présente un diamètre moyen égal à 0,55 μm et une surface spécifique de 11,7 m^2/g .

Figure III. 2 Structure chimique du dioxyde de titane (TiO_2).

III-7-Elaboration des nanocomposites

Le mélange et la composition des polymères et des additifs (DCP, MAH, O-Mt et TiO_2) ont été réalisés en une seule étape dans un Plastographe Haake Rheocord (Cergy-ontoise, France) avec un volume de chambre de 50 ml, à 180 °C et 60 tr / min, et où les héogrammes du couple-temps ont été enregistrés pour chaque formulation. À la fin, le broyage est nécessaire pour les mesures aussi bien mécaniques que thermiques ou spectroscopiques des matériaux élaborés. Les taux des charges minéral (Mt, O-Mt) incorporés dans les différentes formulations varient de 1 à 5 % en poids ; tandis que les mélanges PP/PEHD choisis sont 50/50 en poids. Pour simplifier la représentation, le mélange PP/PEHD/agent compatibilisant sera noté par la lettre **M**, et le mélange PP/PEHD son agent compatibilisant sera noté par **Poly**, pour les compositions signalées. Les composites seront notés M/taux (%) de Montmorillonite sodique, NaMt et organophilique BMt. Les matériaux résultants ont été moulés par compression en films fins de 1 mm par Zwick (Ulm, Allemagne), modèle 7102, fonctionnant à une pression de 150 kg / cm^2). La compression a été

effectuée à 180 ° C pour un cycle de 10 min avec 4 min pour le préchauffage et 2 min de dégazage et 4 mn pour le pressage. Les formulations suivantes ont été préparées; la quantité de chaque ingrédient est exprimée en PHR (parties par cent résine) (tableau III-7).

Tableau III. 7 Composition des formulations préparées

Sample	PP	/HDPE	MAH	NaMt	O-Mt	TiO ₂
M	50	/50	1	-	-	-
Poly NaMt1	50	/50	-	1	-	-
Poly NaMt3	50	/50	-	3	-	-
Poly NaMt5	50	/50	-	5	-	-
M/BMt1	50	/50	1	-	1	-
M/BMt3	50	/50	1	-	3	-
M/BMt5	50	/50	1	-	5	-
M/BMt/TiO₂ 1	50	/50	1	-	1	1
M/BMt/TiO₂ 3	50	/50	1	-	3	3
M/BMt/TiO₂ 5	50	/50	1	-	5	5

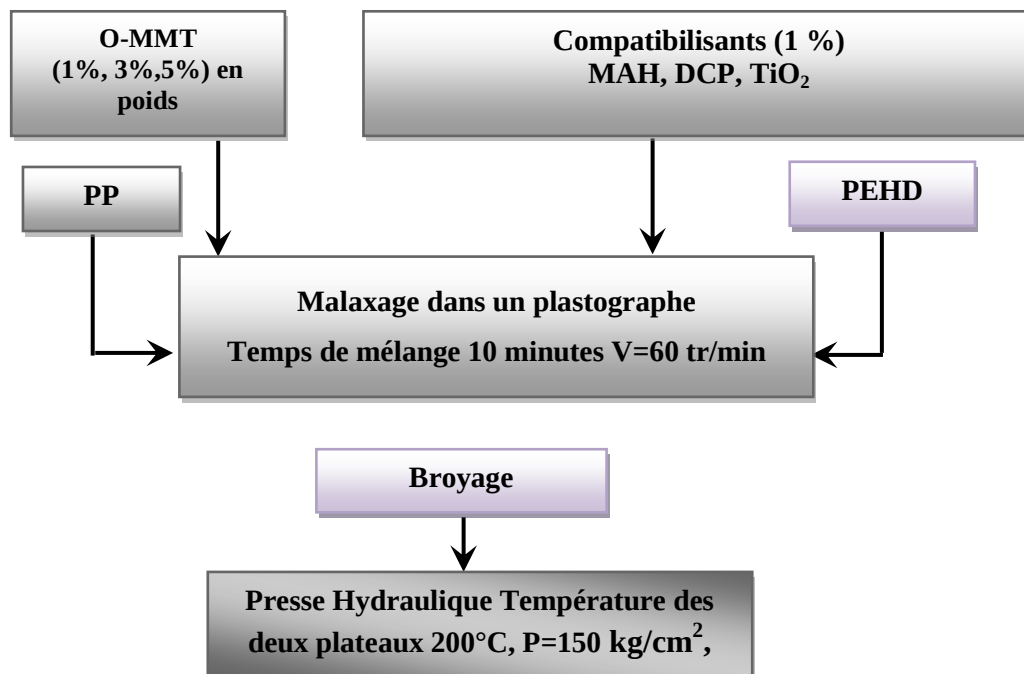


Figure III. 3: Organigramme montrant les étapes dans l'élaboration des différentes formulations

III-8- les techniques expérimentales de caractérisation

1- Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre IRTF type « **SHIMADZU** » modèle 8400 S travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur le CD. La résolution est de 2 cm^{-1} pour un domaine d'étude de $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$. Le dépôt de l'agent sur la surface du minéral est analysé en transmission à partir des pastilles par le KBr. La technique consiste à mélanger intimement l'échantillon poudre avec le bromure de potassium pulvérulent pour préparer des pastilles dans un moule convenable sous une pression d'environ 6 tonnes par cm^2 . Et pour les composites les spectres sont réalisés sur des films d'épaisseur de 0,2 mm obtenus par compression sur une presse manuelle à 200°C et sous une pression de 180 Kg/cm^2 .

2-Essai de choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil type «**IMPACTOR CEAST**», et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 Kg, un emplacement pour l'éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée aux cours du choc.

L'éprouvette préparée selon la norme ISO R-180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. Le choc est donné au centre de l'éprouvette. La résilience de l'éprouvette désignée par a_n est donnée par l'équation III.1:

$$a_n = A_n / eL \dots\dots\dots \text{(III.1)}$$

Où : A_k : Energie moyenne absorbée (Kj)

L : largeur de l'éprouvette (cm)

e : Epaisseur de l'éprouvette (cm)

3-Essai de traction

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

L'éprouvette de géométrie parfaitement définie (8/1) est encastrée aux deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 20 mm/min .

4- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre DSC marque « PERKIN ELMER », série 7 qui a une sensibilité de 0,1 mcal/s en pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la masse de l'échantillon (typiquement 5 mg). Cet appareil utilise un système de refroidissement à l'azote, et d'une plage de température entre (20-220 °C). Il est entièrement contrôlé par un micro-ordinateur, un logiciel permet d'effectuer le traitement des données et les calculs désirés.

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

5- Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'un appareil « **SDT Q600** » de marque « **TA Instruments** ». Les échantillons que nous avons caractérisés ont été soumis à une rampe de température de 50°C à 600°C. La vitesse de la rampe de température est de 0,2 °C/s sous un flux d'azote.

6-Diffraction des Rayons - X (DRX)

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre « **X R D 3000 TT SEIFERT** » qui comprend outre l'anode en cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), un monochromateur arrière et un montage $\theta - 2\theta$. Les enregistrements donnent l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Pour notre étude, nous avons utilisé une tension de 40 KV et un courant de 35 mA. Les expériences ont été faites à la température ambiante dans une gamme angulaire $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ avec des pas de 0.05° et une vitesse de balayage de $0.05^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. L'analyse est effectuée sur la poudre fine de la montmorillonite (100-200 μm) pour confirmer l'intercalation.

7-Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les microscopies à sondes locales sont apparues au début des années 1980 avec les premiers travaux de Binnig et Rohrer sur la microscopie à effet tunnel (STM) [12]. Ces travaux se poursuivirent avec la première image à l'échelle atomique d'une surface de silicium balayée à l'aide d'une pointe métallique [13]. L'ensemble de ces travaux a permis à leurs auteurs de recevoir le prix Nobel de physique en 1986 [14].

Le principe des microscopies à sonde locale est relativement simple [15,16] : il consiste à déplacer une sonde ultrafine à très courte distance de la surface et de mesurer les interactions (type Van der Waals) entre les atomes de la surface et ceux de la sonde [17]. Cette sonde est constituée d'un levier au bout duquel se trouve une pointe très fine, le plus souvent de forme pyramidale et dont le sommet est idéalement constitué par un seul atome. En réalité, le rayon de courbure typique de l'extrémité des sondes varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Souvent, par abus de langage, nous parlerons de "pointe" pour le système pointe-levier.

En fonction du type de mouvement de la sonde, on peut définir plusieurs modes de travail en AFM. Pour une revue détaillée des différents modes d'AFM, la publication de B. Nysten constitue une excellente référence [15]. Parmi tous ces modes d'AFM, il en existe trois qui sont les plus utilisés :

- Le mode contact dans lequel la pointe est en contact physique avec l'échantillon [14].
- Le mode sans contact [18] où la pointe est située à une certaine distance de l'échantillon.
- Le mode tapping ou contact intermittent [19] entre la pointe et l'échantillon, mode qui a été utilisé pour enregistrer l'image de nos échantillons. Il consiste à faire vibrer la pointe à une fréquence légèrement inférieure à la fréquence de résonance (typiquement 300 kHz).

Une boucle de rétrocontrôle permet de maintenir une interaction pointe/échantillon constante. Dans le cas des mesures en mode tapping, on maintient l'amplitude de vibration constante et on enregistre la variation en Z qui permet de satisfaire à cette condition (topographie).

III-9. Propriétés Photocatalytiques

9.1 Dispositif D'etude Du Vieillissement

Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte de photovieillissement accéléré à une longueur d'onde de 330 nm. Cette enceinte a été conçue au laboratoire et est équipée d'une lampe UV de puissance de 400 W. L'irradiance est de 150 W/m^2 entre 300 nm et 400 nm. La distance de l'axe des lampes à la surface des échantillons que nous déposons ($d = 2 \text{ mm}$) est de 20 cm (Figure III-4). La température à la surface des échantillons dans le cas de notre étude est la température ambiante. L'expérience de photooxydation, c'est-à-dire des irradiations à l'air ambiant en présence d'oxygène.

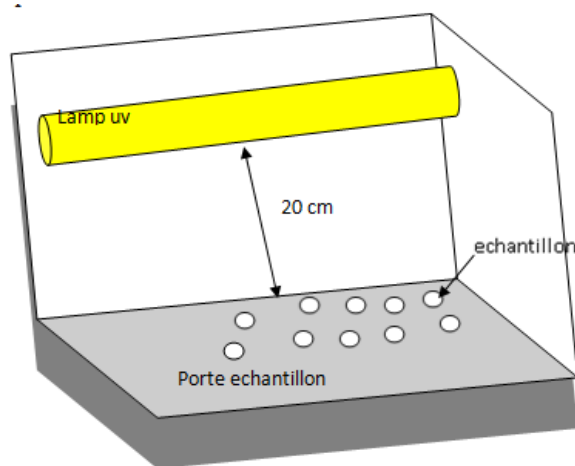


Figure III. 4. Schéma du dispositif d'irradiation UV (Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré)

III-10. Test de diffusion des principes actifs

La norme ISO 20645 [20] a été initialement appliquée aux textile. La largeur de la zone d'inhibition (où les bactéries ne se développent pas) détermine l'effet antibactérien de l'échantillon. La figure III-4 présente un exemple où la zone d'inhibition se voit très clairement (zone grise entourant l'échantillon blanc).

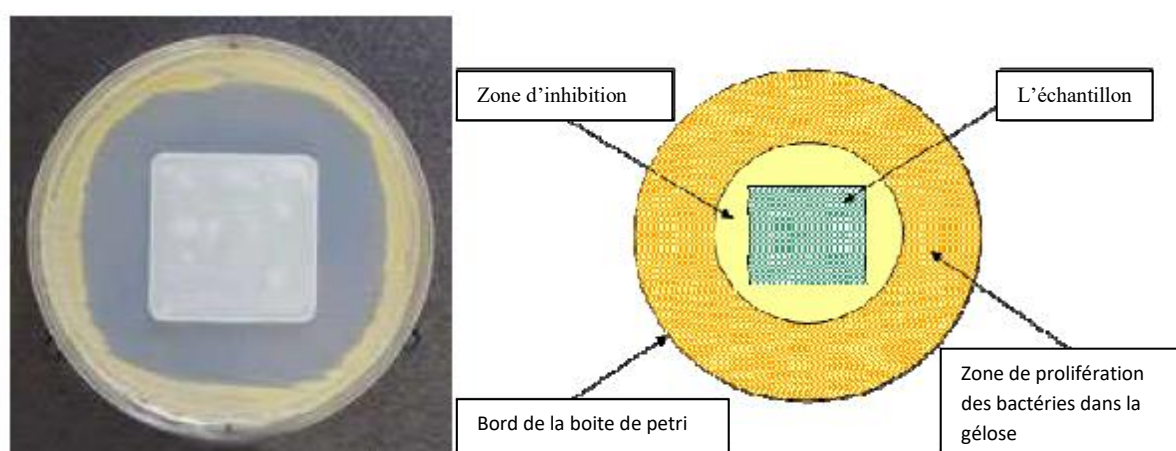


Figure III. 5. Illustration du test de diffusion des principes actifs avec un produit antibactérien commercialisé sur le marché et schéma explicatif la face arrière de l'échantillon qui est la partie active étant en contact avec le milieu gélosé.

Ce test mesure bien l'effet antibactérien de la surface mais surtout la diffusion de l'élément antibactérien vers l'environnement extérieur. Cette diffusion présente deux inconvénients :

- 1) toxicité de la surface par émission de l'agent actif,

2) épuisement de l'élément actif cause une perte d'activité à court terme. Dans notre cas, nous utilisons ce test pour démontrer la non diffusion des éléments antibactériens vers l'extérieur pour limiter la toxicité de nos surfaces et de garantir un effet dans le temps.

1. Principe

E.coli est employé également pour ce test. Les bactéries sont mélangées avec la gélose en surfusion avant d'être introduites dans une boîte de Petri. Avant que la gélose ne devienne solide, nous déposons les échantillons ($d = 2 \text{ mm}$), face traitée contre la gélose. Après une période d'incubation de 18-24 h à 37°C .

- Détermination la largeur de la zone d'inhibition

La largeur de la zone d'inhibition se détermine de la façon suivante:

$$H = (D-d) / 2$$

avec,

H = la zone d'inhibition en millimètre,

D = le diamètre total de la zone d'inhibition en millimètre,

d = le diamètre total de l'échantillon en millimètre.

Références bibliographies

- [1] Fiche technique du PEHD fournie par l'Entreprise LANUFENE, Ras Lanuf oil and Gas Processing.
- [2] Fiche technique du PP fournie par la société internationale SUMITOMO CHEMICAL ASIA.
- [3] Chiu F, Yen H, Lee C, *Polymer. Testing*, **2010**, 29 397-406.
- [4] Fiche technique du MAH fournie par Bayer (M) Ltd.
- [5] Fiche technique du DCP fournie par Bayer (M) Ltd.
- [6] Bouras O, Thèse de doctorat, Ecole doctorale sciences technologie et santé, Limoges, **2003**.
- [7] Khelaf H, Bouras O, Perrichon V, *Micropor. Mesopor. Mat*, **1997**, 8, 41.
- [8] Le Pluart K, Duchet J, Sautereau H, Gerard J, *J. Adhes*, **2002**, 78, 645-662.
- [9] Larpent C, *Techniques De L'ingénieur*, **1995**, K342, 598-605.
- [10] Boucard S, Thèse de doctorat INSA de Lyon, 2004.
- [11] Fiche technique de benzyltributyl ammonium disponible sur <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>. consulté: **2015**.
- [12] Binning G, Rohrer H, Gerber C, *Phys. Rev. Lett*, **1982**, 49, 1, 57-6.
- [13] Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E, *Phys. Rev. Lett*, **1983**, 50, 2, 120.
- [14] Binning G, Quate C, Gerber C, *Phys. Rev. Lett*, **1986**, 56, 930.
- [15] Nysten B, *New. J. Chem*, **2000**, 18, 69, 3059.
- [16] Cappella B, Dietler G, *Surf. Sci. Rep*, **1999**, 34, 1.
- [17] Israelachvili J, *Molecular and surface forces*, 2nd edition, Academic Press New-York, **1991**.

- [18] Martin Y, Williams C, Wickramasinghe H, *J. Appl. Phys*, **1987**, 59, 1942.
- [19] Zhong Q, Innis D, Kjoller K, Elings B, *Surf. Sci. lett*, **1993**, 290, 688.
- [20] Mungkalasiri J, Bedel L, Emieux F and Doré J, *Surf. Coat. Tech*, **2009**, 204, 887–892.

Chapitre IV.

Résultats Et Discussions

IV-1 Analyse Rhéométrique.

L'analyse de l'évolution du couple-temps pendant le malaxage dans le mélangeur interne de la matrice PP/PEHD (50/50) en présence du peroxyde de dicumyle (DCP) en tant que générateur de radicaux libres et l'anhydride maléique (MAH) en tant que agent de réticulation, révèle des réactions de réticulation résultante des différents composants. Elle illustre les différentes étapes d'évolution pour ce système (figure IV. 1).

A partir de cette figure, on constate qu'au début, les polymères fondent et le couple diminue à une valeur minimale, ce qui indique la transformation du solide à l'état fondu (point T_A), lorsque la réaction de réticulation commence le couple augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale (point T_B). Et après, une diminution partielle du couple est observée. Cette légère diminution est attribuée à la destruction partielle du réseau déjà formé.

Ensuite, un nivellement du couple a lieu avec une valeur de couple presque constante T_C .

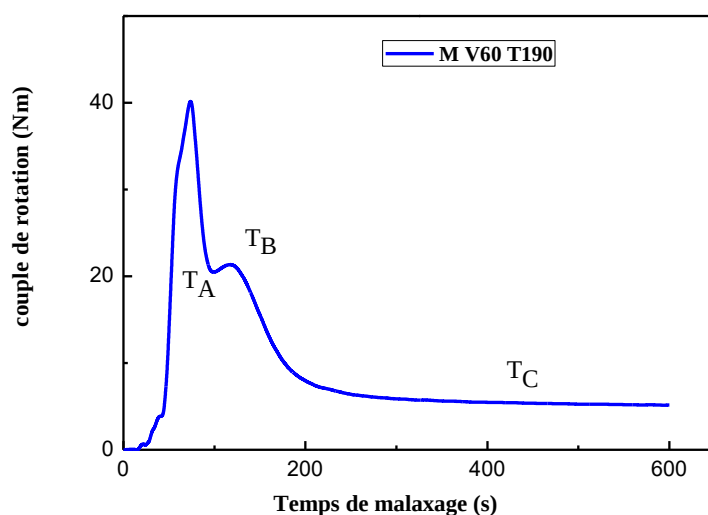


Figure IV. 1: Rhéogramme montrant la variation du couple par rapport au temps pour (PP / PEHD-50/50 et MAH/ DCP 1%) à (60 tr / min et 190 ° C)

Les caractéristiques de la réaction de réticulation dépendent fortement de la température de malaxage (Figure IV. 2), où l'on peut remarquer que la basse température (150 °C) était appropriée pour une forte densité de réticulation dans la phase de réaction.

Les résultats expérimentaux de l'évolution du couple-temps à: 170 et 190 °C pour le PP / PEHD combinent la façon dont le couple diminue avec le temps, soit encore plus faible en présence du peroxyde (Figure IV. 2). Ceci est dû à la réaction des radicaux du peroxyde (en particulier aux carbones tertiaires du PP, qui sont les sites les plus réactifs, ceci est principalement attribuable au fait que la dégradation du PP en présence de peroxyde, entraîne des chaînes plus courtes grâce à des réactions de scission. Cela signifie que la viscosité diminue, en raison de la diminution de la masse moléculaire. Un résultat a déjà été rapporté par Braun et al. Concernent le polypropylène avec du peroxyde (1).

Dans cette étude, nous avons changé la température pour réduire la dégradation des PP et favoriser la réticulation avec PEHD à 160 et 150 °C, où une augmentation des valeurs de couple a été observée. Ceci indique que des réactions de réticulation se sont produites, ce qui a donné lieu à une augmentation du poids moléculaire (Figure IV. 2).

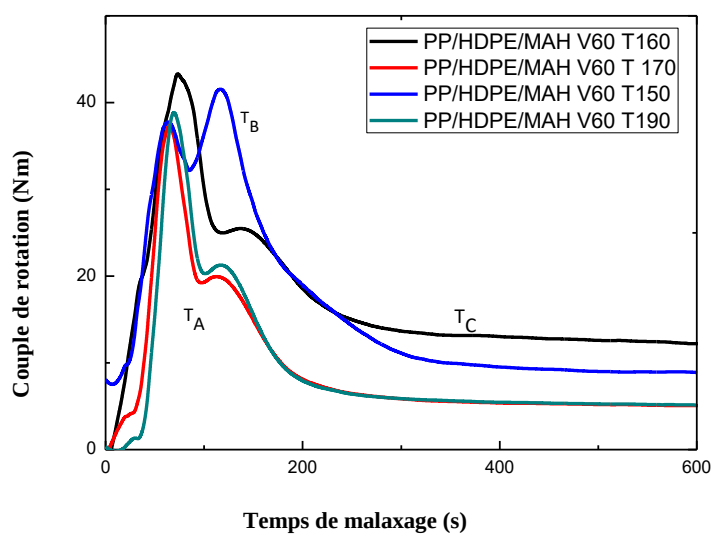


Figure IV. 2: Variation du couple en fonction du temps pour (PP / PEHD / MAH 50/50/1) à différentes températures

En ce qui concerne l'effet de la présence des additifs (Mt, TiO_2) sur les caractéristiques de mélange des composés, la Figure IV. 3 représente l'évolution du couple-temps à 180 °C pour les composites PP / PEHD / MAH / Mt, et TiO_2 avec une teneur en peroxyde de 1% en poids. L'évaluation de T_B et T_C à l'équilibre montre que l'effet de réticulation commence à apparaître à partir de (M/BMt3). Cette déviation positive est proportionnelle au degré de réticulation dans la matrice. Comme mentionné précédemment, la formation d'un réseau complexe à lieu, et l'évolution du couple est affectée par la dégradation du PP. Cependant, la présence de TiO_2 n'a aucun effet apparent sur l'évolution du couple-temps.

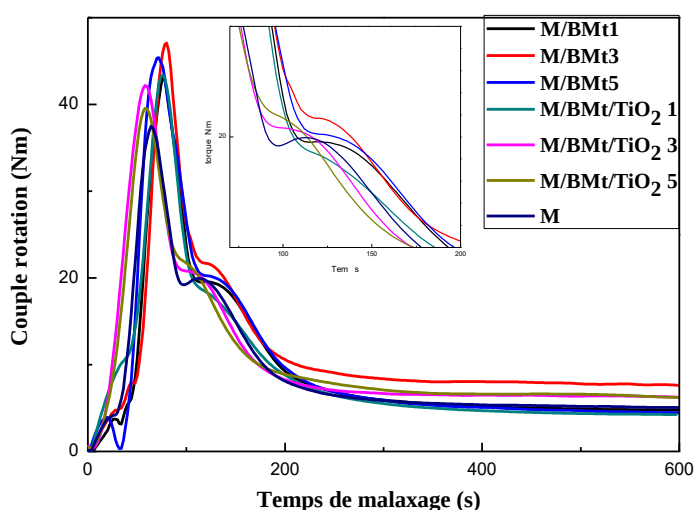


Figure IV. 3: Variation du couple en fonction du temps pour (M, M / BMt 1, 3, 5 M / BMt / TiO_2 1, 3, 5) à 180 °C.

IV-2- Analyse par Spectroscopie IRTF

La Figure IV. 4 (a) illustre le spectre infrarouge de la montmorillonite sodique (Na-Mt), l'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques des smectites.

La bande qui s'étale entre 1700 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution. Les vibrations de liaisons de l'eau adsorbée, l'eau interfoliaire apparaît à 1640 cm^{-1} , et l'eau interparticulaire apparaît vers 3440 cm^{-1} .

La bande située entre 3800 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} avec un pic intense et des épaulements vers 3600 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations

d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium ou à un atome de magnésium, ou alors à deux atomes d'aluminium.

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

La Figure IV. 4 (b) illustre le spectre infrarouge de la montmorillonite organophilée (O-Mt). L'analyse des résultats montre deux bandes additionnelles vers 2948 et 2827 cm^{-1} et qui sont attribuées aux vibrations de valence du C-H des groupements méthyle et méthylène du tensioactif.

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

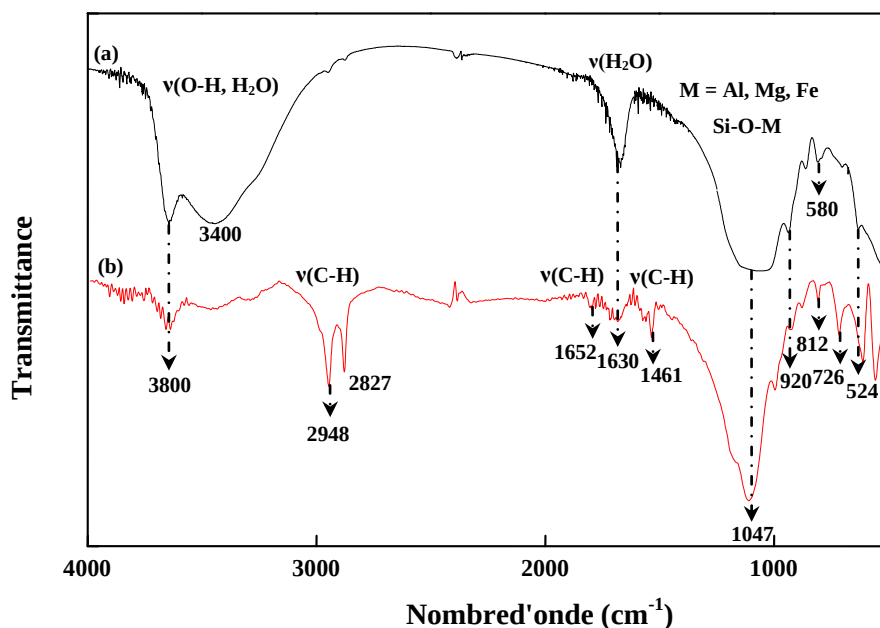


Figure IV. 4: Spectres IRTF de la montmorillonite sodique a-(Na-MT) et organophile b-(BMT)

La Figure IV. 5 représente le spectre IRTF des polyoléfines pur (PEHD, PP) et greffées par l'anhydride maléique (PP/ PEHD/MAH):

Deux nouvelles bandes à 1730 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} peuvent être distinguées sur la Figure V. 5. Ces bandes sont assignées aux vibrations de déformation des groupements carbonyles ($-\text{C}=\text{O}$) du cycle anhydride maléique et l'acide carboxylique.

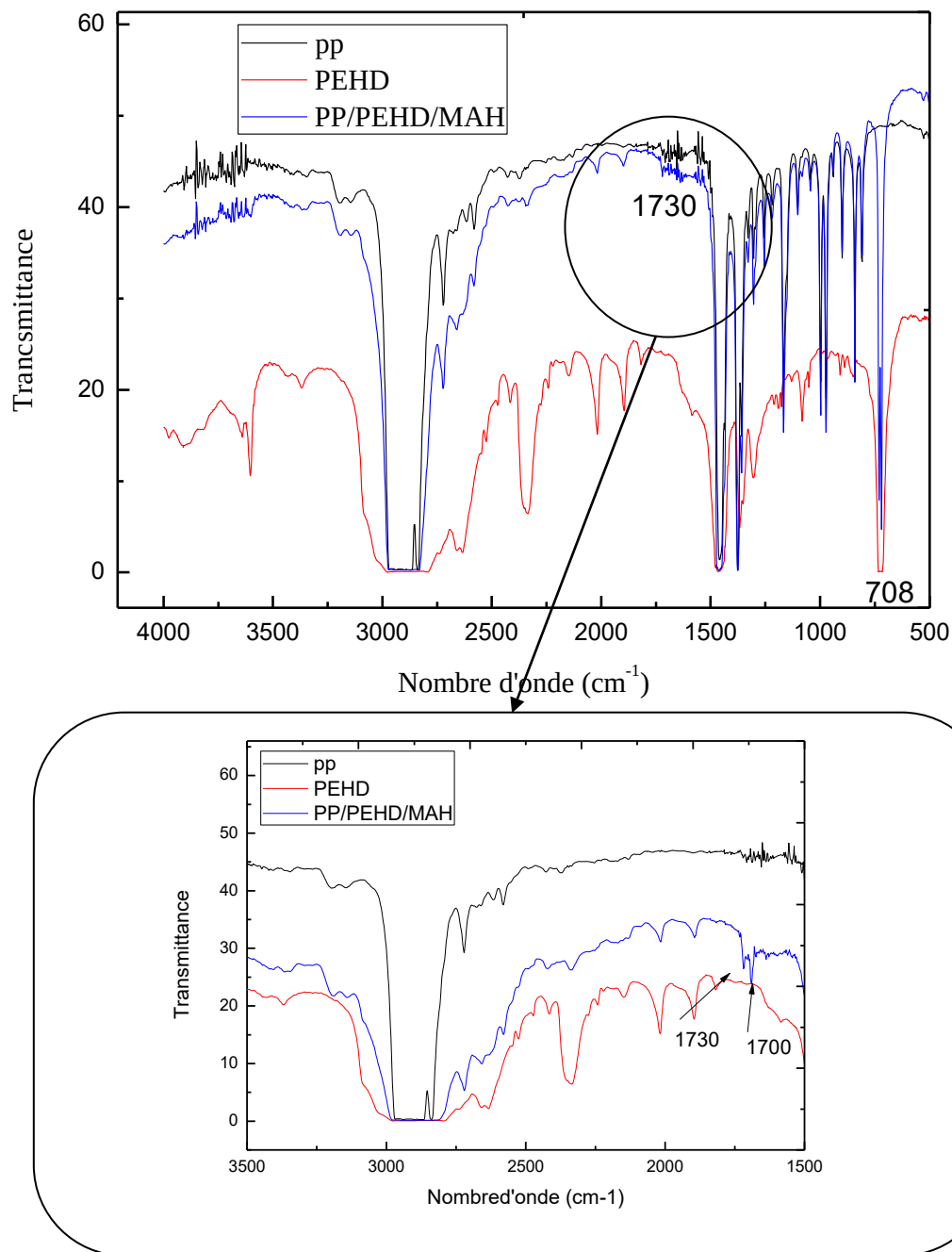


Figure IV. 5: Spectres IRTF du : PP, PEHD et PP/PEHD/MAH

La Figure IV. 6 montrent les spectres FTIR de l'argile sodique non traitée NaMt, organophile M/BMt, et organophile plus (TiO₂) M/BMt/TiO₂. À partir des ces résultats et les résultats présentés au tableau V. 1, on observe que les pics associés à la structure tétraédrique de l'argile restent dans la structure finale pour l'échantillon M / BMt / TiO₂, tandis que les pics associés à la structure octaédrique disparaissent; ceci est observé aussi dans le cas de Poly / NaMt / TiO₂. Ainsi, le type de réactions qui a eu lieu a entraîné des changements de structure en particulier en présence de TiO₂ où presque les pics principaux liés au Mt ont disparu. Il est assez difficile de le montrer, mais la destruction de la structure octaédrique pourrait soutenir la conséquence de cette hypothèse. Le mécanisme de réaction est complexe, mais les résultats suggèrent que la présence de groupes actifs de TiO₂ dans le système peut être impliquée dans la destruction de la structure octaédrique et tétraédrique de l'argile.

Tableau IV. 1: les principales Bandes de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'argile brute, M/BMt, M/BMt/TiO₂ et Poly/NaMt/TiO₂

tnasail	Position dans		
	tMaN	M/BMt/TiO ₂	Poly/NaMt/TiO ₂
Si-O-Si déformation	466	Disparait	Faible
Al-O-Si déformation	522	Disparait	Faible
Al-O déformation et Si-O hors plan	628	Disparait	Disparait
Si-O Si-O déformation dans quartz et silice	669	Faible	Disparait
	719		
	731	Faible	Disparait
Al Mg OH déformation	759	Disparait	Disparait
Al-Al-OH déformation		Disparait	Disparait

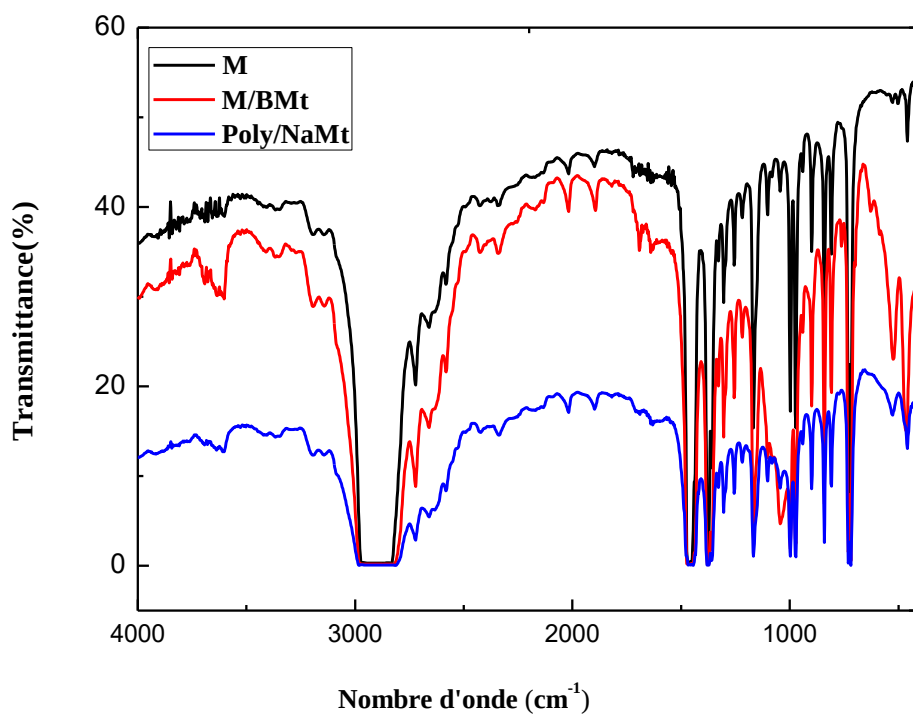


Figure IV. 6: Spectres IRTF de M, M / BMt et Poly / NaMt

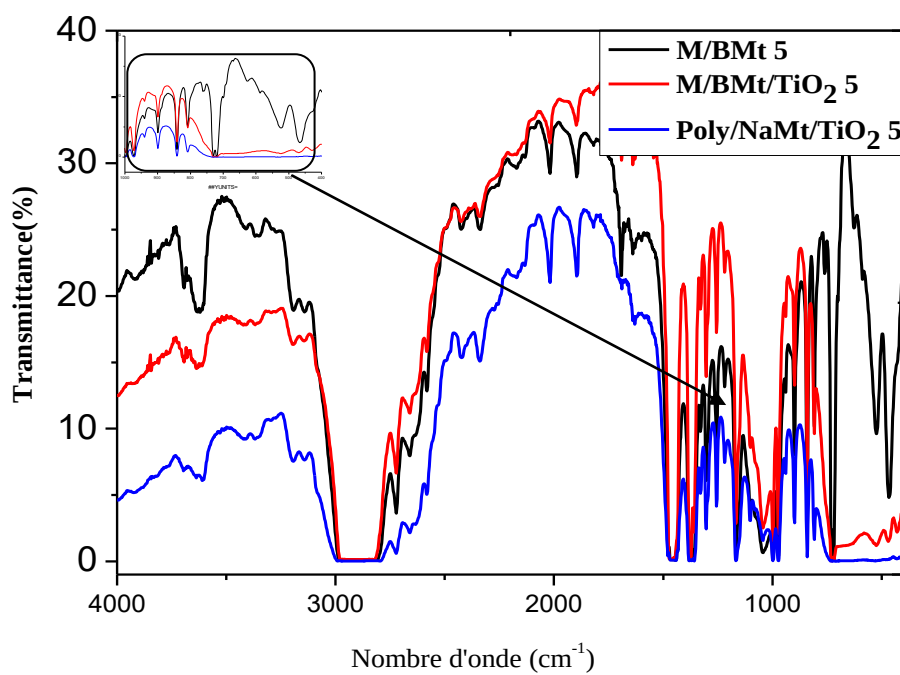


Figure IV. 7: Spectres IRTF de M/BMt, M/BMt/TiO₂ 5 et Poly/NaMt/TiO₂ 5.

IV-3- Caractérisation des composites par diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X donne des informations capitales quant à l'architecture des argiles d'une manière générale. Aux angles compris entre $2\theta=2^\circ$ et $2\theta=8^\circ$ on peut à partir de la relation de Bragg, calculer les différentes distances interfoliaires correspondant à d_{001} et le nombre de feuillets dans chaque particule. À partir de l'équation de Scherrer, en effet, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, il est possible d'évaluer la taille de l'objet diffractant, qui dans notre cas est la particule primaire. Ainsi, en revenant au nombre de feuilles par particule, on obtient la distance interfoliaires.

Si on observe le spectre de diffraction des rayons X de la montmorillonite organophylique en comparaison avec le spectre de la montmorillonite sodique non modifiée (Figure IV. 8), le pic caractéristique la montmorillonite donne une distance interfoliaire d_{001} égale à $12,66 \text{ \AA}$ et dans la o-Mt ce pic été déplacé vers les petits angles est donne un $d_{001}=17,66 \text{ \AA}$ expliqué par l'effet de l'intercalation de l'alkylammonium qui engendre une expansion dans les galeries interfoliaires . Cette expansion prouve que l'échange cationique est réussi.

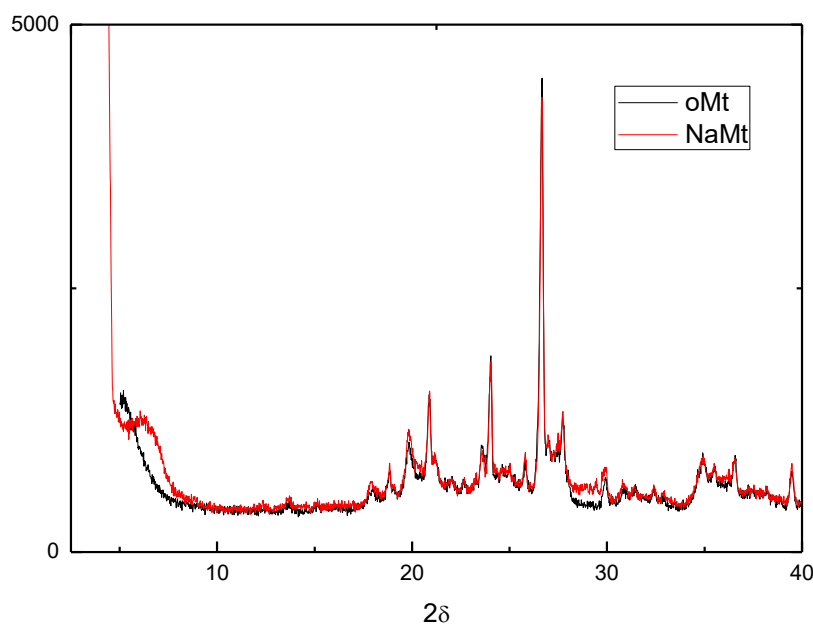


Figure IV. 8: le spectre de rayon X de la montmorillonite avant et après le traitement avec l'alkyl ammonium

IV-4-Comportement thermique des nanocomposites

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

Les effets de l'organofilisation de l'argile, la présence de TiO_2 et la température de malaxage sur la cristallisation des polymères dans la matrice, peuvent être observés à travers les courbes DSC (Figure IV. 9-15). L'enthalpie de fusion (ΔH_m) et la température de fusion (T_m) de chacun des composants polymères et leur degré de cristallinité sont rapportés dans le tableau V. 2 pour les différentes formulations. Les données des enthalpies de fusion de différentes formulations ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion et à la cristallisation des échantillons et sont exprimées en j.g^{-1} . La mesure de ΔH_f doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène et du polyéthylène parfaitement cristallin ΔH_f (PE=293.86 j/g), et ΔH_f (PP= 207.33 j/g) [139].

Les températures de fusion ont été prissent aux sommets des pics. La distinction de deux pics de fusion indique l'immiscibilité des deux phases. Dans la limite de la sensibilité expérimentale, on observe une légère influence du taux de charge sur les températures de fusion et les taux de cristallinité. Les résultats montrent que les valeurs de T_m pour PEHD et PP ne sont pas fortement affectées et sont similaires à celles des polymères purs avec une faible différence qui n'excède pas les 4 °C dans certains cas.

Tableau IV. 2: Températures de fusion et enthalpies de fusion pour les différents composites à base de PP/PEHD

Formulation	ΔH_f : PEHD J/g	ΔH_f : PP J/g	T_f : PEHD °C	T_f : PP °C	X_c : PEHD %	X_c : PP %
M 160	10,71	5,65	134	165	26,36	27,18
M 180	9,50	3,11	137	167	26,77	28,45
poly/NaMt1	32,22	8,13	137	167	19,04	25,94
poly/NaMt5	43,19	13,57	139	169	15,30	23,22
M/BMt1	11,65	2,29	135	165	26,04	28,86
M/BMt5	2,30	1,92	132	159	29,22	29,04
M/BMt/TiO ₂ 1/160	23,30	12,30	135	165	22,07	23,85
M/BMt/TiO ₂ 1/180	23,47	7,71	138	168	22,01	26,15
M/BMt/TiO ₂ 5/160	3,59	2,92	136	166	28,78	28,54
M/BMt/TiO ₂ 5/180	3,20	1,91	133	163	19,13	29,04

A partir du tableau IV. 2, on constate que l'enthalpie de fusion des polymères pour les différentes formulations est fortement affectée par la composition est leur valeur sont plus faibles par rapport à celle des deux homopolymères.

Les échantillons Poly / NaMt1 et Poly / NaMt5 présentent les valeurs les plus élevées. Ceci indique que les processus de cristallisation qui se déroulent dans les polymères dans les différentes formulations sont gênés. De plus, selon les valeurs de T_m , on peut dire qu'il y a un effet sur le mode de cristallisation de chaque partie cristalline.

Ceci est dû au fait que lorsque le PP commence à cristalliser, le PEHD est encore à l'état fondu, ce qui affectera le taux de nucléation dans le PP. D'autre part, lorsque le PEHD commence à cristalliser, le PP est à l'état solide et cela affectera alors le taux croissant de cristallisation du PEHD. Par conséquent, nous finissons avec de plus petites sphérules [3]. En conséquence, les modes de cristallisation des deux polymères sont liés à la dispersion de la chaîne et à l'effet de réticulation.

En plus de cela, la montmorillonite organophile et le TiO_2 améliorent le contact étroit dans l'espace confiné entre les phases, ce qui entraîne une diminution de la cristallinité dans les (Figure IV. 11-12) on observe une légère influence du taux de charge sur les températures de fusion et les taux de cristallinité.

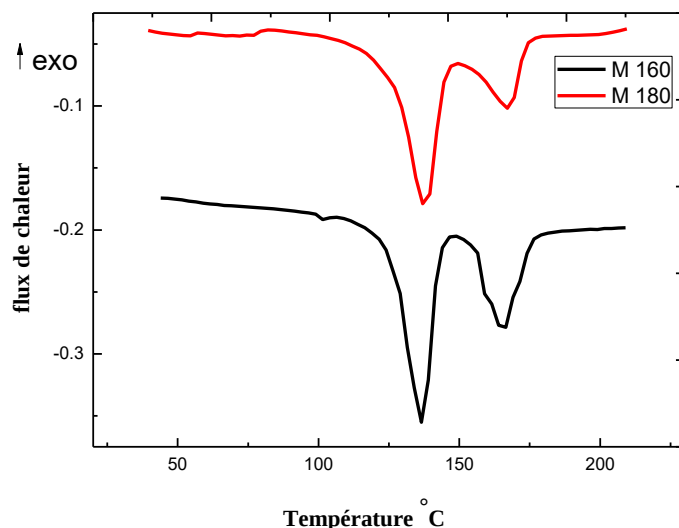


Figure IV. 9: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet de température de malaxage

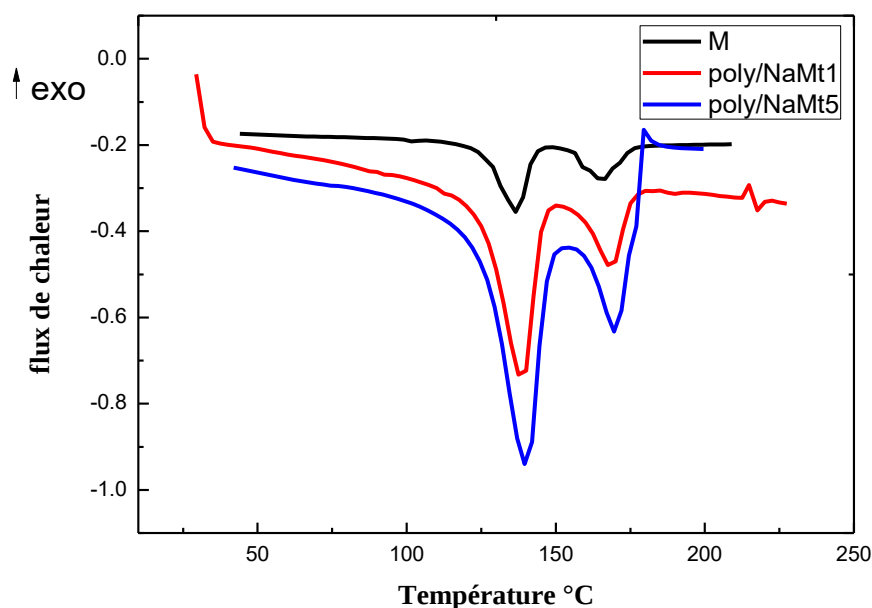


Figure IV.10: Variation de l'enthalpie de fusion des composites à base de (PP/PEHD) pour les formulations où la montmorillonite est non traité

En ce qui concerne la présence de TiO_2 (Figure V. 13 a, b) une amélioration dans le développement de la cristallinité dans les deux homopolymères avec des augmentations apparentes de leurs points de fusion. Ceci peut être associé à l'effet de nucléation apporté par la présence du TiO_2 . D'autre part, la température de malaxage affecte les points de fusion ainsi que le degré de cristallinité dans les polymères. Les mêmes résultats trouvés par S.B [3] L'analyse DSC a montré que l'ajout de la montmorillonite modifie le taux de cristallinité, comme elle contribue à l'augmentation de la température de fusion des composites étudiés. Dans la Figure IV. 14 On constate que la basse température favorise le développement de la cristallinité avec une réduction des valeurs des points de fusion.

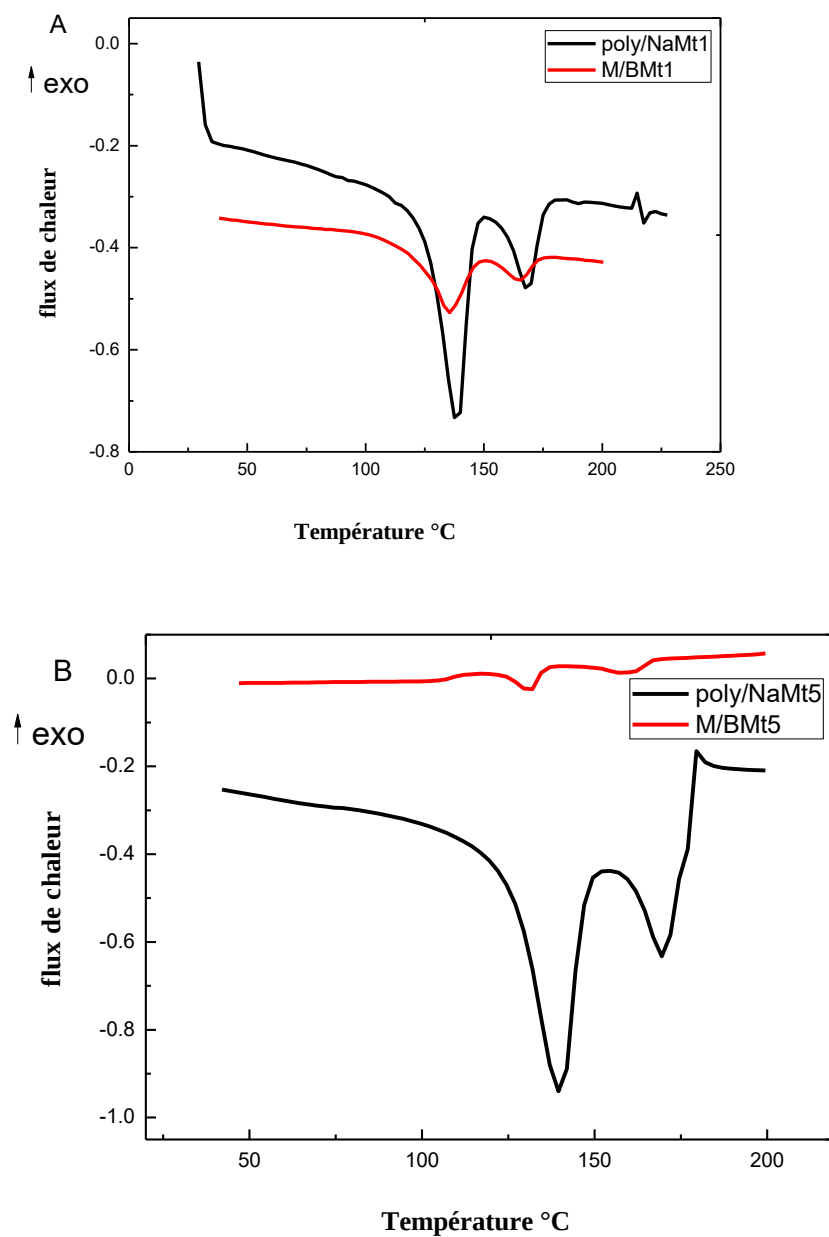


Figure IV. 11: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet d'organofilisation de la montmorillonite (A,B).

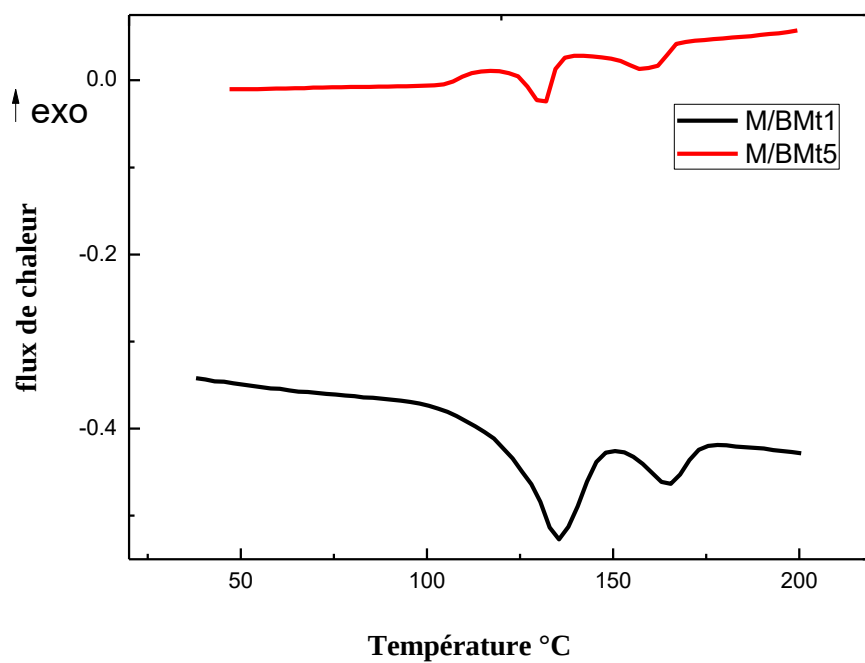


Figure IV. 12: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet du pourcentage d'organofilisation de la montmorillonite.

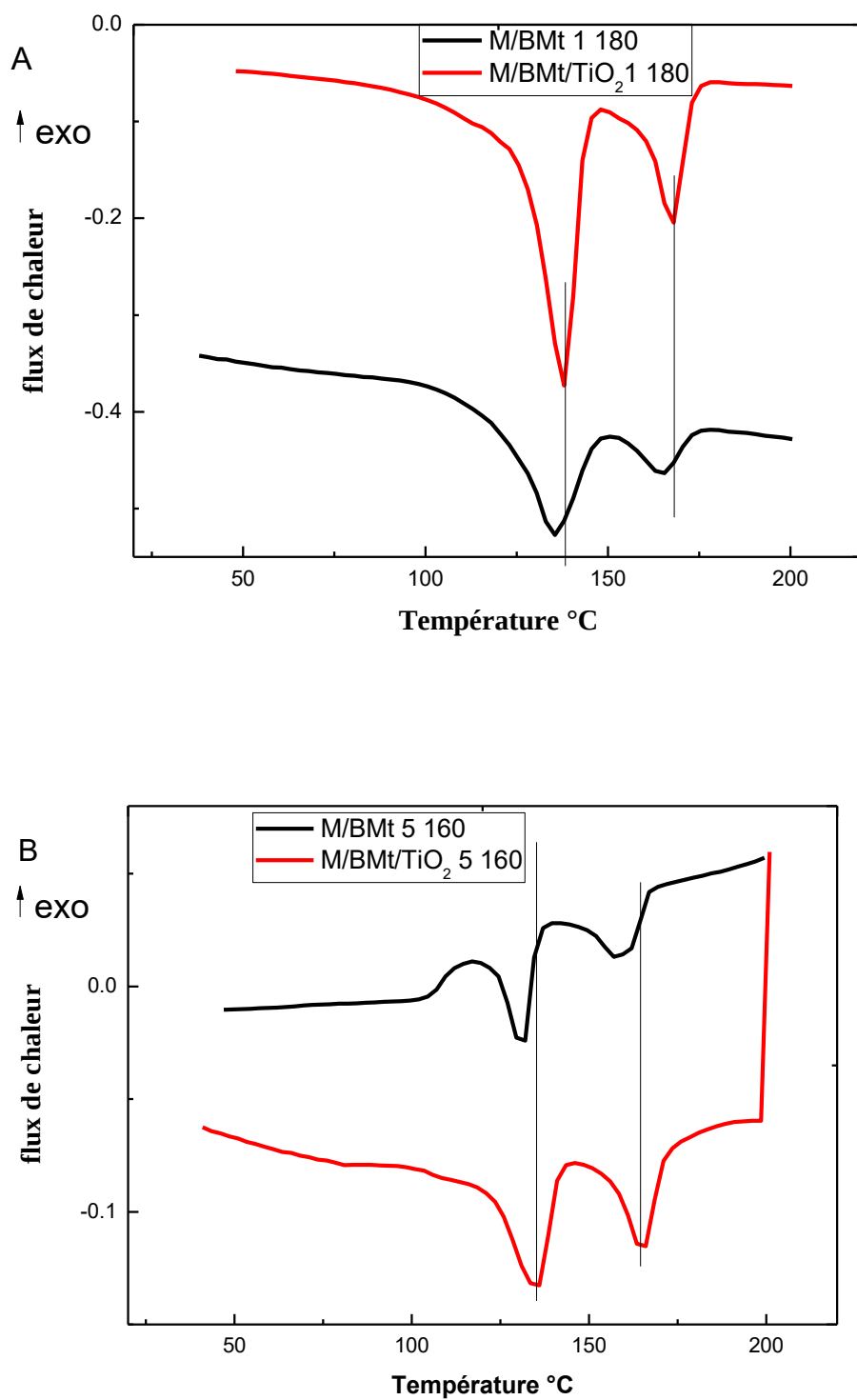


Figure IV. 13: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD) l'effet de TiO₂

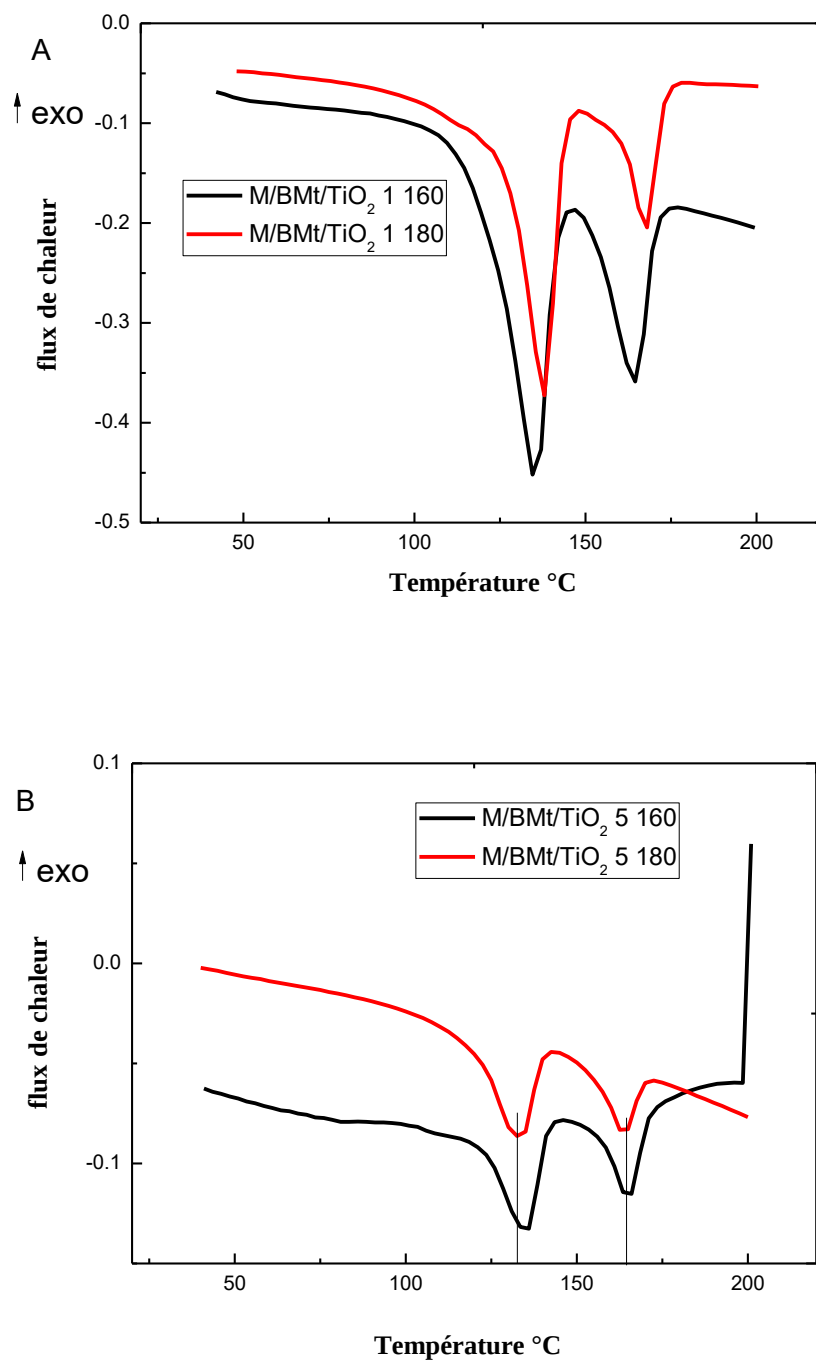


Figure IV. 14: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD) l'effet de température de malaxage en présence du TiO₂ (A,B)

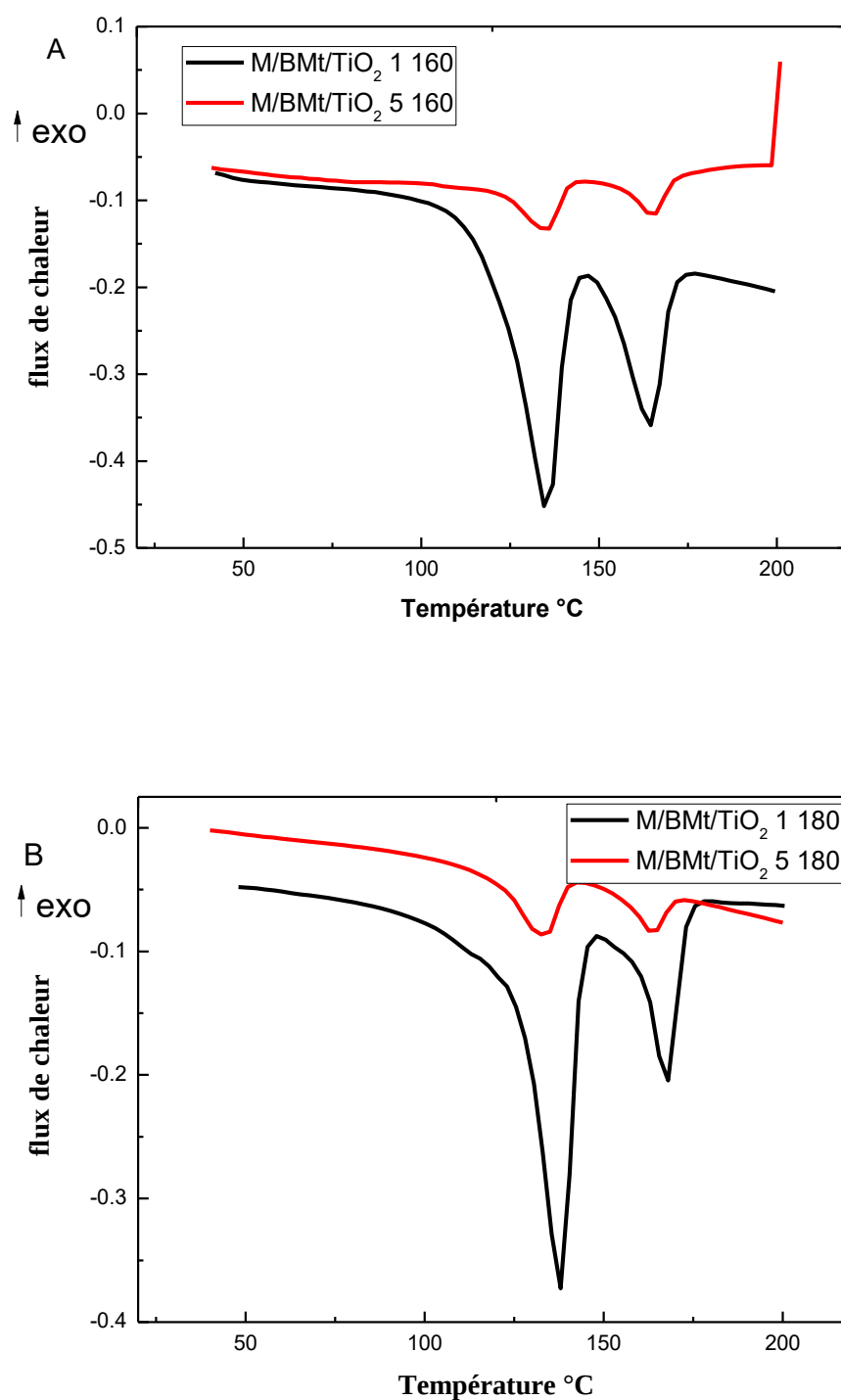


Figure IV. 15: Variation de l'enthalpie de fusion des nanocomposites à base de (PP/PEHD): l'effet d'organofilisation de la montmorillonite en présence du TiO₂ (A 160 °C, B 180 °C).

IV-4-2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'amélioration de la tenue à la haute température ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à charge lamellaire. Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés des matériaux à travers une large gamme de température, c'est-à-dire de la fusion jusqu'à la dégradation thermique. La perte de masse des différents échantillons est suivie en fonction de température, sous atmosphère inerte.

On remarque dans la Figure V. 16 une diminution de la tenue en température des matériaux en fonction de la teneur en montmorillonite non traité qui prouve la mauvaise distribution de la charge dans la matrice.

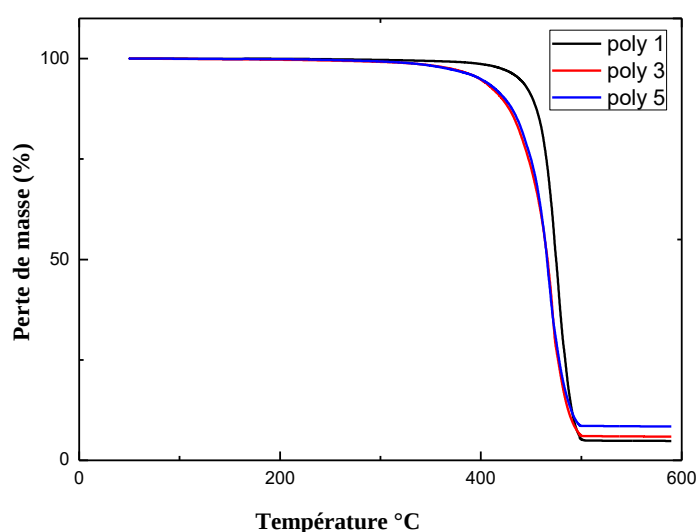


Figure IV. 16 : Courbes thermogravimétriques des matériaux étudiés sans traitement de la charge

La stabilité thermique est meilleure lorsque la montmorillonite modifiée organiquement est incorporée et l'effet le plus important est obtenu pour un taux de charge égale à **3 et 5%** de la montmorillonite Figure IV. 17-18. Cette élévation est de **35 °C**. Ceci est un signe d'une bonne dispersion de la charge, dispersion des nano feuilletts qui provoque alors un effet barrière à l'interface matrice/O-Mt ce qui a retardé la décomposition des éléments. Cet effet peut être lié à la présence de forte interaction entre la matrice polymérique et la montmorillonite organophile Figure. IV 17-18.

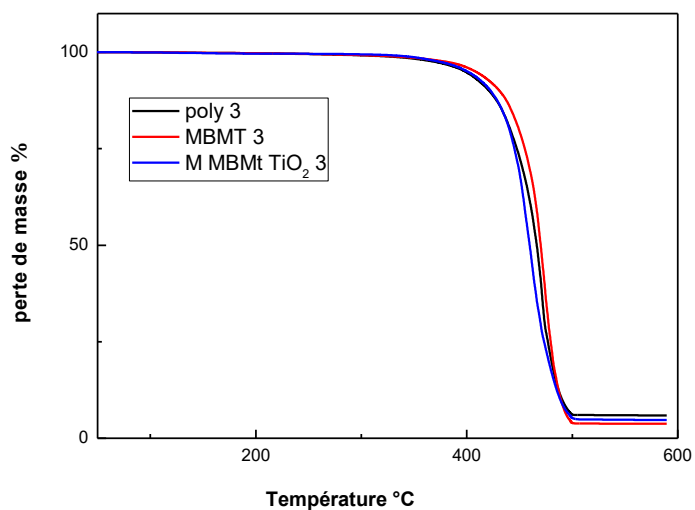


Figure IV. 17 : Courbes thermogravimétriques des Poly/NaMt 3, M/BMt 3, M/BMt/TiO₂ 3

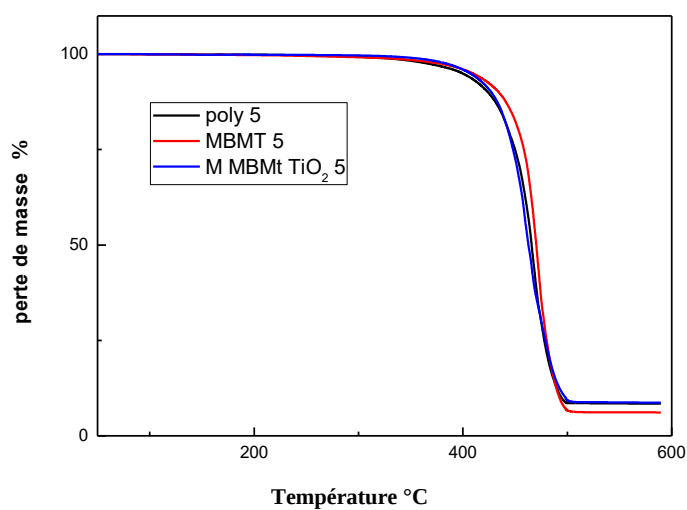


Figure IV. 18 : Courbes thermogravimétriques des Poly/NaMt 5, M/BMt 5, M/BMt/TiO₂ 5

IV-5 Microscopie A Force Atomique (AFM)

La Figure V. 19: a, b, c, d. montre des images AFM des nanocomposites à 5% (d'argile et de TiO_2). On peut clairement voir la présence de certains tactoïdes d'argile ainsi que certaines régions où la nano-dispersion est excellente. La qualité de la nano-dispersion semble être plus élevée dans le système polymère TiO_2 que dans le système d'argile polymère. Dans les images à un grossissement plus élevé, on peut voir à la fois des régions intercalées et délimitées. Ces systèmes devraient probablement être décrits comme des systèmes mixtes non miscibles / intercalés / délaminés avec des indices de rugosité de surface(RMS) présente dans le tableau 3 valeurs qui sont en accord avec le FTIR et les résultats mécaniques.

Tableau IV. 3: présente les indices de rugosité de surface(RMS) des composites.

Image	a: M	B : Poly/NaMt	C : M/BMt	D : M/BMt/ TiO_2
RMS : nm	32,51	35,72	35,95	23,68

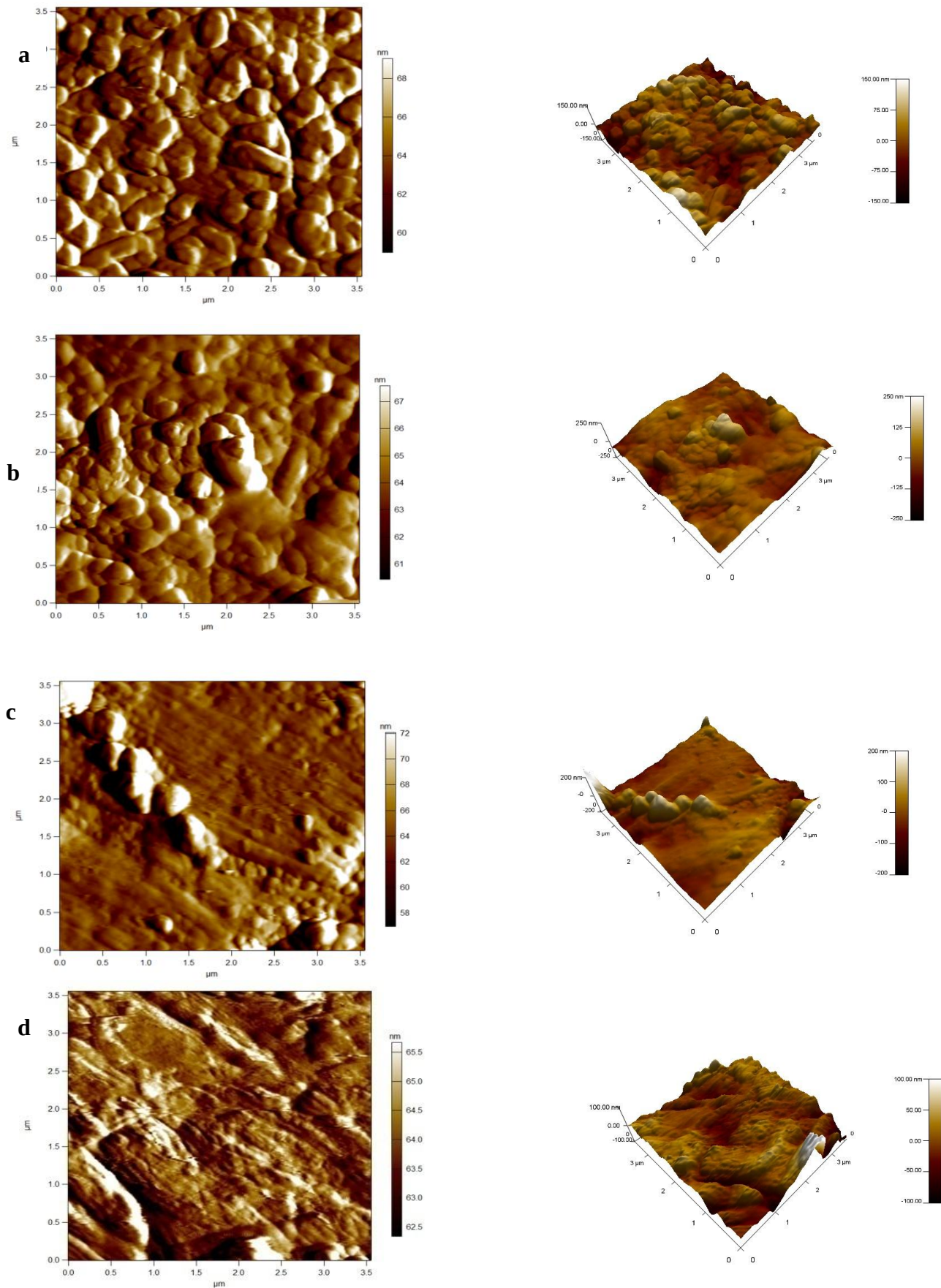


Figure IV. 19: AFM topographic images de: a) M, b) Poly/NaMt, c) M/BMt, d) M/BMt/TiO₂

IV-6- Comportement mécanique des nanocomposites

IV-6-1- Résistance à la Traction

Il est bien établi que le comportement mécanique aux grandes déformations des polymères chargés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes de déformation: une partie de la réponse mesurée est de nature élastique, le reste est défini comme plastique non réversible. L'ajout d'une phase inorganique au polymère introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire : la décohésion à l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation à partir de l'interface cassée [5].

Le module de Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont rapportés dans les (Figure IV. 20-23) pour toutes les compositions. A partir de ces résultats, on peut déduire que l'incorporation d'argile à différents pourcentages dans la matrice PP / PEHD n'a pas affecté de manière significative ses propriétés de traction. Ainsi, seul le module de Young augmente légèrement avec la teneur en argile dans la gamme de 1 à 5% en poids. On trouve que l'échantillon avec 5 % d'argile présente les valeurs les plus élevées pour la résistance à la traction et l'allongement à la rupture. En outre, la plupart des composites présentent des valeurs de contrainte d'élasticité semblables à celles du PP / PEHD / MAH. Les résultats présentés dans les (Figure V. 20-23) montrent que les nouveaux matériaux sont plus rigides que les homopolymères PP/PEHD. Ceci est attribué à l'interaction entre les chaînes de polymères et les monocouches d'argile. La présence de TiO_2 augmente tous les paramètres mécaniques cités.

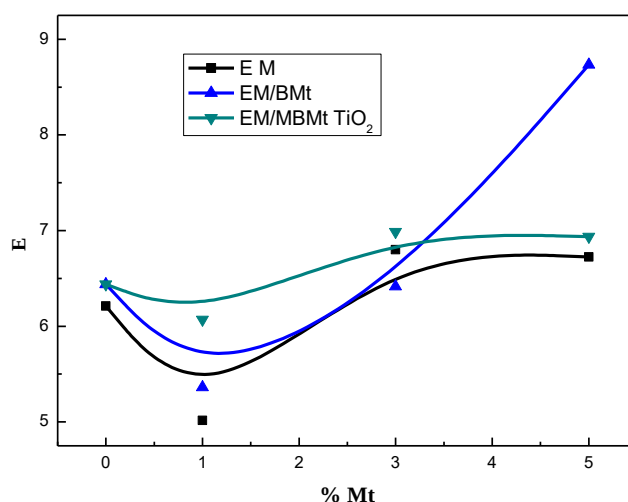


Figure IV. 20 : Variation de module d'élasticité, des composites M, M/BMt, M/BMt/TiO₂

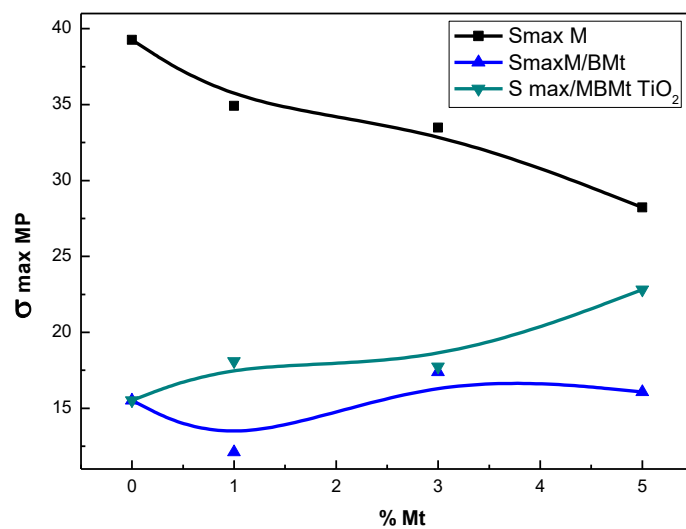


Figure IV. 21 : Variation de la contrainte maximale, des composites M, M/BMt, M/BMt/TiO₂

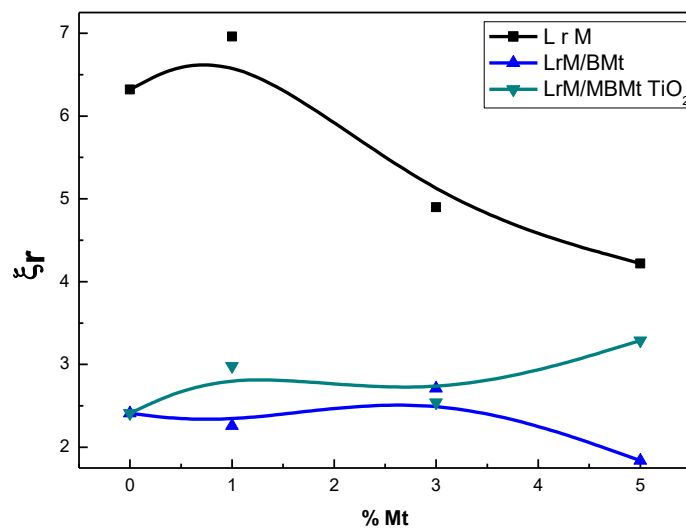


Figure IV. 22 : Variation de l'allongement à la rupture, des composites M, M/BMt, M/BMt/TiO₂

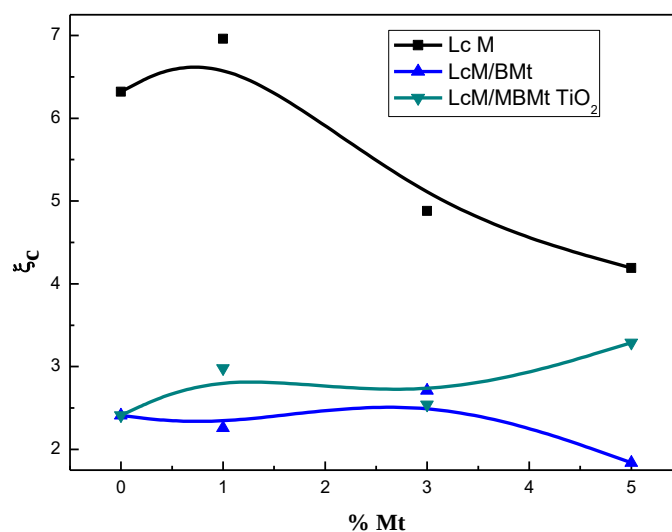


Figure IV. 23 : Variation de l'allongement maximale, des composites M, M/BMt, M/BMt/ TiO_2

IV-6-2 Propriétés aux chocs

L'impact se réfère à la tendance du matériau à se casser ou à craquer lorsqu'il est affecté par un choc mécanique. Une sensibilité élevée désigne la ductilité, alors qu'une faible sensibilité dénote la fragilité de la matière. La Figure. V 24 a, b montre la résistance au choc en fonction au chargement d'argile. Les valeurs de la résistance au choc diminuent avec la teneur en argile, les mélanges non compatibles présentent les plus grandes valeurs, ce qui signifie que, le nouveau matériau soit assez rigide et présente un comportement fragile. Dans la Figure IV 24 (b) on remarque que la présence de TiO_2 améliore la résistance au choc du matériau.

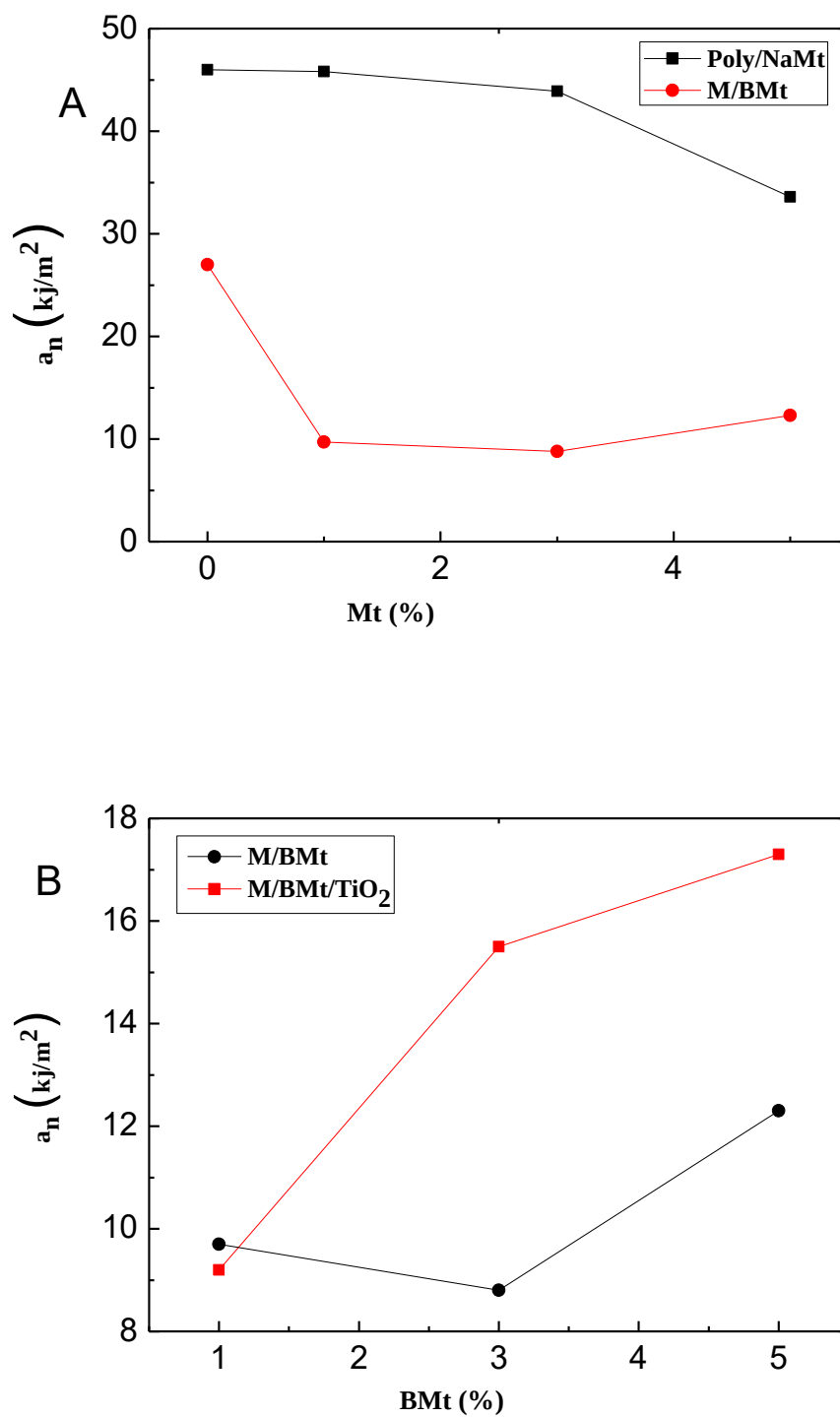


Figure IV. 24: Variation de la résistance au choc des nanocomposites Poly/NaMt, M/BMt et M/BMt/TiO₂ (A,B)

IV-7 Résistance aux rayons ultraviolets du TiO_2 dans les matériaux composites

Afin d'améliorer la résistance aux rayons ultraviolets du mélange des polymères, les matériaux contenant du TiO_2 ont été largement étudiés. Cependant, on constate que l'introduction d'un grand nombre de particules inorganiques accélère le taux de dégradation photo-oxydante du polymère. Pour les nanocomposites à base de montmorillonite (Mt), Qin et al. [8] et Morlat et al. [9] ont observé l'influence néfaste des particules de Mt sur le taux de photo-dégradation de la matrice PP. Cependant, l'addition de TiO_2 comme charge peut non seulement augmenter les propriétés physiques et mécaniques, mais aussi améliorer les propriétés de résistance aux ultraviolets des matériaux polymères. Ceci est dû aux effets supérieurs de filtrage de lumière UV offerts par les particules de TiO_2 incorporées dans les matériaux.

L'ampleur de la photo-dégradation des différentes formulations a été suivie par la modification de la structure chimique due à l'oxydation dans les phases polymères. Cela a été réalisé en surveillant leurs spectres infrarouges avant et après une exposition aux UV pendant 300 h.

La Figure. V 25 (a) présente les spectres infrarouges des différentes formulations. Ceux-ci montrent une augmentation de l'intensité du pic correspondant aux groupes carbonyle (1780 cm^{-1}) avec la teneur en Mt qui prouve que l'argile induit la photoxydation du polymère. Par contre, la présence de TiO_2 dans les formulations semble agir de manière opposée. La Figure. V 25 (b) présente les spectres infrarouges des formulations variant dans la teneur en TiO_2 . Il est très clair que le pic du carbonyle diminue avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 .

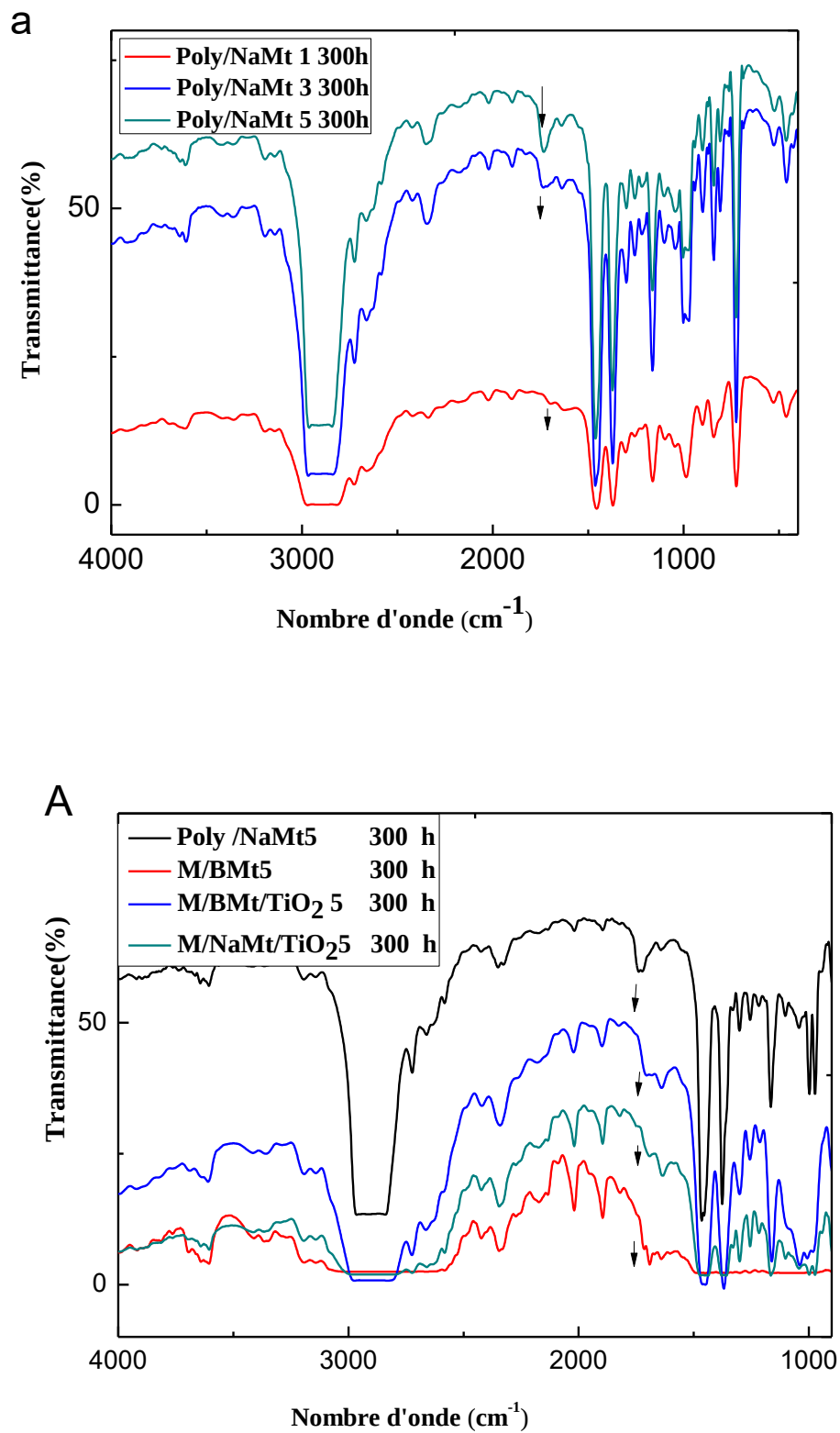


Figure IV. 25: spectres FTIR pour rayons UV; A: (poly / NaMt 1, 3, 5), b: (Poly / NaMt 5), (M / BMt 5) et (M / BMt / TiO₂ 5)

IV-8 Activité antibactérienne des matériaux

Les polymères sont largement utilisés dans l'emballage surtout l'emballage alimentaire qui exige des normes sanitaires plus élevées. Ils sont également utilisés dans la production cinématographique qui offre toutes les conditions dans un seul matériau, dans l'agriculture pour résoudre les problèmes de serres pour les agriculteurs. Par conséquent, les matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques, une résistance anti UV et une activité antibactérienne sont recherchés. Ces matériaux peuvent trouver des applications dans les espaces hospitaliers principalement des salles d'opération, des laboratoires et des équipements de santé.

Pour ces raisons nous avons formulé un composite polymère contenant du TiO_2 qui est un sujet d'intérêt croissant pour la science aussi bien que dans l'industrie. Le TiO_2 est considéré comme l'un des agents antimicrobiens les plus populaires en raison de son efficacité élevée, sa non-toxicité, sa biocompatibilité, son faible coût et un large spectre pour empêcher les bactéries de croître et de se reproduire.

Les micrographies de la Figure V. 26 montrent des boîtes de Pétri contenant du milieu de culture et a: (M / BMt), b: (poly / NaMt / TiO_2) c: (M / BMt / TiO_2). A partir de cela, on constate que l'effet antibactérien est présent dans la formulation (C) où l'argile est organophilée et ses résultats FTIR et AFM indiquent un état d'exfoliation et une excellente nano-dispersion. Selon Linsebigler et al. [10], les particules semi-conductrices les plus petites augmentent l'effet catalytique et, par conséquent, les particules de taille nanométrique ont une meilleure activité antibactérienne que les particules de taille micrométrique. M. Li et al. [4] ont signalé que la capacité antibactérienne des composites PP remplies de particules de zéolite supportées par ZnO est significativement supérieure à celle de PP rempli de 10% en poids de ZnO. Il est attribué à l'effet du ZnO nano-dimensionné formé sur la surface des particules de zéolite. Par conséquent, nous avons suggéré que les zéolites supportées par TiO_2 peuvent fournir une charge efficace pour créer une activité antibactérienne dans nos composites.

Dans cette étude, les composites à faible et forte teneur en TiO_2 (M / BMt / TiO_2 1 et M / BMt / TiO_2 5) ont un effet antibactérien avec une petite zone d'inhibition (Figure V. 26 c). L'absence d'une large répartition a indiqué un résultat très important pour deux raisons, ce la entraînerait une faible toxicité et assurerait une activité antibactérienne au fil du temps [11]. Pour les formulations préparées par la montmorillonite sodique, les particules de TiO_2 ont tendance à s'agglomérer et des particules plus grosses ont été observées dans la matrice une raison de l'absence de l'effet antibactérien dans la Figure IV. 26 b), malgré la présence de TiO_2 dans ces formulations.



Figure. V. 26: Photographies de colonies de bactéries de survie obtenues après 24 heures d'incubation à 37 °C de A : (M / BMt), b: (M / BMt / TiO₂), c: (poly / NaMt / TiO₂)

Références bibliographies

- [1].Mirigul A, Huseyin Y, *J. Mater. Sci. Technol*, **2012**, 28, 686–692.
- [2].Johannes S, Aybike Ö, Carsten E and Udo B, *J. Pharm. Biopharm*, **2010**, 74, 2-13.
- [3].Said B, Esperanza C, Maria L and Foued Z, Souhila K, Habiba T, Djafer B, Francisco J, Baltá C, *J. Polym. Eng*, **2012**, 32, 143–151.
- [4]. Mei L, Gu L, Juan J and Zishou Z et Xin D, Kancheng M, *J. Mater. Sci. Technol*, **2015**, 31, 331–339.
- [5].Arroyo M, Suarez R, Herreroand B and Lopez-Manchado M, *J.Mater.Chem*, **2001**, 13, 2915-2921.
- [6].Turcsanyi B, Pukanzsky B, Tudos F, *J. Polym. Sci*, **1992**, 3, 205-209.
- [7].Nielsen L, Landel R, 2^{ed} editions Marcel Dekker, **1994**.
- [8].Huaili Q, Shimin Z, Huiju L and Shaobo X, Mingshu Y, Deyan S, *Polymer*, **2005**,46 ,3149-3156.
- [9]. Sandrine M, Bénédicte M, David G and Jean-Luc G, *Chem. Mater*, **2004**, 16 ,377-383.
- [10].Lu G, Linsebigle A, *J. Phys. Chem*, **1995** , 99, 7626-7631.
- [11]. Mungkalasiri J, Bedel L, Emieux F, *surf. Coat. tech*, **2009**, 204, 887–892.

CONCLUSION GENERALE

Les mélanges de polymères nanocomposites à différent taux de charges ont été préparés en mélangeant du polypropylène et du polyéthylène haute densité avec de l'argile.

L'investigation a porté sur des mélanges (PP/PEHD) dans la proportion (50/50) chargé avec une montmorillonite traitée avec un alkylammonium ($C_{19}H_{34}N^+$, Cl^-) et compatibilisés avec de DCP/MAH au présence du TiO_2 .

Les résultats du DRA obtenus à partir des courbes couple-temps, présentent des pics indiquant clairement les réactions de réticulation, qui apparaissant après la fusion du mélange binaire PP/HDPE. La densité de la réticulation dépend de la température de malaxage et atteint ses valeurs les plus élevées en travaillant à 150 °C

Les résultats mécaniques montrent une amélioration dans le module de Young, qui a été obtenus à partir des essais de traction.

L'addition de TiO_2 aux nanocomposites conduit à la destruction de la structure octaédrique et tétraédrique de l'argile (forme d'exfoliation). Ces résultats ont été confirmés par l'analyse FTIR où il a été observé que les pics associés à la structure octaédrique ont disparu.

Une surface lisse pour les matériaux principalement ceux ayant une teneur élevée en organo-montmorillonite et le TiO_2 ont montré une amélioration de leurs propriétés mécaniques indiqué par L'AFM

Une légère augmentation de la cristallinité a été observée avec l'augmentation de la teneur en argile qui pourrait s'expliquer par l'effet de nucléation possible des nanoparticules d'argile.

Le TiO_2 est un matériau multifonctionnel qui peut non seulement améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi conférer aux matériaux polymères une résistance aux ultraviolets et Propriétés antimicrobiennes. Les particules d'argile peuvent accélérer le taux de dégradation par photo-oxydation de la matrice, par contre l'addition de TiO_2 augmente la résistance aux rayons ultraviolets des polymères. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse FTIR où il a été observé que le pic de la fonction carbonyle est réduit.

Les propriétés antibactériennes ont été observées dans les formulations où le TiO_2 est présent avec l'argile organophileé, les résultats de l'FTIR et l'AFM indiquent un état d'exfoliation et une excellente nano-dispersion pour ces formulations.

ABSTRACT

Blends of polypropylene (PP) and high-density polyethylene (HDPE) were prepared by reactive blending in the presence of dicumyl peroxide (DCP) as a free radical generator, maleic anhydride (MAH) as a cross-linking agent and organo-montmorillonite (O-Mt) as filler. Titanium dioxide (TiO_2) was added as a anti UV agent known as well for its antimicrobial activity. This formulation was aimed to see how an incompatible blend will behave in the presence of the above cited ingredients and if it will have an anti-bacterial activity. The compounding of the ingredients was carried out in internal brabender mixer. The resulting materials were characterized using different techniques: dynamical rheological analysis (DRA), differential scanning calorimetry (DSC), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), and mechanical testing. The results showed that the presence of titanium dioxide in the blends PP/HDPE leads to the destruction of the octahedral and tetrahedral structure of the clay (exfoliation form), Antibacterial efficiency of the composites depends on the dispersion and the concentration of the TiO_2 particles and it was concluded that composites with either low or high content of TiO_2 showed antibacterial property

Keywords: compatible blends, PP/ HDPE, organo-montmorillonite, TiO_2 , antimicrobial activity

RESUME

Les mélanges de polypropylène (PP) et de polyéthylène haute densité (HDPE) ont été préparés par extrusion réactif en présence de peroxyde de dicumyle (DCP) en tant que générateur de radicaux libres, anhydride maléique (MAH) en tant qu'agent réticulant et organo-montmorillonite (O-Mt) comme une charge. Le dioxyde de titane (TiO_2) a été ajouté en tant qu'agent anti-UV également connu pour son activité antimicrobienne. Cette formulation visait à voir comment un mélange incompatible se comporterait en présence des ingrédients mentionnés ci-dessus et s'il aurait une activité anti-bactérienne. La composition des ingrédients a été effectuée dans un mélangeur interne. Les matériaux résultants ont été caractérisés en utilisant différentes techniques: analyse rhéologique dynamique (DRA), analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie à force atomique (AFM) et essais mécaniques. Les résultats ont montré que la présence de dioxyde de titane dans les mélanges de PP / HDPE entraîne la destruction de la structure octaédrique et tétraédrique de l'argile (forme d'exfoliation). L'AFM aussi montré une surface lisse pour les matériaux principalement ceux avec une teneur élevée en organo-montmorillonite et TiO_2 qui ont montré une amélioration de leurs propriétés mécaniques. L'efficacité antibactérienne des composites dépend de la dispersion et de la concentration des particules de TiO_2 et il a été conclu que les composites à faible teneur ou à teneur élevée en TiO_2 ils ont l'antibactérienne propriété.

Mot clé : Les mélanges de polypropylène PP/ HDPE, organo-montmorillonite, TiO_2 , l'antibactérienne propriété.

مُلَخَّص

تم تحضير خليط من البولي بروبيلين (PP) والبولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) من خلال مزج تفاعلي في وجود ثنائيكسيل البيروكسيد (DCP) كمولد راديكالي حر، أنهيدريد ماليك (MAH) كعامل ربط متقاطع و مونتموريلونيت عضوي (O-Mt) كحشو. تمت إضافة ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) كعامل مضاد للأشعة فوق البنفسجية والمعروف جيدا لنشاطه المضاد للميكروبات. كانت هذه الصيغة تهدف إلى معرفة كيف سيتصرف مزيج غير متوافق مع وجود المكونات المذكورة أعلاه وإذا كان سيكون لها نشاط مضاد للبكتيريا. تم تركيب المكونات في خلاط برابندر الداخلي. تم وصف المواد الناتجة باستخدام تقنيات مختلفة: التحليل الديناميكي الديناميكي (DRA)، قياس المسعر التفاضلي (DSC)، تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، المجهر ذو القوة الذرية (AFM)، والاختبار الميكانيكي. وأظهرت النتائج أن وجود ثاني أكسيد التيتانيوم في الخلطات ب / هذب يؤدي إلى تدمير الهيكل الثماني السطحي والهيكل رباعي السطوح للطين (شكل تقشير)، وهذه النتائج أكدها تحليل فتير حيث لوحظ أن قمم المرتبطة ثماني السطوح هيكل اختفت. أظهرت ا فم سطح أملس للمواد بشكل رئيسي تلك التي تحتوي على نسبة عالية نسبيا من المونتموريلونيت و TiO_2 والتي أظهرت تحسنا في الخواص الميكانيكية. وتعتمد الكفاءة المضادة للجراثيم للمركبات على التشتت وتركيز جسيمات TiO_2 واستنتجت أن المركبات ذات المحتوى المنخفض أو العالي من TiO_2 أظهرت خاصية مضادة للجراثيم.

الكلمات المفتاحية: خليط من البولي (HDPE) (PP) مونتموريلونيت عضوي المضاد للميكروبات