

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

M^{elle} : DALILA SMAIL

THEME

**Matériaux Nanostructurés : Synthèse, Caractérisation et Etude de
Quelques Systèmes de Nanocomposites Hybrides Polymères-
Montmorillonite.**

Soutenue le 15/07/2019 devant le Jury:

HADDAOUI Nacereddine	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
OURARI Ali	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur
BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examineur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. A. MIRA Béjaia	Examineur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. A. MIRA Béjaia	Examineur
HELLATI Abdelhak	MCA	Univ.M.Elbachir El Ibrahimi B.B.A	Examineur

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

M^{elle} : DALILA SMAIL

THEME

**Matériaux Nanostructurés : Synthèse, Caractérisation et Etude de
Quelques Systèmes de Nanocomposites Hybrides Polymères-
Montmorillonite.**

Soutenue le 15/07/2019 devant le Jury:

HADDAOUI Nacereddine	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
OURARI Ali	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur
BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examineur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. A. MIRA Béjaia	Examineur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. A. MIRA Béjaia	Examineur
HELLATI Abdelhak	MCA	Univ.M.Elbachir El Ibrahimi B.B.A	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de génie des procédés chimique (LGPC), à l'Université Ferhat ABBAS, Sétif-1. Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Monsieur B.DJELLOULI et A. OURARI, Professeurs à l'Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, d'avoir dirigé cette thèse. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour l'aide précieuse, leur suivi, leur conseils attentifs ainsi que leur soutien constant durant toute la période de la réalisation de ce travail.

J'exprime mes profondes gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur A.OURARI qui est devenu directeur de cette thèse après le décès du prometteur principal Monsieur le Professeur B. DJELLOULI.

J'exprime mes sincères remerciements et reconnaissance à Madame R. DOUFNOUNE pour son aide et ses compétences scientifiques qui m'ont permis d'apporter une nette amélioration à la qualité de cette thèse.

J'exprime aussi mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur N. HADDAOUI, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement Messieurs les Professeurs H. DJIDJELLI et A. BOUKERROU de l'Université Abderahmane Mira de Béjaia. Aussi Monsieur A. HELLATI de l'Université El-BACHIR EL IBRAHIMI de Bordj Bou-Arréridj et le Professeur M.T. BENANINBA de l'Université Ferhat-ABBAS Sétif-1 qui ont bien voulu examiner cette thèse.

Je ne saurais pas oublier l'accueil de Madame S. FLEUTOT, Professeur de l'Institut Jean Lamour UMR 7198-CNRS, Université de Lorraine, France, dans son laboratoire.

Enfin, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes chères collègues S. CHAOUI et F. ZOUKRAMI pour leur soutien et l'esprit de convivialité tout le long de la réalisation de ce travail de thèse sans oublier de remercier toutes les personnes du département de Génie des Procédés ayant contribué de près ou de loin à la finalisation de ce travail.

Abbréviations

Nanocharges , composés et données associés

MMT	Montmorillonite
OMMT	Montmorillonite organomodifiée
Mag	Argile de Maghnia(Maghnite)
Mag-Na	Argile de Maghnia sodique
C16-Mag	Argile de Maghnia échangé par le chlorure de l'hexadecyl-trimethyl-ammonium en milieu non protoné
C16P-Mag	Argile de Maghnia échangé par le chlorure de l'hexadecyl-trimethyl-ammonium en milieu protoné (présence d'HCl)
C18-Mag	Argile de Maghnia échangé par le chlorure de l'octadecyl-trimethyl-ammonium en milieu non protoné
C18P-Mag	Argile de Maghnia échangé par le chlorure de l'octadecyl-trimethyl- ammonium en milieu protoné (présence d'HCl)
CEC	Capacité d' échange cationique des argiles

Techniques de caractérisation et données associées

DRX	Diffraction des rayons-X
2θ {Théta { 2θ (°)}}	Angle de diffraction
λ (Å ou nm)	Longueur d'onde
d_{001} (Å ou nm)	Distance interfeuillets
L (nm)	Taille des cristaux
n	Nombre de feuillets
l_t	Longueur théorique
α	Angle d'inclinaison
SAXD	Diffraction des rayons-X aux petits angles
FTIR	Spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier
MET	Microscopie électronique à transmission
MEB	Microscopie électronique à balayage
AFM	Microscope à force atomique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage

$T_f(^{\circ}\text{C})$	Température de fusion
$\Delta H \text{ (J/g)}$	Enthalpie de fusion
$\chi(\%)$	Taux de cristallinité
TG/ ATD	Analyse thermo-gravimétrique et différentielle
DTG	Dérivée de la perte de masse
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
DMA	Analyse mécanique dynamique
Polymères	
PEBD	Polyéthylène basse densité
TPS	Amidon thermoplastique (thermoplastic Starch)
PP	Polypropylène
PP-g-MA	Polypropylène greffé à l'anhydride maléique
MAO	Methylaluminoxane
PEO	Polyoxyde d'éthylène
PA6	Polyamide-6
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PMDA-ODA	Pyromellitique dianhydride-4-4 oxydianiline
PET	Polyéthylène téréphtalate
PC	Polycarbonate
PEHD	Polyéthylène haute densité
EPDM	Ethylène propylène diène monomères
EPDM-g-MAH	Ethylène Propylène Diène Monomères greffé par anhydride
DOAc	Chlorure d'ammonium dioctadécyldiméthyle
JSAc	Chlorure(N- γ -triméthoxysilanepropyle)octadécyldiméthyle
DP	Degré de polymérisation
Divers	
ΔG_m	Energie libre du mélange
ΔH_m	Enthalpie du mélange
ΔS_{com}	Entropie combinatoire
N_A et N_B	Degré de polymérisation de la théorie de Flory-Huggins
φ_A et φ_B	Fraction volumique de A et B

Δv	Compressibilité
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
K	Constante de Boltzmann
n_A et n_B	Nombre de molécules
T	Température
RH	Humidité relative
C	Calcite
Q	Quartz
F	Feldspath

Sommaire

SOMMAIRE	Pages
Remerciements.....	I
Liste des abréviations.....	II
Sommaire.....	V
Liste des tableaux.....	X
Liste des figures.....	XII
Introduction.....	1

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Nanocomposites à base d'argile

I.1 Présentation des argiles	6
I.1.1 Définition générale.....	6
I.1.2 Classification des phyllosilicates 2 :1.....	7
I.1.3 La montmorillonite.....	8
I.1.4 Microstructure.....	9
I.1.5 Caractéristiques physique de la Montmorillonite.....	11
I.1.6 Modification organique de la montmorillonite.....	11
I.1.6.1 L'échange de cations.....	12
I.1.6.2 L'ions alkylammonium.....	12
I.1.6.2.1 Critères de choix de l'ion alkylammonium.....	12
I.1.6.2.2 Arrangement des alkylammoniums dans l'espace interfoliaire.....	14
I.1.6.3 Le greffage d'organosilanes.....	17
I.2 Nanocomposites	17
I.2.1 Préparation des nanocomposites	17
I.2.1.1 Polymérisation in situ	17
I.2.1.2 Mélange en solution.....	18
I.2.1.3 Mélange à l'état fondu.....	18
I.2.2 Microstructure des nanocomposites à renfort lamellaire.....	19
I.2.2.1 Morphologies classique des nanocomposites lamellaire.....	19
I.2.2.2 Morphologie réelle des nanocomposites lamellaire.....	20
I.2.3 Analyse des morphologies.....	22
I.2.3.1 Diffraction de rayon-X (XRD)	23
I.2.3.2 Microscopie électronique à transmission (MET).....	24
I.2.4 Propriétés des nanocomposites.....	25

A.	Propriétés mécaniques.....	25
➤	Comportement en rupture.....	25
➤	Rigidité.....	26
➤	Dureté.....	28
B.	Absorption d'eau.....	28
C.	Stabilité thermique.....	29
D.	Propriétés de barrière au gaz.....	30
I.2.5	Nanocomposite polyéthylène/argile.....	31

Nanobiocomposite à base d'amidon

I.3	Amidon natif.....	35
I.3.1	Amylose.....	36
I.3.2	Amylopectine.....	37
I.3.3	Structure granulaire d'amidon : organisation semi-cristalline.....	38
I.3.4	Plastification de l'amidon.....	39
I.3.3.3.1	Les plastifiants de l'amidon.....	40
-	Les polyols.....	41
I.3.5	Mélange à base d'amidon.....	41
I.3.5.1	Mélange Amidon/Polymères synthétiques.....	42
I.3.5.2	Mélanges Amidon/Polypropylène.....	42

Les mélanges de polymères

I.5	Thermodynamique des mélanges de polymères.....	44
I.5.1	Compatibilisation des mélanges.....	47
I.5.1.1	Méthode de compatibilisation.....	47

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentaux

II.1	Matériaux, méthodologie et techniques de caractérisation utilisés pour la modification de la maghnite.....	49
II.1.1	Matériaux.....	49
II.1.1.1	Argile utilisée.....	49
II.1.1.2	Agent tensioactifs.....	50
II.1.2	Méthodologie.....	50
II.1.2.1	Modification organique de la Maghnite.....	50

II.1.2.1 .1 Préparation de l'argile sodique.....	50
II.1.2.1. 2 Organophilisation de l'argile sodique.....	51
II.1.3 Techniques de Caractérisation	52
II.1.3.1 Caractérisation structurale.....	52
II.1.3. 1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	52
II.1.3. 1.2 Spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF)....	54
II.1.3. 2 Caractérisation thermique.....	55
II.1.3. 2.1 Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	55
II.2 Matériaux , méthodologies et techniques de caractérisation utilisés pour la préparation des mélanges PEBD/Argile.....	55
II.2.1 Matériaux.....	55
II.2.1.1 Argile.....	55
II.2.1.2 Polymère utilisé	56
II.2.2 Méthodologie de préparation des mélanges PEBD/Argile.....	56
II.2.2.1 Préparation des films	56
II.2.2.2 Préparation des plaques	57
II.2.2.3 Préparation des éprouvettes.....	57
II.2.3 Caractérisation des mélanges PEBD/Argile.....	57
II.2.3.1 Caractérisation structurale.....	57
II.2.3.2 Caractérisation mécanique.....	57
II.2.3.2.1 Essai de traction Uni-axiale.....	57
II. 2.3.2.2 Essai de dureté (shore A).....	60
II.2.3. 3 Comportement thermique.....	60
II.2.3.3.1 Etude de la perte en masse.....	60
II.2.3. 4 Comportement physique.....	61
II.2.3. 4.1 Absorption d'eau.....	61
II.3 Matériaux utilisés pour la préparation des nanocomposite P/TPS/Argile/Agent compatibilisant.....	61
II.3.1 Matériaux utilisés.....	61
II.3.1.1 Argile organophile.....	61
II.3.1.2 Polymère.....	61
II. 3.1.3 Agent compatibilisant.....	61
II.3.1.4 Amidon.....	62
II.3.1.5 Plastifiant.....	63

II.3.2 Méthodologie de Préparation des mélanges PP/Amidon thermoplastique /Argile organophile/Agent compatibilisant.....	64
II.3.2.1 Plastification de l'Amidon.....	64
II.3.2.2 Préparation des mélanges PP/Amidon/Argile/Agent compatibilisant.....	65
➤ Mélangeur interne.....	65
II.3.2.3.Préparation des films.....	67
II.3.2.4 Préparation des plaquettes.....	68
II.3.3 Techniques de Caractérisation des mélanges PP/Amidon thermoplastique /Argile/Agent compatibilisant.....	68
II.3.3.1 Caractérisation structurale.....	68
II.3.3.2 Morphologie	68
➤ Microscopie électronique à balayage(MEB).....	68
➤ Analyse a force atomique(AFM).....	69
II.3.3.3 Propriétés mécaniques.....	69
II.3.3. 4 Caractérisation thermique.....	70
➤ Analyse thermique gravimétrique(ATG) et analyse thermique différentielle(ATD)	70
➤ Analyse par calorimétrie différentielle(DSC) à Balayage	71

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III: Etudes des argiles modifiées

III.1 Propriétés structurales.....	73
III.1.1 Diffraction de rayon X.....	73
III.1.2 Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier.....	83
III.2 Propriétés thermique.....	88
III.2.1 Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	88

CHAPITRE IV : Propriétés des nanocomposites PEBD/C16-Mag

IV.1 Propriétés structurales.....	94
IV.1.1 Diffraction de rayon-X.....	94
IV.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	97
IV.2 Propriétés mécaniques.....	100
IV.2.1 Comportement en traction.....	100

I. Avant vieillissement.....	100
II. Après vieillissement.....	101
V.2.2 Dureté.....	103
IV.3 Propriétés thermiques.....	103
IV.3.1 Perte en masse.....	103
IV.5 Propriétés physiques.....	104
IV.5.1 Absorption d'eau.....	104

CHAPITRE V : Propriétés des nanocomposites PP/C16-Mag/TPS/MA-g-PP

V.1 Propriétés structurales.....	106
V.1. 1 Diffraction de rayon-X.....	106
V.2 Propriétés morphologiques.....	113
V.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	113
V.2.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	116
V.3 Propriétés mécaniques.....	121
V .4 Propriétés thermiques.....	128
V.4.1 Analyse thermique gravimétrique (ATG) et différentielle (ATD).....	128
V.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	131
Conclusion générale et perspectives.....	140
Références bibliographiques	144

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Classification des phyllosilicates 2:1
Tableau I.2 :	Valeurs de la distance interfoliaire en fonction de l'alkylammonium utilisé
Tableau I.3 :	Type de nanocharge (nom et code) et la structure chimique du contre-ion
Tableau I.4:	Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PE et à renfort JS
Tableau I.5 :	Compositions et caractéristiques physico-chimiques des différents amidons
Tableau II.1:	Composition chimique élémentaire de la Maghnite
Tableau II.2 :	Différentes formulations PEBD/Argile préparés par mélange à l'état fondu
Tableau II.3 :	Caractéristiques de l'éprouvette de traction
Tableau II.4 :	Caractéristiques du polypropylène utilisé
Tableau II.5 :	Caractéristiques de l'anhydride maléique
Tableau II.6 :	Caractéristiques de l'Amidon
Tableau II.7 :	Compositions et désignations de nanocomposites PP/C16-Mag/TPS/PP-g-MA
Tableau II.8 :	Conditions Opératoires
Tableau III. 1:	Différentes raies caractéristiques obtenues par DRX de l'argile brute (Mag) et sodique (Na-Mag)
Tableau III. 2 :	Différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des argiles modifiées (C16-Mag et C18-Mag).
Tableau III.3 :	Caractéristiques des argiles étudiés(sodique et organophiles) dans les deux milieux obtenus par diffraction de rayon-X (DRX).
Tableau III.4 :	Propriétés thermiques obtenues par analyse thermogravimétrique (ATG)
Tableau V.1 :	Propriétés mécaniques du PP, PP/C16-Mag, PP/C16-Mag/TPS et nanocomposites compatibilisés
Tableau V.2 :	Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP et le mélange PP/C16-Mag
Tableau V.3 :	Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP et le mélange PP/TPS
Tableau V.4 :	Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP , le mélange PP/C16-Mag et les mélanges PP/C16-Mag/TPS
Tableau V.5 :	Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP, le mélange PP/C16-Mag et le composite compatibilisé PP/C16-Mag/ PP-g-MA

Tableau V.6 : Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP , le mélange PP/C16-Mag et les mélanges compatibilisés PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de l'agent compatibilisant.

Tableau V.7: Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP, le mélange PP/C16-Mag et les mélanges compatibilisés PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de TPS.

Liste des figures

- Figure I.1 :** Structure cristalline de la montmorillonite
- Figure I.2 :** Structure multi échelle d'une phyllosilicate
- Figure I.3 :** Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets
- Figure I.4 :** Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ
- Figure I.5 :** Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile
- Figure I.6 :** Structures classiques de nanocomposites polymère/argile: Microcomposite (composite conventionnel), Nanocomposite intercalée, Nanocomposite exfoliée
- Figure I.7 :** Description de l'état de dispersion de l'argile dans un nanocomposite: notion de l'orientation des feuillets et échelle de dispersion: (a)microcomposite traditionnel, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée ordonnée, (d) microstructure exfoliée désordonnée
- Figure I.8 :** Exemples de microstructures réelles de nanocomposites obtenus par TEM et DRX : microstructure intercalée, Intercalé-floculée, microstructure exfoliée
- Figure I.9 :** Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X: (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée
- Figure I.10 :** Analyse de la microstructure du nanocomposite par Microscopie Électronique à Transmission: feuillet intercalée, feuillet individuelles et des amas moins épais (tactoids)
- Figure I.11 :** Evolution de la contrainte en fonction de l'allongement
- Figure I.12 :** Effet de facteur de forme sur le module relatif
- Figure I.13 :** Variation du module à 120°C, $T > T_g$, en fonction du taux de renfort et de la longueur du renfort lamellaire dans une matrice polyamide-6
- Figure I.14 :** Absorption d'humidité par des nanocomposites MMT/polyamide
- Figure I.15 :** Représentation schématique de l'augmentation de la tortuosité dans le cas d'un nanocomposite avec des plaquettes d'argile ayant un facteur de forme important

- Figure I.16 :** Clichés MEB (Microscope Électronique à Balayage) de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques: (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs
- Figure I.17 :** Structure de l'amylose
- Figure I.18 :** Structure de l'amylopectine
- Figure I.19 :** Structure du grain d'amidon et diffractogrammes de différents types de cristallinité. (A) Différents niveaux d'arrangement structural d'un grain d'amidon partiellement hydrolysé, ainsi que le placement des homopolymères constituant de l'amidon, (B) diffractogrammes des trois types de cristallinité présentes dans les grains
- Figure I.20 :** Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire
- Figure I.21 :** Modèle de réseau de FLORY
- Figure I.22:** Réactions chimiques de compatibilisation rencontrées dans des mélanges de polymères
- Figure II.1 :** Schéma du diffractomètre
- Figure II.2 :** Eprouvette altérée pour le test de traction
- Figure II.3 :** Section de l'éprouvette après le test de traction
- Figure II.4 :** Configuration du polypropylène
- Figure II.5:** Structure du polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA)
- Figure II.6:** Structure de l'Amidon
- Figure II.7:** Structure de Glycérol
- Figure II.8:** Etapes de préparation de l'amidon thermoplastique (thermoplastic Starch, TPS)
- Figure II.9:** (a) Schéma du principe du mélangeur interne, (b) Pales contra-rotatives du mélangeur et géométrie du rotor, (c) Extraction de l'échantillon
- Figure III.1:** Diffractogramme DRX de l'argile brute (Mag)
- Figure III.2:** Diffractogramme DRX de l'argile sodique (Na-Mag)
- Figure III.3:** Diffractogrammes DRX de l'argile brute (Mag) et sodique (Na- Mag)
- Figure III.4:** Diffractogrammes DRX de l'argile sodique (Na-Mag) et les argiles organophiles (C16-Mag, C18-Mag)
- Figure III.5:** Diffractogrammes DRX de l'évolution de la d_{001} pour Na -Mag, C16-Mag et C18-Mag

- Figure III.6 :** Diffractogrammes DRX des argiles organophiles en milieu non acide et acide
- Figure III.7:** Distance interfoliaire (d_{001}) des argiles modifiée en milieu acide (P) et non acide
- Figure III.8 :** Spectres IRTF de l'argile brute (Mag) et sodique (Na-Mag)
- Figure III.9 :** Spectres IRTF des argiles organophiles dans le milieu non acide et acide
- Figure III.10:** Superposition des Spectres IRTF de l'argile sodique et les argiles organophiles
- Figure III.11:** Thermogrammes ATG et DTG de l'argile sodique (Na-Mag)
- Figure III.12:** Thermogrammes ATG et DTG des argiles organophiles
- Figure III.13:** Thermogrammes ATG et DTG des argiles organophiles en milieu non acide (C16-Mag) et acide (C16P-Mag)
- Figure III.14:** Thermogrammes ATG et DTG des argiles organophiles en milieu non acide (C18-Mag) et acide (C18P-Mag)
- Figure IV.1:** Diffractogramme DRX du PEBD vierge
- Figure IV.2:** Diffractogrammes DRX du (a): PEBD/1% Mag, (b): PEBD/1% C16-Mag
- Figure IV.3:** Diffractogrammes DRX du (a): PEBD/3% Mag, (b): PEBD/3% C16-Mag
- Figure IV.4:** Diffractogrammes DRX du (a): PEBD/4% Mag, (b): PEBD/4% C16-Mag
- Figure IV.5:** Diffractogrammes DRX du (a): PEBD/5% Mag, (b): PEBD/5% C16-Mag
- Figure IV.6:** Spectres IRTF de polyéthylène pur (PEBD)
- Figure IV.7:** Spectres IRTF de: (a) PEBD/1% Mag, (b): PEBD/3% Mag, (c): PEBD/4% Mag et (d): PEBD/ 5% Mag
- Figure IV.8:** Spectres IRTF de PEBD/C16-Mag: (a) PEBD/1% C16-Mag, (b): PEBD/3% C16-Mag, (c): PEBD/4% C16-Mag et (d): PEBD/5% C16-Mag
- Figure IV.9:** Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la contrainte à la rupture du PEBD avant vieillissement
- Figure IV.10:** Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la déformation à la rupture du PEBD avant vieillissement
- Figure IV.11:** Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la contrainte à la rupture du PEBD après vieillissement
- Figure IV.12 :** Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la déformation à la rupture du PEBD après vieillissement

- Figure IV.13 :** Variation de la dureté shore A pour PE/Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile
- Figure IV.14 :** La variation de la perte en masse pour PEBD/Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile
- Figure IV.15:** Variation du taux d'absorption d'eau des mélanges PEBD/Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile
- Figure V.1 :** Diffractogrammes DRX de (a): argile sodique (Na-Mag) et (b): organophile (C16-Mag)
- Figure V. 2 :** Diffractogrammes DRX de: (a) Amidon et (b): Amidon thermoplastique
- Figure V. 3 :** Diffractogrammes DRX de (a): PP et (b): PP avec C16-Mag (PP/C16-Mag)
- Figure V. 4 :** Diffractogrammes DRX de PP et du mélange PP/TPS
- Figure V.5 :** Diffractogrammes DRX de (a): PP/10TSP/C16-Mag, (b) PP/20TPS/C16-Mag et (c): PP/30TPS/C16-Mag
- Figure V.6 :** Diffractogrammes DRX de (a): PP/C16-Mag/2.5 PP-g-MA, (b): PP/C16-Mag/5 PP-g-MA, (c): PP/C16-Mag/7 PP-g-MA et (d): PP/C16-Mag/10 PP-g-MA
- Figure V . 7 :** Diffractogrammes DRX de: (a) PP/20TPS/C16-Mag/2.5PP-g-MA, (b) PP/20TPS/C16-Mag/5PP-g-MA, (c) PP/20TPS/C16-Mag/7PP-g-MA et (d) PP/20TPS/C16-Mag/10PP-g-MA
- Figure V. 8 :** Diffractogrammes DRX de (a): PP/C16-Mag/10TPS/5PP-g-MA, (b): PP/C16-Mag/20TPS/ PP-g-MA, et (c): PP/C16-Mag/30TPS /5PP-g-MA
- Figure V. 9 :** Microphotographs obtenus par MEB de (A): TPS, (B): PP/TPS, (C) PP/30TPS /C16-Mag, (D): PP/20TPS/C16-Mag/2.5PP-g-MA (E): PP/20TPS/C16-Mag/7PP-g-MA et (F): PP/C16-Mag/30TPS/5PP-g-MA
- Figure V. 10 :** Microphotographs obtenus par MEB de (a): PP/20TPS/C16-Mag/5PP-g-MA (b): PP/20TPS/C16-Mag/7PP-g-MA et (c) :PP/20TPS/C16-Mag/10 PP-g-MA
- Figure V. 11 :** Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de (a): PP, (b): TPS
- Figure V.12 :** Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de PP/C16-Mag

- Figure V.13 :** Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de PP/C16-Mag/30TPS
- Figure V.14 :** Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de (a) : PP/C16-Mag/20TPS/5PP-g-MA et (b) : PP/C16-Mag/20TPS/10PP-g-MA
- Figure V.15 :** Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de (a): PP/C16-Mag/20TPS/10 PP-g-MA, (b) : PP/C16-Mag/20TPS/5 PP-g-MA et (c) : PP/C16-Mag/30TPS/5 PP-g-MA
- Figure V.16 :** Module d'élasticité de PP et de ses mélanges PP/C16-Mag/TPS : (A) PP, (B) PP/C16-Mag, (C) PP/C16-Mag/10TPS, (D) PP/C16-Mag/20TPS et (E) PP/C16-Mag/30TPS
- Figure V.17 :** Module d'élasticité de PP et ses mélanges PP/C16-Mag/MA-g-PP et PP/C16-Mag/TPS/PP-g-MA: (A) PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA, (B) PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA/20TPS, (C) PP/C16-Mag/5PP-g-MA, (D) PP/C16-Mag/5 PP-g-MA /20TPS, (E) PP/C16-Mag/7 PP-g-MA, (F) PP/C16-Mag/7 PP-g-MA /20TPS, (G) PP/C16-Mag/10 PP-g-MA et (H) PP/C16-Mag/10 PP-g-MA /20TPS
- Figure V.18 :** Courbes contrainte-déformation des mélanges PP/C16-Mag/TPS à différent taux de TPS
- Figure V.19 :** Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/ PP-g-MA à différent taux de PP-g-MA
- Figure V.20 :** Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/TPS/ PP-g-MA à différent taux de PP-g-MA
- Figure V.21 :** Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/TPS/ PP-g-MA à différent taux de TPS
- Figure V.22 :** Thermogrammes ATG-ATD de: (a) PP, (b): TPS, (c) PP/C16-Mag/30TPS et (d) PP/30TPS/C16-Mag/5MA-g-PP
- Figure V.23 :** Thermogrammes ATG de: (a) PP, (b)TPS, (c) PP/C16-Mag/30TPS et (d): PP/C16-Mag/30TPS/5 PP-g-MA
- Figure V.24 :** Thermogrammes DSC de PP et PP/C16-Mag
- Figure V.25 :** Thermogrammes DSC de PP et PP/TPS

- Figure V.26 :** Thermogrammes DSC de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/TPS en fonction de TPS : (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/10TPS, (c) PP/C16-Mag/20TPS et (d) : PP/C16-Mag/20TPS
- Figure V.27 :** Thermogrammes DSC de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA en fonction de PP-g-MA: (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA, (c) PP/C16-Mag/5PP-g-MA (c): PP/C16-Mag/7PP-g-MA et (d): PP/C16-Mag/10PP-g-MA.P/C16-Mag/30TPS
- Figure V.28:** Thermogrammes DSC de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA /TPS en fonction de PP-g-MA: (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA /20TPS, (c) PP/C16-Mag/5PP-g-MA /20TPS (d) : PP/C16-Mag/7PP-g-MA /20TPS et (e) : PP/C16-Mag/10PP-g-MA/20TPS
- Figure V.29 :** Thermogrammes DSC de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de TPS : (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/5PP-g-MA/10TPS, (b) PP/C16-Mag/5PP-g-MA/20TPS et (c) : PP/C16-Mag/5PP-g-MA/30TPS

Introduction

Introduction

L'évolution des matériaux polymères a connu un développement constant ayant permis depuis des décennies la mise au point de nouvelles formulations qualifiées par le mot "composite" qui n'est qu'une matrice organique renforcée par des particules de taille micronique telles que celles du talc, fibre de verre, copeaux de bois etc. Ces particules sont souvent appelées "charge". L'introduction de ces charges a pour objet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice polymérique en vue de réduire le prix de revient du matériau.

Depuis une dizaine d'années, nous avons assisté à un intérêt de plus en plus croissant visant à la mise au point d'une nouvelle classe de matériaux composites qui sont renforcés par des particules de taille nanométrique couramment appelés "nanocomposites" [1- 9]. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leurs dimensions est de l'échelle nanométrique. Parmi les nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation comme les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatiques et les études du groupe de recherche TOYOTA au JAPAN utilisant le polyamide-6. Aujourd'hui, les enjeux économiques du développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà à de nombreux domaines d'applications comme celui de la construction, le transport, l'emballage alimentaire, les articles de sport et du textile etc. [10].

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à matrice semi-cristalline (polypropylène et polyéthylène), renforcée par des charges lamellaires, de type montmorillonite. En effet, la montmorillonite présente la particularité d'avoir de très grandes surfaces d'échange, plus de $700\text{m}^2/\text{g}$ dans le cas optimal (feuillet d'argile exfolié dans la matrice), qui vont permettre entre autres, des phénomènes de couplage matrice-feuillet d'argile, de nucléation préférentielle de phase cristalline. A ce titre, de nombreuses améliorations de propriétés mécaniques, thermiques, barrière, électriques etc. sont indiquées dans la littérature [2, 7].

La Maghnite qui figure parmi les phyllosilicates 2:1 a été notre choix dans cette étude étant donné que nous l'utilisons comme agent renforçant de taille nanométrique. Puisque l'argile Algérienne de Maghnia a été baptisée " Maghnite " par le Professeur M. Belbachir [11]. Celle-ci possède un taux élevé en (Si/Al) exprimant une richesse de ces deux métaux. La

Maghnite contient plus de SiO_2 par rapport à la Vienne (France) d'environ 11,9% et de 19,35% par rapport à la Wyoming (Texas, États-Unis). La Maghnite a été largement utilisée dans un large éventail de domaines scientifiques, y compris la catalyse hétérogène afin d'initier les réactions de polymérisation. Récemment, les nanocomposites de polymères renforcés par la Maghnite ont reçu une reconnaissance substantielle dans le domaine des composites en raison de leur potentiel oeuvrant à améliorer les propriétés mécaniques, stabilité thermique, stabilité dimensionnelle, la stabilité aux UV, les propriétés de barrière aux gaz et l'inflammabilité du polymère[12-14].

Cependant, ces différentes charges et polymères synthétiques, issues de ressources fossiles comme le pétrole présentent l'inconvénient de ne pas être renouvelables ou biodégradables. En parallèle, l'augmentation continue des prix de ressources fossiles au cours de ces dernières années (pétrole, gaz...), a rendu économiquement viable un nombre de solutions alternatives, notamment dans les domaines de l'énergie et des matériaux. Même si la crise économique actuelle vient de diviser par trois le prix de ces ressources, il paraît évident qu'une fois cette crise passée, le prix de ces matières repartira durablement vers la hausse.

Dans ce contexte, les bioplastiques (plastiques biodégradables, voire biocompatibles), et principalement ceux issus de ressources renouvelables, apparaissent de plus en plus comme une alternative crédible aux plastiques synthétiques classiques (issus de la chimie du pétrole et du gaz), notamment pour des applications à faible durée de vie telles que l'emballage. En effet, en fin de vie, ces matières bio-sourcées se (bio)dégradent par des réactions enzymatiques et l'hydrolyse. Les sous-produits résultant de la dégradation permettent alors de fertiliser les sols en favorisant la croissance d'une nouvelle génération de cultures, pouvant à leur tour de produire de nouveaux bioplastiques suivant un cycle plus durable. Des études approfondies sur la valorisation de la biomasse et du développement de nouvelles charges biodégradables utilisant un polysaccharide très abondant dans l'environnement tel que l'amidon.

L'amidon est une matière de réserve d'énergie obtenue à partir de végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche, constituée de grains micrométriques. Ce produit peut être extrait à partir de nombreuses origines botaniques telles que les céréales, les tubercules et les légumineuses. C'est une matière première abondante, renouvelable, biodégradable à bon marché (environ 300-500 € la tonne d'amidon de maïs ou de blé, et 1000

€ la tonne de maïs cireux). Enfin, l'amidon est couramment utilisé dans l'industrie agroalimentaire, de papétrie et de textile.

Depuis une quinzaine d'années, l'amidon est également utilisé comme matériau de base dans ses multiples formulations. Ainsi, une première approche consiste à le mélanger avec des polymères synthétiques étant donné que ceci constitue une deuxième voie de valorisation pour son utilisation en tant que matériau thermoplastique. L'amidon thermoplastique, obtenu par chauffage de grains natifs en présence d'un plastifiant, est un matériau biodégradable ayant des propriétés mécaniques comparables à celles du polyéthylène basse densité.

Le premier objectif de cette étude est d'optimiser le processus de l'organophilisation de la Maghnite. Les nanoparticules ainsi obtenues dans les conditions optimales ont été caractérisés d'un point de vue structural et thermique. Le deuxième objectif de ce travail est d'utiliser la Maghnite modifiée comme charge de renfort dans une matrice de polymère (polyéthylène basse densité, PEBD) et d'explorer les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des nanocomposites. Le troisième objectif de ce travail est l'étude et la caractérisation d'un matériau nanobiocomposite à base de polypropylène, amidon thermoplastique, argile organophile et un agent compatibilisant. La stratégie de la troisième partie de ce travail est basée sur l'association au polymère un caractère biodégradable en présence d'une source issue des ressources renouvelables(amidon). Ce dernier avant d'être utilisé, il est recommandé de le plastifier au moyen d'un plastifiant comme le glycérol en vue d'obtenir un amidon thermoplastique (Thermoplastic Starch, **TPS**). Ce matériau présente une grande sensibilité à l'humidité avec de faibles propriétés mécaniques. Pour pallier à ces inconvénients, de nombreuses études ont été consacrées à l'étude de ses mélanges avec des polymères naturels ou synthétiques, ou éventuellement l'utilisation d'une charge de renfort. L'originalité est dans ce cas de mettre en œuvre un matériau dont les constituants sont un polymère synthétique, un biopolymère et une nanocharge (Maghnite modifiée) et ce, afin d'améliorer la compatibilité de ce système avec un agent compatibilisant qui devrait être ajouté. Dans ce cas, nous aurons alors affaire à un système complexe auquel nous nous sommes principalement intéressés avec ses propriétés structurales, morphologiques, thermiques et mécaniques.

Au vu des objectifs et des travaux réalisés, nous avons choisi d'articuler ce manuscrit autour de cinq chapitres. Nous commencerons par présenter une synthèse bibliographique focalisée sur les matériaux nanocomposites à base d'argile et en particulier les polymères renforcés par des feuillets d'aluminosilicates. Une description complète sur les argiles (obtention, structure, propriétés, organophilisation, agent d'organophilisation et propriétés) et une étude sur les différents nanocomposites (définition, mode d'obtention, morphologie, propriétés et applications) et des généralités sur l'amidon (définition, structure, propriétés et méthode de modification). Dans un deuxième chapitre seront exposées les différentes matières premières, techniques de caractérisation et méthodes expérimentales utilisées au cours de cette étude. Le troisième chapitre, intitulé « Etude des argiles modifiées » représente les résultats de la mise en œuvre et de la caractérisation de la Maghnite modifiée. Dans le quatrième chapitre, on y trouve « polymères renforcés par des nanoparticules de la Maghnite » pour lesquels une discussion des résultats de leur mise en œuvre et de leurs caractérisations. Un cinquième chapitre intitulé, "Polymères/biopolymères renforcés par des nanoparticules de la Maghnite en présence d'un agent compatibilisant" sont suffisamment discutés avec un appui bibliographique bien agencé.

Le contenu de cette thèse a été clôturé par des conclusions relatives à chacune des parties décrites dans ce manuscrit y compris celles incluant les techniques de caractérisation spectroscopiques ainsi quelques perspectives ont été éventuellement évoquées à la lumière des travaux de la littérature.

Synthèse bibliographique

I. Synthèse bibliographique

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique qui comporte plusieurs parties. Dans la première partie, nous avons voulu présenter une description sur les nanocomposites à base d'argile. Ici, on retrouve les principales caractéristiques physico-chimiques des argiles utilisées, sa modification organophile, les méthodes de préparation des nanocomposites, les différentes morphologies et propriétés rencontrées lors de la préparation des nanocomposites et quelques travaux de recherche concernant les nanocomposites à matrices thermoplastiques PEBD/Argile publiés dans la littérature. La deuxième partie est consacrée à exposer les caractéristiques de l'Amidon et quelques travaux de recherche sur le système polypropylène/Amidon, publiés dans la littérature. Dans la troisième partie, une étude sur les mélanges de polymères a été ainsi détaillée.

Nanocomposites à base d'argile

Un matériau composite, on le désigne couramment par la combinaison de deux constituants ou plus. Les composites usuels sont dans la plupart des cas constitués d'une matrice et d'un renfort. La matrice peut être organique (polymère) comme elle peut être métallique ou encore d'origine céramique. Le renfort, se présente généralement sous forme de particules, fibres, tissus etc.[15]. L'incorporation de ces renforts de taille micrométrique dans la matrice apporte des propriétés spécifiques au produit final, notamment une amélioration des propriétés mécaniques. En dépit de leur importance, les composites traditionnels présentent plusieurs inconvénients. En effet, l'amélioration de certaines propriétés peut être au détriment d'autres propriétés. À titre d'exemple, le taux de renforcement des matrices polymères par les fibres de verre, en vue d'obtenir certaines propriétés pouvant aller jusqu'à 50% en pourcentage du poids total du composite. Ceci, induit une élévation de la densité du matériau, ses coûts de production importants dus à la fois au prix des fibres et au coût des procédés mis en œuvre qui requièrent des modifications notables, notamment au niveau des vis d'extrusion ou d'injection à cause des problèmes d'abrasion. Ces difficultés rencontrées pendant la préparation des composites traditionnels ont obligé les chercheurs à développer de nouveaux matériaux communément appelés "nanocomposites".

Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La nuance réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique (10^{-9} m), soit 100 à 100,000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels[16]. De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des nanocomposites "polymère/argile" se base sur les interactions interfaciales entre les nanoparticules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique. Ainsi, et dans des conditions particulières, l'obtention de la structure exfoliée (la dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère d'une façon individuelle), confère à ces matériaux une amélioration importante des propriétés comme la tenue au choc, la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle, les propriétés de surface en termes de finition et d'aptitude à la coloration et dans certaines propriétés mécaniques améliorées qui sont obtenues avec un taux de charges faible: ($< 5\text{w}\%$)[17]. Les nanocharges les plus utilisées sont les montmorillonites[18]. La raison de ce choix réside dans le fait que cette nanocharge est à bon marché et combine plusieurs avantages en terme de structure cristallographique inorganique, une taille nanométrique, un grand facteur de forme, une grande capacité d'échange cationique tout en présentant des groupements de surface (groupements hydroxyles) qui favorisent la compatibilisation avec des matrices polymères et ainsi se prêtent à la dispersion via les procédés classiques de mise en œuvre des polymères comme l'extrusion ou l'injection.

I.1 Présentation des argiles

I.1.1 Définition générale

Les minéraux argileux résultent de lents processus géologiques d'altération et de transformation hydrothermale de cendre de tufs volcaniques riche en verre. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de la Bentonite, d'après le gisement de Fort Benton, région de Rock-Creek dans le Wyoming (Etats-Unis, Utah, Texas), ce nom lui fût donné par Knight (1898). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes[19]. Son principal constituant est la montmorillonite, nom tiré de la commune Française de, Montmorillon, situé

dans la Vienne. Minéral découvert par Mauduyt [20] (1847) et analysé par Damour et Salvétat [21].

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns ($2\mu\text{m}$)[22]. Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'applications et des domaines divers comme la géologie, l'agriculture, la construction, domaine des cosmétiques etc.

Appartenant à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates), les argiles peuvent être classées en trois groupes: type **1:1**, type **2:1** et **2:1:1**. Leur structure est décrite ci-dessous:

Type 1:1 : Consiste en un feuillet tétraédrique juxtaposé à un autre octaédrique par leur base. L'épaisseur du feuillet est d'environ $7\text{\AA}$. La Kaolinite et la serpentine appartiennent à ce groupe.

Type 2:1 : est composé d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. Les cristaux sont formés de trois feuillets: une couche de silicium tétraédrique, une couche d'aluminium octaédrique et une autre couche de silicium tétraédrique. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre de $10\text{\AA}$. Dans ce groupe figure de nombreux minéraux, principaux constituants d'argile, dont le talc, la montmorillonite et le mica qui constitue la famille des smectites.

Type 2:1:1 : où la structure est formée de trois feuillets: deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique et un autre feuillet octaédrique isolé. L'épaisseur de ce feuillet est d'environ $14\text{\AA}$. La brucite appartient notamment à ce groupe.

Les silicates lamellaires les plus utilisés dans la fabrication des nanocomposites appartiennent à la famille des phyllosilicates (2:1). La montmorillonite (MMT), l'hectorite et la saponite sont les argiles les plus communes et les plus employées pour l'obtention de nanocomposites.

I.1.2 Classification des Phyllosilicates 2:1

La classification des phyllosilicates, récapitulée dans le Tableau I.1, montre que les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Elles sont dioctaédriques, telles que la

montmorillonite, quand deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme l'héctorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium [23].

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 2:1[23]

	dioctaédrique	trioctaédrique	Charge par maille
Smectites	Montmorillonite $\text{Si}_8(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{\cdot y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Beidellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{\cdot x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hectorite $\text{Si}_8(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{\cdot y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{\cdot x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.4 à 1.2
	Illites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4\text{Mg}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{\cdot x+y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{N}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{\cdot x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.2 à 1.8
Micas	Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$ Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$ Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	2 4

Dans ce travail, nous avons choisi la montmorillonite (MMT) pour l'obtention des nanocomposites à base de polyéthylène et de polypropylène.

I.1.3 La montmorillonite

La montmorillonite, parfois appelée smectite, est un minéral argileux composé de deux feuillets de silice et un feuillet d'alumine. La montmorillonite est désignée comme un minéral 2:1, le feuillet en octaèdre se trouve, entre deux feuillets de silice, les sommets des tétraèdres se confondent avec les hydroxyles des feuillets en octaèdre pour ne former qu'une seule couche (Figure I.1).

Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un petit cation, le plus souvent du silicium Si^{4+} . Les couches octaédriques sont formées par deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six (6) O^{2-} et/ou

OH^- , se place un cation le plus souvent Al^{3+} . Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet qui est de l'ordre de 0.96nm. La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets. La formule générale de la montmorillonite est $(\text{Si}_8 (\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y) \text{O}_{20} (\text{OH})_4, \text{M}^+_{y.n}\text{H}_2\text{O})$. (M) représente le cation compensateur situé dans l'espace interfoliaire et (y) le degré de substitution. Cette formule est déduite de celle de la pyrophyllite de formule $[\text{Si}_8 \text{Al}_4 \text{O}_{20} (\text{OH})_4]$ (Tableau I.1), du fait de substitutions isomorphes d'ions magnésium dans la couche octaédrique d'oxyde d'aluminium [23].

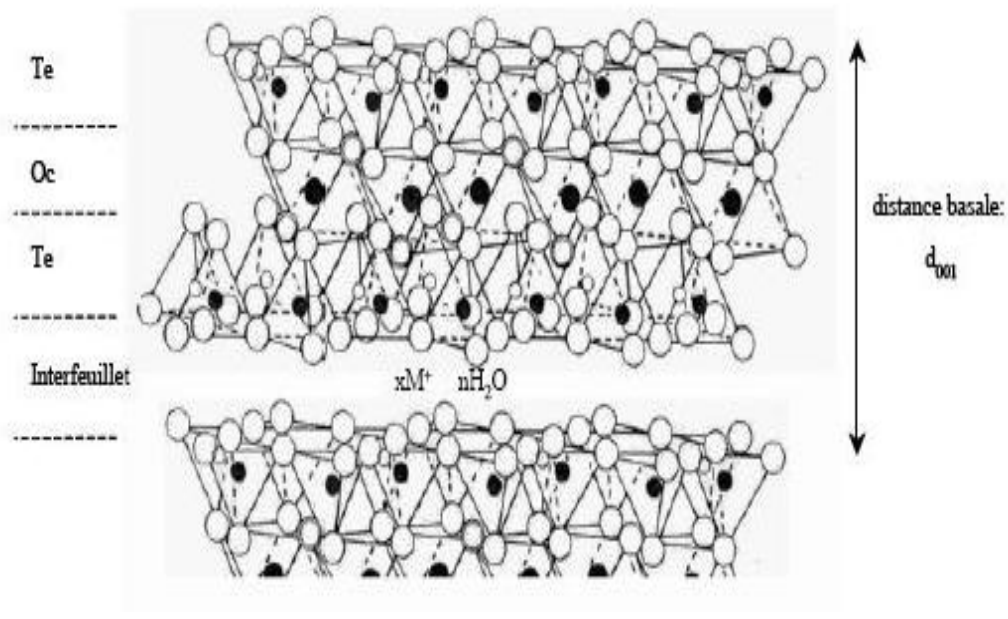


Figure I.1: Structure cristalline de la montmorillonite [24]

I.1.4 Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation [25]. La figure I.2 schématise les différentes unités structurales de la montmorillonite.

- **Le feuillet**

Le feuillet est assimilable à un disque ou une plaquette qui possède des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. L'intérêt du feuillet réside dans l'anisotropie et la surface importante d'interaction variant de 100 à 1000 m²/g. Ces plaquettes sont considérées comme relativement souples et déformables [25].

- **La particule primaire ou tactoïd**

La particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van der Waals. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur et la taille de la particule est à peu près constante; ainsi, lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente mais il y a moins de feuillet dans une particule[26].

- **L'agrégat**

L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 10 µm), encore appelés **agrégats**. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [25].

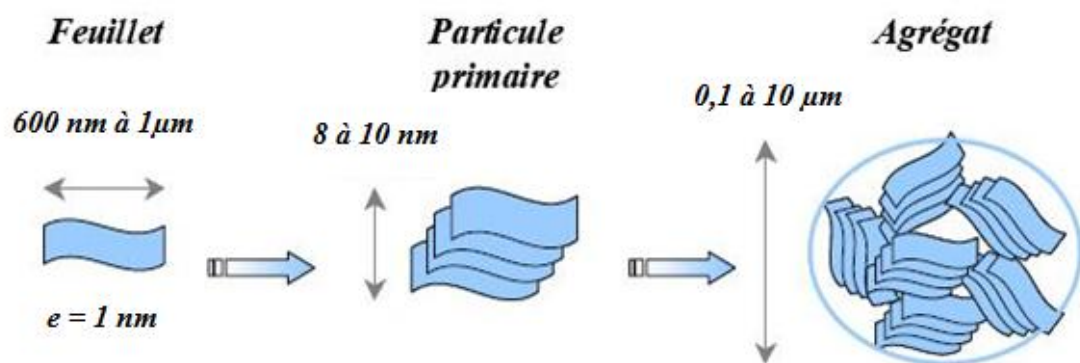


Figure I.2: Structure multi échelle d'une phyllosilicate

I.1.5 Caractéristiques physiques de la montmorillonite

En plus de leur structure multi-échelle, les lamelles d'argile se caractérisent par une surface spécifique très élevée (de 100 à 1000 m²/g). Les particules de la montmorillonite possèdent une structure épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 0,1 µm à 500 nm ce qui leur confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé [16]. Ceci explique qu'il suffit d'ajouter seulement quelques pourcentages de charges, pour engendrer de grandes interfaces entre la matrice et les feuillets.

La structure de la montmorillonite présentée précédemment, montre que sa surface est très hydrophile, ce qui pose le problème de sa dispersion dans les matrices polymères qui sont essentiellement hydrophobes. Cette difficulté peut être surmontée par un échange cationique avec des cations plus volumineux portant des chaînes aliphatiques compatibles avec les polymères. Ceci est rendu possible grâce à la haute capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite, ce qui est parmi les particularités les plus intéressantes qui la distingue des autres types d'argiles. La CEC de la montmorillonite est aux alentours de 90 à 110 meq/100g [16], ce qui permet de substituer des cations compensateurs existants dans l'espace interfoliaire, par des cations organiques de façon à rendre la surface de montmorillonite compatible avec la matrice polymère.

Le gonflement en milieux aqueux ainsi que l'absorption d'eau en quantités importantes sont aussi parmi les caractéristiques qui permettent de considérer la montmorillonite comme une charge minérale par excellence pour préparer des nanocomposites plus performants.

Cependant, la mise au point des nanocomposites performants, nécessite la dispersion de la charge minérale de façon uniforme jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet de la grande surface d'interaction avec la matrice. Ceci implique la modification chimique de la surface de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est rendue possible grâce à l'échange cationique des montmorillonites.

I.1.6 Modification organique de la montmorillonite

D'une manière générale, pour modifier la compatibilité de la montmorillonite avec le polymère, deux voies de modification chimique sont utilisées:

I.1.6.1 L'échange de cations

Par ces caractéristiques particulières telles que l'aptitude au gonflement, propriétés d'adsorption, propriétés d'échange d'ions, surface spécifique etc, les smectites occupent actuellement une place très importante dans le monde comme matériau hôte renforçant.

L'échange cationique est l'une des méthodes de compatibilisation de la montmorillonite avec une matrice organique[22]. Cette méthode consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs des chaînes alkyles. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée, cependant ils ont été peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein de l'espace interfoliaire. Après la filtration de la suspension et le séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire (d_{001}), ce qui facilite l'insertion des chaînes du polymère fondu entre les feuillets[27]. Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques de van Der Waals avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de choix pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile.

I.1.6.2 L'ion alkylammonium

I.1.6.2.1 Critères de choix de l'ion alkylammonium

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration à la fois de la dispersion dans un polymère et des propriétés finales du matériau, sont liées au type d'ion alkylammonium qui sont de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ et dont le nombre de carbone varie de 1 à 18. Afin de protoner la fonction amine, les cations sont placés en milieu acide et permet ainsi l'intercalation entre les feuillets par une simple réaction d'échange et ainsi améliorer la compatibilité entre la montmorillonite et le polymère qui joue un rôle considérable dans

l'échange cationique de l'argile inorganique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée [28], la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques (capables d'interagir avec les oxygènes de la surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène), portés par l'ion sont de grandes importances sur l'efficacité et la réussite de l'échange.

Les ions alkylammonium ($\text{NH}_4^+ < \text{RNH}_3^+ < \text{R}_2\text{NH}_2^+ < \text{R}_3\text{NH}^+ < \text{R}_4\text{N}^+$ classés ici dans l'ordre croissant de substitution radicalaire) qui jouent le rôle d'ions organiques les plus couramment utilisés dans l'échange cationique. Cependant, les ions alkyl ammonium quaternaire sont les cations les plus efficaces. La propriété des montmorillonites qui se traduit par le gonflement en milieux aqueux, favorise l'échange entre les cations sodium ou calcium par les ions alkyle ammonium au niveau de l'espace interfoliaire. À l'issue de cet échange, une augmentation intéressante de la distance interlamellaire ait lieu. Toutefois, le choix de la fonction portée par la chaîne alkyle est réalisé de sorte à ce qu'il y a des liaisons favorables entre la charge minérale et les chaînes de la matrice de polymère.

Ces hybrides peuvent être facilement solvatés, gonflés par différents solvants organiques et qui ont été utilisés comme précurseurs pour les argiles à piliers, adsorbant sélectif, membrane, support catalytique et matériau photoactive .

En résumé l'échange cationique est influencé par le type d'ion d'alkylammonium. Précisément, par la longueur de la chaîne carbone, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion. Un bon échange cationique se traduit par une augmentation de l'espace interfoliaire dans la montmorillonite. Cette augmentation a un effet sur l'amélioration de la dispersion de la charge dans un polymère ainsi que les propriétés du matériau final (tableau I.2). Plusieurs études ont montré que l'espacement entre feuillet est en fonction de la taille de la chaîne des alkylammoniums, facteur peuvent affecter considérablement la structure du matériau [29].

Tableau I.2: Valeurs de la distance interfoliaire en fonction de l'alkylammonium utilisé

Agent alkylammonium	distance interfoliaire (nm)
Octylammonium	1.36
Dodecylammonium	1.59
Tetradecyltriméthylammonium	1.82
Octadecylammonium	3.82
Stearyl ammonium	1.94
Vinylbenzyl diméthyl dodecyl ammonium	1.92

Il existe actuellement plusieurs compagnies (comme Southern Clay et Nanocor) qui commercialisent la montmorillonite modifiée par les ammoniums quaternaires. Le Tableau I.3 récapitule quelques alkyammoniums utilisés avec leurs noms et codes commerciaux d'où un certain nombre de montmorillonites organiquement modifiées par les ammoniums quaternaires et qui sont connues sous le nom de Cloisite.

I.1.6.2.2 Arrangement des alkylammonium dans l'espace interfoliaire

La maîtrise de la structure obtenue après la modification organophile est une tâche complexe, car les chaînes alkylammoniums peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries interfoliaires[30,31]. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première couche par des interactions chaîne/chaîne de type van Der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly (1986)[27] décrit quatre configurations probables des ions alkylammoniums à la surface des feuillets menant à différents niveaux d'expansion de la distance interlamellaire. Les molécules à courtes chaînes s'arrangent en monocouche, donnant une distance basale d'environ 1.4 nm. Les molécules de plus longues chaînes forment une structure bicouche dont la distance basale associée est d'environ 1.8 nm. Un arrangement pseudotricouche apparaît dans le cas de smectites hautement chargées ou lorsque les chaînes alkyles sont suffisamment longues, menant à une distance basale d'environ 2.2 nm (le terme pseudo est utilisé car la couche centrale n'est pas entièrement alignée avec les deux autres couches, étant donné que l'extrémité polaire de la molécule est adsorbée à la surface d'un feuillet). Enfin, une organisation de type paraffine est formée par des cations d'ammonium quaternaire disposant d'au moins deux longues chaînes alkyles. Dans ce cas, la distance basale dépend de l'angle et la surface des feuillets ainsi que de la longueur des chaînes alkyles (Figure I. 3).

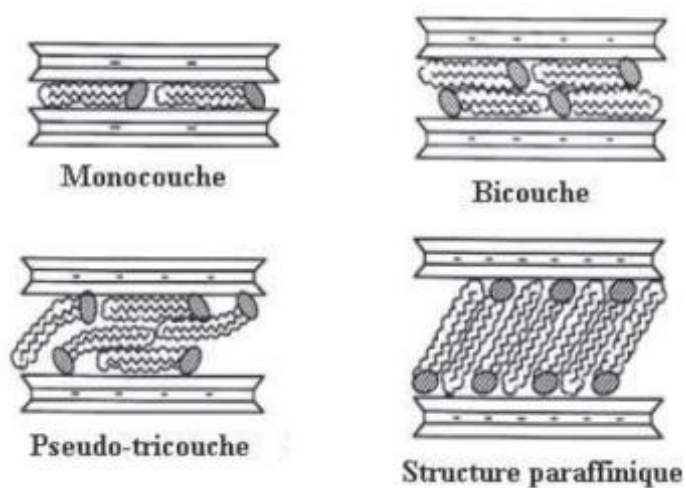
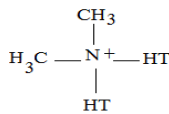
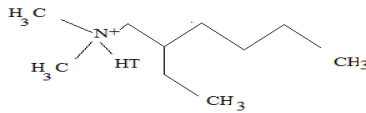
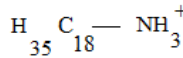
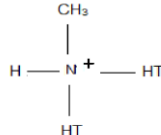
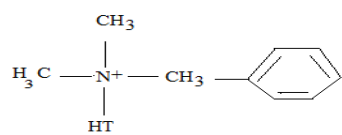
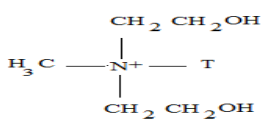
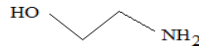
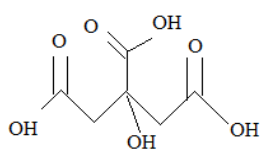


Figure I.3: Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets[7]

Tableau I.3: Type de nanocharge (nom et code) et la structure chimique du contre-ion [32]

Code	Nom	Contre-ion
MMT-Na	Montmorillonite sodique naturelle	Na^+
O-MMT-Alk1	Cloisite [®] 15A- Southern Clay	
O-MMT-Alk2	Cloisite [®] 6A- Southern Clay	
O-MMT-Alk3	Cloisite [®] 20A –Southern Clay	Dimethyl-dihydrogenated Tallow ammonium
O-MMT-Alk4		 Dimethyl-dihydrogenated Tallow -2-ethylhexylammonium
O-MMT-Alk5	Nanomer [®] I.30E-Nanocor	 Octadecylammonium
O-MMT-Alk6	/	
O-MMT-Alk7	Cloisite [®] 93A-SouthernClay	 Methyl-dihydrogenated tallow ternary- ammonium Hydrogen sulfate
O-MMT-Bz	Cloisite [®] 10A- Southern Clay	 Dimethyl-benzyl -hydrogenated Tallow -ammonium
OMMT-OH1	Cloisite [®] 30B- Southern Clay	
OMMT-OH2	Nanofil [®] 804 Süd Chemie	
OMMT-NH4	Bentone [®] 111-Elements Specialties	 NH ₄ ⁺
O-MMT-EtT	/	 Ethalonamine
OMMT-CiT	/	 Citric acid

T = Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) - HT = Hydrogenated Tallow

I.1.6.3 Le greffage d'organosilanes

Le greffage d'organosilane sur la tranche des feuillets est une autre voie pour modifier les propriétés de surface de l'argile [22, 33-35]. Plus spécifiquement, la nature et la structure chimique des organosilanes utilisés pour le greffage moduleront le couplage entre les plaquettes et la matrice et amélioreront l'état de dispersion.

I.2 Nanocomposites

I.2.1 Préparation des nanocomposites

Plusieurs voies mènent à la mise au point des nanocomposites polymère/argile. Toutefois, les modes les plus amplement traités dans la littérature sont:

- La voie in situ
- La voie solvant
- La voie fondue

I.2.1.1 Polymérisation in situ

La voie in situ consiste à disperser la montmorillonite directement dans le monomère, en insérant des amorceurs/catalyseurs de la réaction de polymérisation, dans l'espace interfoliaire des lamelles d'argile (effectuer la polymérisation du monomère directement dans l'espace interfoliaire d'argile). Historiquement, parmi les premiers travaux (groupe de centre de recherche Toyota) qui ont traité de l'efficacité de la synthèse par cette méthode, on peut citer le travail de Okada et al. (1987)[18] qui ont élaboré un nanocomposite polyamide-6 après dispersion d'une argile modifiée par l'acide 12-aminolaurique ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2^+$) dans le monomère ϵ -caprolactame.

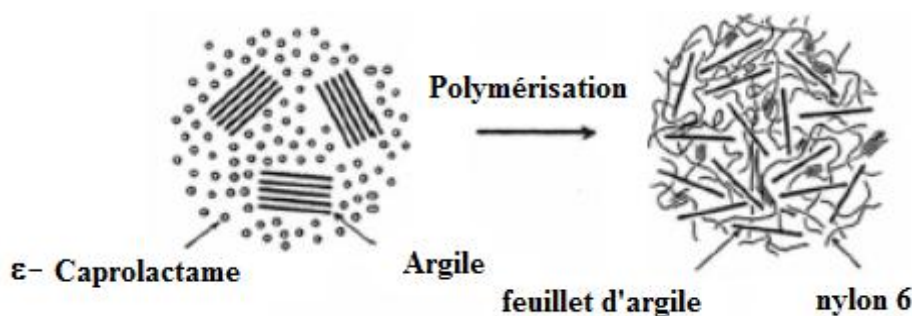


Figure I.4 : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al.[36]

Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation[37]. Lan et al.[38] montrent dans le cas d'époxyde qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation intralamellaire et extralamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée.

Des nanocomposites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ[7].

Alexandre et al.[39] ont développé une méthode appelée "polymerization-filling" pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une suppression de l'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées.

I.2.1.2 Mélange en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. Ainsi le nanocomposite est obtenu après récupération du solvant par évaporation. Différents types de solvants polaires ont été utilisés afin de tester leur effet sur l'intercalation (Aranda et al. [31]): eau, méthanol, acetonitrile ou les mélanges 1:1 d'eau/méthanol et de méthanol/acétonitrile. Parmi ces solvants, le mélange eau/méthanol s'est avéré le plus approprié pour l'insertion des chaînes de PEO.

Cette méthode fût efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène[40-42] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

I.2.1.3 Mélange à l'état fondu

Récemment, l'intercalation en milieu fondu dite "melt-intercalation" est devenue la technique standard de préparation des nanocomposites argile-polymère. La mise au point de nanocomposites polymère/argile par voie fondue de Vaia et al (1993, 1995)[43,44] se fait

directement par insertion des chaînes du polymère fondu au sein des galeries de silicates lamellaires. L'intercalation en phase fondue de [43, 44] est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Vaia et al [44] ont montré que les cinétiques d'intercalation des chaînes de polymères entre les feuillets d'argiles évalués par diffraction de rayon-X sont compatibles avec les temps de séjours couramment utilisés en extrusion.

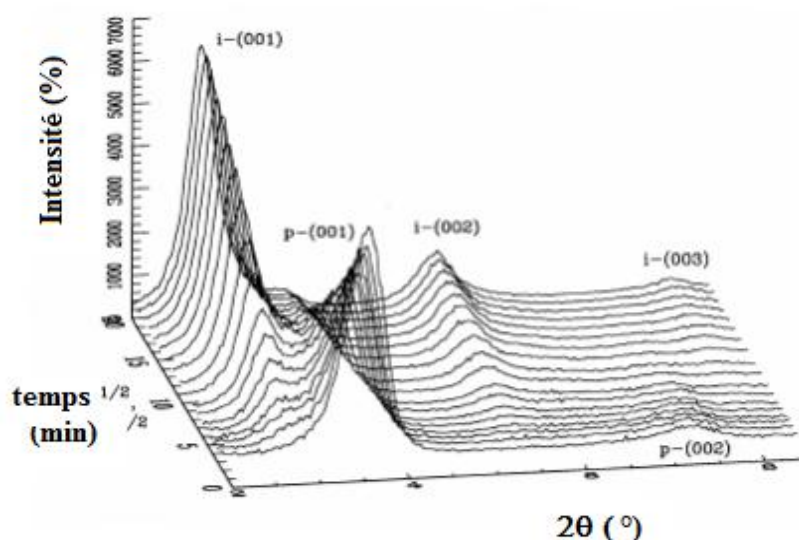


Figure I.5: Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al.[44]

Cette voie de synthèse des nanocomposites est particulièrement intéressante de point de vue industriel. Giannelis et al. [45] indique que les résultats de l'intercalation du polymère à l'état fondu sont déterminés par un effet de facteur d'entropie et d'enthalpie. En effet la diminution de l'entropie globale de la macromolécule est due au confinement des chaînes de polymères entre les feuillets d'argile. Cependant, cette diminution peut être compensée par un gain en énergie conformationnelle des chaînes alkyles de l'agent tensioactif. Le procédé de l'intercalation à l'état fondu permet de former directement des nanocomposites à l'aide des dispositifs ordinaires tel que des extrudeuses bi-vis ou des mélangeurs.

I.2.2 Microstructures des nanocomposites à renforts lamellaires

I.2.2.1 Morphologies classiques des nanocomposites lamellaires

Trois cas schématiques d'organisation des plaquettes de montmorillonite dans la matrice polymère sont distingués dans la littérature (Figure I.6):

- Dans le cas de faibles interactions entre les plaquettes et la matrice, ou de mauvaises conditions de cisaillement, les amas d'argile restent agrégés dans la matrice polymère. Ils forment une phase immiscible. On parle de microstructure à **phase séparée**, système équivalent à un microcomposite traditionnel talc-polymère.
- Lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère ont pu s'immiscer dans l'espace interfoliaire, la microstructure est qualifiée **d'intercalée**. La structure initiale sous forme d'amas de feuillets de montmorillonite n'a pas été détruite.
- Enfin, lorsque les amas d'argile ont été complètement délamérés et dispersés en feuillets unitaires dans la matrice, la microstructure est décrite comme **exfoliée**.

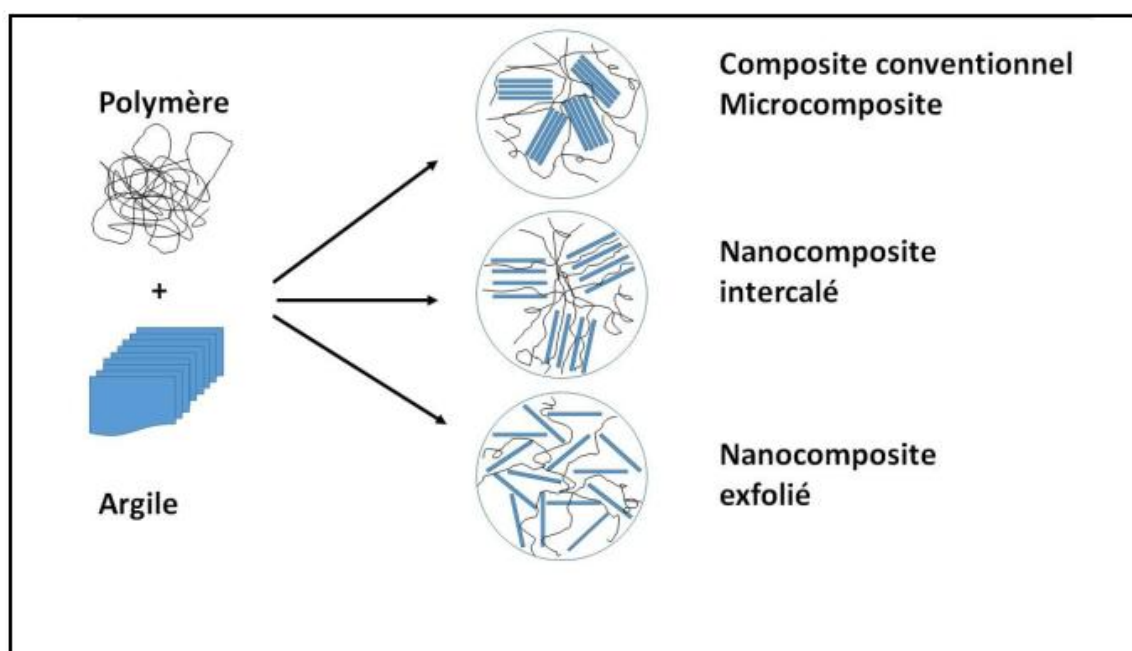


Figure I.6 : Structures classiques de nanocomposites polymère/argile : Microcomposite (composite conventionnel), Nanocomposite intercalée, Nanocomposite exfoliée[46]

I.2.2.2 Morphologies réelles des nanocomposites lamellaires

A ces morphologies bien identifiées peuvent s'ajouter d'autres morphologies plus complexes, mais peu prises en compte dans la littérature[7, 47–51]. Par exemple, en considérant l'orientation des amas d'argile et leur échelle de dispersion dans la matrice,

Lebaron[48] rend compte de l'ordre et du désordre de la microstructure à plus grande échelle (Figure I.7). Il définit des microstructures exfoliées ordonnées et exfoliées désordonnées.

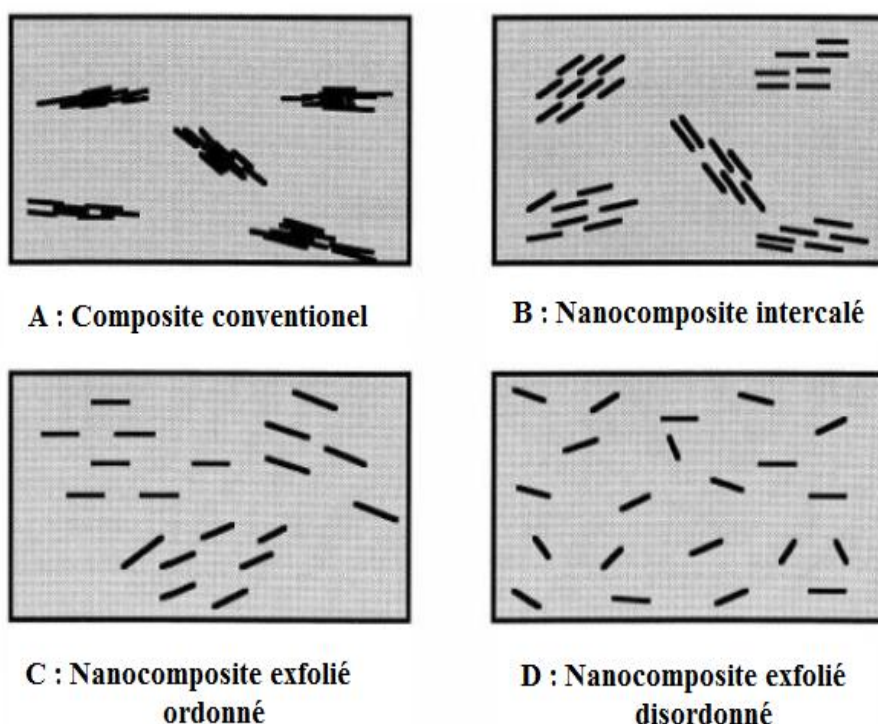


Figure I.7: Description de l'état de dispersion de l'argile dans un nanocomposite : notion de l'orientation des feuillets et échelle de dispersion [48]: (a) microcomposite traditionnel, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée ordonnée, (d) microstructure exfoliée désordonnée

De même, Ray[7] propose dans sa revue, une structure intercalée-floculée dans laquelle les particules primaires floculent grâce aux interactions entre les bords des feuillets (Figure I.7(A)). De plus, les microstructures décrites ci-dessus sont des cas idéaux où la dispersion en taille des amas d'argile (épaisseur et longueur) est homogène dans la matrice. En pratique, ces morphologies sont moins régulières et le plus souvent coexistent dans la matrice des amas immiscibles, des amas intercalés et des feuillets exfoliés (Figure I.7(B)). Peu d'études en font état[9, 51, 52, 46, 54, 55]. Pour mieux en comprendre la raison, il est important de décrire les techniques les plus utilisées pour décrire la microstructure des nanocomposites.

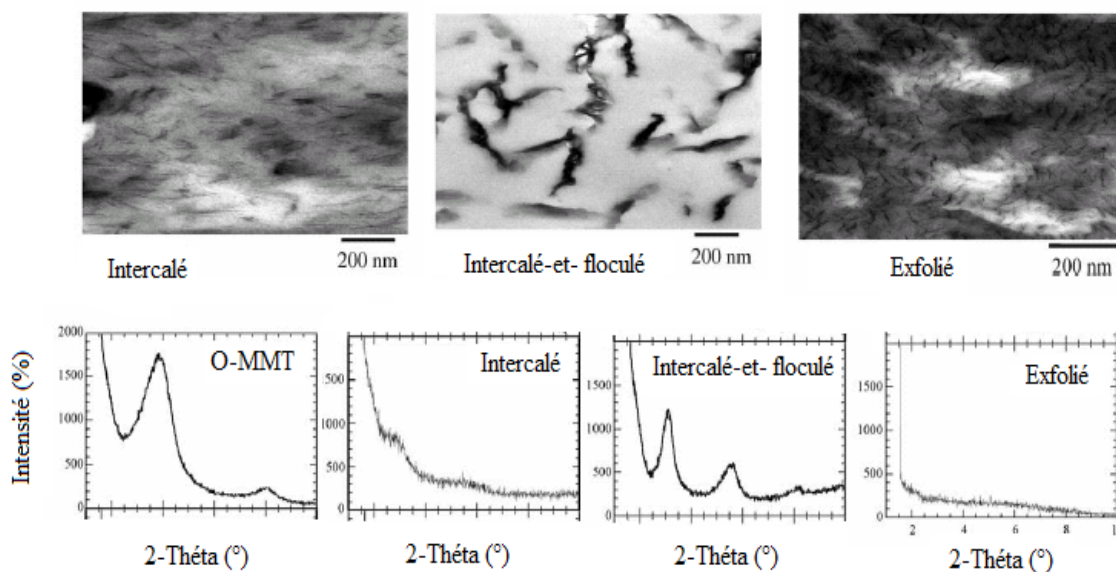


Figure I.8: Exemples de microstructures réelles de nanocomposites obtenues par TEM et DRX: microstructure intercalée, Intercalé-floculée, microstructure exfoliée [7, 56]

1.2.3 Analyse des morphologies

Deux techniques sont principalement utilisées pour l'interprétation de la microstructure des nanocomposites lamellaires: la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Transmission (MET) [2, 7].

1.2.3.1 La diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (Figure I.9). En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg, $n \lambda = 2d_{001} \sin(\theta)$, donnent lieu à un pic de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures d'amas intercalés et immiscibles dans la matrice. En revanche, dans le cas de microstructures exfoliées, l'empilement des feuillettes n'est plus réalisé de façon régulière, de ce fait il n'y a plus de pic de diffraction visible sur le diffractogramme. De plus, dans une morphologie réellement exfoliée, la distance interfeuillettes peut devenir trop importante par rapport aux limites imposées par l'appareillage, en pratique pour $2\theta < 1^\circ$ soit quand $d_{001} > 5\text{nm}$.

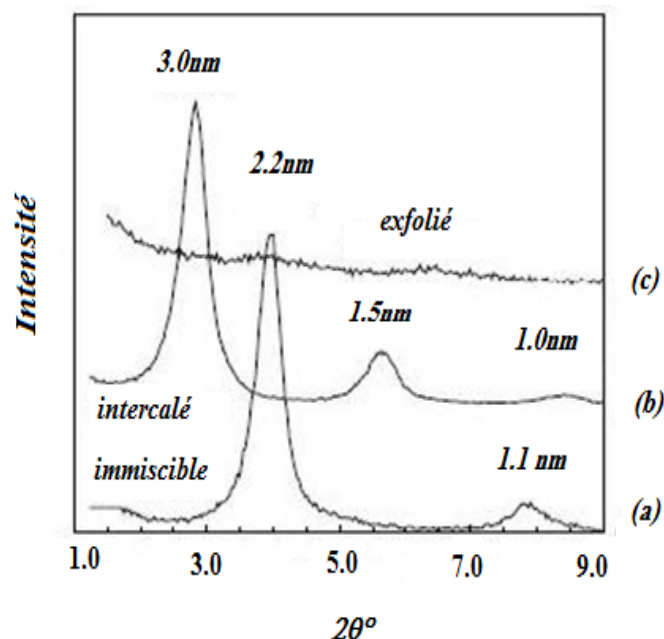


Figure I.9: Analyse de la microstructure du nanocomposite par Diffraction des Rayons X: (a) microstructure phase séparée, (b) microstructure intercalée, (c) microstructure exfoliée [45]

La diffraction des rayons X apparaît comme une technique rapide pour se renseigner sur la microstructure des nanocomposites. Il a cependant été montré que dans certains cas, l'amas de montmorillonite, bien qu'intercalé, ne peut pas donner de pic de diffraction [51, 57]. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette absence de pic de diffraction:

- les plaquettes ont une orientation préférentielle dans la matrice qui ne permet pas l'acquisition d'un pic de diffraction. C'est le cas, par exemple lorsque la direction de périodicité des plaquettes est parallèle à l'axe faisceau - détecteur en diffraction en réflexion ou perpendiculaire à l'axe faisceau - détecteur en diffraction centrale,
- trop peu d'amas existent pour donner lieu à un pic de diffraction suffisamment intense pour être détecté,
- la distance entre plaquettes au sein d'un même amas est mal définie. Par exemple, quand il y a une distribution non homogène du surfactant ou des chaînes intercalées dans l'espace interfoliaire,

– les amas contiennent trop peu de plaquettes. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction étant d'autant plus grande que le nombre de plans qui composent l'amas est faible (équation de Scherrer), le pic de diffraction devient trop large pour être détecté.

I.2.3.2 La microscopie Électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'observer directement les plaquettes de montmorillonite (Figure I.10). Le contraste observé est un contraste d'absorption, car la densité électronique des plaquettes de montmorillonite est supérieure à celle de la matrice polymère. Cependant, étant donné la faible épaisseur des plaquettes de montmorillonite (nanomètre), comparée à l'épaisseur typique d'une coupe ultramicrotomique (50 à 100 nanomètres), le contraste ne pourra être détectable que si les plaquettes exfoliées de montmorillonite sont vues sur la tranche[58]. Si les plaquettes de montmorillonite possèdent une orientation préférentielle dans le nanocomposite, il convient alors d'en tenir compte lors de la coupe par ultramicrotomie.

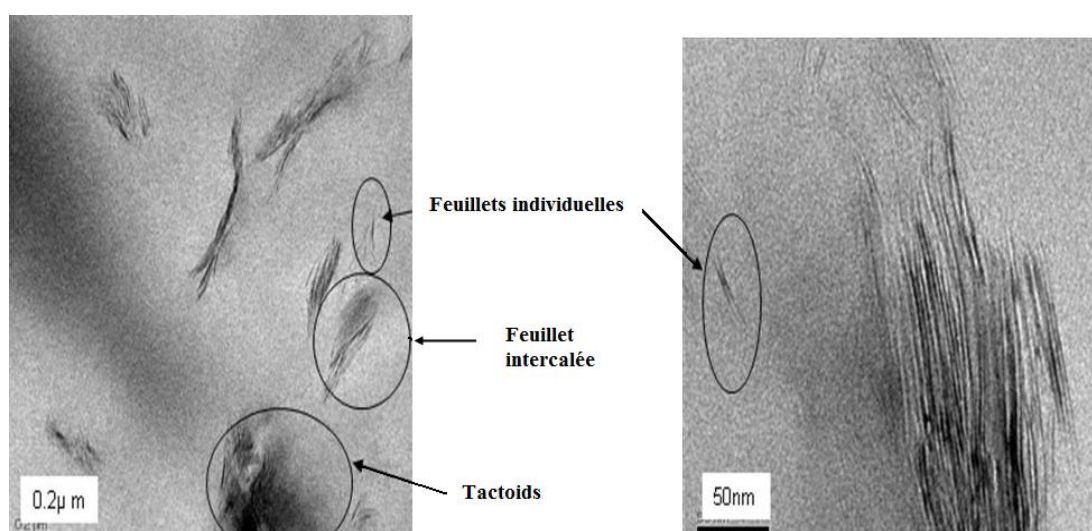


Figure I.10 : Analyse de la microstructure du nanocomposite par Microscopie Électronique à Transmission : feuillet intercalée, feuillets individuelles et des amas moins épais(tactoids)[59]

Du point de vue plus récent d'autre technique de caractérisation des nanocomposites ont été utilisés à savoir:

- L'analyse rhéologique;
- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN);

- Diffraction des Rayons X aux Petits Angles (SAXS).

I.2.4 Propriétés des nanocomposites

Les améliorations des propriétés physiques, mécaniques, thermiques des polymères sans affecter leurs légèretés ni leurs éventuelles transparences sont réalisées en utilisant des nanocharges dans des matrices polymériques. Ces améliorations sont due essentiellement à la taille de ces renforts, de leur dispersion, de leur surface spécifique élevée, possibilités de fonctionnalisation de ses surfaces et à leurs facteur de forme.

E. Propriétés mécaniques

➤ Comportement en traction

Malgré l'augmentation du module élastique et la résistance à la traction des nanocomposites lors de l'incorporation de l'argile dans le polymère, quelques mélanges présentent seulement une amélioration en comportement en rupture simultanément avec le module et la résistance à des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse comparés à la matrice pure[60]. Cela est particulièrement vrai lorsque l'argile est bien exfoliée dans la matrice polymère, ce qui permet une meilleure mobilité des chaines malgré la présence des charges rigides. En effet, pour les matériaux polymères tels que les polyoléfines et les polyamides, la contribution majeure de la ténacité vient de la déformation plastique. Pour les polymères semi-cristallins non-renforcés comme les PP et PE, différents modèles généralisés pour les déformations plastiques sont proposés à partir des tests en traction uniaxial [61]. La déformation des nanocomposites à matrices thermoplastiques est majoritairement par cavitation. Cette exaltation d'une plasticité à l'échelle nanoscopique offre la possibilité d'optimiser le rapport propriétés mécaniques et ténacité. Cependant, en présence d'agrégats, le glissement des feuillets d'argile limite les transferts de charge et favorise l'apparition de cavités critiques [62].

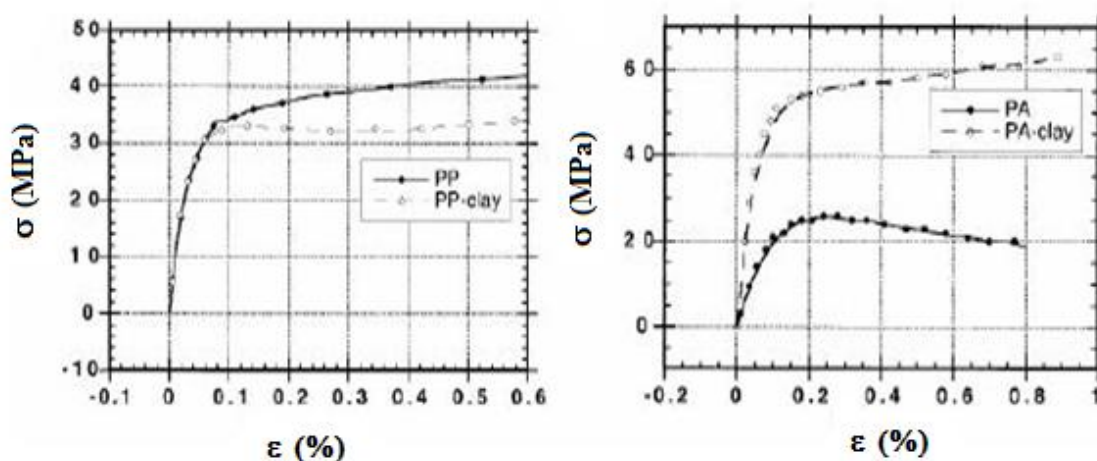


Figure I.11 : Evolution de la contrainte en fonction de l'allongement

Le comportement à la rupture des nanocomposites est aussi fonction des fortes interactions interfaciales entre la matrice et les feuillets d'argile et de leur état de dispersion dans la matrice [61]. La forte interaction interfaciale provoque l'augmentation de la contrainte à la rupture. Les polymères plus polaires tels que les polymères à base de nylon et de caoutchouc présentent beaucoup plus d'interactions interfaciales fortes avec les feuillets d'argile polaires et leurs nanocomposites présentent une amélioration en terme de contrainte à la rupture par rapport à celle du polymère vierge[63]. Dans le cas du PA6 préparé par polymérisation in situ, une augmentation de la contrainte à la rupture a été observée et ce grâce aux interactions fortes (liaisons ioniques) présentes entre le polymère et les feuillets d'argile qui en sont l'origine[64]. Dans le cas du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ces liaisons sont de types ions/dipôles[65]. De même, Alvi et al[66] ont amélioré l'allongement à la rupture des nanocomposites polyamide aromatique/argile modifiées en présence de l'aminosilane élaborés in situ, et ont conclu qu'à une concentration élevée d'argile, la séparation de phase peut prendre place et résulte en des faibles interactions interfaciales entre les deux phases conduisant en la fragilité des nanocomposites. Le maximum d'allongement à la rupture a été obtenu à 6 % de taux d'argile.

➤ Rigidité

Le module de Young qui caractérise la rigidité des matériaux est très important lorsque le nanocomposite présente une morphologie exfoliée quelle que soit la matrice du polymère dans laquelle la montmorillonite organophile est dispersée. Cette amélioration est supérieure à celle que pourrait conférer toutes les autres charges au même pourcentage. Elle est

généralement reliée au facteur de forme exceptionnel des feuillets de la montmorillonite. Plusieurs travaux ont montré que le facteur de forme des particules a une forte influence sur le module d'élasticité. **Vlasveld et al.**[67] ont analysé les modules d'un nanocomposite à base de polyamide-6. L'effet de facteur de forme sur le module relatif ($E_{\text{composite}} / E_{\text{matrice}}$) est montré sur la figure I.15. Les particules commencent à avoir un effet renforçant lorsque le facteur de forme est voisin de 10, tandis qu'autour de 1000 l'effet maximum est atteint.

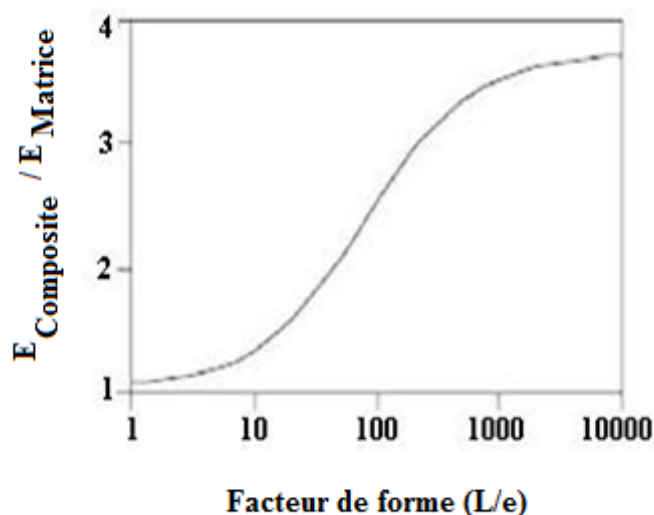


Figure I.12 : Effet de facteur de forme sur le module relatif[67]

En revanche, pour les matrices à chaînes très flexibles, il a été démontré (**Bousmina, 2006**)[68] que la structure complètement exfoliée n'est pas nécessairement la plus appropriée et qu'une structure tactoidale comprenant plusieurs feuillets est mieux appropriée, car les lamelles d'argile sont elles-mêmes flexibles et l'addition d'une charge flexible dans une matrice flexible ne change pas la rigidité finale du nanocomposite.

Comme il a été présenté précédemment, un facteur de forme important des lamelles d'argile permet d'améliorer le renforcement des matrices polymères. Cependant, afin d'améliorer le module de Young, il est impératif que les lamelles de la montmorillonite soient individualisées et uniformément dispersées à l'intérieur de la matrice. **Kojima et al.**[1] ont montré que lors de la préparation d'un nanocomposite polyamide à base de montmorillonite à 120°C avec une structure exfoliée, l'évolution du module de Young est plus importante que lorsque le polyamide contient de la saponite même avec une structure exfoliée. Ceci est

expliqué par la différence du facteur de forme des deux charges, le facteur de forme de la montmorillonite étant le double de celui de la saponite.

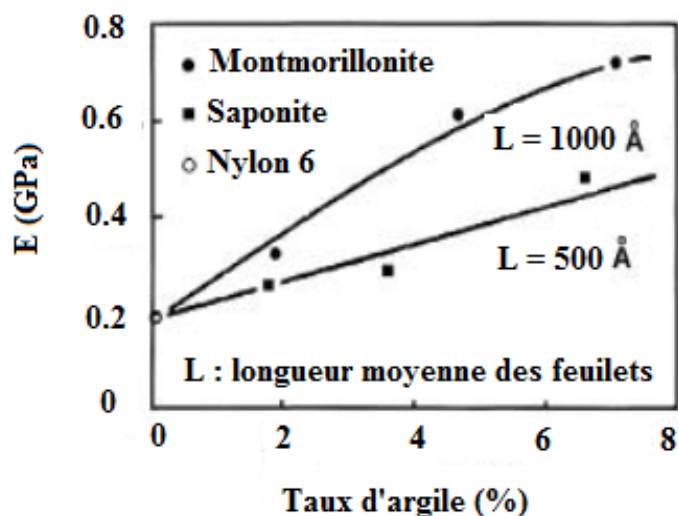


Figure I.13 : Variation du module à 120°C, $T > T_g$, en fonction du taux de renfort et de la longueur du renfort lamellaire dans une matrice polyamide-6[1]

➤ Dureté

La présence de l'argile modifiée améliore considérablement la dureté qui caractérise la rigidité superficielle des matériaux.

F. Absorption d'eau

L'effet de l'argile sur la perméabilité à l'eau a été étudié par **Tyan et al.**[69] en considérant un système montmorillonite/polyamide (pyromellitique dianhydride-4-4 oxydianiline) (PMDA-ODA), avec différent taux de montmorillonite. En utilisant 3% de masse de MMT, les auteurs ont trouvé un minimum d'absorption (figure I.14). Comme il est possible d'observer sur cette figure, avant et après cette valeur, l'absorption n'est pas si effective. Les auteurs pensent que cette situation peut être expliquée par le mécanisme d'absorption d'humidité du composite argile/polyamide lequel est contrôlé par deux facteurs principaux. Le premier correspond à la tortuosité du nanocomposite crée par la présence des feuillets d'argile dispersés. Le deuxième facteur est que l'argile a encore un caractère partiellement hydrophile.

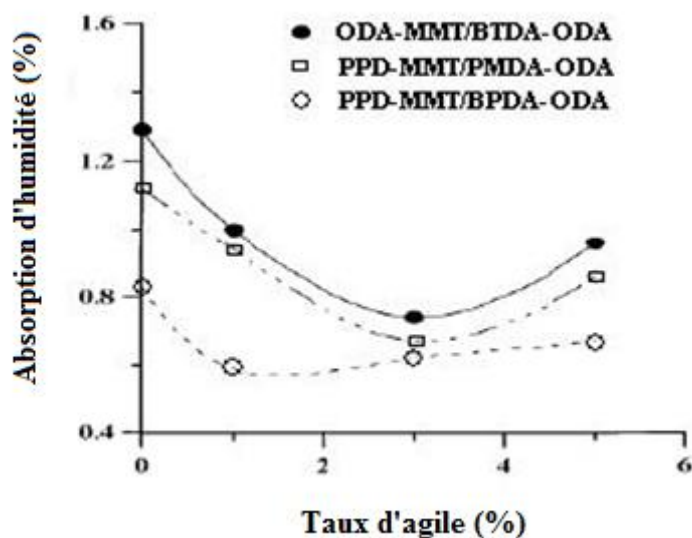


Figure I.14 : Absorption d'humidité des nanocomposites MMT/polyamide[69]

G. Stabilité thermique

L'ajout de l'argile dans la matrice polymère montre dans la plupart des cas des améliorations des propriétés thermiques des matériaux nanocomposites. Ceci traduit donc que les nanocomposites sont thermiquement plus stables que le polymère vierge. La stabilité thermique des matériaux polymères est normalement mesurée par la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et en déterminant leur température de dégradation. En général, les feuillets d'argile possèdent des propriétés barrières importantes, y compris le transport thermique et de masse, qui protègent les polymères du feu et rendent les produits dégradés lors de la décomposition difficiles à se volatiliser[61]. Le rôle que jouent l'argile dans la structure de nanocomposite et le type des surfactants utilisés peut être les principales raisons responsables de la différence dans la stabilité thermique des différents systèmes nanocomposites argiles polymères. L'argile agit comme barrière à la chaleur et assiste à la formation de charbon après la décomposition thermique. Les étapes initiales de la décomposition thermique s'énoncent comme suit, l'argile déplace la décomposition à une température supérieure et après cela, l'effet barrière de chaleur aboutit à une stabilité thermique inverse.

Par conséquent, les couches d'empilement de silicate peuvent gêner la chaleur accumulée qui peut être utilisée comme source d'accélération de processus de décomposition. Ce comportement est plus important dans le cas de nanocomposites exfoliés[43,70,71,56].

Les structures exfoliée/intercalée des nanocomposites s'écroulent lors de la combustion, ainsi la formation d'une enveloppe isolante bien ordonnée, empêche la diffusion des substances volatiles. Par conséquent, la chaleur dégagée lors de la combustion est réduite, et l'ignifugation des matériaux composites est améliorée[71,56].

Pour certains polymères dont la température de mise en œuvre se réalise à une température élevée (250-320 °C), tels que les nylons, le PET, polycarbonate (PC); la stabilité thermique des surfactants alkylammoniums souvent utilisés pour modifier les argiles (la température de décomposition thermique commence à partir de 150 °C[72] ne permet d'avoir une amélioration en stabilité thermique même si l'argile est exfoliée[73,74]. Au contraire, ces surfactants accélèrent le processus de décomposition thermique des nanocomposites et cela peut causer des variétés d'effets indésirables pendant la mise en œuvre ainsi qu'au produit final[75].

La force d'interaction du polymère et la surface de l'argile via des liaisons chimiques par l'intermédiaire du compatibilisant peut aussi augmenter la stabilité du nanocomposite [76,77]. Pour le nanocomposite à base de PE compatibilisé avec du silane, l'amélioration du comportement thermique par l'ajout de l'argile provient du fait que la liaison chimique établie entre le polymère et le feuillet d'argile est capable de résister à la haute température et d'empêcher l'efficacité de transfert de chaleur et de masse[78].

H. Propriétés barrière au gaz

L'abaissement de perméabilité au gaz est le résultat du facteur de forme élevé des feuillets d'argiles. Lorsque ces derniers sont bien dispersés dans la matrice polymère, ils forment un chemin de tortuosité pour les molécules de gaz qui vont passer à travers[79,80]. Les paramètres tels que la concentration, l'orientation et le degré d'exfoliation peuvent aussi contribuer à l'abaissement de la perméabilité.

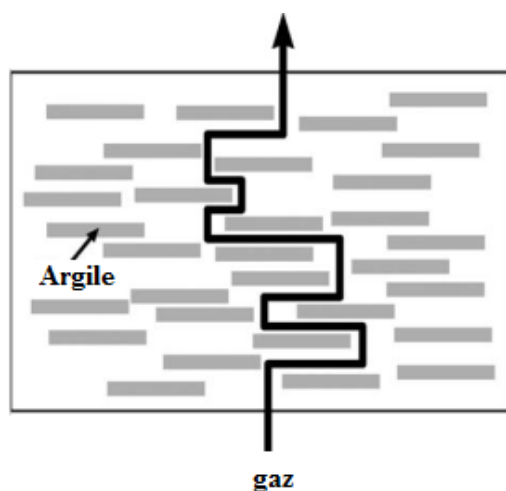


Figure I.15: Représentation schématique de l'augmentation de la tortuosité dans le cas d'un nanocomposite avec des plaquettes d'argile ayant un facteur de forme important[80]

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telles l'augmentation de la biodégradabilité, de la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs et leurs transparence. Dans les nanocomposites, plusieurs propriétés sont modifiées après l'incorporation des nanocharges de type montmorillonite. Ce gain global est obtenu par une dispersion parfaite des nanofeuillets dans la matrice de manière polymérique et par l'obtention d'une surface interfaciale entre la matrice organique et les nanocharges inorganiques maximale.

I .2.5 Nanocomposites polyéthylène/argile

Dans le but de suivre la dispersion des nanoparticules d'argiles dans des matrices polyoléfiniques, **Grazeilla et al. (2003)**[81] ont mené une étude sur des échantillons PE/ Cloisite C15A préparés à l'aide d'un malaxeur Hake rheomex à 200°C, avec une vitesse de rotation 60 rpm et un temps de résidence qui varie de 1 à 12 minutes. L'état d'exfoliation a été ensuite examiné par des études séparées en DRX. Il a été rapporté que les nanocomposites PE/ Cloisite C15A ont atteint une valeur maximale de la distance interlamellaire de la Cloisite C15A après 1 minute, alors qu'une baisse de cette dernière est observée pour des temps supérieurs. Cette baisse de distance des nanoparticules a été attribuée à la dégradation thermique du polymère.

Dans les mêmes conditions, les auteurs ont introduit au sein du PE/C15A un polyéthylène fonctionnalisé anhydride maléique (PE-g-MA) dans le but de parvenir à une

bonne dispersion de la Cloisite C15A. Une exfoliation quasi-totale de la montmorillonite a été atteinte, à l'exception de quelques domaines intercalés.

Arunvisut et al[82] ont étudié l'effet de l'addition d'une argile organophile sur les propriétés mécaniques et de barrière du PEBD en présence d'un agent compatibilisant de type PE-g-MA. La modification organique de l'argile a été réalisée par un alkylammonium de type (hydrogenated tallow alkyl dimethylammonium chloride contenant 64% de C18 et 31% de C16). Les auteurs ont trouvé une amélioration du module en présence de 7% de renfort de 100% par rapport à la matrice de PEBD et une diminution de la perméabilité de 24% pour le même taux d'argile.

Joon-Hee Lee [83] ont étudié des nanocomposites de polyéthylène (PE) / argile par mélange à l'état fondu en présence PP-g-MA et PE-g-MA comme agent de compatibilité. L'argile brute a été modifiée avec un agent d'organophilisation de type, octadécylamine, pour obtenir une argile organophile. Les matériaux ont été caractérisés en utilisant DRX, TEM, MEB et ATG. Les propriétés physiques et DMA ont été aussi évalués. Des tests de perméabilité des nanocomposites PE/argile ont également été étudiés. Des nanocomposites PE / argile avec l'agent de compatibilité PP-g-MA étaient mieux exfoliées. Les auteurs ont montré que les propriétés mécaniques et de barrière aux gaz s'améliorent à mesure que la teneur en argile augmente.

Nour et al [84] ont étudié le comportement en combustion de polyéthylène en présence d'une argile organophile (OMC), Cloisite 20A, préparé par ultrasonication. Les images AFM montrent que l'ultrasonication peut réduire la taille des particules argileuses dans la matrice polymérique et par conséquent l'argile peut jouer le rôle d'un retardateur de flamme. Les auteurs ont montré que l'addition de OMC au PEBD améliore le rendement de carbonisation.

Atul Rajan et al[85] ont étudié le comportement d'absorption d'humidité de PEBD/EVA en présence d'une argile modifiée à l'état fondu suivi d'une injection. L'argile a été modifiée par l'octadécylamine et aminopropyltriéthoxysilane. L'argile est ajoutée en quantité (pnr) dans le blend. Les nanocomposites ont été évalués en termes de leur comportement en absorption. Cette dernière est réduite par rapport au blend à un taux de 4phr d'argile.

Ghaboune et al[86] ont utilisé la polymérisation in-situ pour préparer un nanocomposite à base de polyéthylène en présence d'un catalyseur Ziegler-Natta. La microscopie électronique à transmission (TEM) a révélé la formation d'un nanocomposite intercalé. Les mesures des propriétés mécaniques montrent une augmentation de la rigidité (environ 50%) et la résistance (environ 20%) du nanocomposite par rapport à celle du PE. L'analyse dynamique mécanique a révélé une augmentation de 25% du module de conservation par rapport à celle du PE pur.

De même **Fu-An He et al**[87] ont utilisé la même technique pour préparer toujours un nanocomposite à base de polyéthylène en présence d'un catalyseur Ziegler-Natta supporté sur une argile organophile (organoclay/MgCl₂, AlEt₃). La diffraction de rayon-X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) confirme l'exfoliation des feuillets d'argile.

Zitzumbo et al[88] ont étudié des nanocomposites à base de mélanges de PEHD et EPDM en présence d'une argile organique et de EPDM-g-MA comme agent de compatibilité. L'effet combiné de l'argile et de l'EPDM-g-MA sur le comportement rhéologique a été étudié. Les auteurs ont observé une augmentation de la viscosité dû à la formation d'un réseau structural de percolation induit par la présence de couche de silicate intercalée et exfoliée. Comme déduit des études rhéologiques, une morphologie basée sur des micro-domaines nanostructurés dispersés en PEHD en phase. Les analyses DRX et le MEB suggèrent que deux phénomènes de transport différents prennent simultanément place pendant le processus d'intercalation à l'état fondue. L'un est dû à la diffusion des chaînes de PEHD dans le tactoïd et l'autre à la diffusion de l'agent compatibilisant EPDM-g-MA dans les galeries de silicate.

En terme de module, on trouve presque systématiquement une augmentation. Par exemple, **Zhao et al**[89] trouvent que les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PE avec de la montmorillonite modifiée par le chlorure d'ammonium dioctadécyle diméthyle (DOAc) et par le chlorure d'ammonium (N-γ-triméthoxysilanepropyle) octadécyle diméthyle (JSac) sont améliorées (Tableau I.4). La contrainte de traction des nanocomposites à renfort JS augmente de 14% à 27% par rapport à la matrice, le module de 10% à 87%. De plus, les augmentations du facteur de forme et du niveau d'orientation des plaquettes d'argile renforcent le module du nanocomposite.

Tableau I.4: Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PE et à renfort JS [90].

Echantillon	Résistance à la traction (MPa)	Flexural strength (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Résilience (Izod)(J/m ²)
PE	22 ± 1,2	26 ± 1,1	710 ± 54	20 ± 4,1
PE/JS5	25 ± 1,4	28 ± 0,8	780 ± 61	16 ± 4,6
PE/JS10	27 ± 1,1	33 ± 2,0	1050 ± 63	16 ± 3,4
PE/JS15	28 ± 1,4	38 ± 1,3	1330 ± 108	12 ± 2,9

Nanobiocomposite à base d'amidon

I.3 Amidon natif

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs. L'amidon est biosynthétisé sous forme de grains dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique[91]. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30% à 70%), les tubercules (60% à 90%) et les légumineuses (25% à 50%). 50% de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine. C'est un nutriment abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire (figure I.16) [91].

Dépendant sur l'origine botanique de la plante, les granules d'amidon peuvent avoir différentes forme (sphère, plaquette, polygone) et une taille qui varie entre 1 à 100µm. Ces granules sont composés de deux homopolymères (α -D-glycopyranose), amylose et amylopectine. Les propriétés de ces homopolymères sont reliés directement à la source botanique. En plus, l'amidon peut contenir des faibles proportions de d'autres composés tel que des protéines, lipides et de minéraux (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Compositions et caractéristiques physico-chimiques des différents amidons [92]

Amidon	Amylose* (%)	Amylopectine* (%)	Lipides* (%)	Protéines* (%)	Minéraux* (%)	Cristallinité (%)	Eau † (%)
Blé	26-27	67-68	0,63	0,3	0,1	36	13
Maïs	26-28	71-74	0,63	0,3	0,1	39	12-13
Maïs cireaux	<1	99	0,23	0,1	0,1	39	/
Amylomaïs	52-80	18-46	1,11	0,5	0,2	19	/
Pomme de terre	20-24	65-85	0,03	0,05	0,3	25	18-19

* Proportion à sec

† % d'eau à 65 % RH et 20 °C

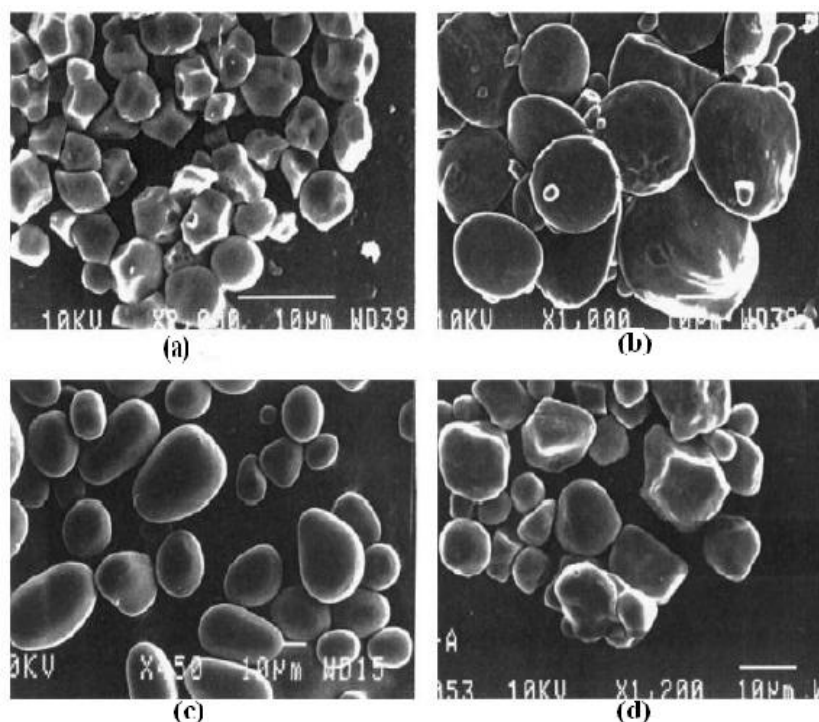


Figure I.16: Clichés MEB (Microscope Électronique à Balayage) de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs [93]

I.3.1 Amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire constituée de résidus D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons α -(1,4) (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (Figure I. 17). Elle possède une masse molaire comprise entre 10^5 et 10^6 g/mol. L'amylose native présente des degrés de polymérisation (DP) entre 500 et 6000 qui varient selon l'origine botanique de la molécule. Certaines chaînes d'amylose peuvent être faiblement ramifiées par des liaisons α -(1,6) (< 1%).

Les chaînes d'amylose adoptent une conformation en simple ou double hélice parallèle à enroulement sénestre par rotation autour de la liaison α -(1,4). L'hélice est formée de six motifs glucosidiques par tour de 2.14 nm de pas.

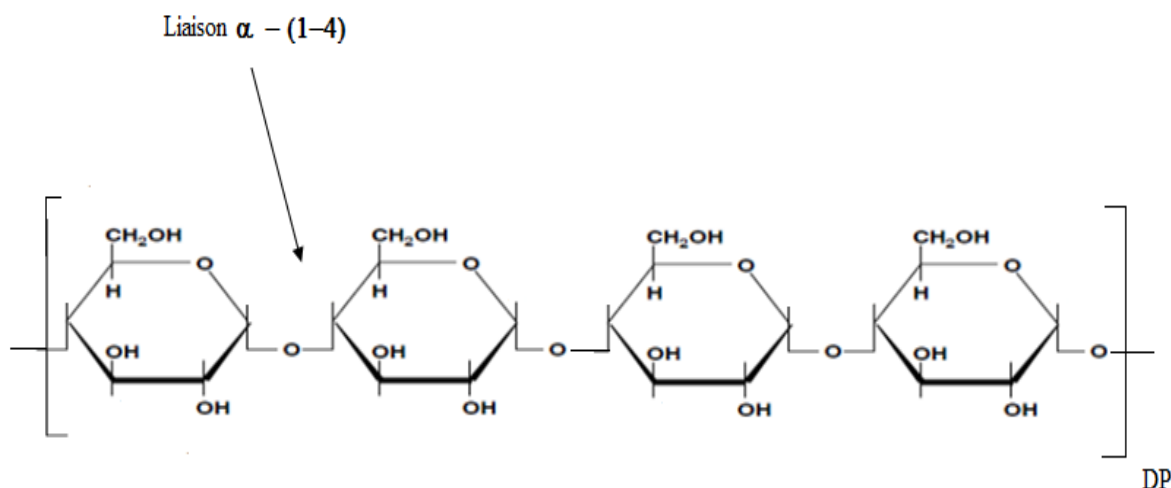


Figure I.17 : Structure de l'amylose[94]

Lorsque l'amylose est mis en solution, il y a instantanément un arrangement en hélice de la chaîne macromoléculaire créant une cavité hébergeant la molécule hydrophobe. En effet tous les hydroxyles équatoriaux des résidus glucose se trouvent à l'extérieur de l'hélice, créant ainsi, au sein de celle-ci, une cavité hydrophobe de 4,5 Å de diamètre.

I.3.2 Amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (70-80%). Les unités de D- glucose sont principalement liées par des liaisons de types α (1-4) (95%) et quelques liaisons α (1-6) (5%) (figure I.18) entraînant une structure hautement ramifiée. L'amylopectine est caractérisé par des masses moléculaires très élevées (10^7 - 10^8 g/mol) qui dépendent de l'origine botanique et des conditions physiologiques lors de la synthèse [98]. Les chaînes d'amylopectine peuvent être classées en trois catégories selon leurs tailles et leurs de polymérisation (DP):

- Les chaînes courtes de type A (DP entre 15-20);
- Les chaînes de type B(DP moyen entre 40-45): chaînes branchées par des chaînes de type A et par des chaînes de type B;
- Les chaînes de type C de DP moyens supérieurs à 60.

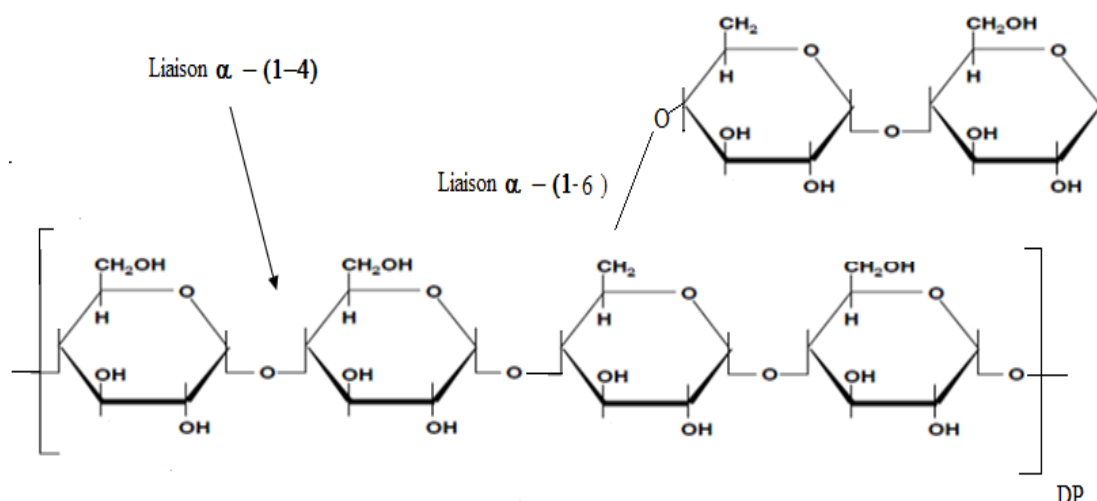


Figure I.18 : Structure de l'amylopectine[95]

I.3.3 Structure granulaire d'amidon: organisation semi-cristalline

L'amidon natif à une forme granulaire et possède une structure semi-cristalline. Les grains ont une morphologie variée: sphérique, lenticulaire, polyédrique,... Les grains présentent une cohésion radiale et tangentielle suite à l'établissement des liaisons hydrogènes intramoléculaires. La structure cristalline peut être de type A, B, C selon l'origine botanique. Les réseaux cristallins des types A et B sont constitués en double hélice gauche à 6 monomères par tour. Le type B est un assemblage hexagonal qui contient une colonne d'eau dans le centre. Il est donc moins compact que le type A, en double hélice. Le type C est une structure intermédiaire des deux types A et B[96]. Selon l'origine botanique, la cristallinité type A est caractéristique des céréales, le type B des tubercules et le type C des légumineuses et des racines. Un autre type de cristallinité, type V, résulte de la formation de complexes entre l'amylose et différentes molécules telles que les lipides, l'iode ou les alcools. La structure de type V_h (ou V hydraté) est caractéristique d'amyloses complexées avec certains alcools et lipides. La Figure I.19 montre l'arrangement structural d'une coupe d'un grain d'amidon. Ce grain partiellement hydrolysé montre une organisation sous forme de couches concentriques où il y a une alternance entre lamelles amorphes et cristallines[97]. Sur cette même figure on trouve les diffractogrammes des types A, B et V_h obtenus par diffraction des rayons X.

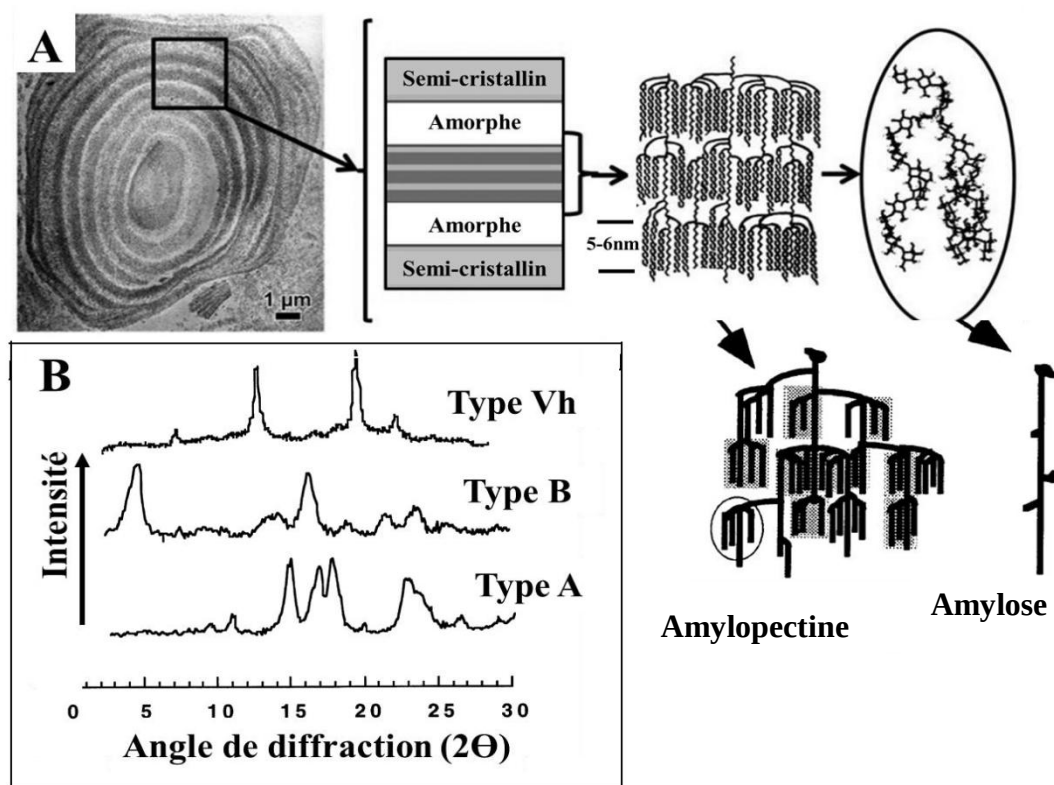


Figure I.19: Structure du grain d'amidon et diffractogrammes de différents types de cristallinité. (A) Différents niveaux d'arrangement structural d'un grain d'amidon partiellement hydrolysé, ainsi que le placement des homopolymères constitutifs de l'amidon, (B) diffractogrammes des trois types de cristallinité présentes dans les grains[97]

I.3. 4 Plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, il possède une température de transition vitreuse supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions via liaisons-hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymériques. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon. Comme il est illustré par la figure I.20, le plastifiant (molécules bleues) va s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g)

et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise.

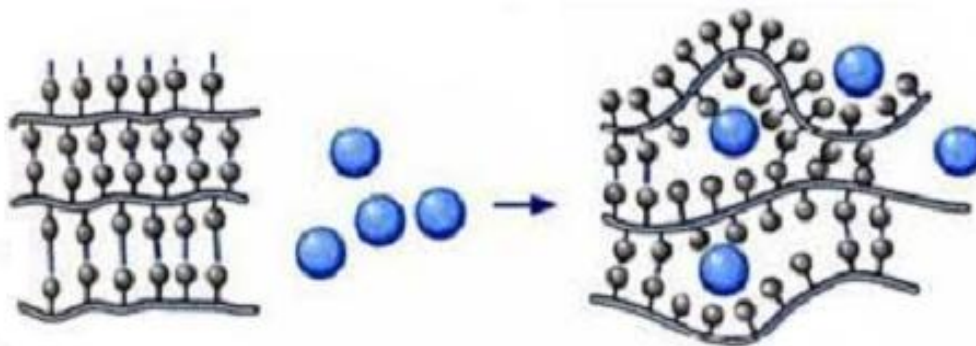


Figure I.20: Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

I.3.4.1 Les plastifiants de l'amidon

La plastification étant une étape essentielle afin de détruire les sphérolites présentes dans les granules et de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique (Thermoplastic Starch, **TPS**). Le choix du plastifiant est aussi un paramètre important. Le plastifiant a pour effet d'abaisser à la fois la température de transition vitreuse et la température de fusion de l'amidon et de détruire la structure semi-cristalline de l'amidon[98]. Le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon, de par son caractère hydrophile est l'eau [99-101]. Cependant l'eau est un composé volatil susceptible de s'évaporer pendant l'étape de mise en œuvre ou pendant le conditionnement ultérieur. La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation d'interactions intermoléculaires et de ce fait une évolution des propriétés du matériau. C'est pour cette raison que d'autres molécules moins volatiles sont dans ce cas favorisées.

Parmi ces molécules, la famille des polyols est la plus employée dans la littérature, puisque de par les groupes hydroxyles présents sur ces molécules, ils sont capables de venir rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes pour en créer des nouvelles. Une autre famille largement rencontrée dans la littérature rassemble les molécules ayant des groupes amides. Enfin on peut trouver des mélanges de plastifiants. De manière générale, le pouvoir plastifiant d'une molécule dépendra de sa masse molaire et du nombre de groupes hydroxyles présents sur la molécule. En effet, la masse molaire va directement influencer la diffusion de la

molécule dans les granules d'amidon. Plus la molécule aura une masse molaire faible, la diffusion deviendra meilleure. Concernant le nombre de groupes hydroxyles, plus le nombre de fonctions alcool sera important, le pouvoir plastifiant sera amélioré.

- Les polyols

Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol [102-105]. Le pouvoir plastifiant de cette molécule est très important à partir de faibles températures ($\sim 60^{\circ}\text{C}$). Ceci est principalement dû à sa relative faible masse molaire et à son nombre de groupes hydroxyles par molécule (i.e. 3). Le problème majeur rencontré avec l'amidon plastifié avec du glycérol, c'est qu'il reste sensible à la rétrogradation. D'autres polyols sont également utilisés pour plastifier l'amidon. On peut citer par exemple les glycols [102, 106], le sorbitol [102], le xylitol [107] et des sucres tels que le sucrose [108], le fructose [109] ou le glucose [110]. Ainsi, on peut également trouver des mélanges de polyols. **Qiao et al.** [107] ont, par exemple, mélangé du glycérol avec des polyols de masses molaires plus élevées tels que le xylitol, le sorbitol ou le maltitol. Ils ont ainsi observé que l'ajout d'un plastifiant de haute masse molaire à un plastifiant conventionnel (i.e. le glycérol) améliorerait la stabilité thermique et la contrainte à la rupture. **Follain et al.** [111] ont quant à eux étudié l'effet du maltose sur les propriétés mécaniques du système amidon/glycérol/eau. Ils ont observé que l'ajout du maltose avait un effet co-plastifiant efficace pour une concentration en glycérol supérieure au point de saturation de l'amidon. Ils ont également remarqué une augmentation de la déformation à la rupture avant et au point de saturation suivi d'une diminution. **Nancy L. Garcia et al.** [112] ont étudié l'effet de l'addition de glycérol sur la morphologie du système Amidon/glycérol/nanocristaux d'amidon.

I.3.5 Mélanges à base d'amidon

Les propriétés viscoélastiques et mécaniques de l'amidon thermoplastique (TPS) sont fortement dépendantes de la proportion du plastifiant utilisée pendant l'étape de plastification. Cependant même avec une quantité significative du plastifiant, les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique restent relativement limitées. Pour remédier à ces défauts, l'amidon est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles de mise en œuvre, à d'autres polymères, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique.

I.3.5.1 Mélange Amidon/Polymères synthétiques

Parmi les mélanges amidon/polymères synthétiques que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature, le polyéthylène et le polypropylène sont les polymères synthétiques les plus présents. De part leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leur grande cadence de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique est intensivement augmentée ces dernières années. L'inconvénient majeur de ces polymères est qu'ils ne sont pas biodégradables, leurs mélanges ne le sont pas complètement. Ainsi, leur intérêt est donc limité, et leur utilisation permet uniquement de réduire l'apport en matières fossiles dans la fabrication des matières plastiques et de réduire les coûts.

I.3.5.2 Mélanges Amidon/Polypropylène

Les études concernant les mélanges amidon/polypropylène (PP) sont beaucoup moins nombreuses dans la littérature lorsqu'elles sont comparées à celles des mélanges amidon/PE. La plupart des études ont porté sur des composites dont le polypropylène joue le rôle de matrice et l'amidon non plastifié est dispersé sous forme de poudre.

Parmi ces études, **Bagheri et al.** [113] ont fait varier la concentration en amidon de 2 à 6% en poids et ont observé une bonne dispersion des particules d'amidon dans la matrice après cinq minutes de mélanges. Ils ont également relevé une meilleure sensibilité du polypropylène à la dégradation en présence d'amidon comparé au polyéthylène, rendant les échantillons susceptibles à la biodégradation.

Roy et al. [114] ont utilisé des concentrations plus importantes en amidon (5 à 20% en poids) et qui ont été incorporées dans la matrice de polypropylène. Ces auteurs ont noté une amélioration significative du module d'Young, de la résistance et du module en flexion avec l'ajout de l'amidon. Par contre, une diminution de l'élongation à la rupture, la contrainte maximale ainsi que la dureté ont été observés.

Hamdan et al. [115] ont utilisé l'analyse mécanique dynamique (DMA) comme moyen de caractérisation pour étudier les propriétés mécaniques à l'état dynamique du système PP/Amidon. Le module E' et $\tan \delta$ s'est révélé inchangeable pour des concentrations variant entre 10 et 33% mais, à une concentration de 50% d'amidon ces paramètres augmentent. Par Analyse calorimétrique différentielle (DSC), la température de fusion augmente avec la quantité d'amidon, les propriétés mécaniques diminuent et la microscopie

électronique à balayage révèle une bonne dispersion des particules d'amidon dans la matrice polymérique.

Liu et al. [116] se sont intéressés à la cristallisation de polypropylène chargé en amidon dont la taille des grains est différente. Dans ce cas, une dispersion homogène a été observée même lorsque le polypropylène et l'amidon ne sont pas compatibles. L'amidon a pour effet de réduire la vitesse et la température de cristallisation de la matrice.

D'autres études ont porté sur des mélanges de polypropylène avec un amidon plastifié. **Rosa et al.**[117] ont entrepris une étude sur des mélanges polypropylène/amidon plastifié (20% de glycérol) pour des concentrations en amidon allant de 5 à 30% en masse et ont abouti à des mélanges qui ont été caractérisés mécaniquement et thermiquement. Ainsi, il a été démontré que l'incorporation d'amidon plastifié sans utilisation d'agent compatibilisant réduit considérablement les propriétés mécaniques. Une diminution de la stabilité thermique a également été observée. Les même auteurs [118] ont étudié l'influence de l'addition de l'amidon plastifié (TPS) sur les propriétés du composite PP/PE. Une réduction de l'indice de fluidité et des propriétés mécaniques ont été observées. Ceci peut être dû à une séparation de phases entre les constituants du système.

Contrairement à l'étude précédente, **Deleo et al.**[119] ont utilisé l'amidon plastifié (40% de glycérol) en tant que phase continue et l'ont mélangé avec du polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) (0 à 15% en masse). Ils ont jugé que ces mélanges avaient auguraient des applications potentielles en tant qu'élastomère du fait de la très faible température de transition vitreuse ($\sim -50^{\circ}\text{C}$) et de la présence d'un plateau caoutchoutique s'étendant de la température ambiante jusqu'à 170°C .

Inherika et al. [120] conclurent que la présence de l'amidon dans le polypropylène induit un changement dans la biodégradabilité du polypropylène. A des quantités au-delà de 30% induisant une très bonne dégradation accompagnée d'une réduction de propriétés mécaniques mais, avec des quantités inférieures à 30% et par contre les propriétés mécaniques se trouvent améliorées.

Les études précédemment cités se sont focalisées sur des polypropylène/Amidon dont ils présentent des propriétés faibles. Afin de renforcer ces mélanges et d'améliorer la compatibilité des mélanges PP/Amidon thermoplastique, une argile à l'échelle nanométrique et un agent compaibilisant ont été ajoutées.

Une étude menée par **Ferreira et al.** [121] sur l'effet de l'addition d'une argile organophile sur les propriétés du composite PP/TPS. La diffraction de rayon-X révèle une augmentation de la cristallinité de 62-72% par rapport à la matrice de polypropylène. La DMA, MEB et DRX montrent que l'amélioration de la compatibilité est due à la présence de l'argile organophile.

Doleo et al. [122] ont utilisé deux types d'argile, une non modifiée (sodique, MMT) et l'autre modifiée (Cloisite 30B) en présence d'un agent compatibilisant. La microscopie électronique à transmission (MET) indique que la MMT est localisée dans la phase de TPS alors que la cloisite 30B est localisée dans la phase TPS ainsi qu'à l'interface entre le TPS et le PP. L'addition de l'argile augmente la contrainte et le module par contre l'allongement se trouve ainsi réduit. Ces améliorations ont été attribuées à l'ajout de l'argile qui agit comme agent de renforcement en induisant un changement dans la morphologie du système.

Les mélanges de polymères

Le domaine de recherche des mélanges de polymères n'a cessé de croître durant ces dernières décennies et demeure attrayant de par ses diverses possibilités de combiner les performances et les coûts de production à l'échelle industrielle. Le mélange de polymères s'est révélé donc être une alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés hautement améliorées. L'optimisation des propriétés difficile à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères développant une synergie de propriétés des différents polymères lorsqu'ils sont mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de réserver une attention particulière au développement de la morphologie au cours du processus de fabrication et de mise en œuvre car c'est ainsi que les propriétés finales du matériau vont dépendre. D'une manière générale, deux polymères différents d'origine purement chimique sont non miscibles entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique.

I.5 Thermodynamique des mélanges de polymères

Il existe essentiellement deux catégories de mélanges: les systèmes miscibles et immiscibles. Bien que les mélanges de polymères impliquent majoritairement des systèmes complètement immiscibles, il est nécessaire de définir leurs limites. Le paramètre

thermodynamique qui détermine si deux substances se mélangent uniformément ou non est nommé l'énergie libre de mélange. Elle est basée sur la fonction thermodynamique de Gibbs à température et à pression constantes comme conditions pratiques d'un point de vue expérimental. En théorie, la miscibilité d'un système se traduit par les inégalités mathématiques suivantes:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_{comb} < 0 \dots\dots\dots I.1$$

Où ΔH_M correspond à l'enthalpie d'interaction: c'est la partie énergétique liée aux interactions. ΔS_{comb} correspond à l'entropie combinatoire: c'est la partie liée aux conformations et au désordre. Pour que le mélange ait une chance d'être miscible, il faut que l'enthalpie libre de mélange soit négative ($\Delta G_M < 0$).

Il est possible de calculer l'énergie libre de mélange grâce à la théorie de Flory-Huggins [123]. Le mélange est représenté sur un maillage régulier (Figure I.21) où chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire. Différentes hypothèses simplificatrices ont été utilisées dans le développement de ce modèle:

1. les chaînes sont isomoléculaires ;

Hypothèse de champ moyen (sans solvant et degré de polymérisation de A (N_A) égal à celui de B (N_B));

2. les chaînes sont idéales. Elles sont placées dans le réseau selon une marche au hasard et on considère qu'il n'y a pas de volume exclu;

3. les fluctuations de concentrations sont négligeables;

La probabilité d'avoir un motif A à côté d'un B correspond à la composition globale;

4. la compressibilité est négligeable ($\Delta V = 0$); (La fraction volumique de motif φ_i est égale à la fraction molaire)

5. l'interaction effective $kT \chi = \frac{\Delta H}{\varphi_A \varphi_B}$ est constante.

Avec χ : paramètre d'interaction de Flory, k : la constante de Boltzmann et T : la température en kelvin.

Cette approximation est bonne lorsque qu'il n'y a que des forces de Van der Waals.

A partir de ces hypothèses, qui ne sont pas toujours vérifiées, on peut calculer ΔS .

$$\Delta S = -k (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \dots \dots \dots \text{I.2}$$

Avec k la constante de Boltzmann, n_A et n_B le nombre de molécules de A et B, N_A et N_B

représente le degré de polymérisation de A et B et $\phi = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B}$

En admettant que seuls les motifs voisins s'interagissent, l'enthalpie peut être exprimée par la relation suivante:

$$\Delta H = kT \chi \phi_A \phi_B \dots \dots \dots \text{I.3}$$

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory.

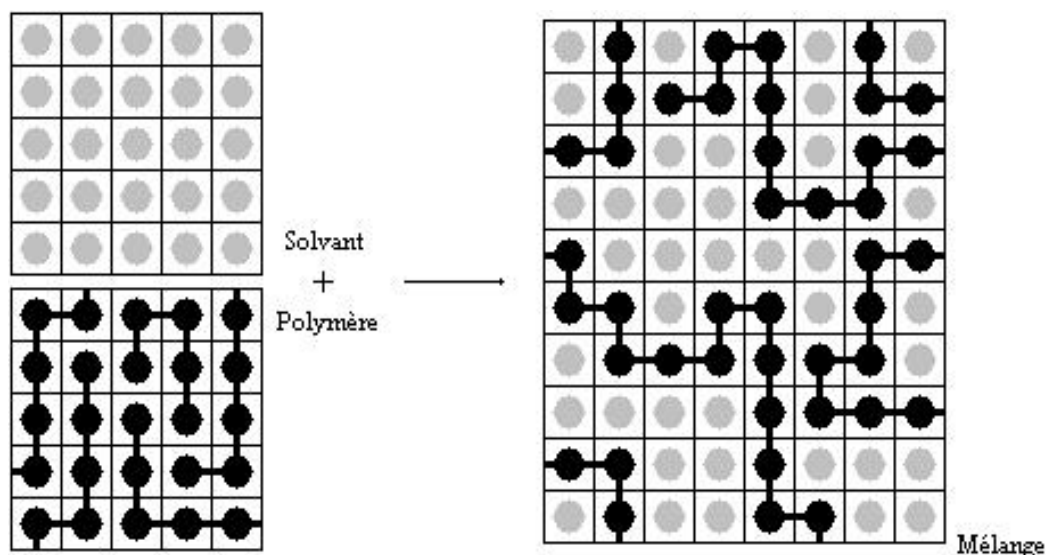


Figure I.21 : Modèle de réseau de FLORY [123]

L'enthalpie libre de mélange par site en tenant compte de l'entropie et de l'enthalpie exprimé ci-dessus peut donc s'écrire :

$$\Delta G = kT \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \right) \dots \dots \dots \text{I.4}$$

Avec la formule de Flory-Huggins, il faut $\chi < 0$ ou très faible pour avoir $\Delta G < 0$

De la théorie de Flory-Huggins, on peut tirer des paramètres recouvrant différentes notions cependant relativement voisines. Ces différents paramètres permettent d'aboutir à

l'expression de tensions de surface propres de chaque polymère en présence et à partir desquelles on aboutira à l'expression de tensions interfaciales responsables de la morphologie et de la cohésion du mélange final.

I.5.1 Compatibilisation des mélanges

L'importance de l'interface dans des systèmes polymères multiphasiques est depuis longtemps connue. Les interactions physiques et chimiques aux limites entre deux phases contrôlent les performances globales de mélanges de polymères immiscibles. Des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes de mélanges de polymères immiscibles doivent être reliées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases. Xanthos et al. [124, 125] ont clairement résumé les différentes voies utilisées afin de compatibiliser un mélange de polymères.

La compatibilisation est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges non miscibles dans le but de compatibiliser trois principaux effets désirés:

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

I.5.1.1 Méthodes de compatibilisation

Il existe globalement deux voies pour améliorer la compatibilité des mélanges de polymères non miscibles:

- ✓ La première se fait grâce à l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (copolymère préformé, compatibilisant). Ce compatibilisant doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou capables de faire réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Dans cette catégorie. On peut trouver entre autres les copolymères greffés ou blocs ainsi qu'une grande variété de produits chimiques réactifs de faibles masses molaires. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère bloc comme compatibilisant se base sur le fait qu'il doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. Un

copolymère peut être considéré comme agent interfacial dès lors qu'il agisse à l'interface comme un émulsifiant.

✓ La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion. Pendant le mélange à l'état fondu de deux polymères fonctionnalisés, des blocs inter-chaînes ou des copolymères greffés peuvent être formés à des concentrations diverses par liaisons covalentes ou ioniques. Les compatibilisants formés in situ ont des segments chimiquement identiques à ceux des homopolymères non réactifs et sont supposés être localisés préférentiellement à l'interface en vue d'abaisser la tension interfaciale [125].

Une grande variété de groupements polaires tels que l'anhydride maléique, le méthacrylate de glycidyle, l'acide acrylique, le maléate de diéthyle, l'acrylate de butyle, polyallyle ont été utilisés pour renforcer les interactions et par la suite avoir une compatibilisation en greffant ces molécules sur les chaînes des polymères, particulièrement sur des polyoléfinés (figure I.22). Toutes ces fonctions sont capables de réagir avec une amine primaire et pour la plupart avec un acide carboxylique [126-129].

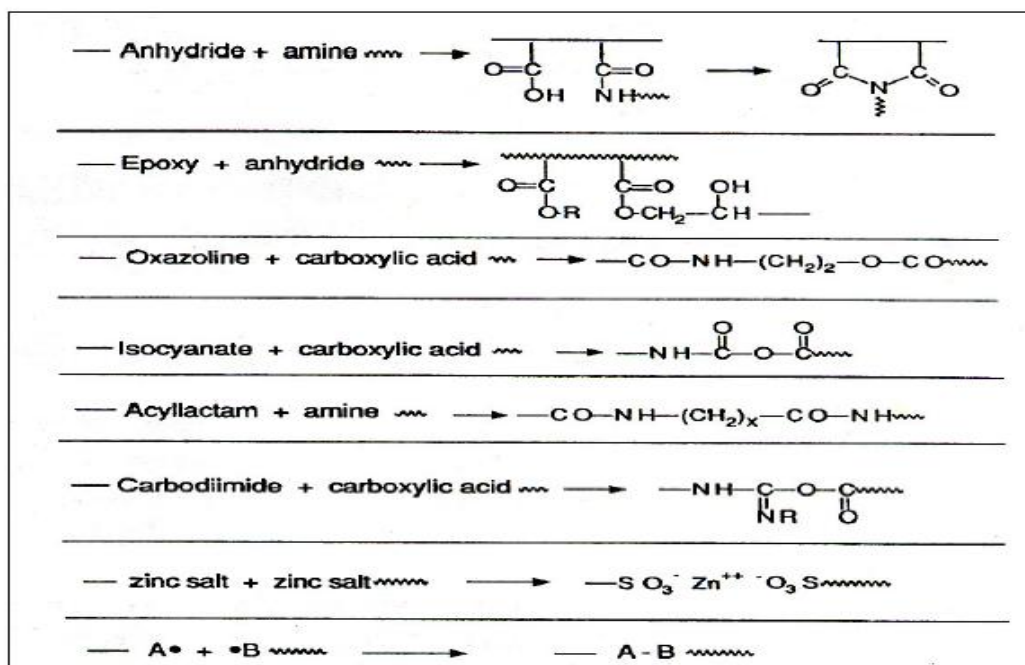


Figure I.22: Réactions chimiques de compatibilisation ayant pour objet d'augmenter les interactions dans des mélanges de polymères [125].

Matériaux et Techniques Expérimentales

II. Matériaux et Techniques Expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés, description des équipements de mise en œuvre, méthodologie de préparation ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude. Un chapitre qui englobe trois parties, la première est consacrée à la modification de la Maghnite alors que la deuxième décrit la préparation des mélange PEBD/Argile modifiées tandis que la troisième est réservée aux mélanges PP/Argile modifiée/Amidon thermoplastique/Agent compatibilisant. Pour la préparation de ces mélanges, nous avons utilisé les procédés au mélange à l'état fondu dans une extrudeuse à mono-vis et un mélangeur interne. Tous les matériaux utilisés au cours de cette étude sont des produits commercialisés sauf que l'argile organophile a été préparée.

II.1 Matériaux, méthodologie et techniques de caractérisation utilisée pour la modification de la maghnite

II.1.1 Matériaux

II.1.1.1 Argile utilisée

L'argile utilisée est une bentonite issue des gisements de Maghnia (Algérie). Elle est connue sous le nom de la "Maghnite", nom qui lui fût donné par le Professeur Belbachir de l'Université d'Oran dont il a donné la composition chimique élémentaire indiquée dans le tableau II.1:

Tableau II.1: Composition chimique élémentaire de la Maghnite [11].

Elements	composition (% en poids)							
	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
wt %	8.21	51.52	19.03	1.98	3.08	0.16	1.17	0.36

PF* : Perte au feu

II.1.1.2 Agents tensioactifs

Les agents organiques utilisés pour l'étape de modification de l'argile sont de deux types:

- Chlorure de l'hexadecyltriméthylammonium de masse moléculaire 319,5g/mole de marque Aldrich.
- Chlorure d'octadecyltriméthylammonium de masse moléculaire 345,5g/mole de marque Aldrich.

➤ HCl a été utilisé comme agent d'activation.

II.1.2 Méthodologie

II.1.2.1 Modification organique de la Maghnite

La modification organique de la Maghnite est réalisée en deux étapes:

- ✓ Rendre l'argile brute (Maghnite) sodique;
- ✓ Organophilisation par les ions d'alkyl-ammoniums.

II.1.2.1.1 Préparation de l'argile sodique

Comme premier traitement de la Maghnite avant de la rendre sodique, il faut éliminer toutes les impuretés et spécialement celles qui sont cristallines telles que le Quartz, Feldspath, Calcite etc. Cette étape est réalisée en mettant en contact la Maghnite (Argile brute) avec de l'eau oxygénée (H_2O_2) pendant deux heures. Après lavage, 30g d'argile purifiée est mise en contact avec une solution NaCl (1M) à température ambiante, la suspension est alors agitée pendant 24h ensuite centrifugée (5000tr/min, pendant 20min). L'opération est répétée plusieurs fois pour un meilleur échange de cations. Après, un lavage à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les chlorures par ajout de Nitrate d'Argent ($AgNO_3$ 0.1N) et dont la présence de précipité blanc confirme ou infirme la présence de ces ions chlorures (Précipitation des ions Cl^- par $AgNO_3$).

La partie minérale récupérée par centrifugation est la montmorillonite sodique Mag-Na est introduite dans des cylindres gradués à sédimentation (Eprouvette de 2l) gardée à température ambiante pendant 48h, 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 μm . Il faut noter qu'après chaque prélèvement, il est nécessaire d'agiter la fraction restante dans l'éprouvette et recommencer l'opération d'aspiration.

La partie minérale récupérée est séchée à l'étuve à 80°C durant 24h. Après broyage et tamisage, on obtient une montmorillonite sodique notée Mag-Na.

II.1.2.1.2 Organophilisation de l'argile sodique

Dans cette étape nous avons adopté le procédé de Xaoan et al [130] avec une petite modification.

Une solution aqueuse d'alkylammonium est ajoutée goutte à goutte à 5g d'argile sodique, préalablement gonflée et dispersée dans de l'eau distillée pendant un jour à température ambiante. La réaction d'échange cationique a eu lieu durant trois heures sous agitation intense et à une température de 80°C .

Le procédé de la modification organophile a été réalisée avec et sans addition de HCl. L'ajout de HCl est dans le but de rendre le milieu plus acide.

Pour cela, nous introduisons dans une fiole jaugée d'un litre, 10ml d'acide chlorhydrique (1N). Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée, la solution est alors 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 agitateur magnétique chauffant. Lorsque la température est stabilisée, nous introduisant l'agent tensioactif. Après 3h d'agitation à 80°C , nous ajoutons la montmorillonite sodique (Mag-Na).

A la fin du processus d'échange cationique, on récupère la montmorillonite organophile. Cette dernière est alors rincée six fois successivement par de l'eau distillée chaude (80°C) afin d'éliminer les cations inorganiques. L'efficacité des rinçages est vérifiée par addition de quelques gouttes de Nitrate d'argent au filtrat obtenu. 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

80°C pendant 24h, après broyage et tamisage contrôlé on obtient des particules de l'ordre de 20µm.

Ces montmorillonites organophiles sont notées C16-Mag et C18-Mag après le procédé de modification sans ajout d'acide chlorhydrique et en présence de ce dernier les montmorillonites organiques qui sont notée C16P-Mag et C18P-Mag. Les abréviations "P" représentent le milieu protoné.

II.1.3 Techniques de caractérisation

II.1.3.1 Caractérisation structurale

II.1.3.1.1 Diffraction de rayon-X(DRX)

L'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines est la diffraction des rayon-X. Sous sa forme la plus simple, cette technique peut être utilisée pour identifier les distances interlamellaires par la mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins. Un faisceau rayon X est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser avec un angle incident (θ), les distances inter-réticulaires étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons-X, des phénomènes de diffraction se produisent selon certaines directions (figure II.1). La valeur de l'angle θ des pics de diffraction enregistrés par le détecteur permet de remonter à la distance inter-réticulaire d_{hkl} (h, k et l étant les indices de Miller) grâce à la loi de Bragg:

$$K\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots \text{II.1}$$

Où :

- d_{hkl} = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques Consécutifs ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de réflexion (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayons X.

La taille des cristaux a été évaluée en utilisant la relation de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots \text{II.2}$$

Où k est un facteur de forme du cristallite (k = 0,92), λ est la longueur d'onde monochromatique du rayons-X incident ($\lambda=1,54\text{\AA}$), β la largeur des pics à mi hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) en radian, θ est l'angle de Bragg en degré.

La distance basale d_{001} calculé par la loi de Bragg et la taille des cristaux calculés par la loi de Scherrer permet de calculer le nombre de feuillets présents dans l'espace interfoliaire par la relation suivante:

$$n = \frac{L_{001}}{d_{001}} \dots \dots \dots \text{II.3}$$

Pour cette analyse on a utilisé un diffractomètre D8 Advanced BRUKER aXS (mode réflexion) de l'Université de JIJEL dont l'anticathode est en cuivre de longueur d'onde ($\lambda = 1.54186\text{\AA}$), domaine angulaire : 2-80° (2 θ); les échantillons analysés sont sous forme de poudre.

Afin d'évaluer l'organisation des chaînes alkyles dans les galeries de ces montmorillonites organophiles, nous avons calculé la longueur de chaîne théorique de ces ions alkylammonium lorsque les liaisons carbone-carbone sont toutes en conformation trans. Cette longueur théorique de la chaîne étendue, l_t , a été calculée en utilisant l'équation suivante [22]:

$$l_t = 1.265 (n_c-1) + 3 \dots \dots \dots \text{II.4}$$

- l_t : Longueur théorique (en Angströms) d'un ion alkylammonium primaire dont toutes les liaisons c-c sont en conformation trans.
- n_c-1 : est le nombre de groupements méthylène de la chaîne alkyle.
- 1.265 : la longueur de chacune de ces unités méthyléniques est obtenus en y ajoutant la dimension du groupement méthyle de fin de chaîne. La dimension de la tête polaire des ions alkylammoniums primaires coïncide avec celle des cavités des feuillets.

Lorsque les chaînes alkyles adoptent une structure paraffinique, il est possible d'évaluer l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport au feuillet. Cet angle α est calculé à partir de l'équation (II-5). Dans cette équation, d_{001} est la distance interfoliaire mesurée par diffraction des rayons-X. On y soustrait 12.65 Å angströms qui est la distance interfoliaire de la Maghnite sodique Mag-Na.

$$\sin(\alpha) = (d_{001} - 12.65) / t \dots \dots \dots \text{II.5}$$

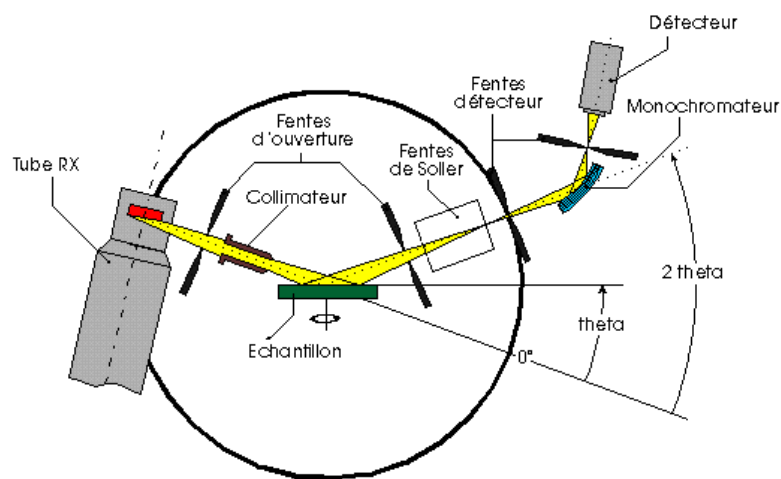


Figure II.1 : Schéma du diffractomètre [131]

II.1.3.1.2 Spectroscopie à Transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) demeure une technique intéressante qui permet de donner des informations sur la structure des matériaux, l'identification des groupements contenus dans leurs molécules, transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes et permet encore de rendre compte sur les modifications apportées à l'intérieur du réseau cristallin et spécialement pour les argiles.

La méthode de mesure par spectroscopie infrarouge est basée sur le principe que lorsqu'un faisceau lumineux d'infrarouge traverse un matériau, des bandes d'absorptions sont observées au niveau du spectre IR. Les bandes résultantes sont dues certainement à des

vibrations et rotations des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) des échantillons ont été réalisées sur un appareil de type "Perkin-Elmer FTIR SPECTRUM" dans un domaine de longueur d'onde compris entre 4000-400cm⁻¹ de l'Université de Sétif-1.

II.1.3.2 Caractérisation thermique

II.1.3. 2.1 Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique par laquelle la masse de l'échantillon est étudiée en fonction de la température et dont celui-ci est exposé à un programme d'évolution des températures contrôlée permettant d'expulser les molécules d'eau avec d'autres décompositions de la matière argileuse. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon. Elle est aussi utilisée pour étudier la cinétique du processus de dégradation de plusieurs produits.

L'appareillage utilisé est la TGA-7 Perkin Elmer sous un flux d'azote et dans un intervalle compris entre 20 à 800°C et en utilisant un gradient thermique de 10°/min de l'Université de Lille 1 de France.

II.2 Matériaux, méthodologies et techniques de caractérisation utilisée pour la préparation des mélanges PEBD/Argile

II.2.1 Matériaux

II.2.1.1 Argile

Dans cette partie de travail, nous avons utilisée deux types d'argile :

- Argile brute notée Magnite qui a subit qu'une purification avec de l'eau oxygéné (H₂O₂) afin d'éliminer la majorité des impuretés;
- Argile organophile noté C16-Mag.

II.2.1.2 Polymère utilisé

Le polyéthylène est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par polymérisation de l'éthylène par voie radicalaire. Le polyéthylène utilisé dans cette étude est le polyéthylène basse densité (PEBD) fabriqué par "Exon Mobil Chemical, USA" dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Densité : 0.9g/cm^3 ;
- Température de fusion : 130°C ;
- Température de cristallisation : 96°C .

II.2 .2 Méthodologie de préparation des mélanges PEBD/Argile

Les différentes formulations PEBD réalisées au cours de la deuxième partie de cette étude sont préparées à l'état fondu en utilisant une extrudeuse monovis de type "Plasticorder PEL 330" et de marque "SHWABENTHAN" sous une température de 130°C et une vitesse de rotation de 50tr/min. Les différentes formulations sont référenciées et décrites dans le tableau II.2:

Tableau II.2: Différentes formulations PEBD/Argile préparées à l'état fondu

le mélange	% de l'argile brute ou modifiée	poids du mélange (g)	la masse de l'argile (g)	la masse du PEBD (g)
1	0%	300	0	300
2	1%	300	3	297
3	3%	300	9	291
4	4%	300	12	288
5	5%	300	15	285

II.2.2.1 Préparation des films

Les films destinés aux différents tests ont été préparés à l'aide d'une presse hydraulique manuelle de marque Polylab. Les échantillons sont compressés à 130°C sous les conditions suivantes :

- Temps de préchauffage 5min;
- Temps de dégazage 1min;
- Deuxième dégazage 1min;

- Compression 3min;
- Refroidissement à l'air.

II.2.2.2 Préparation des plaques

Les mélanges ainsi réalisés sont ensuite moulés par compression sur une presse de Type "Polystat 300S" et de marque "SCHWA BENTHAN" à 130°C sous les conditions suivantes:

- Temps de préchauffage est de 7min sous 0 bars;
- A 100 bars pendant 1min;
- A 200 bars pendant 1min;
- A 300 bars pendant 7min, afin d'obtenir des plaques de 2mm d'épaisseur;
- Refroidissement à l'air.

II.2.2.3 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes ont été préparées selon la norme "ASTM VE 501" à l'aide d'une découpeuse.

II.2.3 Caractérisation des mélanges PEBD/Argile

II.2.3.1 Caractérisation Structurale

- Caractérisation de diffraction des rayons-X
- Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

II.2.3.2 Caractérisation mécanique

II.2.3.2.1 Essai de traction Uniaxial

Le test de traction est parmi les essais les plus utilisés comme moyen de caractérisation et qui consiste à réaliser dans une éprouvette un champ de contrainte de traction uniforme et uni-axial en adoptant une vitesse constante et en enregistrant l'allongement continu jusqu'à rupture de l'échantillon.

Le comportement mécanique des mélanges à l'état solide est caractérisé au cours d'essais en traction uniaxiale réalisée à température ambiante sur une machine de traction de

type Zwick/Roell modèle Z100, selon la norme ASTM VE 501. Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression à la vitesse d'élongation de 100mm/min sous une force de 5KN.

Les essais de traction permettent d'obtenir la contrainte à la rupture (σ) et l'allongement à la rupture (ϵ) en utilisant les relations suivantes:

$$\sigma_r = F / S \quad \text{N/mm}^2 \dots\dots\dots \text{II.6}$$

$$\epsilon_r (\%) = (l - l_0) / l_0 \times 100 \dots\dots\dots \text{II.7}$$

Où :

- F : force appliquée.
- S : la surface partielle de l'éprouvette (mm^2).
- L : longueur finale (mm).
- l_0 : longueur initiale (mm), $l_0 = G$ (voir figure II.2).

Les éprouvettes ont été découpées avec un emporte-pièce à partir de plaques d'épaisseur de 2 mm obtenues par moulage par compression. La forme de l'éprouvette est représentée au niveau de la figure (Figure II. 2) et ses dimensions sont résumées dans le tableau II.3.

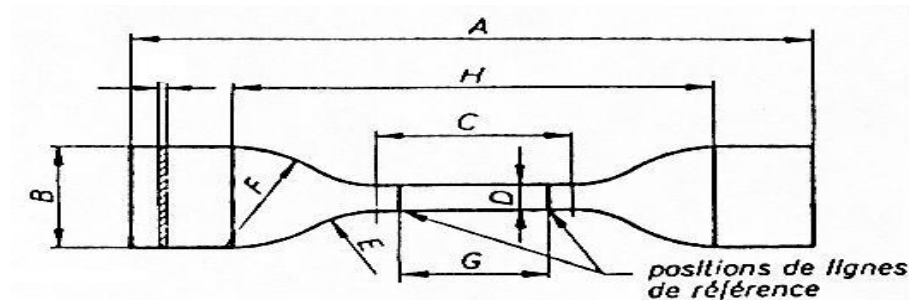


Figure II.2: Eprouvette altère pour le test de traction

Tableau II.3 : Caractéristiques de l'éprouvette de traction

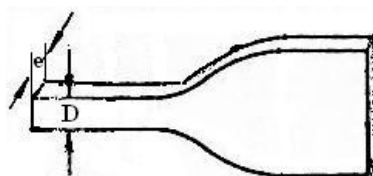
Dimensions de l'éprouvette		
A	Longueur totale minimale	75.00
B	Largeur des extrémités	12.5 ± 1.0
C	Longueur de la partie calibrée	25.0 ± 2.0
D	Largeur de la partie calibrée	4.00 ± 0.4
E	Petit rayon	8.00 ± 1.0
F	Grand rayon	12.5 ± 2.0
G	Distance entre les lignes de références	20.0 ± 1.0
H	Distance initiale entre les mâchoires	62.5 ± 5.0
Les dimensions sont en mm		

La surface partielle de l'éprouvette a été calculée comme suit :

$$S = D \cdot e \quad (\text{mm}^2) \quad \dots\dots\dots \text{II.8}$$

Avec :

- D : largeur de la partie calibrée de l'éprouvette (mm) (voir figure II.2).
- E : épaisseur de l'éprouvette (mm) (Figure II.3).

**Figure II.3 :** Section de l'éprouvette après le test de traction

- e : épaisseur de l'éprouvette..... 2.0 ± 0.4 mm.

Le test de traction est aussi réalisé sur des éprouvettes qui ont subi un vieillissement dans une étuve dans le but est d'étudier l'influence de la température sur le comportement mécanique des matériaux. L'étuve utilisée est de type "WSU100 mLw" dont les éprouvettes ont subi sur vieillissement pendant 10 jours sous une température de l'ordre de 90°C.

Avant de prendre les essais de traction, il faut mettre les éprouvettes dans un dessiccateur pendant une journée.

II.2.3.2 Essai de la dureté (Shore A)

Les essais de dureté permettent de donner une idée sur la déformabilité de la surface ont été effectués selon la norme «**ISO 868**» à l'aide un duromètre Shore A de marque « **Zwick / Roell HPE** ». L'essai de dureté consiste donc à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie (bille en acier ou icône en diamant) dans le matériau. La dureté (ou graduation lue sur le cadran), est fonction de cet enfoncement.

Les mesures de la dureté sont prises sur chaque côté de la plaque et au milieu, ensuite on prend une valeur moyenne. L'essai de dureté a été fait sur des éprouvettes avant et après vieillissement.

II.2.3.3 Comportement thermique

II.2.3.3.1 Etude de la perte en masse

La mesure de la perte en masse consiste à peser les échantillons avant et après vieillissement (le vieillissement est effectué dans une étuve à 130°C pendant 10 jours).

Dans ce cas la perte en masse PM est calculée à partir de la relation suivante:

$$PM = \Delta P / S \quad (g/mm^2) \quad \dots\dots\dots II.9$$

Où :

- ΔP : différence du poids en (g).
- S : surface de l'éprouvette calculée comme suit :

$$S = (180 \cdot e^{+1256}) / 100 \quad (mm^2) \quad \dots\dots\dots II.10$$

Avec :

- e: épaisseur de l'éprouvette (mm).

II.2.3.4 Comportement physique

II.2.3.4.1 Absorption d'eau

Le but de l'essai nous permet de donner une idée sur la capacité à retenir de l'eau pour les différents matériaux.

On prélève une masse des différents échantillons et on le fait introduire dans un récipient qui contient de l'eau distillée à température ambiante pendant 10 jours. Après on pèse les échantillons à nouveau.

L'absorption d'eau relative est évaluée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta P (\%) = (P_f - P_i) / P_i \times 100 \dots\dots\dots \text{II.11}$$

Où:

- P_i : poids initial de l'éprouvette (g).
- P_f : poids final de l'éprouvette (g).

II.3 Matériaux, méthodologie et techniques de caractérisation utilisée pour la préparation des nanobiocomposites PP/TPS/Argile/Agent compatibilisant

II.3.1 Matériaux utilisés

II.3.1.1 Argile Organophile

L'argile organophile utilisée dans cette partie du travail est celle modifiée par le Chlorure de l'hexadecyltriméthylammonium noté C16-Mag.

II.3.1.2 Polymère

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels du fait de sa faible densité, meilleures propriétés thermiques, excellente processabilité. Il peut être semi-cristallin ou totalement amorphes selon sa tacticité (figure II.4). Depuis l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta, l'important développement des procédés industriels de polymérisation permettent d'obtenir des polypropylènes à fort taux d'isotacticité (Taux de cristallinité élevé) présentant de bonnes propriétés mécaniques [132].

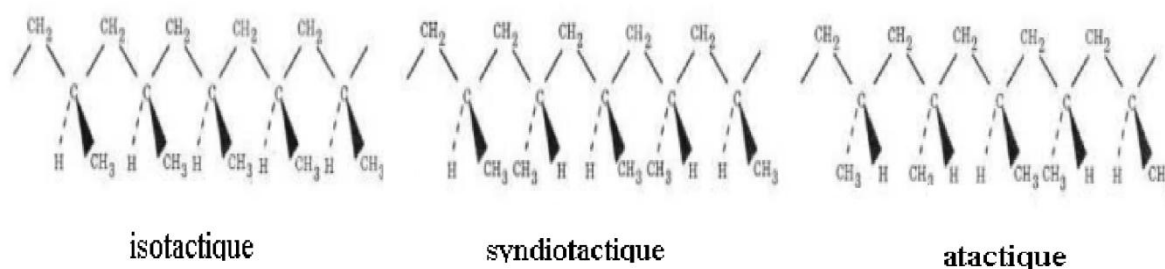


Figure II.4 : Configuration du polypropylène

Le polypropylène est largement utilisé dans l'industrie et surtout dans l'automobile, dans l'emballage et des articles ménagers etc.

Le polypropylène utilisé dans la troisième partie de ce travail est un produit commercialisé sous la marque Sabic PP 504P, il s'agit d'un homopolymère statistique produit par Saudi Basic qui possède les caractéristiques résumés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Caractéristiques du polypropylène utilisé

Propriétés	Valeurs
Densité (g/cm ³) à 23°C	0.905
Indice de fluidité (g/10min) à 230°C	3.2
Forme	granulaire

II.3.1.3 Agent Compatibilisant

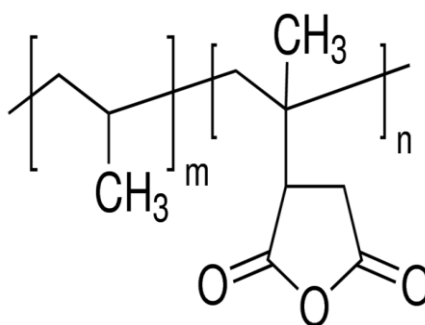
Le compatibilisant utilisé est un polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA). Cet agent est largement utilisé lorsqu'il s'agit d'une matrice à base de polypropylène.

A température ambiante, l'anhydride maléique est un solide cristallin, commercialisé le plus souvent sous la forme de pastille blanche (il peut être également livré à l'état solide). Il est soluble dans divers solvants organiques notamment l'acétone, l'acétate d'éthyle et le 1,4-dioxane. Avec l'eau, il s'hydrolyse lentement pour donner une solution acide. Ses principales caractéristiques physico-chimique sont rassemblées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Caractéristiques de l'anhydride maléique

Propriétés	Valeurs
Poids Moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} M_n \sim 3,900 \text{ par GPC} \\ M_w \sim 9,100 \text{ par GPC} \end{array} \right.$
% d'Anhydride maléique	8- 10 % wt
Viscosité	4 Poise (190°C, Brookfield)
Point de Fusion	156°C
Densité	0,934g/cm ³ à 25°C

L'anhydride maléique est principalement destiné à la fabrication de résines polyester insaturées et de résines alkyles. Il intervient également comme matière première pour la synthèse de divers produits: pesticides, additifs pour lubrifiant, antioxydants, acide formique etc.

**Figure II .5 :** Structure du polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA).

II.3.1.4 Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs commercialisé chez Sigma-Aldrich. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77% respectivement. Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Caractéristiques de l'Amidon

Propriétés	Valeurs
grade	ACS réactif
résidu, ign	$\leq 0.5\%$
pH	5-7(25°C, 2% en solution)
Point de Fusion	256-258°C
Solubilité	H ₂ O

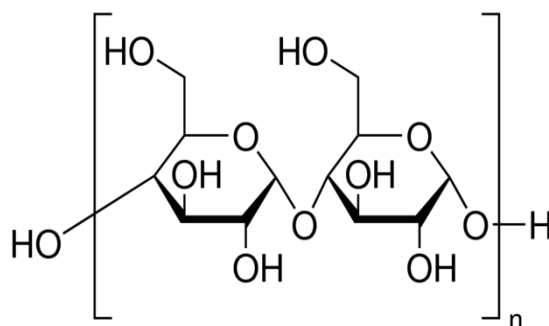


Figure II.6: Structure de l'Amidon

II.3.1.5 Plastifiant

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont l'eau distillée et le glycérol, ce dernier est commercialisé chez Sigma-Aldrich et qui possède une densité de 1.25g/cm^3 et 20°C comme point de fusion.

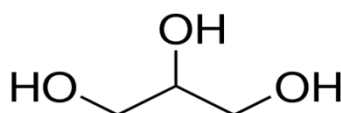


Figure II .7 : Structure de Glycérol

Le plastifiant choisi pour la préparation des films est le glycérol, dont l'efficacité a été démontrée dans de nombreux travaux (Dias Alves et al., 2007[133]; Texeira et al., 2007[134]; Thunwall et al., 2008[135]). De plus, le glycérol ne présente aucune propriété toxique, ce qui est souhaitable pour nos objectifs de plastification.

II.3.2 Méthodologie de Préparation des mélanges PP/Amidon thermoplastique /Argile organophile/Agent compatibilisant

II.3.2.1 Plastification de l'Amidon

Dans cette étude, la plastification de l'amidon est préparée selon le protocole expérimental de Frédéric Chivrac [136] avec une modification. La formulation de l'amidon utilisé est 23% de glycérol, 23% d'eau et 54% d'amidon. En premier lieu, l'amidon est introduit dans un turbo-mélangeur, ensuite l'eau est ajoutée peu à peu avec agitation. En deuxième lieu, le glycérol est ajouté lentement avec agitation. Après l'addition complète du

glycérol, la formulation est stockée dans un sac en plastique pour une durée de 24h afin de permettre à l'eau et au glycérol de pénétrer à l'intérieur de l'amidon. Après le mélange est malaxé à très haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. Le mélange obtenu va subir une opération de malaxage à l'état fondu à une température de 130°C pour une durée de 10min dans un mélangeur interne. En fin de plastification, l'amidon est plastifié et dans ces conditions est noté TPS (Thermoplastic Starch). Toutes ces étapes sont résumées sur l'organigramme de la figure suivante :

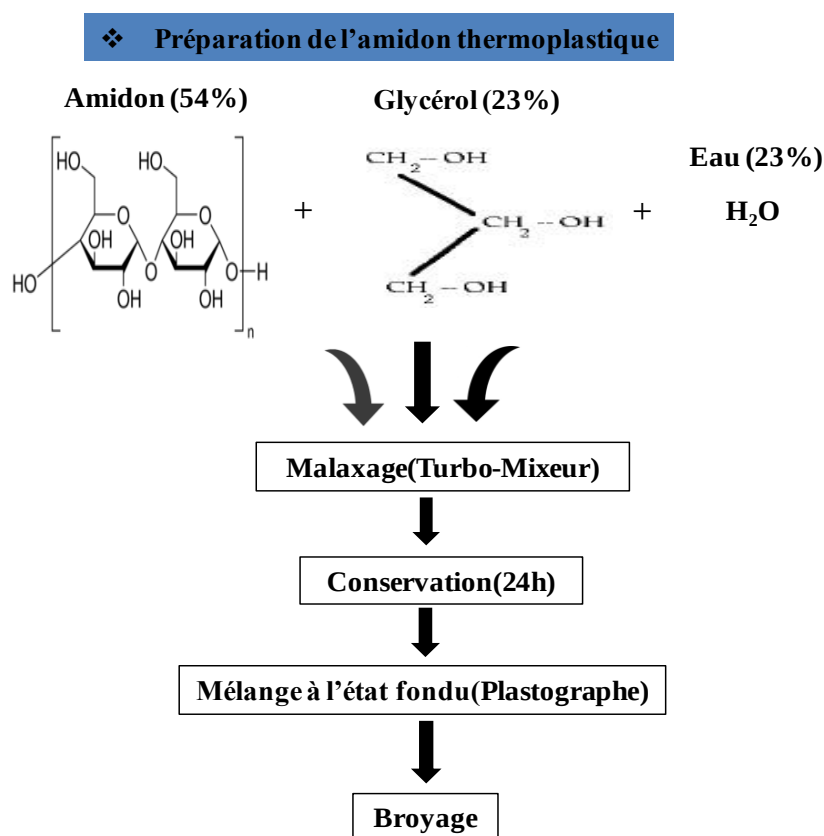


Figure II.8: Etapes de préparation de l'amidon thermoplastique (thermoplastic Starch, TPS)

II.3.2.2 Préparation des mélanges PP/TPS/C16-Mag/Agent compatibilisant

Les différentes formulations PP/Amidon/Argile /PP-g-MA réalisées au cours de cette étude sont référenciées et décrites dans le tableau II.7.

C16-Mag désigne l'argile modifiée et dont le pourcentage est fixé à 5%. Le pourcentage de l'amidon thermoplastique noté TPS varie entre 10, 20 et 30% et le taux de PP-g-MA choisi est entre 2.5, 5, 7 et 10 % en poids. Les différents mélanges ont été réalisés dans un mélangeur interne.

➤ **Mélangeur interne**

Il s'agit d'une machine constituée d'une chambre fermée, contrôlée en température, à l'intérieur de laquelle la rotation d'un couple rotors (figure II.9-b) permet de réaliser l'opération de mélangeage à l'état fondu. Ce dispositif fût inventé par P.Fleiderer en 1876 et développé en de nombreuse variantes concernant la géométrie des rotors (notamment les rotors développés par Banbury, très utilisés pour les mélanges à matrice élastomères). Ces rotors permettent d'obtenir des niveaux de cisaillement relativement élevés et sont adaptés aux mélanges ayant matrices thermoplastiques. La chambre (figure II.9-a) est chauffée électriquement et refroidie par air comprimée. La matière est introduite via une trémie. Un piston mécanique assure la fermeture de la chambre. Dans cette étude, le mélangeur utilisé est de type Haake Rheomix 600. Le polypropylène, l'argile, l'agent compatibilisant et l'amidon plastifié ont été préalablement mélangés à sec avant leur introduction dans le mélangeur. Les conditions opératoires utilisées lors de cette étude sont fixées dans le tableau II.8.

Tableau II.7 : Composition et désignation de nanocomposites PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA

Formulations	PP (wt %)	C16-Mag (wt %)	TPS (wt %)	PP-g-MA (wt %)	Code
PP	100	0	0	0	F0
PP/C16-Mag	95	5	0	0	F1
PP/TPS/C16-Mag	85	5	10	0	F2
PP/TPS/C16-Mag	75	5	20	0	F3
PP/TPS/C16-Mag	65	5	30	0	F4
PP/C16-Mag/MA-g-PP	92.5	5	0	2.5	F5
PP/C16-Mag/MA-g-PP	95	5	0	5	F6
PP/C16-Mag/MA-g-PP	88	5	0	7	F7
PP/C16-Mag/MA-g-PP	85	5	0	10	F8
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	72.5	5	20	2.5	F9
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	70	5	20	5	F10
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	68	5	20	7	F11
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	65	5	20	10	F12
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	80	5	10	5	F13
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	70	5	20	5	F14
PP/TPS/C16-Mag/MA-g-PP	60	5	30	5	F15

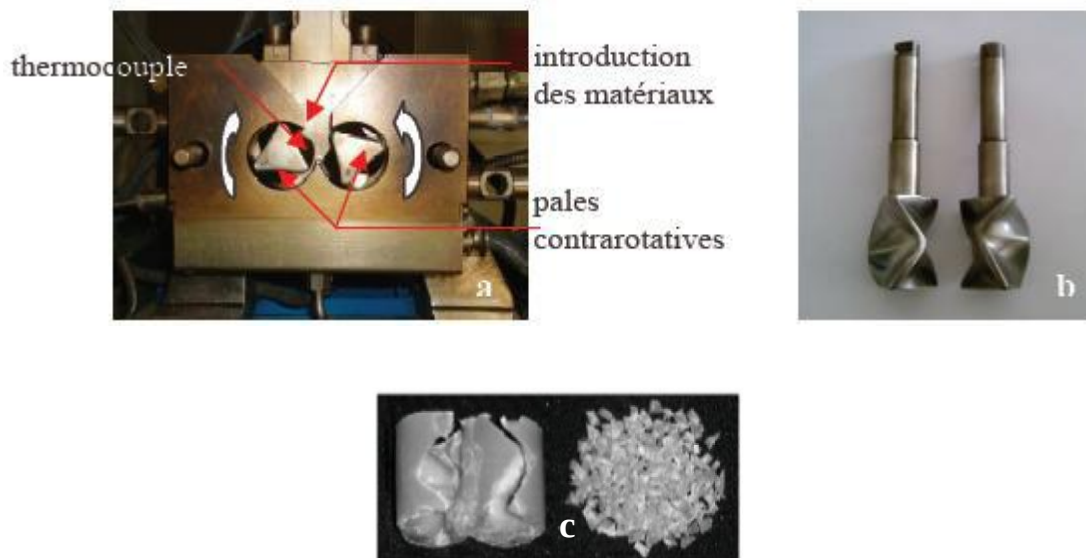


Figure II.9 : (a) Schéma du principe du mélangeur interne, (b) Pales contrarotatives du mélangeur et géométrie du rotor, (c) Extraction de l'échantillon [137].

Tableau II.8 : Conditions Opératoires.

Vitesse de rotation	50tr/min
Température de mélange	190°C
Temps de mélange	10min
Atmosphère	O ₂

II.3.2.3 Préparation des films

Les films destinés aux différents tests ont été préparé à l'aide d'une presse hydraulique manuelle de marque Polylab. Les échantillons sont compressés à 190°C sous les conditions suivantes:

- Temps de préchauffage 5min;
- Temps de dégazage 1min;
- Deuxième dégazage 1min;
- Compression 3min;
- Refroidissement à l'air.

II.3.2.4 Préparation des plaquettes

Les plaquettes destinées aux tests mécaniques à savoir la traction ont été préparés selon la norme ASTM D638-72 à l'aide d'une presse automatique de marque CARVER, pour le moulage par compression sous les conditions suivantes:

- Pression maximale: 10 ton.
- Température des plateaux: 190°C.
- Temps de préchauffage: 5min.
- Temps de compression: 5min (5fois).
- Temps de dégazage: 30s.
- Refroidissement à l'air libre sous charge.

II.3.3 Techniques de Caractérisation des mélanges PP/Amidon thermoplastique /Argile/Agent compatibilisant

II.3.3.1 Caractérisation structurale

➤ Diffraction des Rayon-X(DRX)

L'analyse est réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 (mode réflexion) de l'université de Biskra dont l'anticathode est en cuivre de longueur d'onde ($\lambda = 1.54186\text{\AA}$), fonctionnant aux conditions suivantes : voltage : 40kV; intensité : 40mA; domaine angulaire : 2-40° (2 θ); les échantillons analysés sont sous forme de films.

Les angles de diffractions sont reliées aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl}) et du rayonnement selon la loi de Bragg déjà mentionnées :

II.3.3. 2 Morphologie

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines

particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire en image en trois dimensions la surface de l'échantillon. La morphologie a été étudiée en utilisant un appareil de type JEOL 6700F avec une tension d'accélération de 10.0 Kv de l'institut Jean Lamour UMR 7198 - CNRS Université de Lorraine, France.

L'analyse en MEB a été aussi réalisée à l'aide d'un microscope de type VEGA3 TESCAN au laboratoire (LPCMA) de L'université de BISKRA sous un voltage de 20.0Kv.

➤ **Analyse à force atomique (AFM)**

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

Les images AFM ont été enregistrées en mode contact avec un microscope Sully Resarci-Model MFP-3D à température ambiante et pression atmosphérique. Les images ont été enregistrées sous une fréquence de 1Hz et une échelle de 50µm.

II.3.3.3 Propriétés mécaniques

➤ **Traction**

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et le coefficient de striction. Le test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à enregistrer l'allongement résultant Δl [138].

L'éprouvette comprend une section constante S_0 de longueur l_0 avant étirement. Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0 permettant de le fixer à la machine.

Cet essai nous a permis de déterminer des caractéristiques mécaniques fondamentales des matériaux, limite élastique, contrainte maximale (σ_m) et à la rupture (σ_r), allongement maximal (ε_m) et à la rupture (ε_r).

Le comportement en traction uni-axiale est réalisé sur des éprouvettes au moyen d'une machine de type ZWICK ROELL à température ambiante et une vitesse de 10mm/min et selon la norme ASTM D-638.

II.3.3.4 Caractérisation thermique

➤ Analyse thermogravimétrie (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet aussi d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se trouve en état de décomposition, se déshydrate ou s'oxyde, tandis que l'analyse thermique différentielle met en évidence toutes les températures de transition que subissent le polymère.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer le flux de chaleur absorbé ou libéré par un échantillon lorsqu'on lui fait subir une variation de température. Elle consiste à chauffer dans les conditions identiques, l'échantillon à mesurer dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de forme identique ou substance de référence qui ne présente pas d'anomalie thermique dans le domaine de température choisi, ou dont on connaît la chaleur spécifique. Les différences entre les propriétés thermiques des divers échantillons se traduisent par des différences de températures entre ceux-ci. Les différences de températures sont mesurées par un thermocouple différentiel dont les deux soudures sont situées respectivement dans chaque échantillon. La température de l'échantillon à mesurer est déterminée par un autre thermocouple, et on peut suivre ainsi la variation de la différence de température entre les deux échantillons en fonction de la température. Cette variation met en évidence les caractéristiques thermiques des corps identiques [139].

L'analyse thermique différentielle a plusieurs applications:

- Analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, explosifs, céramiques, verres, métaux et alliages etc.;

- Contrôle de la pureté, de la composition, de la stabilité, du polymorphisme, du taux d'humidité des constantes thermochimique etc., d'un composé;
- Détermination de la température de cristallisation, de fusion et de polymérisation d'un polymère;
- Mécanisme de sublimation, de formation d'un oxyde, d'une solution solide, d'un alliage (diagramme de phase);
- Cinétique et thermodynamique de la transformation des solides en fonction de la température et de l'atmosphère utilisée (réductrice, oxydante, neutre,.....).

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique de type TG/ATD 92-16.18 SETARAM de l'institut Jean Lamour UMR 7198 - CNRS Université de Lorraine, France. Dans cette étude, les mesures ont été réalisées selon un balayage en température allant de 20°C jusqu'à 600°C, à une vitesse de 10°C /min et sous atmosphère inerte (azote).

➤ Analyse par calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique qui permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement de l'état physique du matériau. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation dans le matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition). Dans le domaine des polymères, les valeurs caractéristiques qui peuvent être déterminées lors de cette mesure sont d'une part, la transition vitreuse (T_g) et la capacité de chaleur associée dans le cas des polymères amorphes et d'autre part les températures de fusion (T_m) et de cristallisation (T_c) et leurs enthalpies respectives (ΔH_c et ΔH_m) et aussi le taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage de type NETZSCH DSC 214 sur une masse environ 10 mg dont la gamme de température allant de 25°C à 220°C, pour une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Les enthalpies de fusion ΔH_f ont été évaluées à partir de l'aire des pics de fusion. Le taux de cristallinité X_c est alors déterminé par la relation:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\infty(w)}} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots \text{II.12}$$

χ_c (%) : Taux de cristallinité;

ΔH_f : Enthalpie de fusion expérimentale;

ΔH_∞ : Enthalpie de fusion d'un échantillon de PP 100% cristallin (ΔH_∞ (PP)= 209 (J/g)).

ω : Fraction massique PP dans les mélanges.

Etude des argiles modifiées

III. Etude Des Argiles Modifiées

Ce chapitre décrit les résultats de la modification organique de la Maghnite dont le but principal est l'optimisation du processus de la modification organique de l'argile. Cette étape est d'une importance capitale pour la préparation des nanocomposite à base d'argile. Afin de mettre en évidence l'efficacité du processus de la modification organique, les argiles modifiées ont été analysées par diffraction de rayon-X (DRX) afin d'élaborer un compte rendu sur l'évolution des distances réticulaires. Aussi, l'usage de la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier permet de suivre la modification de l'argile par des entités organiques et l'analyse thermique gravimétrique a pour objet de suivre également l'évolution relative de la perte de masse en fonction de la variation de la température.

III.1 Propriétés structurale

III.1.1 Diffraction de rayon-X (DRX)

➤ Argile brute (Mag)

L'analyse DRX permet d'identifier les différentes distances inter-réticulaires des argiles en particulier leurs distances basale d_{001} . La distance basale (notée d_{001}) est une dimension caractéristique de l'empilement de feuillets. Elle correspond à l'addition de l'épaisseur d'un feuillet (0.96 nm dans le cas des smectites) avec la distance interlamallaire (distance séparant deux feuillets empilés parallèlement).

La figure III.1 montre le diffractogramme de DRX de l'argile brute et l'interprétation du diffractogramme est résumée dans le tableau III.1.

D'après le diffractogramme de la figure III.1, la distance interfoliaire de l'argile brute (Maghnite) calculée à partir de la loi de Bragg est de l'ordre de 12.70 Å ($d_{001} = 12.70$ Å). La phase montmorillonite correspond aux distances réticulaires 4.43 (110), 2.55 (200), 1.81 (008), 1.69 (009), 1.49 (060), 1.29 (070) et 1.24 Å (-). Il est à remarquer sur ce même diffractogramme que la présence d'impuretés sous forme de Quartz aux distance 4.20, 3.34, et 1.53, alors que le Feldspath peut être noté à la distance 3.22 Å et la calcite à la distance 1.38 Å.

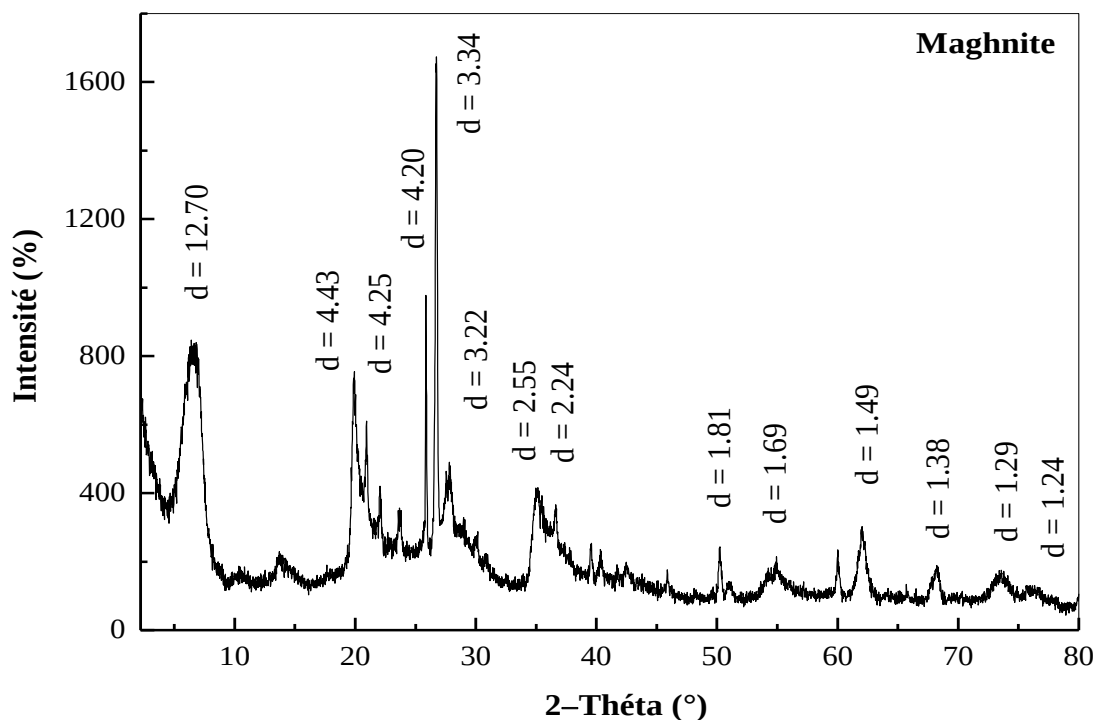


Figure III.1 : Diffractogramme DRX de l'argile brute (Mag)

➤ Argile sodique (Na-Mag)

Le diffractogramme DRX de l'argile sodique (Na-Mag) est montré sur la figure III.2 et son interprétation est donnée ci-dessous en récapitulant l'essentiel de données sur le tableau III.1.

Le diffractogramme montre une distance interfoliaire $d_{001} = 12.65 \text{ \AA}$ avec la présence des mêmes pics observés pour l'argile brute avec un petit décalage (Tab III.1). Le pic correspondant à la distance interfoliaire de la Maghnite sodique (Na-Mag) est bien aigu et ne présente pas de petit épaulement sur le même pic par rapport à celui de l'argile brute qui est hétérogène. La netteté du pic correspondant à la distance interfoliaire de l'argile sodique est une indication de la présence d'un seul cation qui est le sodium dans cet espace alors que la non netteté de ce pic pour l'argile brute est une indication de la présence de plusieurs cations dans cet espace interfoliaire.

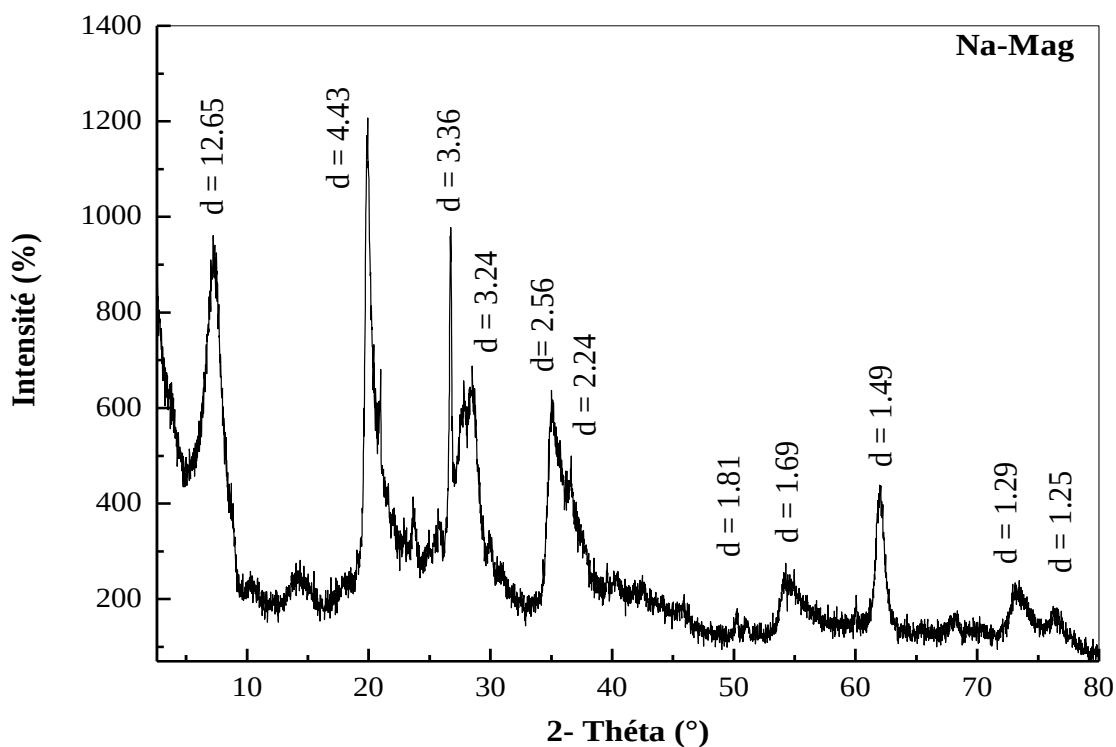


Figure III.2 : Diffractogramme DRX de l'argile sodique (Na-Mag)

La figure III.3 montre le diffractogramme DRX de l'argile brute et sodique. Il est à remarquer que les deux type de matériaux présente une structure lamellaire et on remarque ainsi que les pics diminuent en intensité comme par exemple ceux situés à $2\theta = 26^\circ$ et 60° . Ces deux pics représentent des impuretés sous forme de Quartz et c'est l'apport du procédé de purification utilisée au cours de cette étude. On remarque aussi la différence dans la forme du pic correspondant à la distance interfoliaire.

Tableau III. 1: Différentes raies caractéristiques obtenues par DRX de l'argile brute (Mag) et sodique (Na-Mag)

Echantillon	$d_{hkl}(\text{\AA})$	hkl	Nature de la phase
Argile brute(Mag)	12.70	001	MMT
	4.43	110	MMT
	4.25	-	-
	4.20	-	Q
	3.34	-	Q
	3.22	-	F
	2.55	200	MMT
	2.24	-	-
	1.81	008	MMT
	1.69	009	MMT
	1.53	-	Q
	1.49	060	MMT
	1.38	-	C
	1.29	070	MMT
	1.24	ni	MMT
Na -Mag	12.65	001	MMT
	4.43	110	MMT
	4.23	-	-
	3.36	-	Q
	3.24	-	F
	2.56	200	MMT
	2.24	-	-
	1.81	008	MMT
	1.69	009	MMT
	1.54	-	Q
	1.49	060	MMT
	1.29	070	MMT
	1.25	ni	MMT

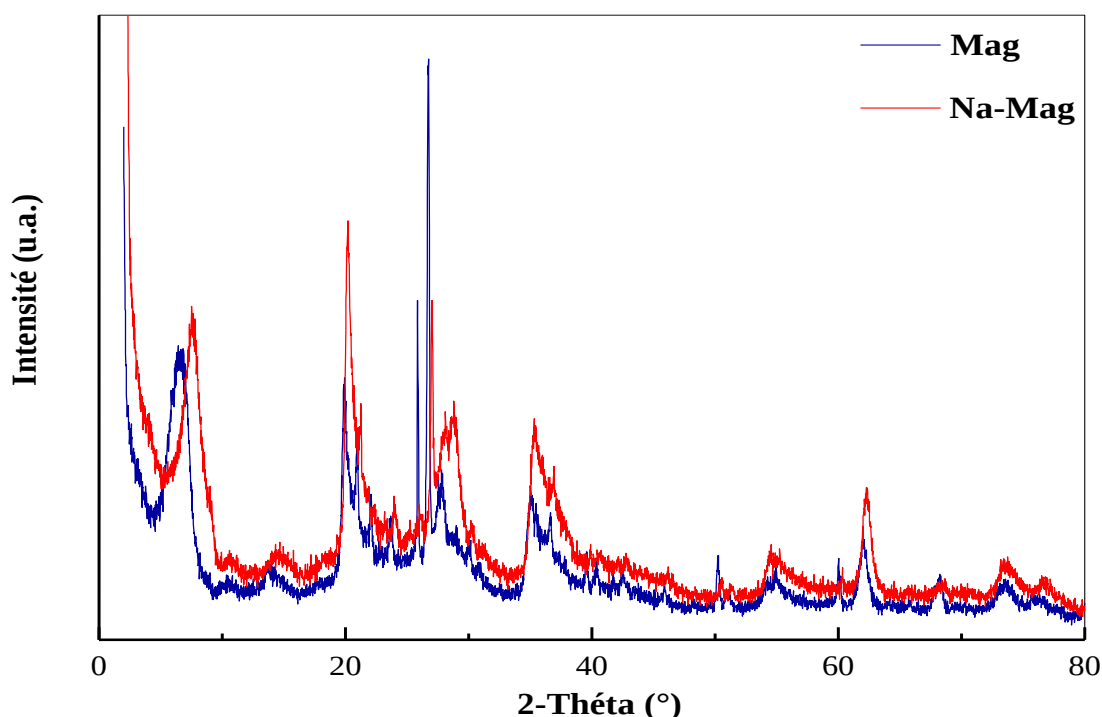


Figure III.3 : Diffractogrammes DRX de l’argile brute (Mag) et sodique (Na- Mag)

➤ **Argiles organophiles**

▪ **Milieu non acide**

La figure III.4 montre le diffractogramme de DRX des argiles organophiles noté C16 – Mag et C18-Mag et leur interprétation est élaborée à partir des données représentées dans le tableau III.2. La figure montre un déplacement de l’angle de diffraction $2\theta^\circ$ du pic correspondant à la distance interfoliaire dans la zone des faibles angles pour les deux types d’argile et donc un espacement de cette dernière $d_{(001)}$ de 12.65Å à 23.12Å pour l’argile modifiée par le chlorure de l’Hexadecyltriméthylammonium (C16-Mag) et à 24.88Å concernant la modification apportée par le chlorure de l’Octadecyltriméthylammonium (C18-Mag). Cet espacement est dû à l’insertion des ions alkylammoniums dans l’espace interfoliaire de l’argile d’après une réaction d’échange cationique entre les ions Na^+ et ceux des alkylammoniums. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature [141-146] pour des travaux similaires. Appart l’évolution de la distance interfoliaire, le reste de la structure de l’argile n’est pas modifiée seulement les pics qui correspondent à des impuretés pour lesquelles les intensités des pics se trouvent diminuées.

Parmi les raies (hkl), le pic correspondant à la réflexion (060) est particulièrement important pour les phyllosilicates. En effet, la position de celui-ci (d_{060}) détermine leur caractère dioctaédrique, lorsque 2/3 des cavités octaédriques sont occupées par un ion métallique. Un point important à noter est celui de la variation de la valeur du pic (060), qui passe de 1,49 Å pour l'argile sodique à 1.50 Å pour les argiles organiques. Théoriquement, ces valeurs correspondent à la transformation d'un caractère trioctaédrique (trois cations divalents dans la couche octaédrique) en un caractère dioctaédrique (deux cations trivalents dans la couche octaédrique et une cavité) [142].

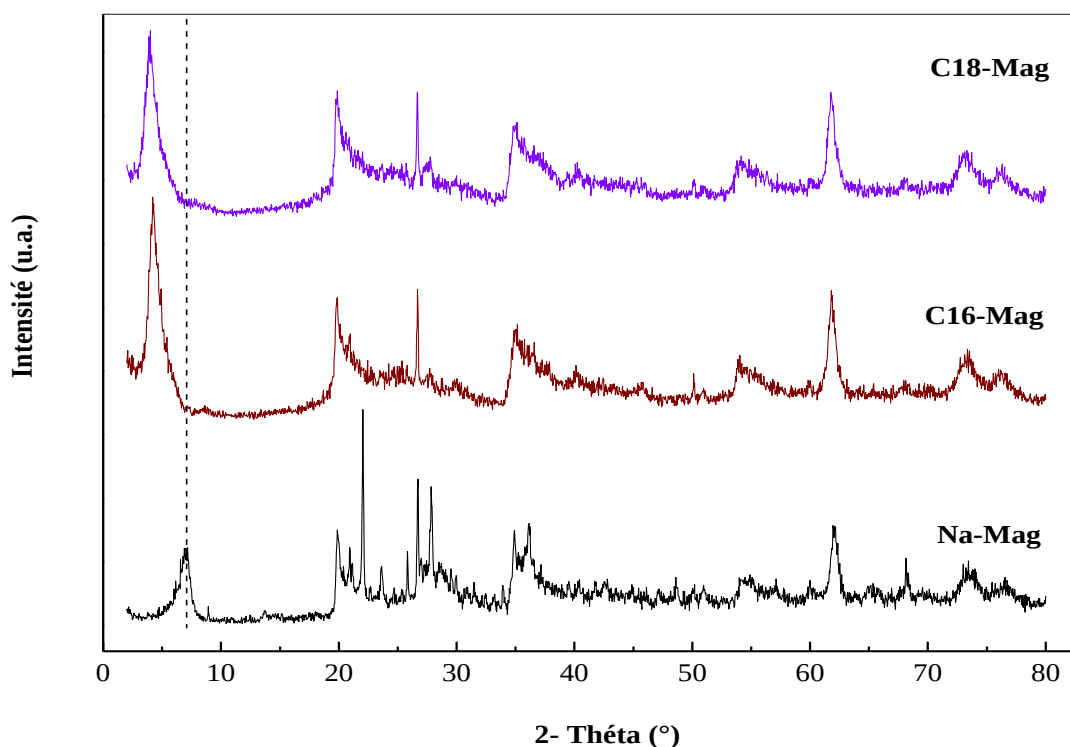


Figure III.4 : Diffractogrammes DRX de l'argile sodique (Na-Mag) et les argiles organophiles (C16-Mag, C18-Mag).

Tableau III. 2 : Différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des argiles modifiées (C16-Mag et C18-Mag).

Echantillon	$d_{hkl}(\text{\AA})$	hkl	Nature de la phase
C16-Mag	23.12	001	MMT
	4.43	110	MMT
	4.23	-	Q
	3.326	-	Q
	3.18	-	F
	2.978	006	MMT
	2.56	200	MMT
	2.24	-	-
	1.99	-	-
	1.69	009	MMT
	1.54	-	Q
	1.50	060	MMT
	1.37	-	C
	1.29	070	MMT
	1.25		MMT
C18-Mag	24.88	001	MMT
	4.46	110	-
	3.35	-	Q
	3.18	-	F
	2.97	006	MMT
	2.56	200	MMT
	2.52	-	-
	2.25	-	-
	2.21	-	-
	1.82	-	-
	1.79	-	-
	1.69	009	MMT
	1.50	060	MMT
	1.37	-	C
	1.28	070	MMT
	1.25	-	MMT

La figure III.5 montre clairement l'évolution de la distance interfoliaire d_{001} en fonction de l'agent tensio-actif au cours du processus de la modification organique de l'argile.

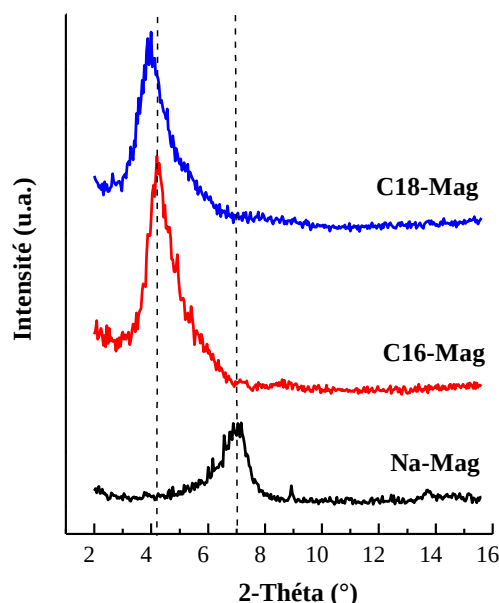


Figure III.5 : Diffractogrammes DRX de l'évolution de la d_{001} pour Na-Mag, C16-Mag et C18-Mag

▪ Milieu acide

La figure III.6 représente le diffractogramme DRX de l'argile modifiée par voie organique utilisant le chlorure de l'Hexadecyltriméthylammonium et le chlorure de l'Ocatadecyltriméthylammonium en milieu non acide et acide (présence d'HCl). Les deux argiles sont notés C16P-Mag et C18P-Mag. D'après les diffractogrammes, il est à noter que la distance interfoliaire n'a pas la même valeur et l'intensité du pic change en fonction du milieu. La distance interfoliaire et son intensité dans un milieu non acide est plus importante que celle observée en milieu acide. A part cette observation, la structure de l'argile n'est pas affectée. L'acide chlorhydrique agit donc comme un agent d'hydratation et contribuant aussi à la décomposition. Cette observation est clairement illustrée par la figure III.7.

Le tableau III.3 rassemble les propriétés de l'argile sodique et organophile analysée par diffraction de rayon-X (d_{001} , l_f , α , L et n_f)

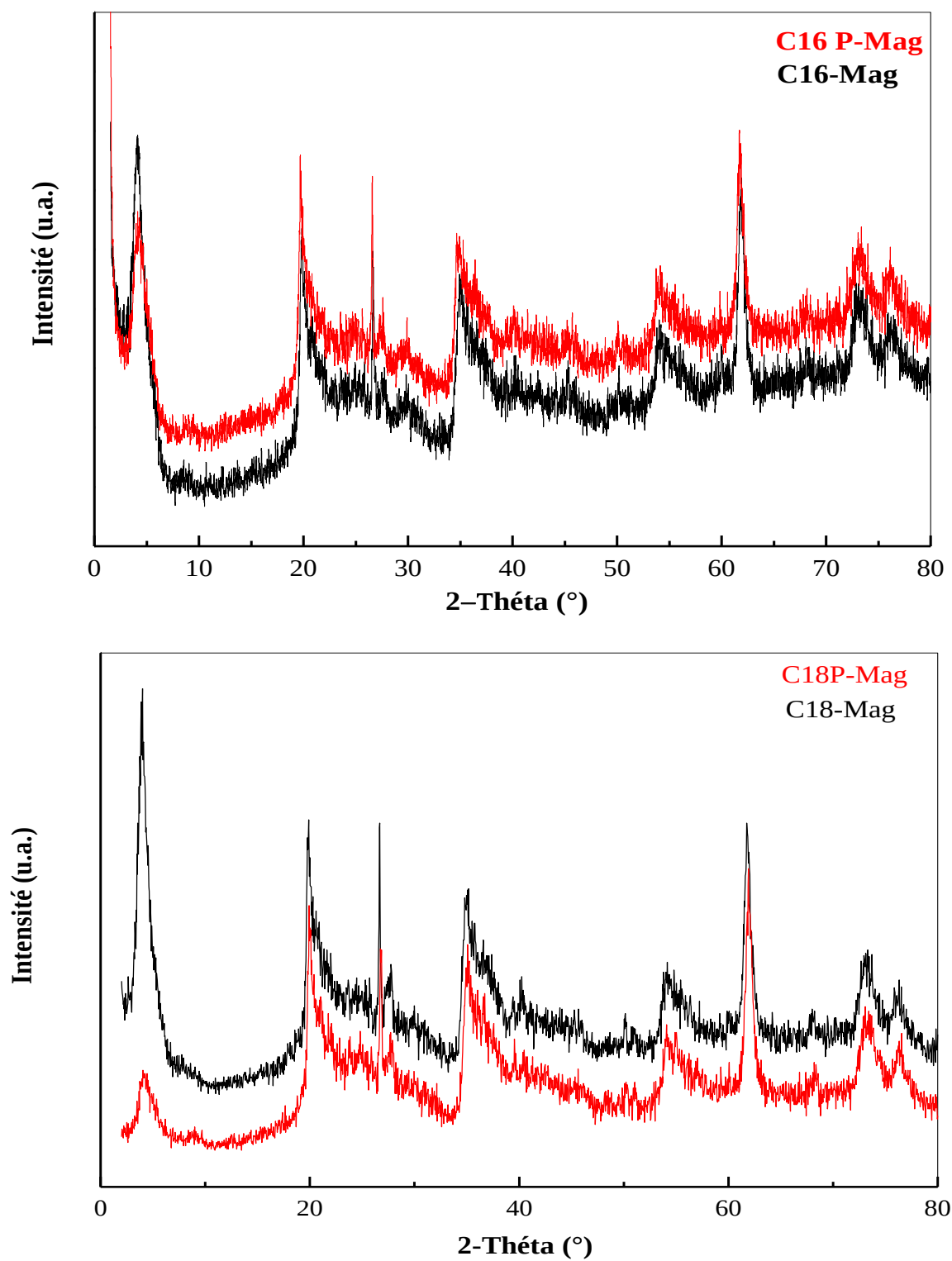


Figure III.6 : Diffractogrammes DRX des argiles organophiles en milieu non acide et acide

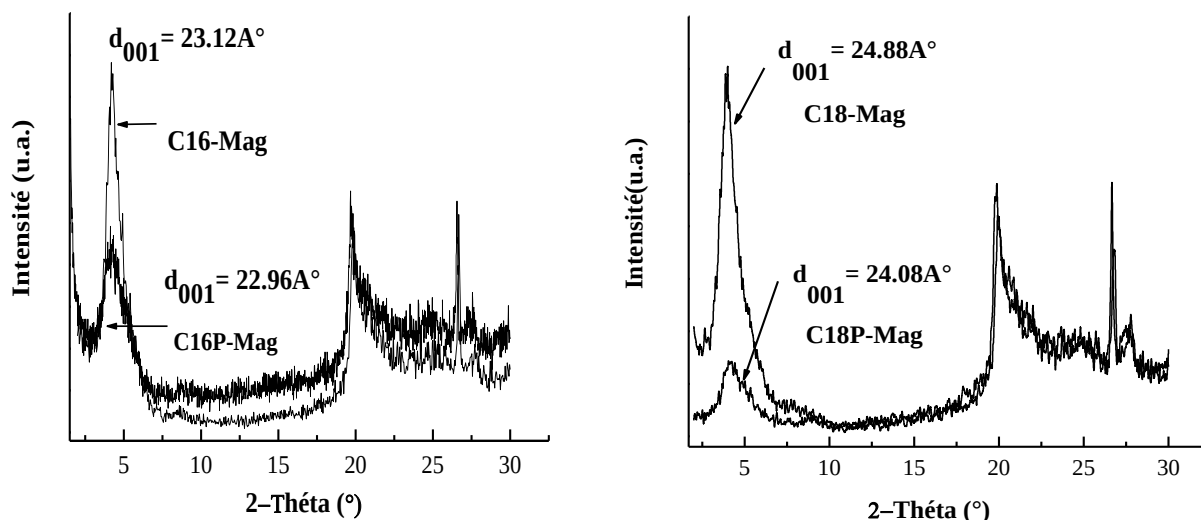


Figure III.7 : Distance interfoliaire (d_{001}) des argiles modifiée en milieu acide(P) et non acide

Tableau III.3 : Caractéristiques des argiles étudiés (sodique et organophiles) dans les deux milieux obtenus par diffraction de rayon-X (DRX).

Echantillons	$2\theta^\circ$	d_{001} (Å)	L (Å)	l_t (Å)	α (°)	n_f
Na-Mag	7.75	12.65	112.9	-	-	8.92
C16-Mag	4.19	23.12	252.7	22	32	10.92
C16P- Mag	4.24	22.96	181.2	22	31	7.89
C18 -Mag	3.94	24.88	112.8	24.5	33	4.53
C18P- Mag	4.07	24.08	127.2	24.5	31	5,28

En conclusion, la distance interfoliaire s'est révélée en augmentation régulière avec la longueur de la chaîne carbonnée de l'alkylammonium. L'organisation des chaînes alkyles est claire à définir car la distance interfoliaire mesurée pour les différents alkylammoniums est supérieure à 20 Å. Ceci est en bon accord avec la distance interfoliaire proposée dans le cas d'un arrangement « pseudo-trimoléculaire » par Lagaly [27]. L'angle α mesuré est insuffisant pour dire que l'arrangement est du type paraffinique.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons-X nous permet même, en utilisant la formule de Scherrer (Equation II.2), de compléter nos connaissances de la structure de ces montmorillonites organophiles. 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, et donc de remonter ensuite au nombre de feuillets contenus dans une

particule et ce, en utilisant la distance interfoliaire. Les données du tableau III.3 montrent que le nombre de feuillets varie de 10.92 pour C16-Mag à 7.89 pour C16P-Mag et de 4.53 pour C18-Mag à 5.28 pour C18P-Mag. Nous déduisons ainsi que, lors des échanges ioniques, la quantité d'ions alkylammoniums substitués aux cations inorganiques n'est pas optimale et qu'il reste des sites non substitués. Il est intéressant de remarquer que, bien que la quantité totale d'ions alkylammoniums présents dans la montmorillonite soit supérieur dans le cas de C18-Mag témoignant une intercalation régulière.

III.1.2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR permet d'identifier les groupements contenus des les différentes molécules (nature des liaisons et fonctions) ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure de l'argile dont elle met en évidence de la modification organique.

➤ Argile brute et sodique

Le spectre IRTF de l'argile brute et sodique est montré sur la figure III.7. L'interprétation du spectre se fait comme suit :

- Les bandes situées entre 3434 et 3631 cm^{-1} caractérisent la montmorillonite par la présence des groupements hydroxyles (Fonction alcool) fournissant un massif de bandes d'absorption attribuées essentiellement aux interactions type liaisons hydrogènes (vibrations d'élongation des groupements OH) dont les OH se trouvent coordonnés soit à un atome d'Aluminium ou à un atome de Magnésium de la couche octaédrique ou éventuellement à deux atomes d'Aluminium. La largeur de cette bande résulte donc des substitutions de l'Aluminium octaédrique.
- La bande d'absorption située à 1643 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire de l'eau interfoliaire alors que celle de fonction hydroxyle de la molécule d'eau (vibration d'élongation) de l'argile apparaît à des énergies plus élevées à 3443 cm^{-1} et les groupements OH non liés.
- Observation d'une large bande située entre 900 et 1200 cm^{-1} centrée à 1029 cm^{-1} , correspond à la vibration de la liaison Si-O et deux autres bandes situées successivement à 522 et 466 cm^{-1} . Ces dernières sont attribuables à la vibration de la déformation des liaisons SiO-Al et SiO-Mg dans le cas de la montmorillonite.

- Des bandes à faibles intensités ont été également observées et assignées à la déformation de l'ion métallique lorsqu'il est coordonné aux groupements hydroxyles où plusieurs bandes d'adsorption caractéristiques de l'élément métallique apparaissent à des fréquences suivant la sphère de coordination adoptée tels que Al-OH-Al: 916 cm^{-1} , Mg -Al-OH: 842 cm^{-1} .
- Quelques impuretés à faibles quantités à 690 cm^{-1} (quartz) et 791 cm^{-1} (tridymite).
- Une bande située à 890 cm^{-1} caractérisant la bande d'absorption de la liaison Fe-OH-Al.

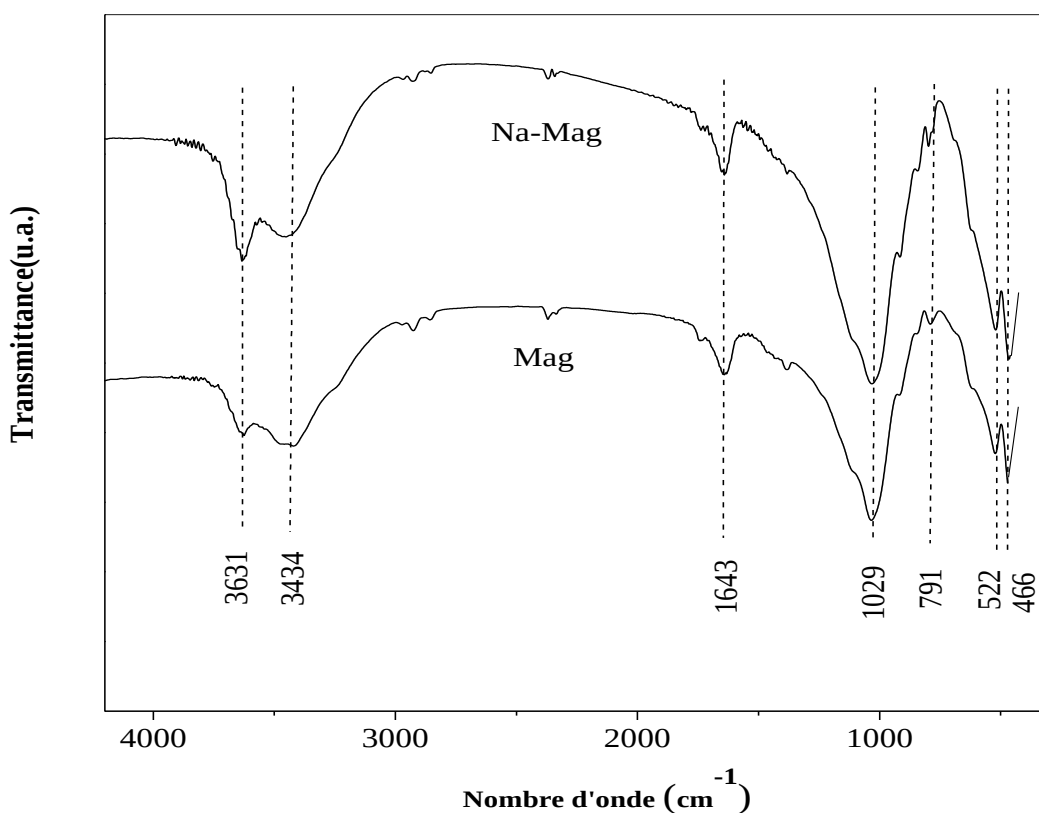


Figure III.8 : Spectres IRTF de l'argile brute (Mag) et sodique (Na -Mag)

La différence relative entre le spectre IRTF de l'argile brute et sodique réside dans l'allure de la forme de la bande d'absorption dans l'intervalle de nombre d'onde qui s'étale entre $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$. Ceci est une indication que le processus de préparation de l'argile sodique soit bel et bien réalisé.

➤ **Argile organophile**

La figure III.9 montre les spectres IRTF des argiles organophiles dans le milieu non acide et acide. En plus des bandes caractéristiques se rapportant à la structure de la montmorillonite, les spectres obtenus font apparaître des bandes supplémentaires qui sont attribués aux agents alkylammoniums, comme est mentionné ci-après:

➤ Pour le chlorure de l'Hexadecyltriméthylammonium:

La bande située à 2924 cm^{-1} correspond au mode de vibration asymétrique du méthylène ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) et celle située à 2843 cm^{-1} correspond au mode de vibration symétrique de méthylène ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$).

La bande 1473 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation des groupements CH_2 .

➤ Le chlorure de l'Octadecylriméthylammonium:

La bande située à 2921 cm^{-1} correspond au mode de vibration asymétrique du méthylène ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) et celle à 2852 cm^{-1} correspond au mode de vibration symétrique du méthylène ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$).

La bande 1474 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation des groupements CH_2 .

La transmittance des bandes d'absorption attribuées aux agents alkylammoniums est plus importante dans le milieu non acide lorsqu'elles sont comparées au milieu acide et ceci est dû au fait que l'acide agit comme un agent ionisant ayant pour conséquence d'augmenter la polarité du milieu.

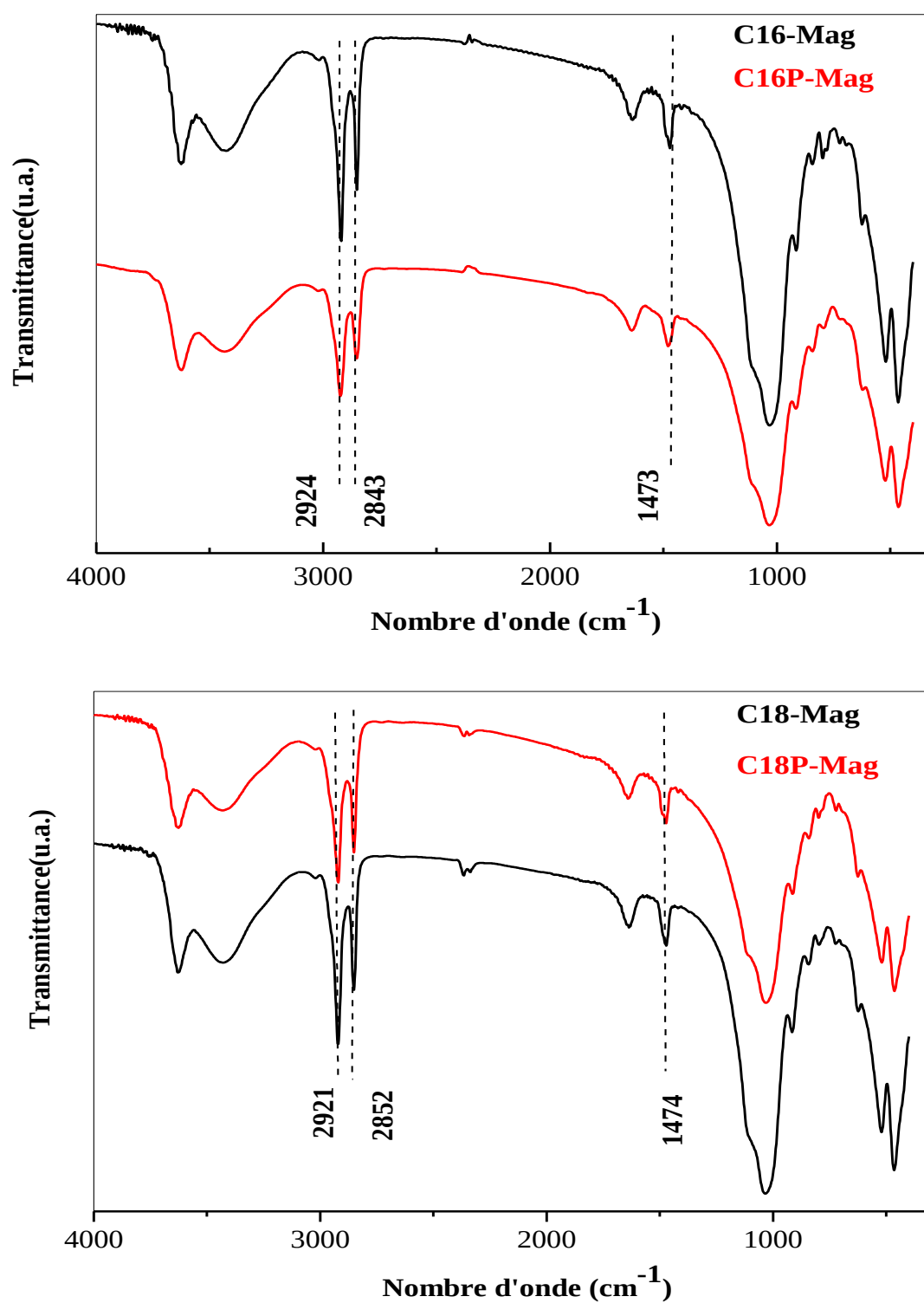


Figure III.9 : Spectres IRTF des argiles organophiles dans le milieu non acide et acide.

Si on superpose les spectres des argiles organophiles avec ceux de l'argile sodique (figure III.10), il est bien clair que les bandes qui correspondent la vibration de valence des groupements OH des molécules d'eau sont douées de faibles intensités par rapport à celles de l'argile sodique (Mt-Na). Cette remarque confirme le nouveau caractère hydrophobe pour notre montmorillonite.

Il est clair que la spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier permet effectivement de mettre en évidence que l'organophilisation a bien eu lieu et ce, par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui sont couramment attribuées aux agents organophiles utilisés et que la modification de la nature de la montmorillonite a bel et bien changé son caractère hydrophile en un autre caractère connu sous le nom hydrophobe. Ces résultats corroborent parfaitement avec ceux des rayons -X pour les mêmes matériaux.

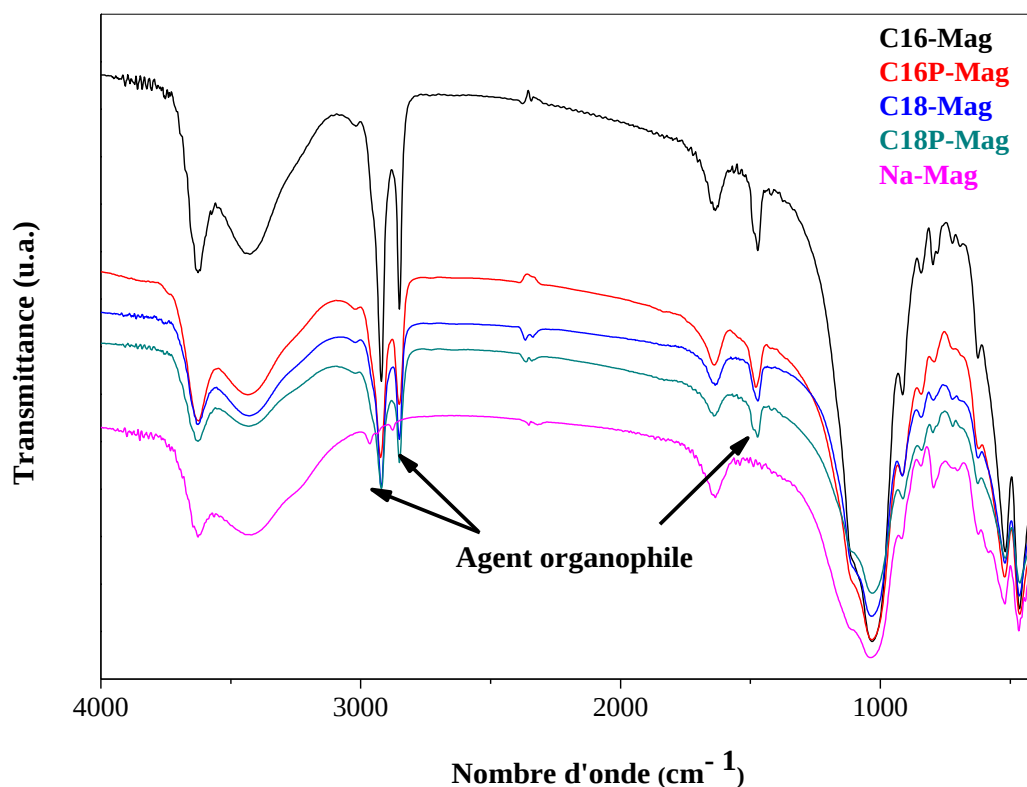


Figure III.10 : Superposition des Spectres IRTF de l'argile sodique et les argiles organophiles

III.2 Propriétés Thermiques

III.2.1 Analyse thermogravimétrie (ATG)

➤ Comportement thermique de l'argile

Les minéraux argileux sont des minéraux hydrophiles et donc comportent des molécules d'eau dans leurs structures (différents types d'ions d'OH). Les courbes thermiques (ATG,DTG) de la montmorillonite sodique sont représentées sur la figure III.11. Le thermogramme obtenu présente un diagramme de forme classique que l'on peut décrire par deux paliers. Le premier apparait à 50°C en s'étalant jusqu'à 150°C. Ce dernier est caractérisé par un pic intense à 77°C relatif à la vaporisation de l'eau libre contenue dans les pores interparticulaires et les galeries interfoliaires cette montmorillonite. Un deuxième palier a été observé entre 500-700°C et centré à 660°C et correspondant à la deshydroxylation de la montmorillonite par la perte d'eau de constitution.

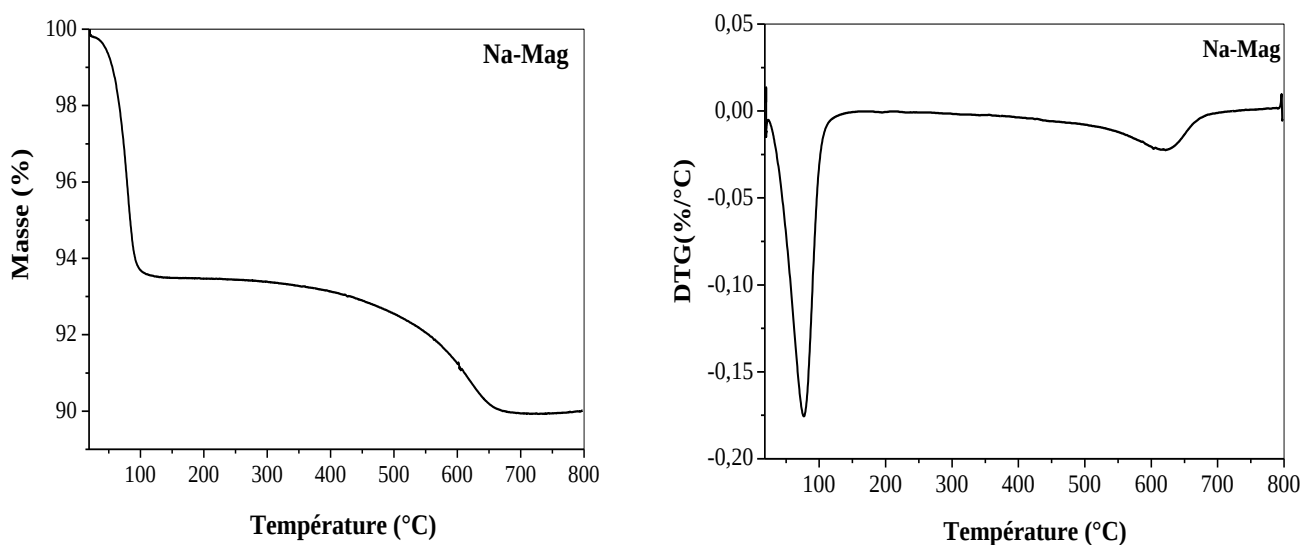


Figure III.11 : Thermogrammes ATG et DTG de l'argile sodique (Na-Mag)

➤ Argiles modifiées en milieu non acide

La figure III.12 illustre les thermogrammes ATG et DTG des argiles modifiées. Les thermogrammes présentés sur la figure III.12 montrent aussi une série de pics traduisant successivement:

➤ **Argile modifiée par le chlorure de l'héxadecyltriméthylammonium (C16-Mag) :**

- Région de l'eau interfoliaire dans l'intervalle des températures entre 50-150°C.
- Une nouvelle perte de masse est située entre 150-400°C. Celle-ci est caractérisée par un pic à 246.59°C qui est attribuée à la décomposition partielle de l'alkylammonium (C16 -Mag).
- Une autre nouvelle perte de masse est observée entre 500-600°C. Celle-ci est également caractérisée par un pic à 584°C et attribuée aussi à la décomposition totale de l'alkylammonium (C16 -Mag);
- Une réaction de deshydroxylation du minéral dans l'intervalle entre 600-800°C a été finalement notée.

➤ **Argile modifiée par le chlorure de l'octadecyltriméthylammonium (C18-Mag) :**

- Région de l'eau interfoliaire dans l'intervalle de température entre 50-150°C.
- Une nouvelle perte de masse est située entre 150-400°C. Celle-ci est caractérisée par un pic à 252.07°C qui est attribuée à la décomposition partielle de l'alkylammonium (C18- Mag).
- Une autre nouvelle perte de masse est située entre 500-700°C. Celle-ci est également caractérisée par un pic à 585°C et attribuée à la décomposition totale de l'alkylammonium (C18- Mag).
- Une réaction de deshydroxylation du minéral dans l'intervalle entre 600-800°C a été finalement notée.

Ces courbes confirment une bonne stabilité des argiles organophiles jusqu'à 800°C. On constate cependant que la stabilité thermique à haute température des montmorillonites organophiles (C16-Mag, C18- Mag) est plus importante que celle de l'argile sodique (Na - Mag) figure (III-11).

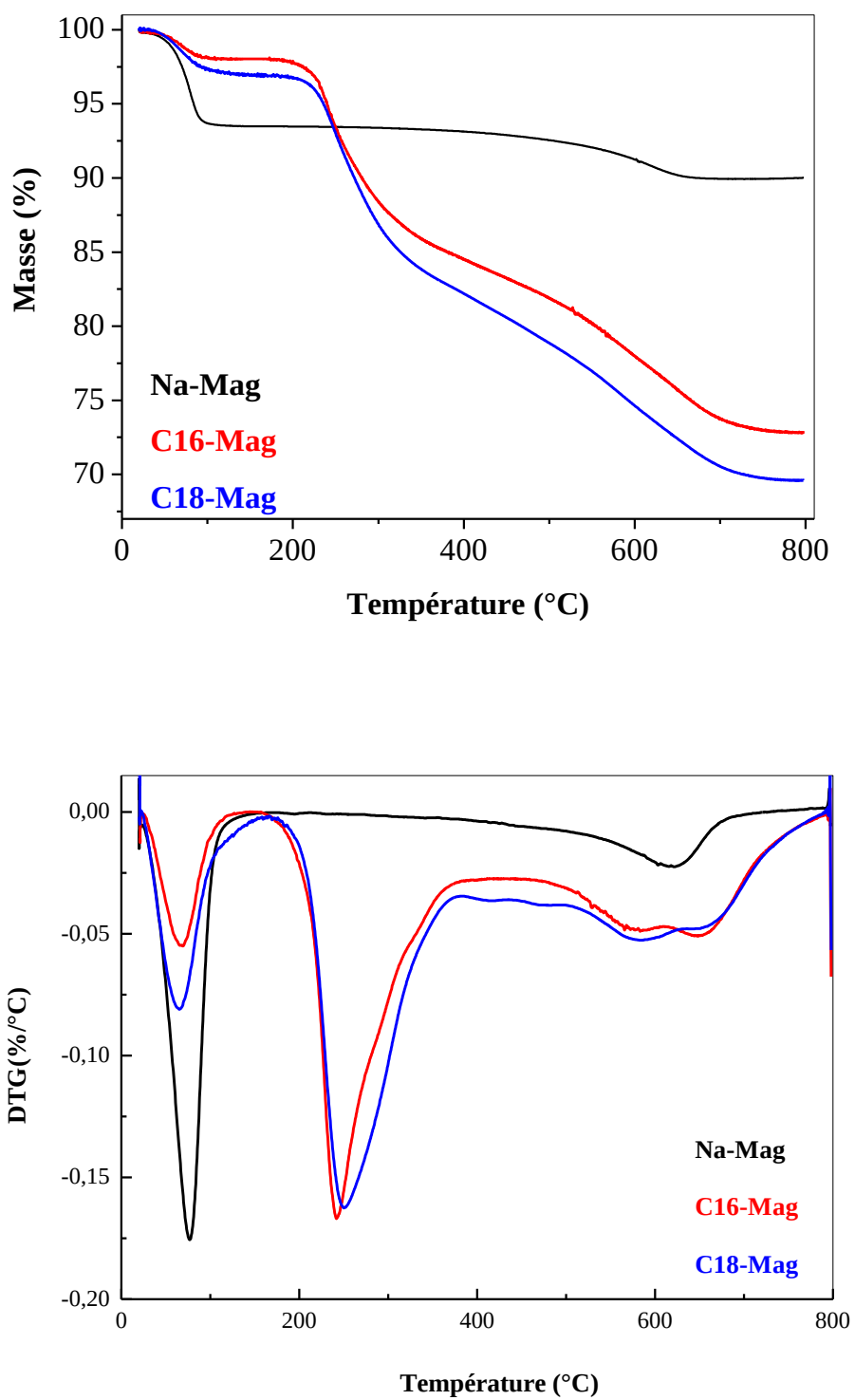


Figure III.12 : Thermogrammes ATG et DTG des argiles organophiles

Comparaison dans le comportement thermique en milieu non acide et acide
(HCl)

▪ C16-Mag et C16P –Mag

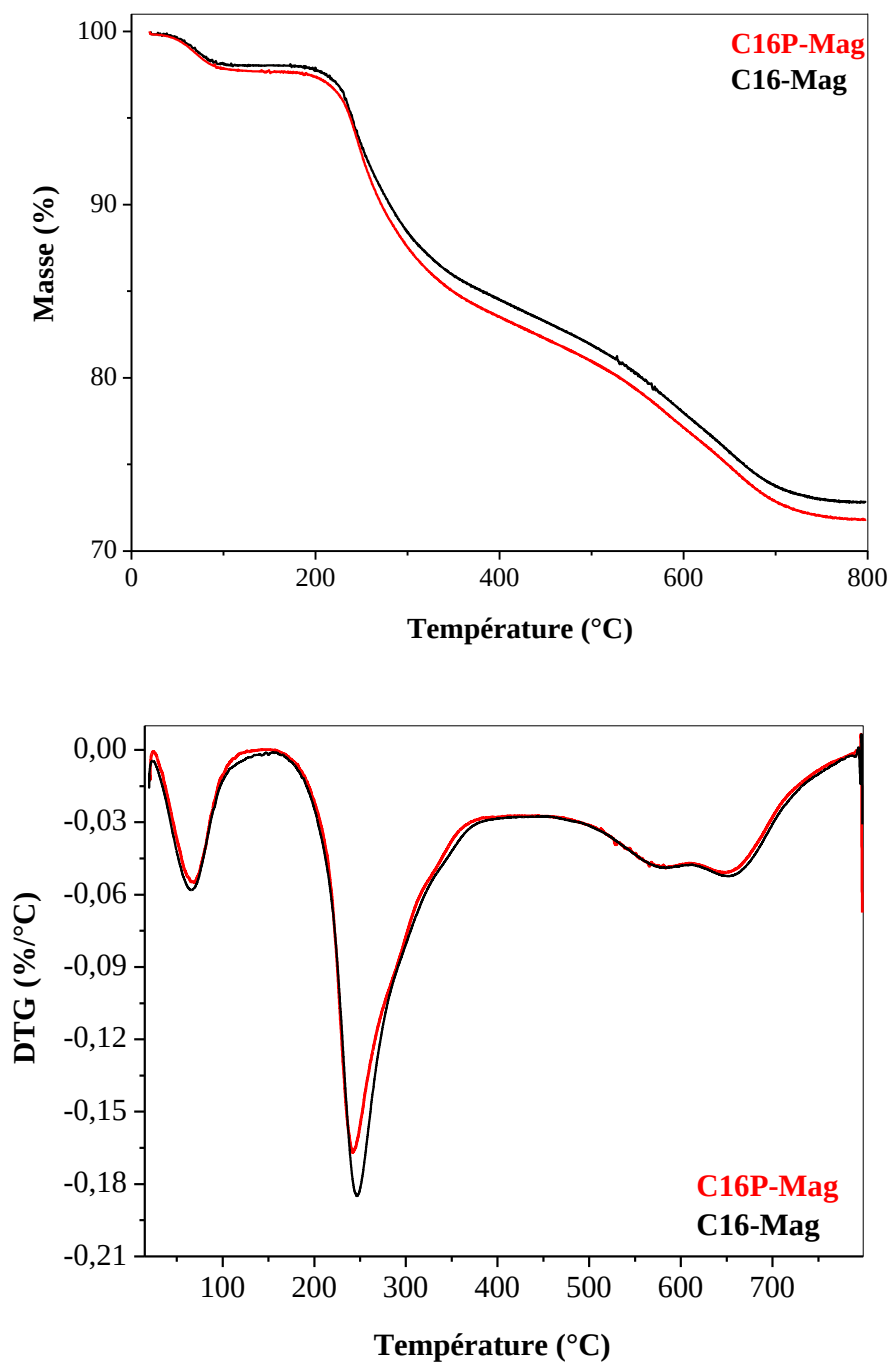


Figure III.13 : Thermogrammes ATG et DTG des argiles organophiles en milieu non acide (C16-Mag) et acide (C16P -Mag)

▪ C18 –Mag et C18P –Mag

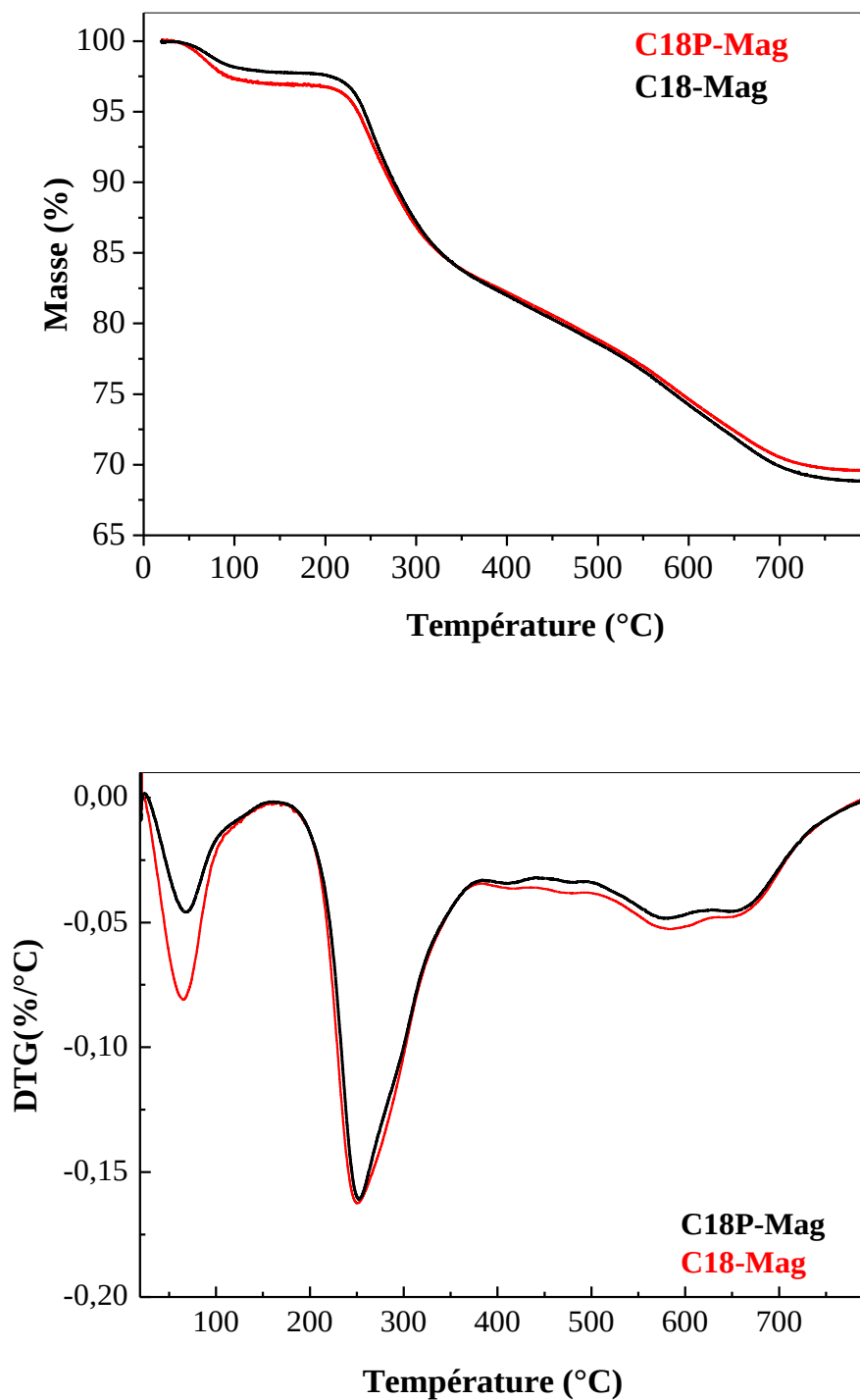


Figure III.14 : Thermogrammes ATG et DTG des argiles organophiles en milieu non acide (C18-Mag) et acide (C18P -Mag)

L'interprétation des courbes thermiques (ATG, DTG) des figures III.12 et III.13 est résumé dans le tableau III.3.

Tableau III. 4 : Propriétés thermiques obtenues par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Echantillons	Masse (%)				T _d (°C)	CEC spécifique (meq/100g)
	20-150	150-400	400-613	613-800		
Na- Mag	6.51	-	-	3.48	-	-
C16-Mag	2.30	14.18	8.22	3.88	246.59	78.87
C16P- Mag	1.92	15.50	7.10	4.51	242.50	79.50
C18-Mag	2.83	17.53	8.82	3.88	252.07	83.58
C18P-Mag	2.29	17.80	8.28	5.09	249.70	84.45

Un paramètre important dans l'étude des argiles organophiles par l'analyse thermique gravimétrique décrit la capacité d'échange cationique spécifique obtenue à partir des courbes thermiques. La CEC spécifique est importante lorsqu'il s'agit d'une chaîne aliphatique plus longue. La montmorillonite modifiée par C18 montre une CEC spécifique supérieure à celle de la montmorillonite modifiée par C16. Ceci peut être due à la quantité d'ions intercalés et physisorbés sur la surfaces des particules de la montmorillonite modifiée par C18 qui représente un léger excès lorsqu'il est comparé à la montmorillonite modifiée par la cation C16.

Propriétés des mélanges PEBD/C16-Mag

III. Propriétés des mélanges PEBD/C16-Mag

Ce chapitre rassemble les propriétés des mélanges PEBD/Argile. Deux types d'argile ont été utilisés, une à l'état brute et l'autre modifiée (C16-Mag). Les propriétés structurales telles que la diffraction de rayon-X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), les propriétés mécaniques (traction et dureté), les propriétés thermiques (perte en masse) ainsi que les propriétés physiques (absorption d'eau) ont été déterminées. L'effet des différents taux de renfort utilisé et leurs impact sur les propriétés des mélanges a été aussi étudié.

IV.1 Propriétés structurales

IV.1.1 Diffraction de rayon-X (DRX)

Dans la diffraction de rayon-X, la phase amorphe se manifeste par des régions larges et dispersées, alors que la phase cristalline exhibe des pics de diffraction typiques qui sont intenses et nettement aigus. Le diffractogramme DRX de PEBD vierge (figure IV.1), qui est identique à celui rapporté dans la littérature [147-149], montre deux principaux pics à $2\theta = 21,59^\circ$ et $2\theta = 23,89^\circ$. Ces derniers correspondent aux diffractions des plans réticulaires (110) et (020) respectivement [150]. Un autre pic est observé dans le diagramme de diffraction du PEBD, il est situé à $2\theta = 38,27^\circ$ et correspond au plan(011).

Les figures IV.(2-5) présentent les diffractogrammes DRX des mélanges à base de PEBD et les différents pourcentages d'argile brute (Mag) et modifiée (C16-Mag). Le PEBD chargé avec d'argile brute (Mag) et d'après l'allure des différents diffractogrammes, pas de changement observable par rapport à la matrice PEBD.

L'allure des figures IV.2 et IV.3 montre qu'avec l'argile modifiée (C16-Mag), l'apparition d'un petit pic associé à la présence d'argile vers $2\theta = 2,52^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire de $d_{001} = 35.17\text{\AA}$ exprimant un taux d'argile de 1 et 3%.

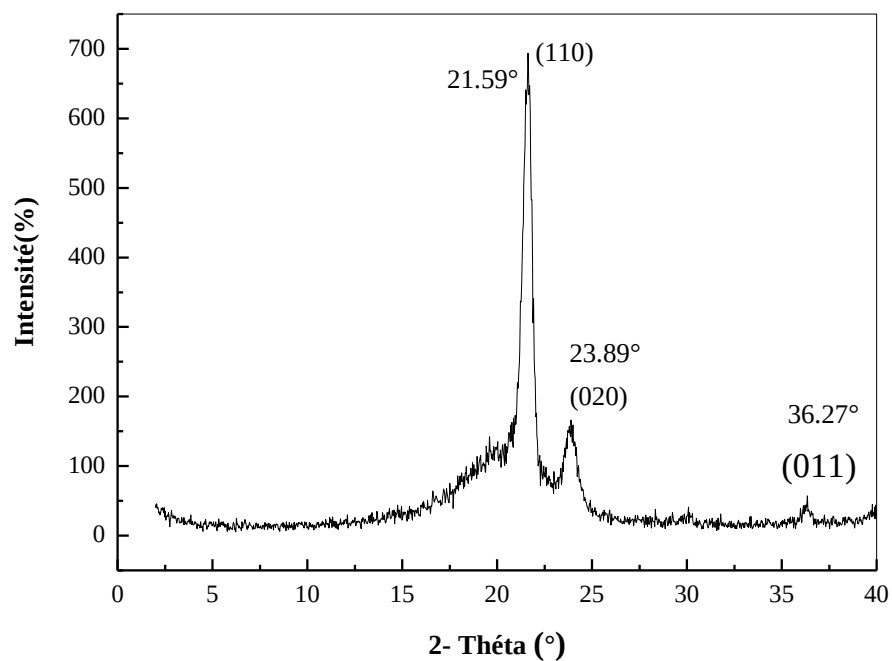


Figure IV.1 : Diffractogramme DRX du PEBD vierge.

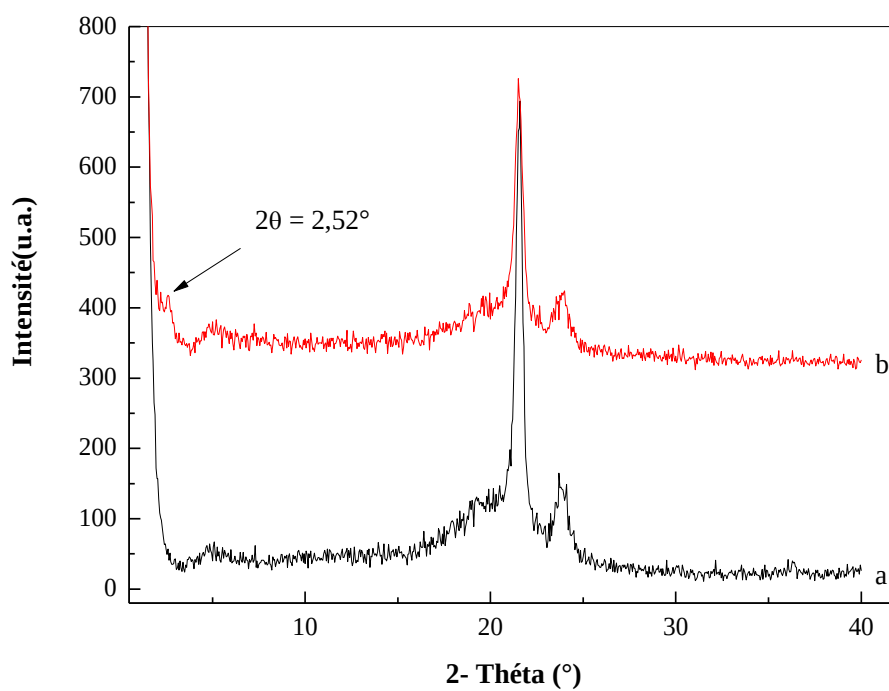


Figure IV.2 : Diffractogrammes DRX du (a) : PEBD/1% Mag, (b) : PEBD/1% C16-Mag .

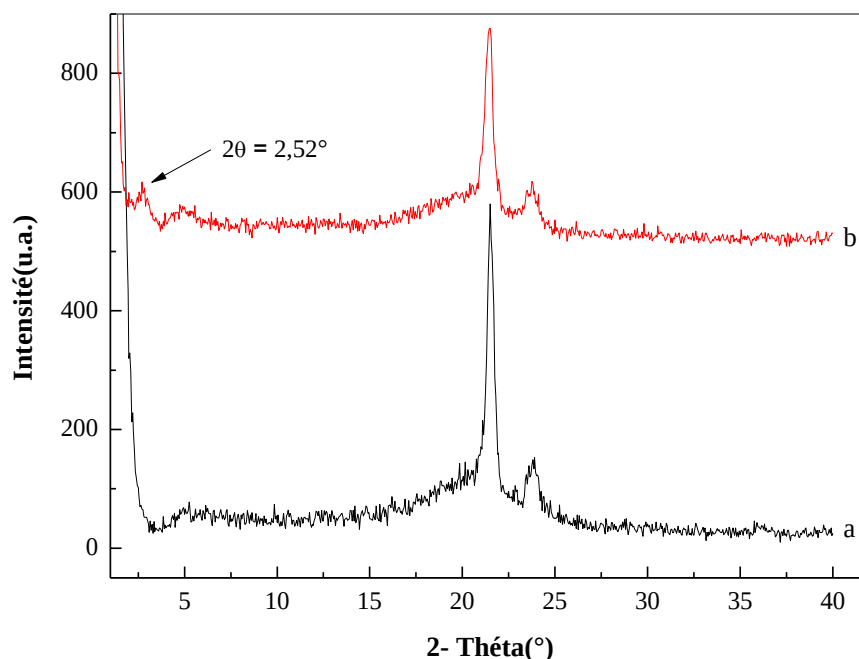


Figure IV.3 : Diffractogrammes DRX du (a) : PEBD/3% Mag, (b) : PEBD/3% C16-Mag

Par ailleurs la figure IV.4 et IV.5 présente les diffractogrammes du PEBD avec 4 et 5 % d'argile brute et modifiée. D'après l'allure des diffractogrammes, on observe deux pics situés $2\theta = 2,52^\circ$ et $4,85^\circ$ pour un taux de 4% et $2\theta = 2,27^\circ$ et $4,72^\circ$ pour un taux de 5% d'argile modifiée. Ces valeurs montrent des distances de l'ordre de: $d_{001} = 35,17\text{\AA}$ et $d_{002} = 18,19\text{\AA}$ pour un taux de 4% d'argile modifiée, $d_{001} = 38,83\text{\AA}$ et $d_{002} = 18,69\text{\AA}$ pour un taux de 5% d'argile. Le pic qui apparait juste après la distance d_{001} est considéré comme la d_{002} et qui représente la moitié de la distance d_{001} ($d_{002} = d_{001}/2$). Avec ces résultats, il est à noter qu'une importante valeur de la distance interfoliaire est obtenue pour un taux de 5% d'argile modifiée (C16-Mag). Ces valeurs présentent une augmentation remarquable de la distance interfoliaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée ($23,12\text{\AA}$). Ceci indique qu'il y'a une pénétration des chaînes de PEBD dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée dont l'allure présente une structure qui est intercalée-floculée [7].

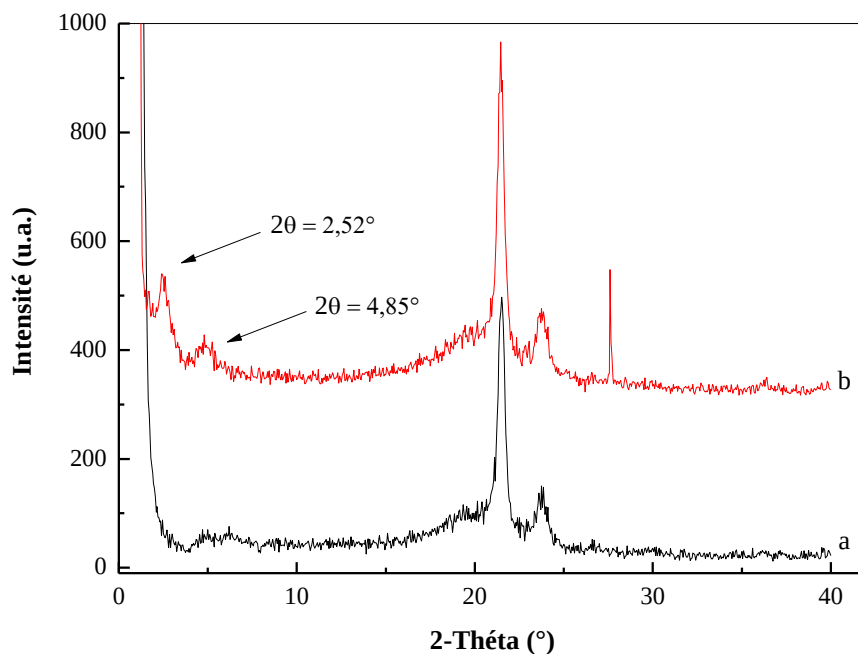


Figure IV.4 : Diffractogrammes DRX du (a): PEBD/4% Mag, (b): PEBD/4% C16-Mag

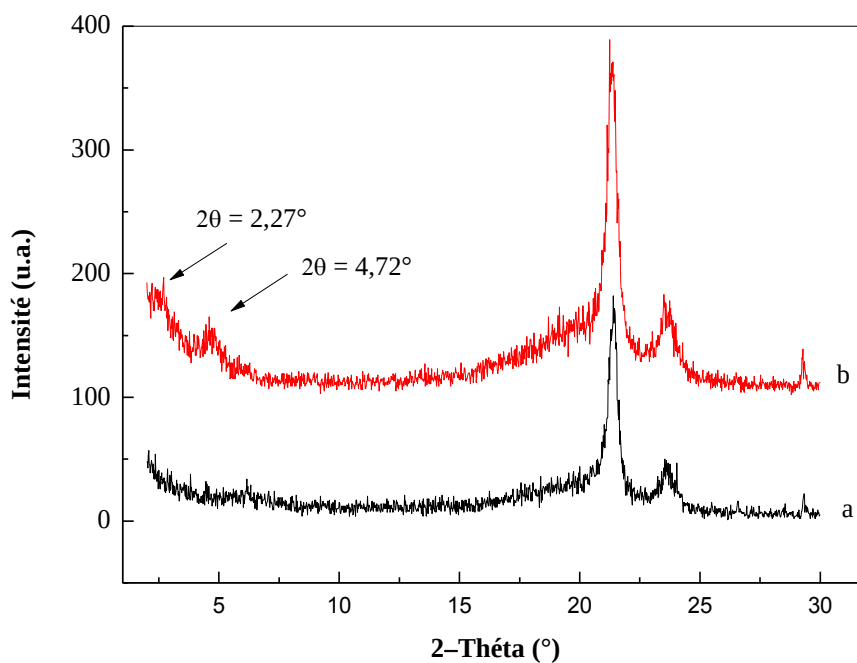


Figure IV.5 : Diffractogrammes DRX du (a): PEBD/5% Mag, (b): PEBD/5% C16-Mag

IV.1.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est un moyen d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Elle est considérée comme un très

puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements fonctionnels et obtenir de nombreuses informations sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions.

La figure IV.6 montre le spectre FTIR du PEBD. Ce spectre montre une large bande entre ($3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$) qui expriment les couples de bandes symétriques et non symétriques des groupements méthyles et méthylènes, respectivement. Aussi, deux autres bandes appartenant aux mêmes groupements qui viennent d'être cités sont observés entre 1250 et 1500 cm^{-1} , respectivement. Quant à la bande d'absorption, vue à 720 cm^{-1} elle est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons C-H des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) [151].

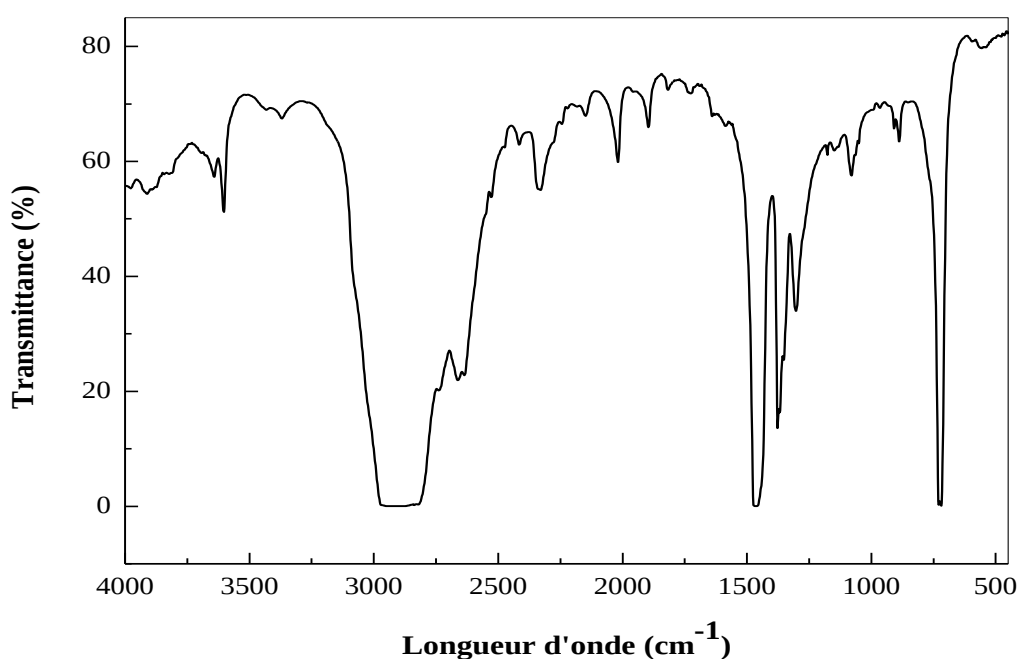


Figure IV.6 : Spectre IRTF du polyéthylène pur (PEBD)

La figure IV. 7 et 8 montre les spectres IRTF des composites PEBD/Mag et PEBD/C16-Mag en fonction des différents taux d'argile.

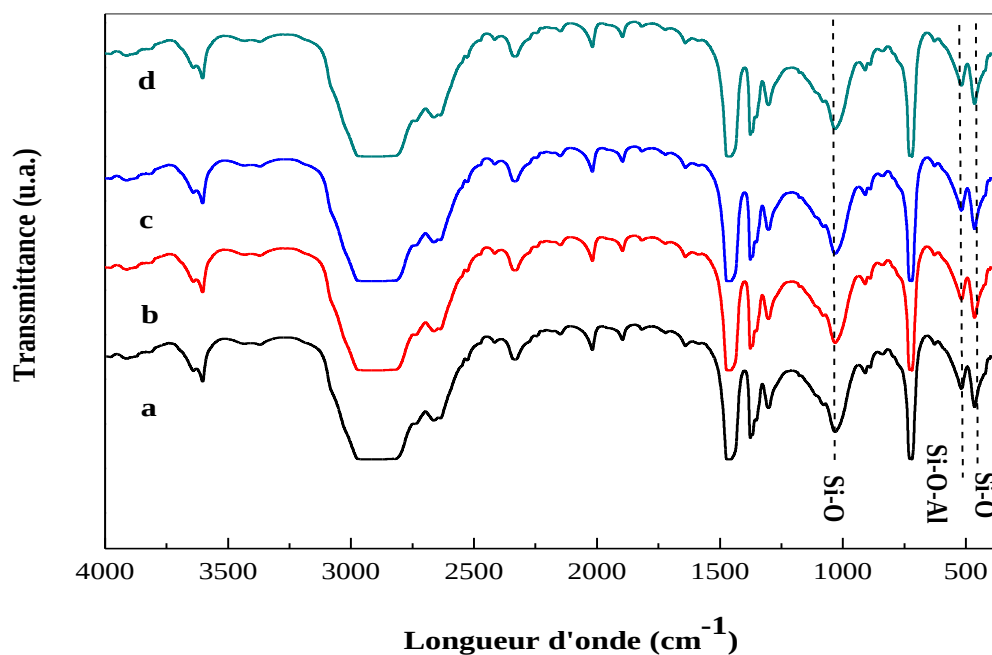


Figure IV.7 : Spectres IRTF de: (a) PEBD/1% Mag, (b): PEBD/3 % Mag, (c): PEBD/4% Mag et (d): PEBD/5% Mag

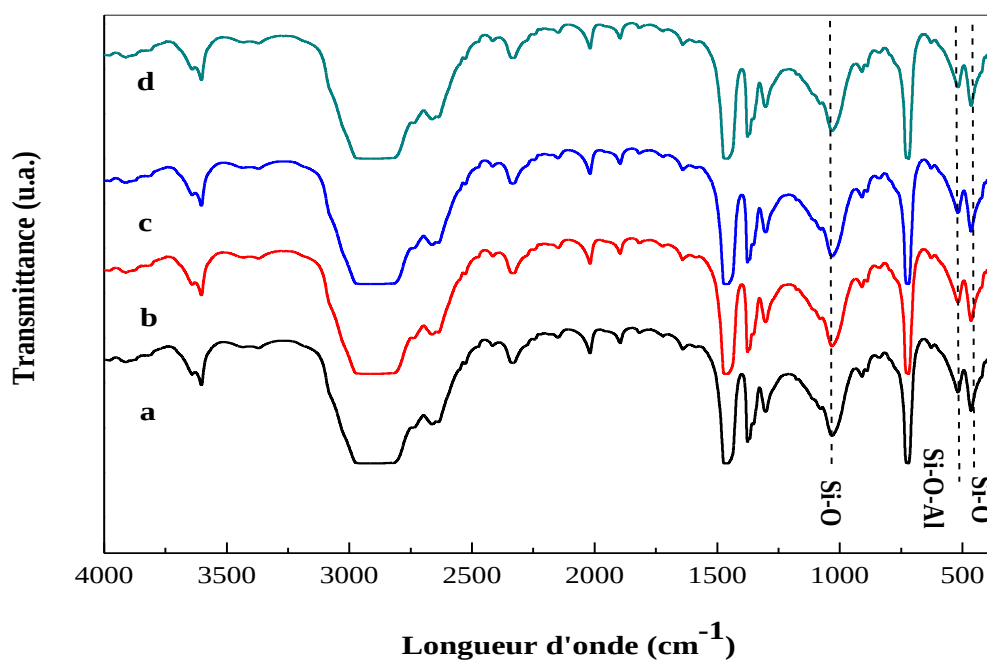


Figure IV.8 : Spectres IRTF de PEBD/C16- Mag: (a) PEBD/1% C16- Mag, (b): PEBD/ 3 % C16- Mag, (c): PEBD/ 4% C16- Mag et (d): PEBD/ 5 % C16- Mag

Ces spectres font apparaitre certain bandes d'absorption aux fréquences situées à 468, 527 cm^{-1} sont respectivement assignées aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al et celle notée à 1034 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O. Ces bandes indiquent la présence de l'argile dans le mélange élaboré.

IV.2 Propriétés mécaniques

IV.2.1 Comportement en traction

I. Avant vieillissement

La figure IV.9 présente la variation de la contrainte à la rupture du PEBD/Argile brute et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile dans le nanocomposite. On remarque que la contrainte diminue en fonction du % en argile. Cette diminution est plus accentuée dans le système PEBD/Argile brute. Les variations de la contrainte à la traction semblent ne pas être uniquement dépendantes de la morphologie du nanocomposite (intercalé ou exfolié) mais aussi de l'état d'adhésion entre le polymère et l'argile décrivant l'état de dispersion des particules argileuses dans le matériau. Lorsqu'il s'agit d'une matrice polymérique type polyéthylène l'adhésion entre le polymère et l'argile est faible exprimant la mauvaise compatibilité entre deux phase l'une polaire et l'autre apolaire. L'incorporation d'une montmorillonite organophile dans une matrice de polyoléfines permet alors d'augmenter le module de Young, mais la contrainte à la rupture diminue en raison d'une faible adhésion entre la matrice et la charge. Le caractère non polaire des chaînes de polyéthylène sont partiellement responsables de ces résultats.

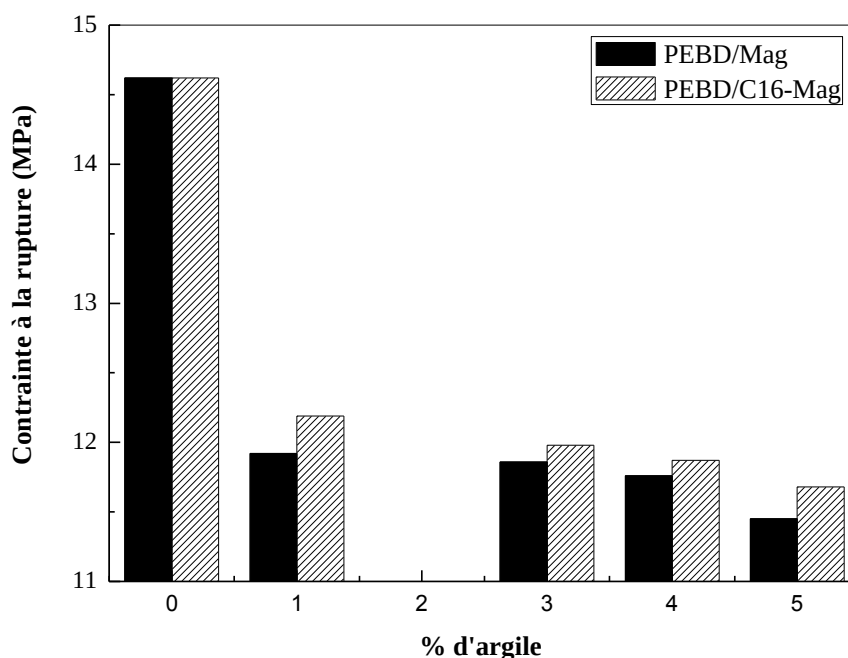


Figure IV.9 : Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la contrainte à la rupture du PEBD avant vieillissement.

La figure IV.10 présente la variation de l'allongement à la rupture du PEBD/Argile brute et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile. On peut remarquer que la variation de l'allongement à la rupture pour les deux matériaux est inversement proportionnelle au taux de charge ajouté. Ces résultats sont en bonne conformité avec les résultats des travaux rapportés dans la littérature. La présence de la montmorillonite qu'elle soit traitée ou non a tendance à provoquer une diminution de l'allongement à la rupture en conférant au polymère un caractère plus rigide (difficulté de mobilité moléculaire). Ceci peut signifier que l'augmentation de la concentration de l'argile favorise les interactions argile-argile d'où formation des agglomérats, et par conséquent une diminution du nombre de contact polymère - argile.

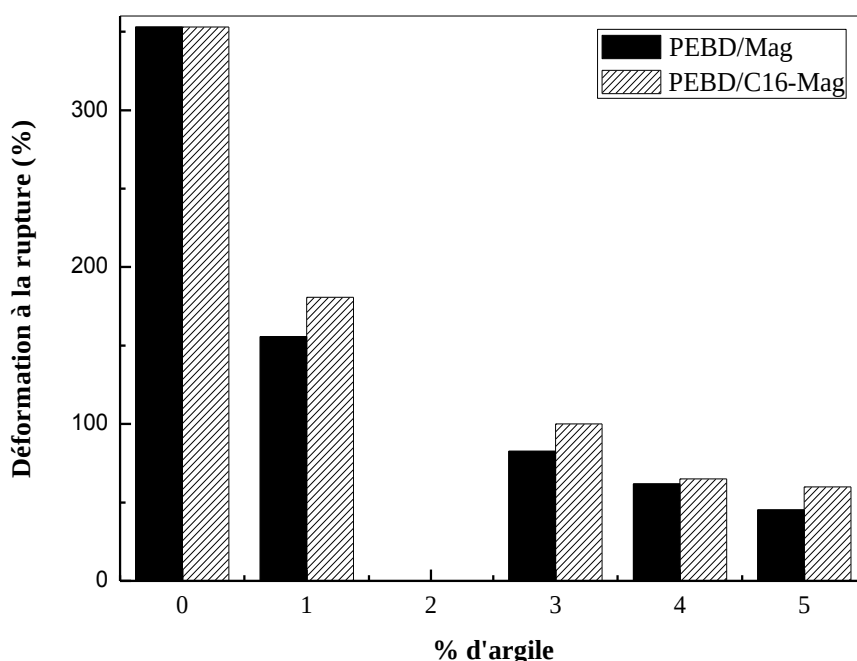


Figure IV.10 : Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la déformation à la rupture du PEBD avant vieillissement.

II. Après vieillissement

La figure IV.11 et 12 illustre la variation de la contrainte à la rupture et la déformation pour les deux matériaux en fonction (du PEBD/Mag et PEBD/C16-Mag) du taux d'argile. On peut observer une légère amélioration de la contrainte à la rupture pour les deux types de nanomatériaux après provocation de son vieillissement. Le temps et la température influent largement sur le polyéthylène chargé, étant donné que le vieillissement d'un tel matériau fournit un nanocomposite plus rigide. L'allongement diminue après vieillissement en

fonction du % en argile conduisant à un matériau plus rigide indiquant probablement la dégradation partielle des chaînes polymériques.

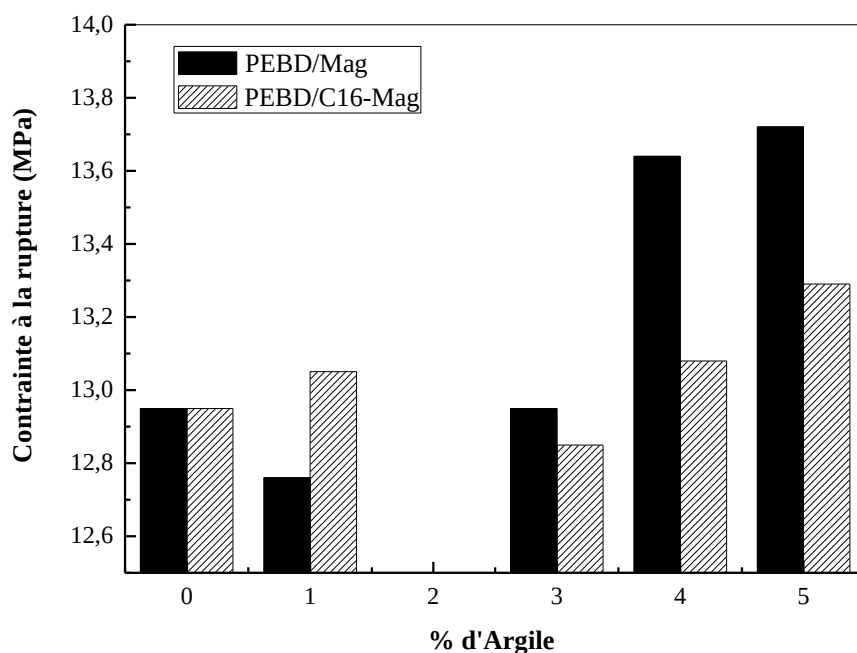


Figure IV.11 : Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la contrainte à la rupture du PEBD après vieillissement.

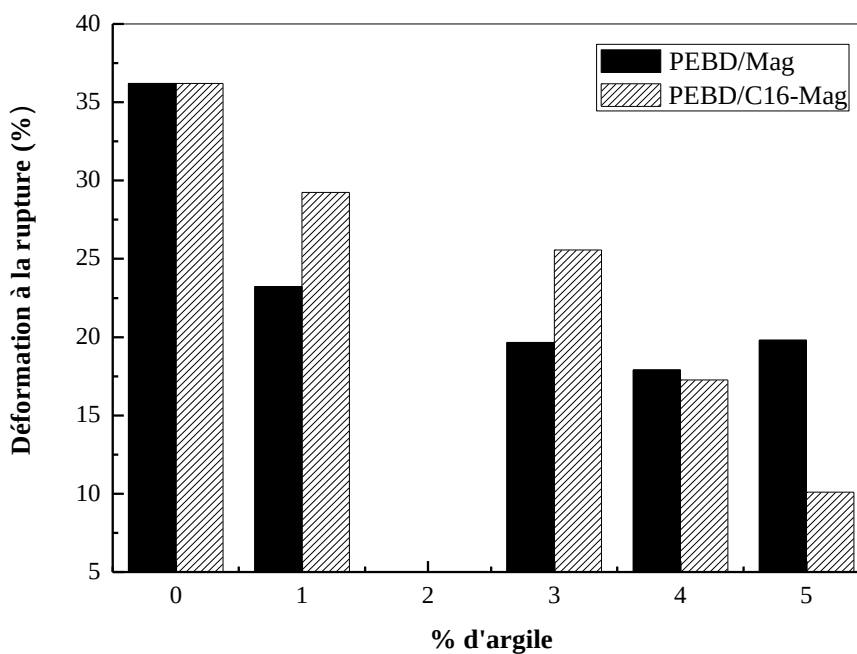


Figure IV.12 : Effet de l'argile brute et modifiée sur la variation de la déformation à la rupture du PEBD après vieillissement.

IV. 2. 2 Dureté

La figure IV.13 montre la variation de la dureté en fonction du taux d'argile. On peut remarquer que la dureté est directement proportionnelle au % d'argile ajoutée. Egalement, la dureté est plus importante pour le PEBD/C16-Mag que pour le PEBD/Mag. Ceci met en évidence que l'incorporation d'une argile organophile améliore la dureté du polyéthylène. Cette amélioration est probablement liée à la morphologie du nanocomposite (intercalé, exfolié).

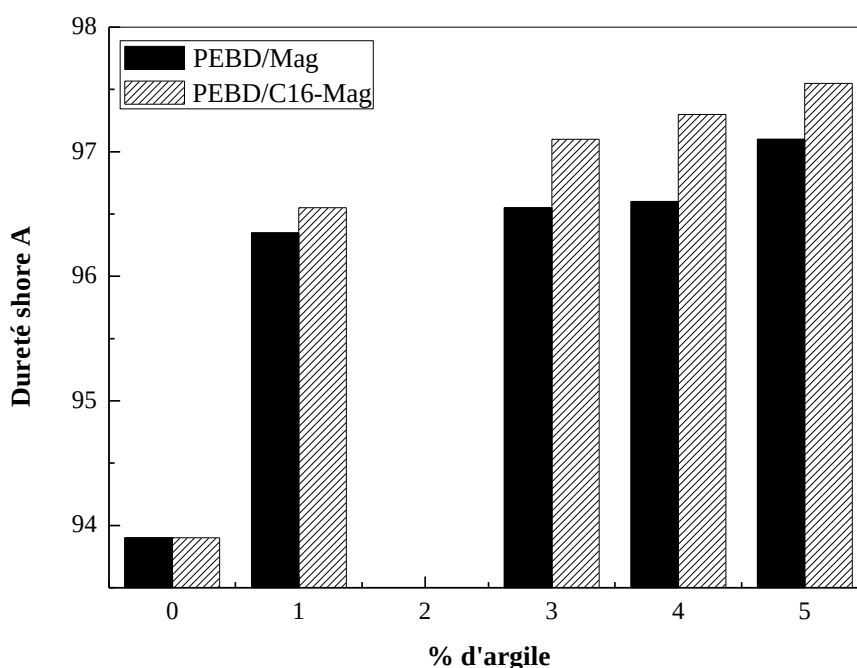


Figure IV.13 : Variation de la dureté shore A pour PE/ Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile

IV.3 Propriétés thermiques

IV.3.1 Perte en masse

La figure IV.14 montre la variation de la perte de masse pour PEBD/ Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile. L'allure de la courbe passe par un maximum entre 2 et 3% d'argile puis diminue. L'amélioration de la perte de masse est plus marquée pour le polyéthylène à base de montmorillonite organophile. Cette amélioration est due à l'incorporation de l'argile organophile dans le polymère qui a rendu le polymère plus stable thermiquement. Pour les mélanges à base d'argile, la stabilité thermique donne plus

d'informations par l'analyse thermogravimétrie (ATG) qui est capable de mieux observer les températures de décomposition des agents organiques intercalés. Ceci peut être considéré comme un paramètre clé pour la synthèse des nanocomposites polymériques contenant des charges lamellaires. En effet, la température de décomposition des argiles organiques est un facteur très important d'un point de vue utilisation de ces dernières avec les polymères au lors d'un mélange à l'état fondu.

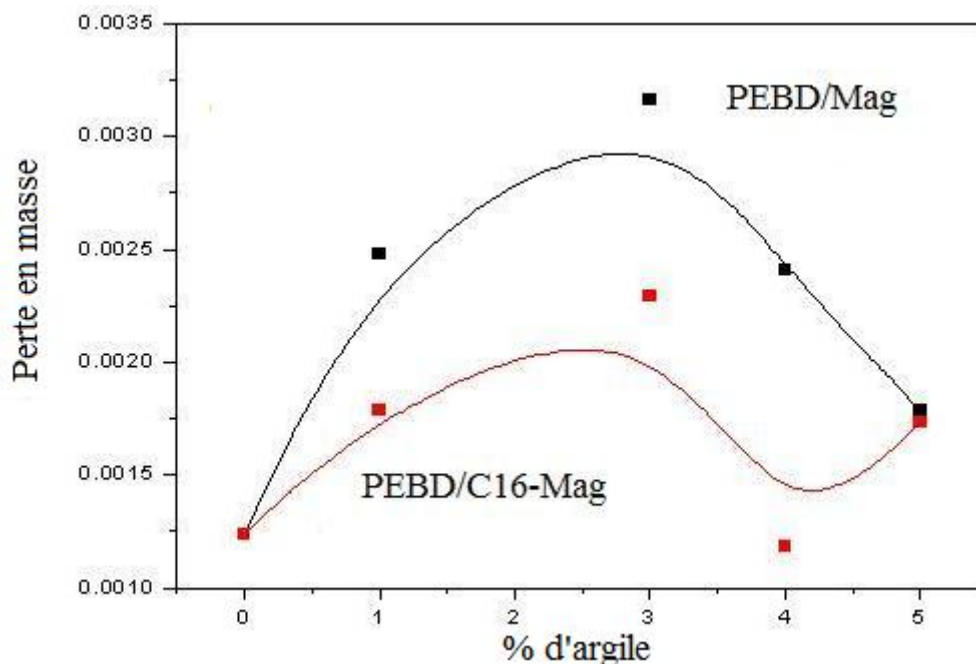


Figure IV.14 : Variation de la perte en masse pour PEBD/Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile.

IV.4 Propriétés physiques

IV.4.1 Absorption d'eau

L'absorption d'eau étudiée pour le polyéthylène chargé par l'argile brute et le polyéthylène renforcé par l'ajout de la montmorillonite organophile est montrée dans la figure IV.15. L'absorption d'eau augmente en fonction du % en argile pour les deux types de matériaux. On peut ainsi constater que le polyéthylène–montmorillonite organophile absorbe moins d'eau que le polyéthylène chargé par le minéral argileux, ceci met en évidence l'intercalation de l'agent organique dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite qui a fait diminuer l'absorption d'eau de la matrice polymérique.

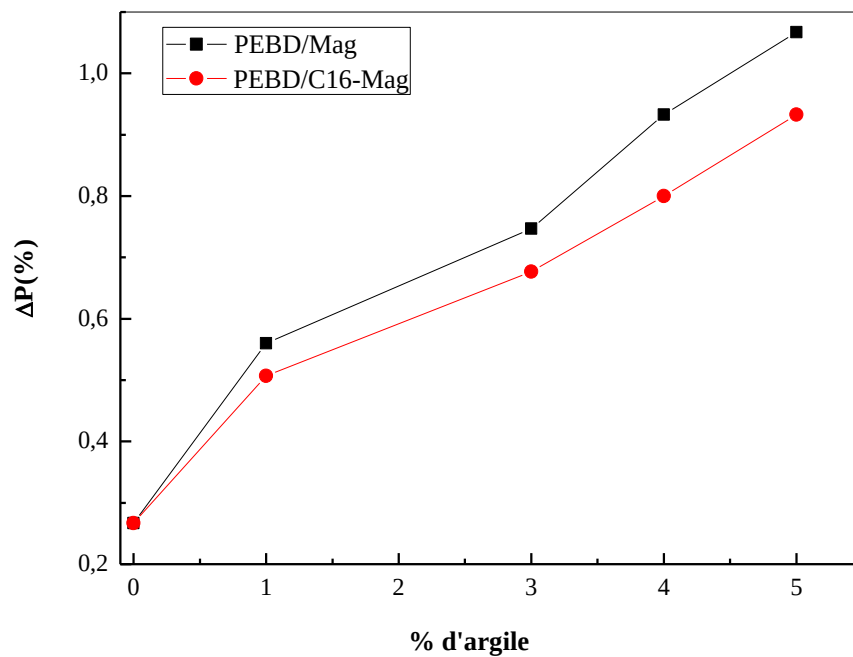


Figure IV.15 : Variation de l'absorption d'eau pour les mélanges PEBD/Mag et PEBD/C16-Mag en fonction du taux d'argile

Propriétés des Nanobiocomposites

PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA

V. Propriétés des nanobiocomposites PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA

Ce chapitre a pour but d'élaborer dans un mélangeur interne des mélanges polypropylène /amidon thermoplastique/argile modifiée/agent compatibilisant. Cette étude nous a permis de mettre en relief la complexité des mélanges de polymères à base d'amidon thermoplastique, du fait du comportement viscoélastique de type gel de celui-ci, l'effet de l'addition d'une argile organophile et un agent compatibilisant de type PP-g-MA. La morphologie (DRX, MEB, AFM) ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques de ces mélanges ont été étudiés.

V.1 Propriétés structurales

V.1.1 Diffraction de rayon –X(DRX)

➤ Argile

La figure V.1 montre le diffractogramme DRX de l'argile sodique (Na-Mag) et l'argile organophile (C16-Mag). Il est apparu très clair que la distance interfoliaire augmente de 12.65 Å (1.265 nm) jusqu'à atteindre une valeur de 23.12 Å (2.312 nm) confirmant ainsi l'intercalation des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire de l'argile sodique (comme cela a été indiqué dans le chapitre III).

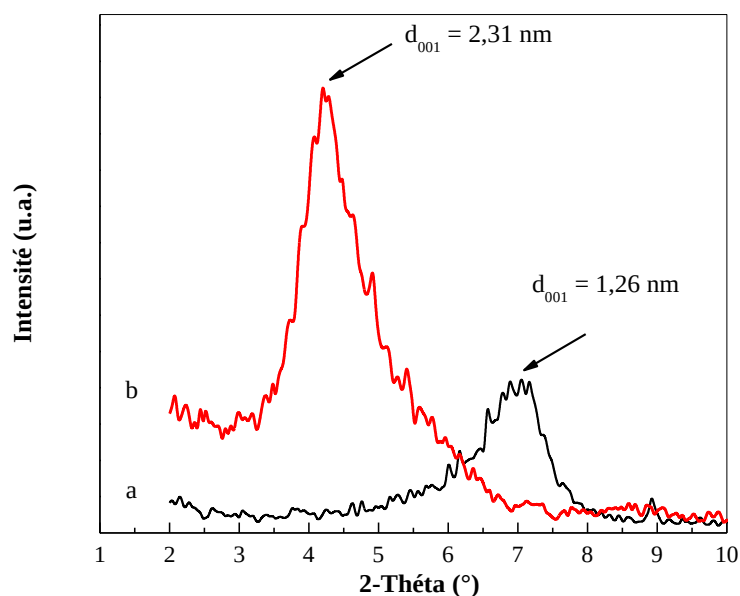


Figure V.1 : Diffractogrammes DRX de (a): argile sodique (Na-Mag) et (b): organophile (C16-Mag).

➤ Amidon et Amidon thermoplastique

La figure V.2 montre le diffractogramme DRX de l'amidon et celui plastifié (TPS). Les diffractogrammes des amidons du type A (figure V.2) sont caractérisés par des angles de diffraction à $2(\theta) = 15, 17, 18$ et 23° . Pour le TPS et d'après la figure V.2, de nouvelles angles de diffraction (2θ) ont été observés à $2(\theta) = 13, 20$ et 29° . Les réflexions observées à $2(\theta) = 13$ et 20° sont attribuées à la cristallinité de type V_A . La réflexion observée à $2(\theta) = 20^\circ$ est attribuée à la cristallinité de type V_A (type V de l'allemand "Verkleiterung") résultante de la formation de complexes d'amylose et différentes molécules telles que les lipides, l'iode ou les alcools et qui peuvent être induite par le traitement proposé (Van Soest, 1996 [97], Sarko, 1978[152]). La réflexion observée à $2(\theta) = 29.9^\circ$ est attribuée à la cristallinité de type A de grains d'amidon résiduel et qui révèle qu'une faible fraction de granule d'amidon n'est pas complètement détruit durant le traitement thermomécanique [121].

Cette étude nous a permis de démontrer l'efficacité du traitement thermomécanique et on note que l'absence des pics caractéristiques de l'amidon correspond à une perte de cristallinité et que l'amidon est devenu amorphe après plastification.

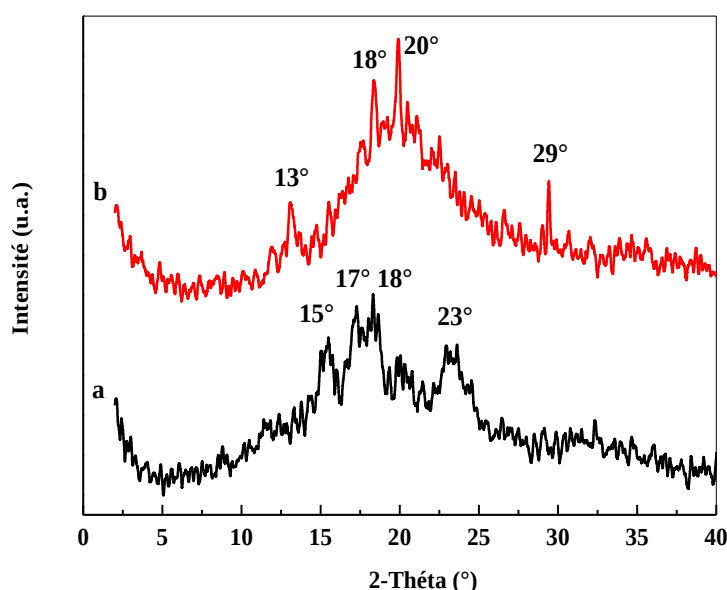


Figure V.2 : Diffractogrammes DRX de: (a) Amidon et (b): Amidon thermoplastique

➤ Polypropylène (PP)

La figure V.3 montre le diffractogramme DRX du polypropylène (PP) et celui chargé avec 5 % de C16-Mag. D'après le diffractogramme DRX de polypropylène, il est remarqué qu'il présente plusieurs pics de diffraction vers $2(\theta) = 14.32, 17.11, 18.77, 21.27, 22.12$ et

29.53°. Ces valeurs expliquent la structure cristalline du polypropylène et qui présentent des plans de réflexion (hkl): (110), (040), (130), (111), (131) et (041) respectivement de la forme α -monoclinique des cristaux du polypropylène [121,153]. Le pic observé à 16.14° est dû à la réflexion (300) de la forme β -hexagonal des cristaux du polypropylène. Le diffractogramme DRX du polypropylène avec 5% en poids de C16-Mag montre deux pics additionnels de diffraction à 4.89° et 26.67°(2 θ). Le premier pic est caractéristique de l'argile qui donne lieu à une distance de l'ordre de 17.71 Å qui est probablement la d_{002} alors que le deuxième donne une distance égale à 3,45 Å et qui est attribué au quartz qui accompagne l'argile. Le pic qui correspond à la forme β -hexagonal des cristaux du polypropylène disparaît totalement. Ceci peut être expliqué par l'intercalation de la Maghnite qui empêchent ou retardent la croissance des cristaux de la phase β du polypropylène [154].

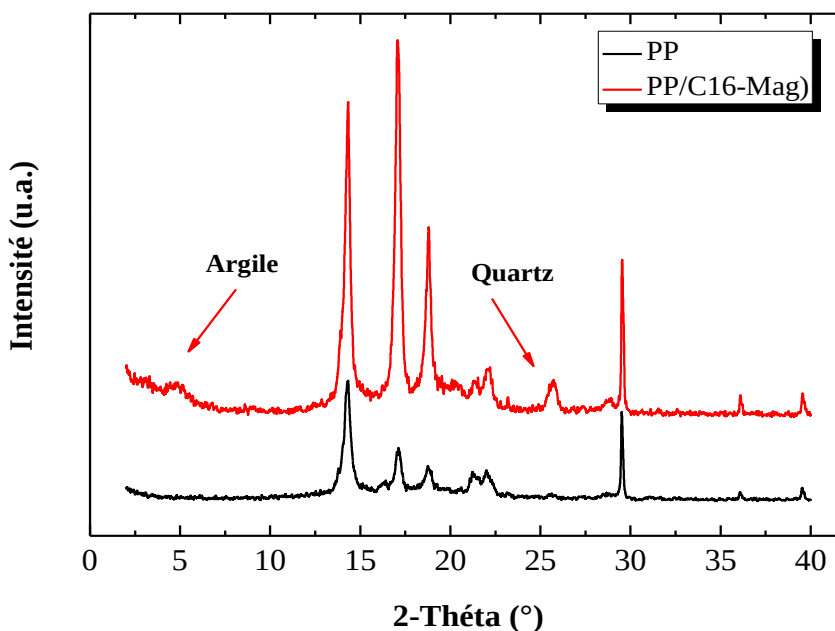


Figure V. 3 : Diffractogrammes DRX de PP et PP/C16-Mag

➤ Effet de l'addition de TPS au polypropylène

La figure V.4 présente le diffractogramme DRX du PP et le mélange PP/TPS. Le diffractogramme montre clairement la réapparition de la phase β du polypropylène. Dans ces conditions, l'ajout de TPS a joué le rôle d'un agent nucléant qui peut promouvoir la croissance des cristaux de la phase β du polypropylène dans le mélange PP/TPS et contribue ainsi à l'amélioration de la cristallinité du PP.

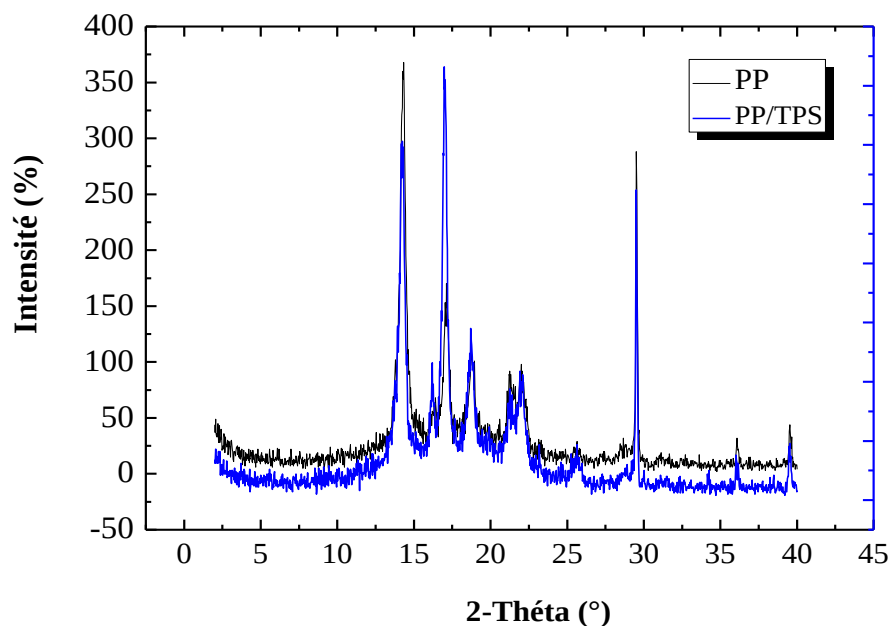


Figure V.4 : Diffractogrammes DRX de PP et du mélange PP/TPS

➤ Effet du taux de TPS

L'étude par DRX des différents nanocomposites PP/C16-Mag/TPS à différents taux de TPS est illustrée par la figure V.5.

Le diffractogramme montre d'une part que les valeurs des angles des diffractions de la matrice PP ne sont pas perturbées et d'autre part l'apparition d'un nouveau pic vers $2(\theta) = 2.77^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire de $d_{001} = 31.83\text{\AA}$ (3.18 nm) pour un taux de TPS de 30 % en poids. On remarque cependant que la distance basale est globalement supérieure à celle de l'argile native, suggérant que celle-ci se trouve dans un état intercalée (mise en évidence du processus d'intercalation).

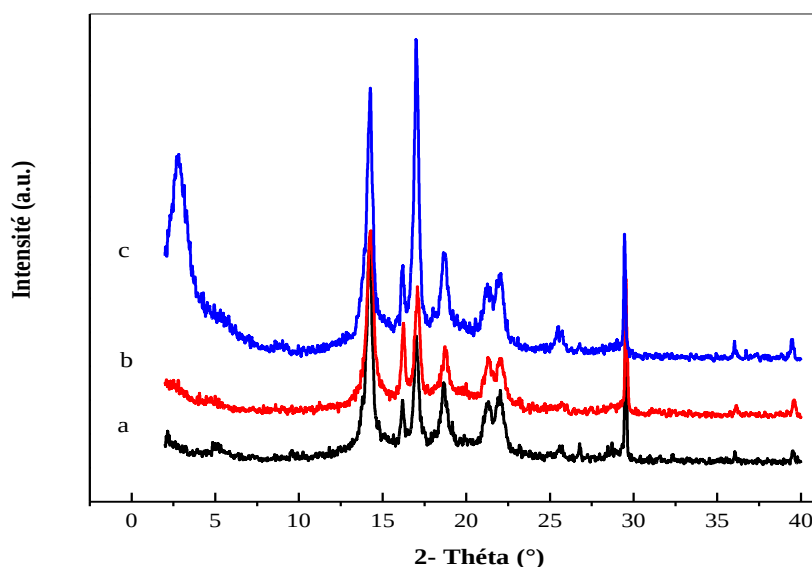


Figure V. 5 : Diffractogrammes DRX de (a): PP/10TSP/C16-Mag, (b) PP/20TPS/C16-Mag et (c): PP/30TPS/C16-Mag.

➤ **Effet du taux de PP-g-MA dans le mélange PP/Argile**

Le PP-g-MA est un copolymère formé de PP et l'anhydride maléique, pour cela son utilisation en tant qu'agent compatibilisant pour des systèmes PP/argile est justifiée étant donnée son affinité avec la matrice PP.

Nous nous sommes intéressées à l'influence de la concentration en PP-g-MA sur la structure et les propriétés du système PP/argile/PP-g-MA dont le taux d'argile est fixé à 5% en poids.

La figure V.6 présente le diffractogramme DRX des différents nanocomposites en fonction du pourcentage de PP-g-MA (2.5, 5, 7 et 10 %). L'effet de l'agent compatibilisant (PP-g-MA) sur la structure de la matrice se manifeste par la disparition du pic caractéristique de l'argile pour les taux de PP-g-MA de 5, 7 et 10 % et un faible épaulement est observé pour un taux de 2.5 % de PP-g-MA. Une meilleure dispersion de l'argile est obtenue en ajoutant l'agent compatibilisant.

Les analyses DRX ont permis aussi de mettre en évidence l'exfoliation de l'argile organophile grâce aux chaînes de PP-g-MA. L'augmentation de la concentration en PP-g-MA s'est révélée favorable à l'exfoliation de l'argile au sein de ce mélange.

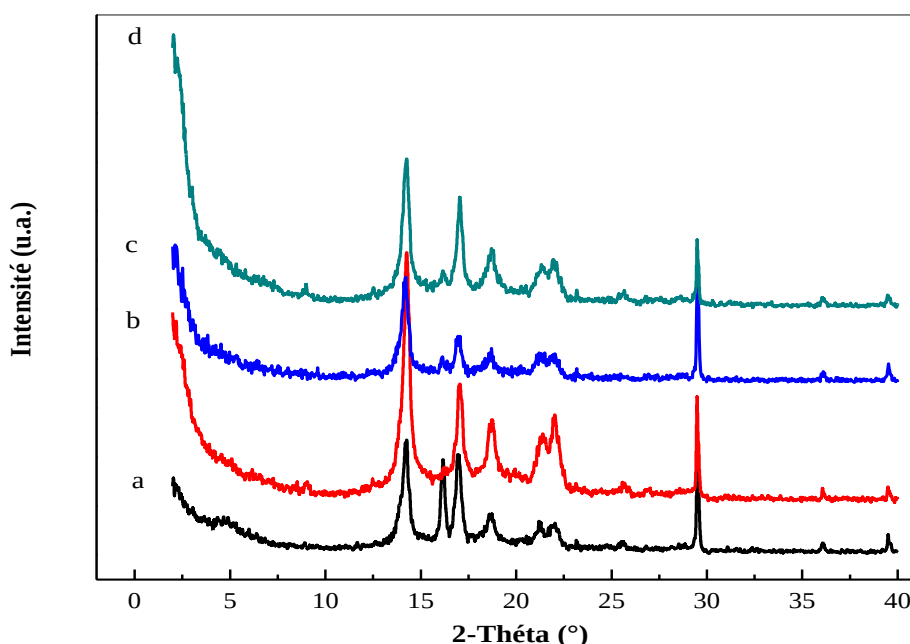


Figure V. 6 : Diffractogrammes DRX de (a): PP/C16-Mag/2.5 PP-g-MA, (b): PP/C16-Mag/5 PP-g-MA, (c): PP/C16-Mag/7 PP-g-MA et (d): PP/C16-Mag/10 PP-g-MA.

➤ Effet du taux de TPS et PP-g-MA

La figure V.7 montre le diffractogramme DRX des différents nanocomposites en fonction du pourcentage de PP-g-MA (2.5, 5, 7 et 10 %) et à 20 % de TPS et la figure V.8 représente le diffractogramme DRX des différents nanocomposites en fonction du taux de TPS à PP-g-MA constant. D'après ces diffractogrammes, le pic propre à l'argile n'existe pas ce qui nous amène à dire que ces plaquettes d'argile sont complètement exfoliées dans le mélange. Les diffractogrammes obtenus pour la série de nanocomposites PP/C16-Mag/TPS/PP-g-MA, en variant le taux de TPS et à une concentration constante de PP-g-MA, la figure V.8, montre une structure exfoliée obtenue lors de l'élaboration de ce mélange. Pour ce même mélange, une structure intercalée a été obtenue pour un taux de TPS est égal à 30% pour lequel l'agent compatibilisant est totalement absent (figure V.5). L'addition de PP-g-MA a bien joué son rôle de compatibilisant et à améliorée l'adhésion entre les deux phases PP et le TPS.

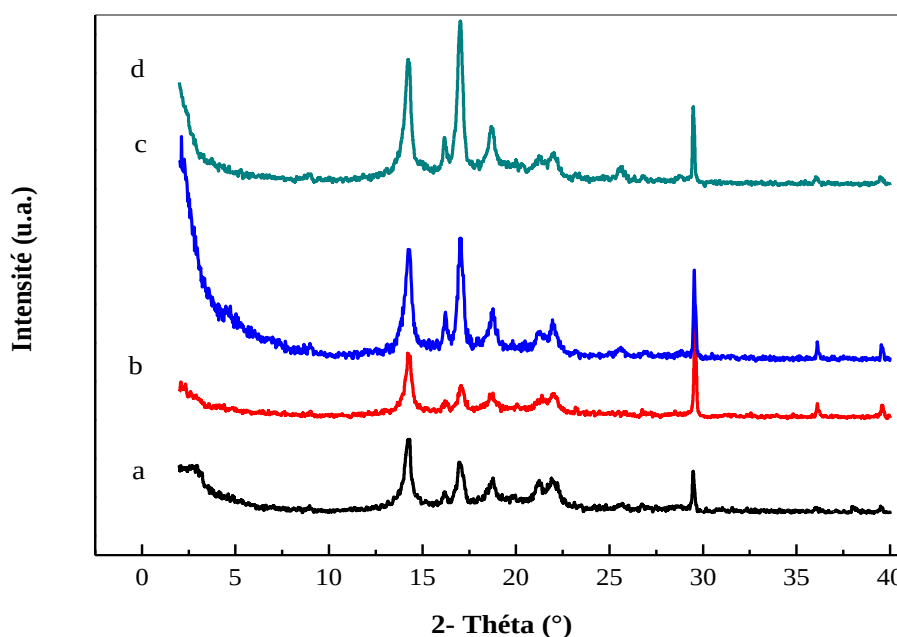


Figure V. 7 : Diffractogrammes DRX de : (a) PP/20TPS/C16-Mag/2.5PP-g-MA, (b) PP/20TPS/C16-Mag/5PP-g-MA, (c) PP/20TPS/C16-Mag/7PP-g-MA et (d) PP/20TPS/C16-Mag/10PP-g-MA.

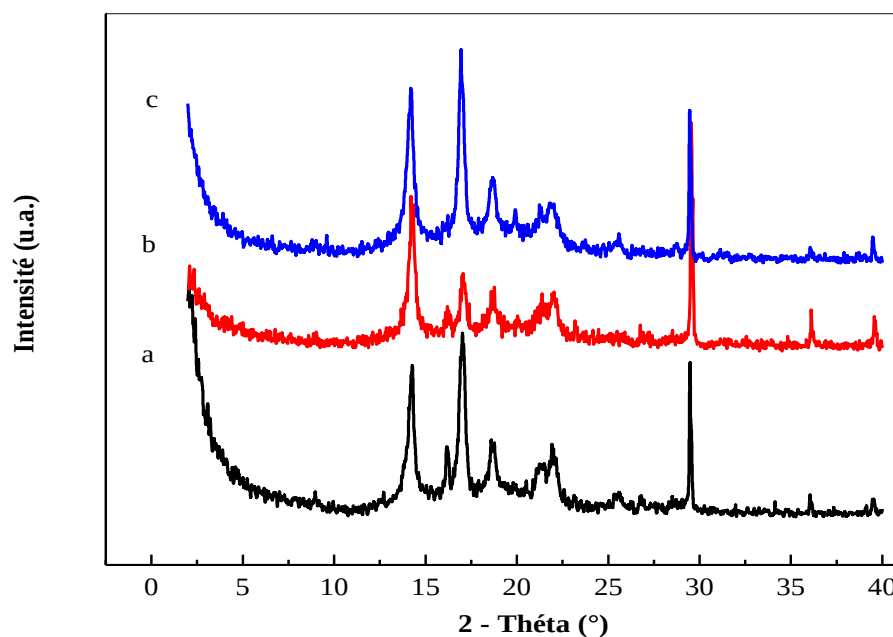


Figure V. 8 : Diffractogrammes DRX de (a): PP/C16-Mag/10TPS/5 PP-g-MA, (b): PP/C16-Mag/20TPS/ PP-g-MA et (c): PP/C16-Mag/30TPS /5PP-g-MA.

V.2 Propriétés Morphologiques

V.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure V.9 montre la morphologie des différents nanocomposites dont les surfaces ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB). Concernant le micrographe de la figure V .9 (A) qui présente l'image obtenue pour le TPS, quelques granules résiduels sont observés. Dans ce cas, il semble que l'incorporation de glycérol comme agent plastifiant a effectivement éliminé les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans l'amidon natif dans les conditions de mélange [155]. Le micrographe de la figure V.9 (B) qui concerne le mélange PP/TPS, il est à remarqué une hétérogénéité de la surface. Les micrographies des figures V.9 (D) et (E) montrent une bonne dispersion du TPS dans le mélange (phase continue). La bonne compatibilité et la miscibilité des mélanges PP/TPS sont obtenues en combinant la matrice avec un agent compatibilisant de type PP-g-MA et une argile organophile C16-Mag. Des domaines dispersés dans une matrice continue peuvent être vus dans la figure V.9 (C) [155]. Cependant, certains domaines de luminosité plus élevée peuvent être observés (figure V.9 (F)), ce qui indique que le polypropylène (PP) se cristallise dans le TPS [155].

La figure V.10 met en évidence l'influence de l'agent compatibilisant sur le mélange PP/C16-Mag/TPS, à ce niveau on voit clairement les interactions développées entre le PP et le

TPS, figure V.10 (b), où le taux de PP-g-MA est de 7% en poids. En augmentant le taux de PP-g-MA à 10% en poids, figure V.10 (c), une fragilisation au niveau du faciès de rupture a été observée.

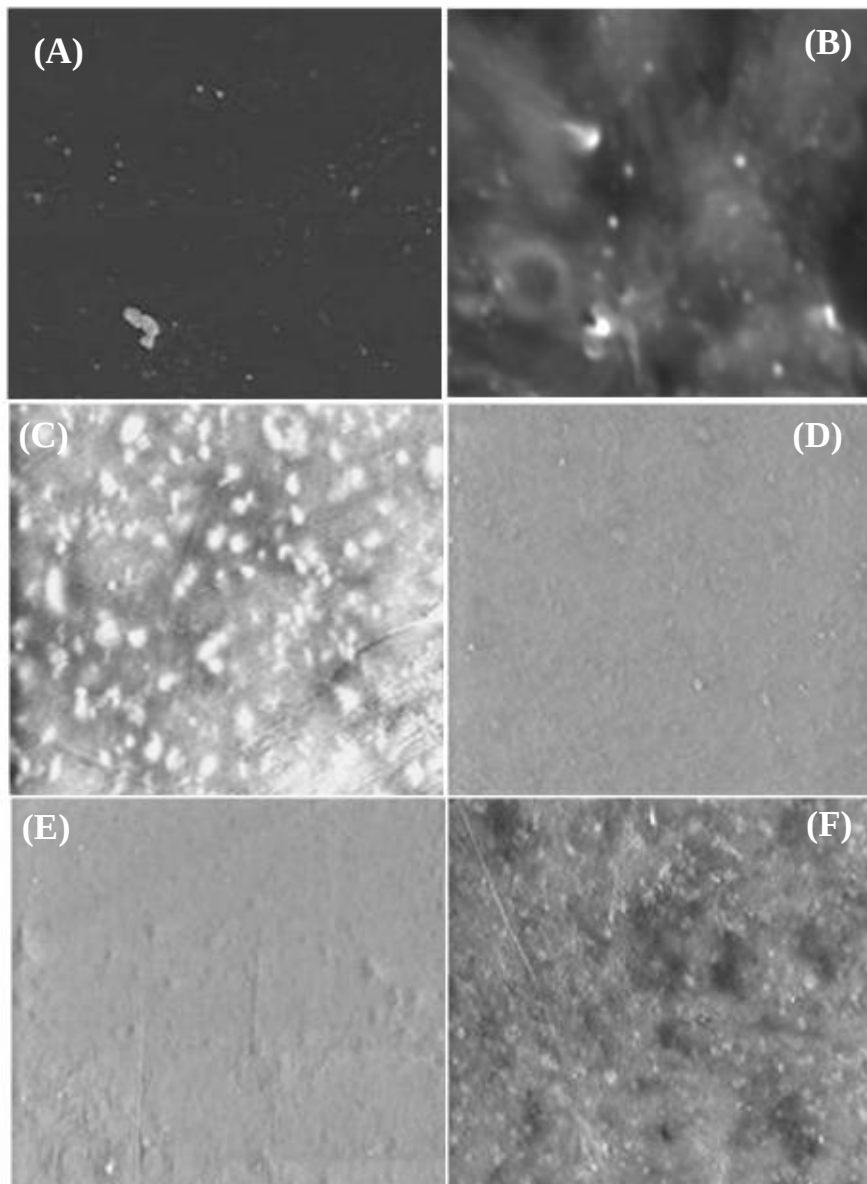


Figure V. 9 : Microphotographs obtenus par MEB de (A): TPS, (B): PP/TPS, (C) PP/30TPS /C16-Mag, (D): PP/20TPS/C16-Mag/2.5PP-g-MA (E): PP/20TPS/C16-Mag/7PP-g-MA et (F): PP/C16-Mag/30TPS/5PP-g-MA

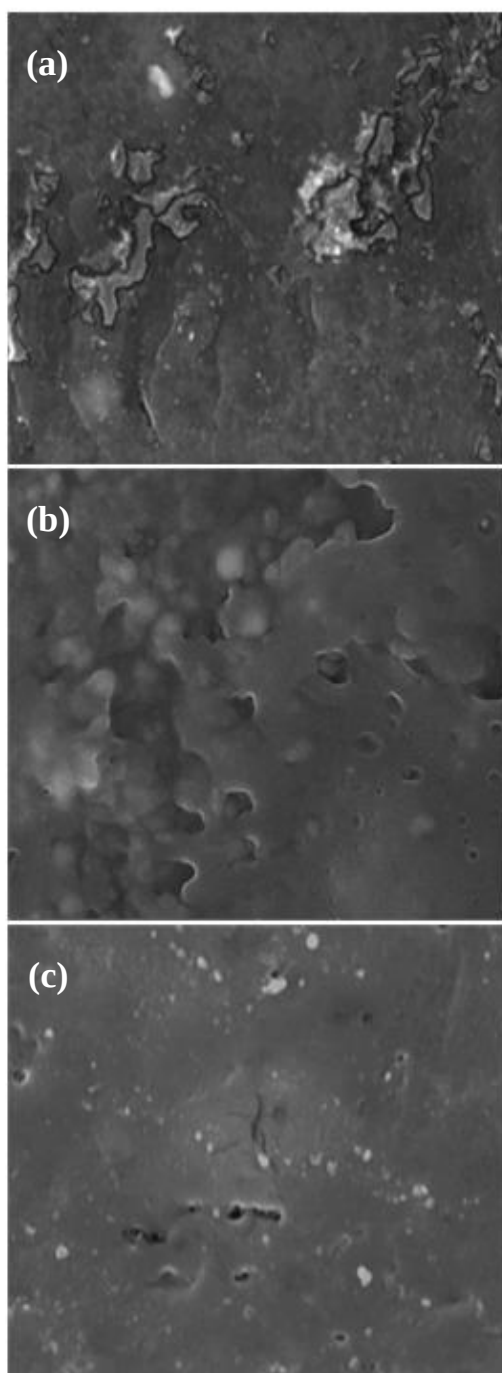


Figure V. 10 : Microphotographs obtenus par MEB de (a): PP/20TPS/C16-Mag/5PP-g-MA (b): PP/20TPS/C16-Mag/7PP-g-MA et (c) :PP/20TPS/C16-Mag/10 PP-g-MA

V.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Afin d'explorer la morphologie des surfaces de ces matériaux à différentes échelles, une étude complémentaire par microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée. L'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser la structure des nanocomposites est très faible comparativement à la microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette méthode d'observation permet d'étudier et de mesurer les interactions locales entre les atomes de la surface et la sonde en fonction du déplacement de cette dernière à l'échelle mésoscopique avec une résolution verticale inférieure à 0.1 nm.

Dans le cadre de ce travail, une évaluation de l'état de surface des différents matériaux a été effectuée. Il convient de mentionner que la Maghnite (C16-Mag) et l'agent compatibilisant a un effet sur la morphologie de la surface des films étudiés. Les figures (V.11-V.15) représentent les images obtenues en mode contact à du PP et TPS (figure V.11), PP/C16-Mag (figure V.12), PP/30TPS/C16-Mag (figure V.13) et les mélanges compatibilisés (figures V.14-V.15).

Les images 2D et 3D de la figure V.11 concerne la matrice de polypropylène (PP) et l'amidon thermoplastique (TPS). La morphologie du polypropylène présente une surface qui est plus rugueuse alors que la morphologie de TPS est plutôt peu rugueuse, ce qui est imputable au procédé de plastification au moyen du glycérol qui pourrait détruire la structure granulaire par action sur les liaisons hydrogènes de type inter et intramoléculaire.

L'ajout de la Maghnite (5% en poids) à fait diminuer la rugosité de la matrice polypropylène (figure V.12). L'affinement de la morphologie du polypropylène en présence d'argile organophile (C16-Mag) est due certainement à la diminution de la tension de surface (diminution de la coalescence entre les particules de la matrice polypropylène).

L'image en contraste de phase, figure V.13, représente le mélange PP/30TPS/C16-Mag. La morphologie a reflété une rugosité faible mais, une structure non homogène. Cette mauvaise homogénéité est probablement due à la présence de TPS et de la Maghnite.

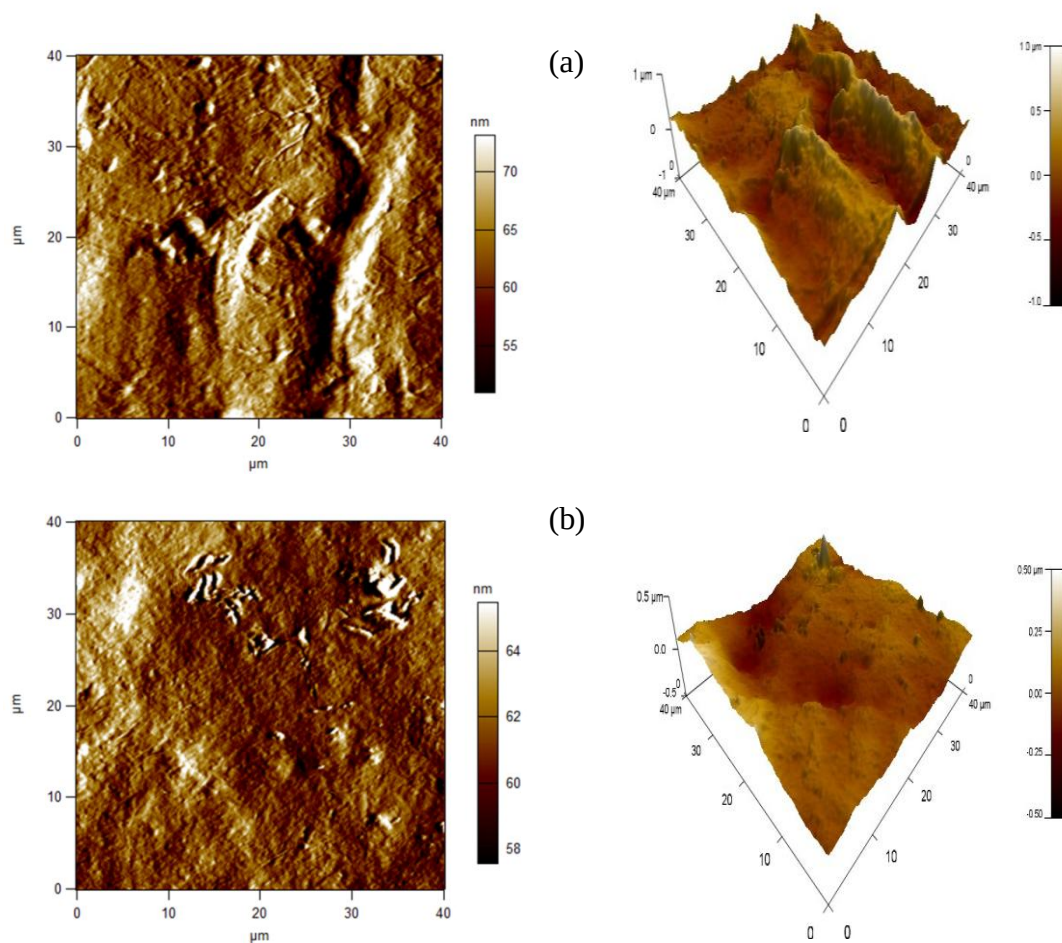


Figure V. 11 : Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de (a): PP, (b): TPS

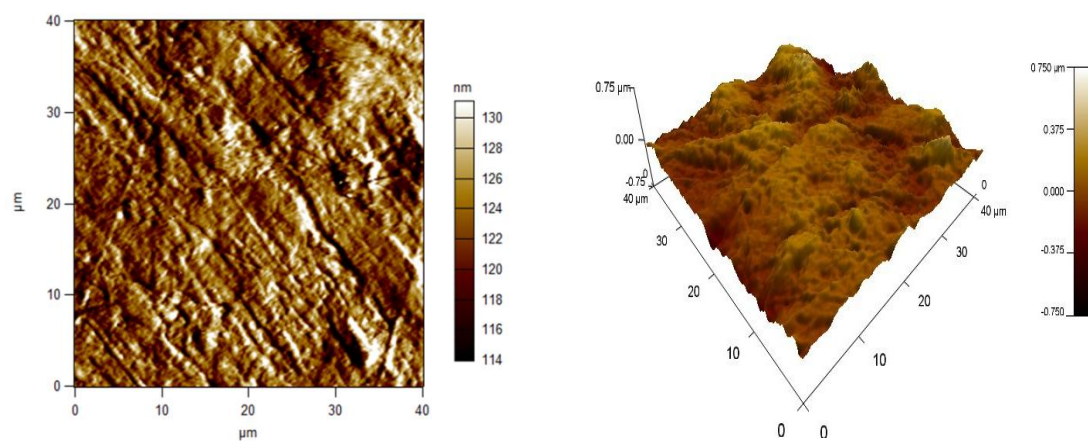


Figure V.12 : Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de PP/C16-Mag

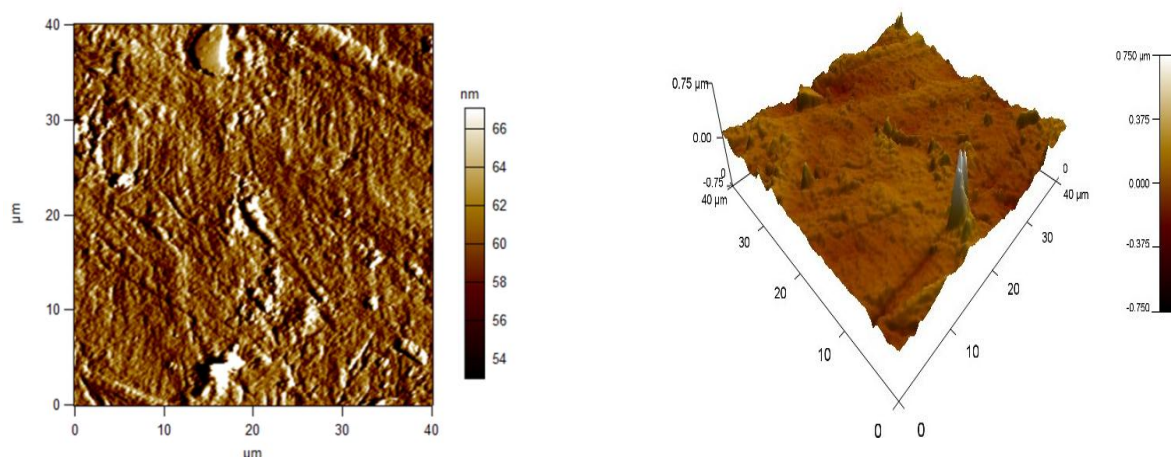


Figure V.13 : Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de PP/C16-Mag/30TPS

Les images de la figure V.14 représentent la morphologie des mélanges compatibilisés PP/C16-Mag/20TPS/5PP-g-MA et PP/C16-Mag/20TPS/10PP-g-MA. L'image de la figure V.14 (a) propre au mélange PP/C16-Mag/20TPS/5PP-g-MA, montre une surface non homogène en présence de 5 % en poids de l'agent compatibilisant (PP-g-MA). On ajoutant 10 % en poids de PP-g-MA dans le même mélange, la surface devient moins rugueuse et plus homogène (figure V.14(b)). , l'affinement de l'état de surface se trouve nettement améliorée par simple élévation de la quantité de l'agent compatibilisant.

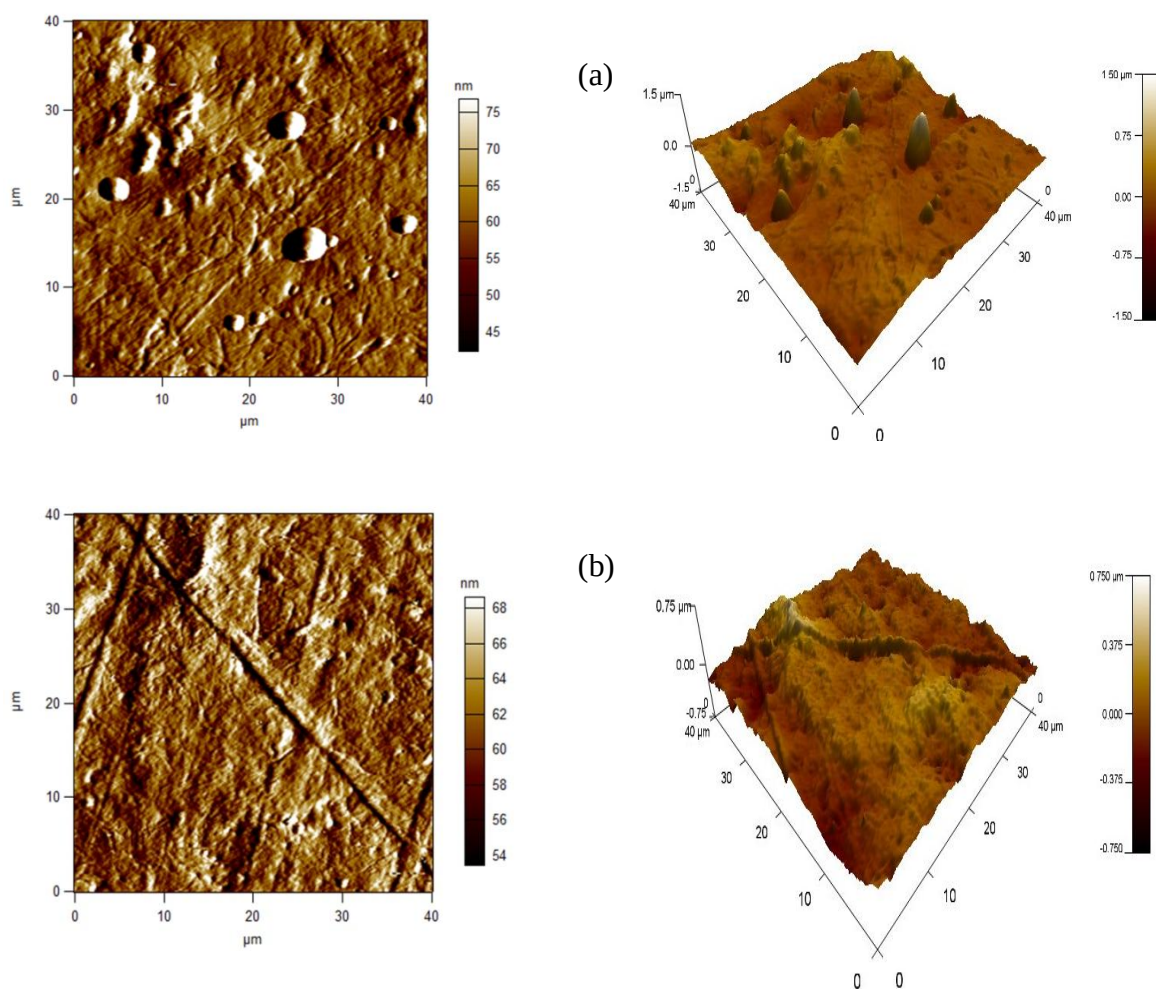


Figure V.14 : Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de (a) : PP/C16-Mag/20TPS/5PP-g-MA et (b) : PP/C16-Mag/20TPS/10PP-g-MA.

La figure V.15 présente la morphologie des mélanges PP/C16-Mag/10TPS/5MA-g-PP (a), PP/C16-Mag/20TPS/5MA-g-PP (b) et PP/C16-Mag/30TPS/5MA-g-PP (c). Pour un taux de 10 % en poids de TPS, la surface devient plus homogène et moins rugueuse alors que pour 20 % de TPS, on observe la présence de TPS sur la surface et pour un taux de 30 % de TPS, la présence de ce dernier est moins remarquable ce qui est due à une compatibilité entre les différentes phases existantes dans ce mélange.

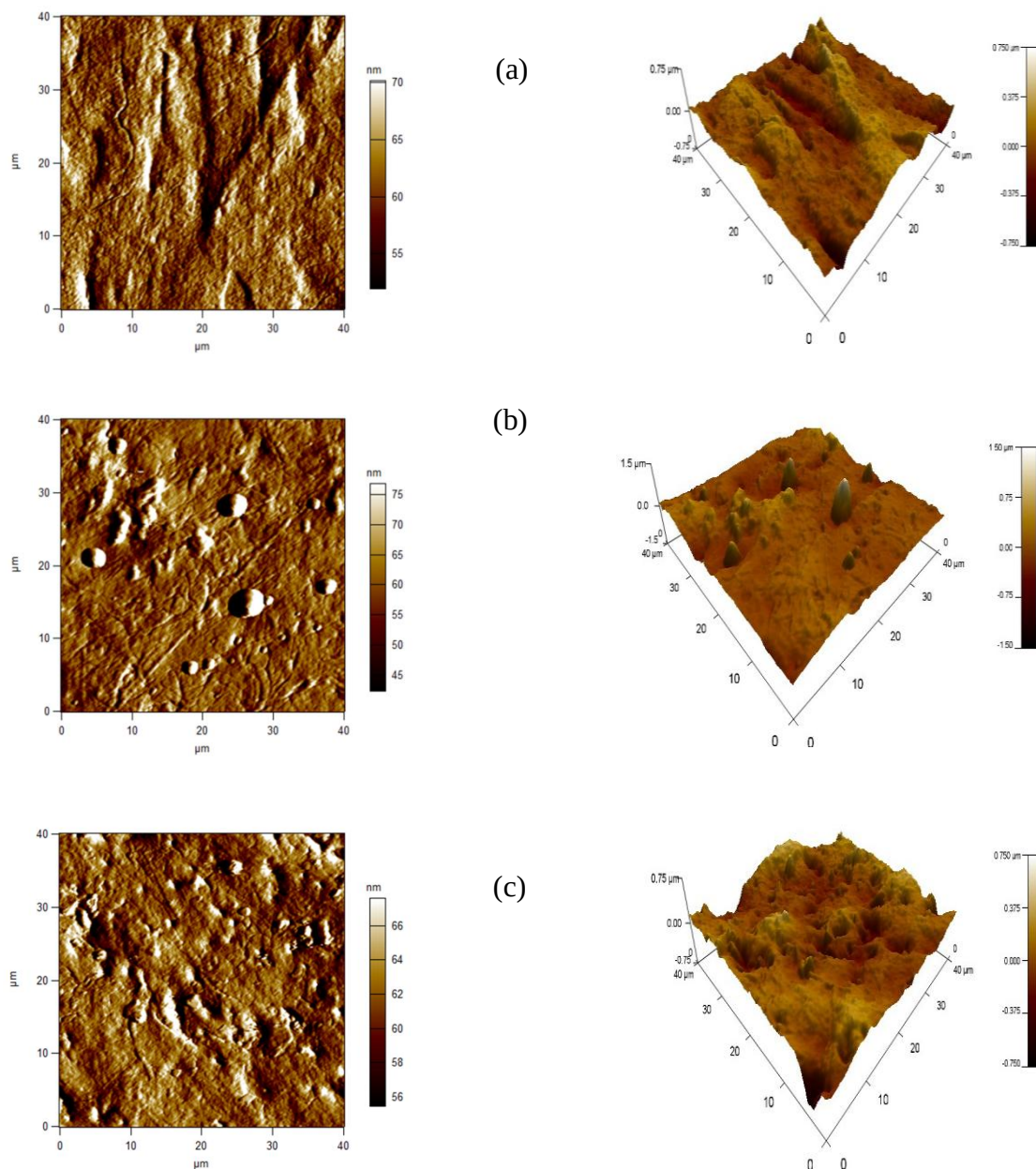


Figure V.15 : Images topographiques 2D et 3D obtenues par AFM en mode contact de (a) : PP/C16-Mag/20TPS/10 PP-g-MA, (b) : PP/C16-Mag/20TPS/5 PP-g-MA et (c) : PP/C16-Mag/30TPS/5 PP-g-MA.

V.3 Propriétés mécaniques

D'une façon générale, les propriétés mécaniques des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence et de leurs fractions volumiques, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants du mélange (compatibilisation et la tension interfaciale). Une morphologie des phases générant des surfaces peu rugueuse est souvent obtenue à partir de mélanges présentant une bonne

dispersion à une distribution uniforme de la taille des particules. Ainsi, les propriétés mécaniques des composites hybrides résultants sont fortement liées à l'adhésion interfaciale entre les particules d'argile et la matrice polymérique comme cela a été précédemment mentionné.

Les mélanges préparés ont été testés en traction uniaxiale afin d'observer l'influence de l'argile, l'agent compatibilisant (PP-g-MA) et l'amidon thermoplastique (TPS) sur les propriétés mécaniques à savoir le module d'Young, la contrainte et la déformation. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Propriétés mécaniques du PP, PP/C16-Mag, PP/C16-Mag/TPS et nanocomposites compatibilisés.

Formulation	Module E (MPa)	Contrainte σ (MPa)		Allongement ε (%)		
		σ_m	σ_r	ε_m	ε_r	
PP	955 $\pm$ 0,2	26,4 $\pm$ 0,3	22 $\pm$ 0,1	9,6 $\pm$ 0,6	12,5 $\pm$ 0,6	F0
PP/C16-Mag	907 $\pm$ 0,8	25 $\pm$ 0,6	23 $\pm$ 0,4	9,7 $\pm$ 0,3	14,9 $\pm$ 0,9	F1
PP/TPS/C16-Mag	871 $\pm$ 0,5	13,5 $\pm$ 0,5	13 $\pm$ 0,3	2,6 $\pm$ 0,3	3,1 $\pm$ 0,1	F2
PP/TPS/C16-Mag	627 $\pm$ 0,6	13,4 $\pm$ 0,6	12,3 $\pm$ 0,4	3,1 $\pm$ 0,4	3,35 $\pm$ 0,4	F3
PP/TPS/C16-Mag	1185 $\pm$ 0,1	18 $\pm$ 0,2	17 $\pm$ 0,3	4 $\pm$ 0,5	4,1 $\pm$ 0,5	F4
PP/C16-Mag/PP-g-MA	928 $\pm$ 0,2	26 $\pm$ 0,8	24,5 $\pm$ 0,2	8,15 $\pm$ 0,9	8,15 $\pm$ 0,7	F5
PP/C16-Mag/PP-g-MA	912 $\pm$ 0,2	25 $\pm$ 0,6	24,4 $\pm$ 0,4	8,2 $\pm$ 0,4	8,2 $\pm$ 0,9	F6
PP/C16-Mag/PP-g-MA	1135 $\pm$ 0,1	24 $\pm$ 0,8	24 $\pm$ 0,5	6,5 $\pm$ 0,1	6,65 $\pm$ 0,7	F7
PP/C16-Mag/PP-g-MA	999 $\pm$ 0,5	24 $\pm$ 0,2	23 $\pm$ 0,6	7,5 $\pm$ 0,6	8,2 $\pm$ 0,6	F8
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	1089 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 0,7	20 $\pm$ 0,8	7 $\pm$ 0,4	7,2 $\pm$ 0,7	F9
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	649 $\pm$ 0,5	16 $\pm$ 0,3	16 $\pm$ 0,2	7 $\pm$ 0,4	7 $\pm$ 0,6	F10
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	1123 $\pm$ 0,1	14,4 $\pm$ 0,8	14 $\pm$ 0,8	5 $\pm$ 0,8	5 $\pm$ 0,8	F11
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	795 $\pm$ 0,4	18 $\pm$ 0,8	17 $\pm$ 0,4	6 $\pm$ 0,1	7 $\pm$ 0,2	F12
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	797 $\pm$ 0,2	20 $\pm$ 0,8	19 $\pm$ 0,7	7,3 $\pm$ 0,2	7,4 $\pm$ 0,3	F13
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	649 $\pm$ 0,5	16 $\pm$ 0,3	16 $\pm$ 0,2	7 $\pm$ 0,4	7 $\pm$ 0,6	F14
PP/TPS/C16-Mag/PP-g-MA	685 $\pm$ 0,2	15 $\pm$ 0,3	15 $\pm$ 0,3	5 $\pm$ 0,3	5 $\pm$ 0,3	F15

Quant aux résultats obtenus à partir du test de traction, il nous a permis de mieux évaluer le type des interactions créées entre les différentes phases constituant le mélange ainsi

que l'introduction d'une charge modifiée qui se traduit généralement par une variation du module d'élasticité et de la résistance à la traction.

Les résultats du tableau V.1 nous permis de dire que :

- **Influence des différents additifs sur le module d'Young :**

- **Effet de l'addition de la Maghnite organophile (C16-Mag)**

Il est bien reconnu que le module d'élasticité des composites à charge particulières est largement relié à l'interaction interfaciale matrice/charge. La présence de la Maghnite organophile à entrainer une diminution du module de Young de la matrice PP. Ceci peut être dû à la décohésion de l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation de l'interface cassée [156].

- **Effet du taux de TPS**

La variation du module de Young en fonction de la concentration en TPS dans le composite PP/C16-Mag est présentée dans la figure V.16. Ici, on constate une diminution du module de Young pour 10 et 20% en poids, suivie d'une augmentation pour un taux de 30% en poids en TPS (voir tableau V.1). Une augmentation d'environ 24% pour l'échantillon PP/C16-Mag/30TPS par rapport à la matrice polypropylène. L'amélioration du module de Young peut être due à la structure intercalée de l'argile qui augmente la dispersion de l'argile dans la matrice polymérique. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse de DRX. Aussi, l'ajout d'une argile organophile est capable de renforcer le mélange PP / TPS (figure V.16).

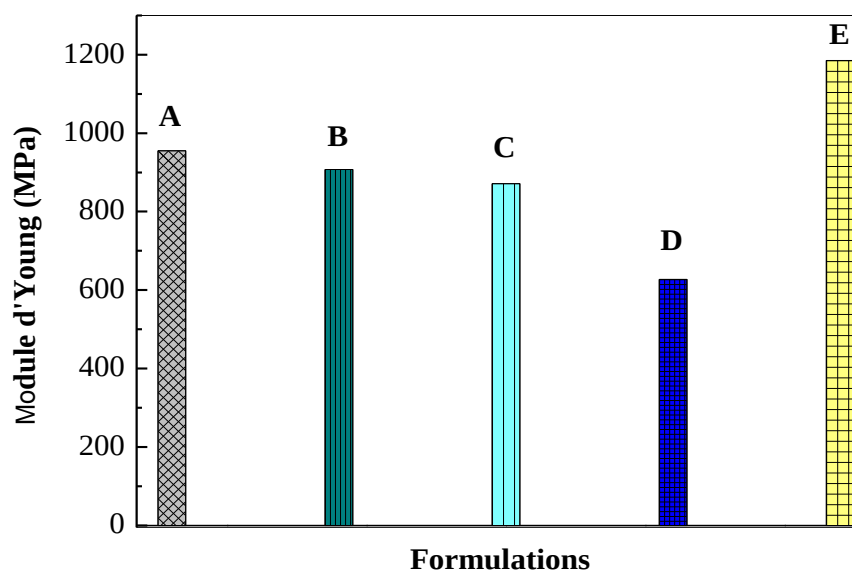


Figure V.16 : Module d'élasticité de PP et de ses mélanges PP/C16-Mag/TPS : (A) PP, (B) PP/C16-Mag, (C) PP/C16-Mag/10TPS, (D) PP/C16-Mag/20TPS et (E) PP/C16-Mag/30TPS

➤ **Effet du taux de PP-g-MA**

Si on considère le composite PP/C16-Mag, l'addition de PP-g-MA à ce dernier, le mélange résultant a tendance à générer une augmentation de la valeur du module. Par contre, si on ajoute à la matrice pur de PP du PP-g-MA, le mélange résultant a tendance plutôt à provoqué une diminution de la valeur du module et ce, pour une concentration de 2,5 et 5% en poids, suivie d'une augmentation de 7 et 10% en poids pour lesquelles la valeur du module est estimée à 1135 et 999 MPa, respectivement. Ceci correspond à une augmentation d'environ 20% et 10% pour PP/C16-Mag/7PP-g-MA et PP/C16-Mag/10PP-g-MA, respectivement. La concentration en PP-g-MA ayant tendance à diminuer la rigidité de la matrice apparait logique et permet par conséquent de conclure que l'augmentation du module de Young obtenue par addition de PP-g-MA pourrait très probablement corroborer avec la structure exfoliée de l'argile grâce aux agents de compatibilisation (résultats confirmé par DRX). L'ajout d'agents compatibilisants tels que MA-g-PP a amélioré l'adhérence interfaciale entre la matrice et la charge.

➤ **Effet du taux de PP-g-MA à TPS constant**

Dans le cas des mélanges préparés à différents pourcentages en PP-g-MA-g-avec 20% en poids de TPS et en présence d'une argile organophile, une augmentation du module de Young pour une teneur de 2.5 % et 7 % en poids de PP-g-MA pour laquelle la valeur du module a été estimée à 1089 et 1123 MPa, respectivement. D'autre part, en l'absence de l'agent compatibilisant pour cette formulation (PP/C16-Mag/20TPS), le module de Young a été évalué à 627 MPa pour laquelle l'addition de 7 % de PP-g-MA a fait augmenter cette valeur à 1123 MPa. Ainsi, il apparait que l'augmentation du module est d'environ 12% par rapport à la matrice de polypropylène. Cette amélioration peut s'expliquer par la bonne dispersion de l'argile associée aux interactions développées par l'agent de compatibilisation PP-g-MA. Une augmentation du module a été estimée à 10% dans le cas 2.5% de PP-g-MA (figure V.17).

➤ **Effet du taux de TPS à PP-g-MA constant**

Dans le cas des mélanges PP/10TPS /C16-Mag /5 PP-g-MA, PP/20TPS/C16-Mag/5 PP-g-MA et PP/30TPS/C16-Mag/5 PP-g-MA, une diminution du Module d'Young a été observée. L'addition de 5% de PP-g-MA n'a pas conduit à l'amélioration escomptée du

module bien que les résultats obtenus par l'analyse de diffraction de rayon-X (DRX) semblaient favorables.

• La contrainte et la déformation

Les courbes contrainte-déformation des différents mélanges obtenus à température ambiante sont données dans les figures V.18-21. D'après l'allure de ces figures, on note que le polypropylène et ces mélanges présentent un caractère fragile. Ceci peut probablement être justifié par la faible résistance à la traction présentée par l'amidon pur pour lequel la valeur du module a été estimée égale à 1,00 MPa comme rapporté dans la littérature [157]. L'amidon peut probablement contribuer à la variation de la résistance à la traction car le glycérol agit comme agent plastifiant [157]. Pour le composite PP/C16-Mag, il présente un comportement presque semblable à la matrice de polypropylène (voir tableau V.1). Ceci peut signifier que l'agent organique utilisé dans la modification de l'argile a joué le rôle d'un plastifiant [158].

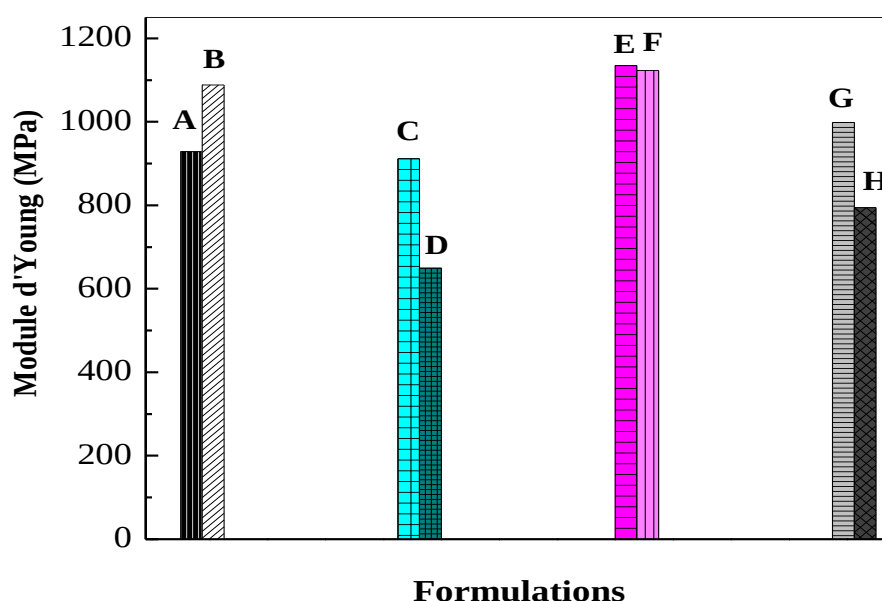


Figure V.17 : Module d'élasticité de PP et ses mélanges PP/C16-Mag/MA-g-PP et PP/C16-Mag/TPS/ PP-g-MA : (A) PP/C16-Mag/2.5 PP-g-MA, (B) PP/C16-Mag/2.5 PP-g-MA /20TPS, (C) PP/C16-Mag/5 PP-g-MA, (D) PP/C16-Mag/5 PP-g-MA /20TPS, (E) PP/C16-Mag/7 PP-g-MA, (F) PP/C16-Mag/7 PP-g-MA /20TPS, (G) PP/C16-Mag/10 PP-g-MA et (H) PP/C16-Mag/10 PP-g-MA /20TPS

D'après la figure V.18 qui montre le diagramme contrainte-déformation des mélanges non compatibilisés, il est à remarquer que l'incorporation de TPS dans ses mélanges à accentuée le comportement fragile de la matrice polymérique. Ceci se traduit par une diminution de la déformation à la rupture du matériau donnant lieu à un matériau incapable de se déformer (perte de caractère ductile).

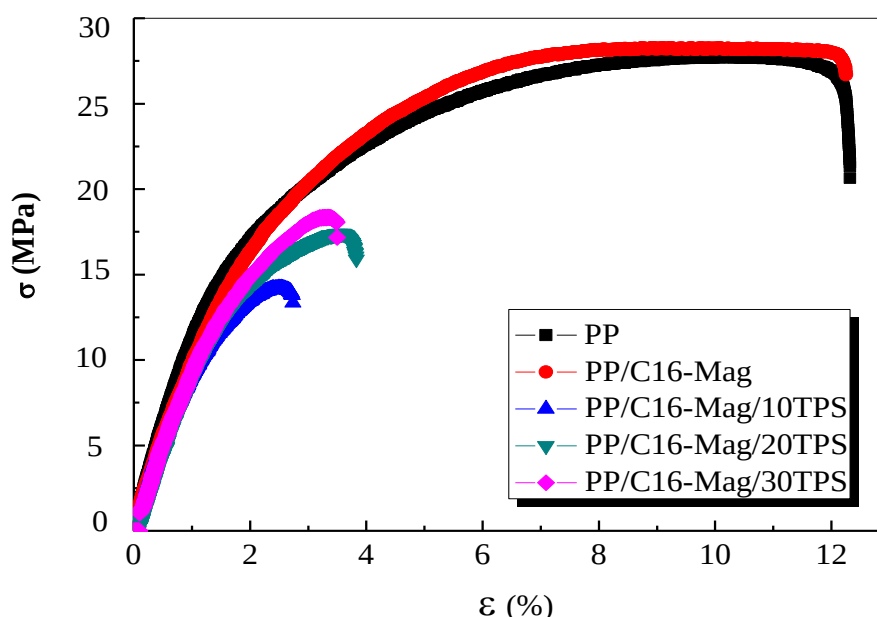


Figure V.18 : Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/TPS à différent taux de TPS.

La figure V.19 montre le diagramme contrainte-déformation des mélanges PP/C16-Mag/ PP-g-MA élaborés en présence de l'agent compatibilisant sans l'ajout de TPS. Une amélioration de la contrainte à la rupture pour un taux de PP-g-MA de 5 et 10% en poids. Ceci peut être une conséquence de l'existence d'une adhésion interfaciale assurée par l'agent compatibilisant

Par ailleurs la figure V.20 montre le diagramme contrainte-déformation des mélanges compatibilisés PP/C16-Mag/TPS/PP-g-MA. Une amélioration de la contrainte et de la déformation est observée pour un taux de PP-g-MA de 2.5% en poids et 20% en TPS. En augmentant le taux de PP-g-MA, la contrainte et la déformation diminuent ce qui peut être dû au taux de l'anhydride maléique que contient l'agent compatibilisant et qui confère à ces matériaux un caractère fragile. Ceci a été également remarqué sur la figure V.21 où le taux de PP-g-MA est fixé à 5% en poids et un taux de TPS de 20% en poids.

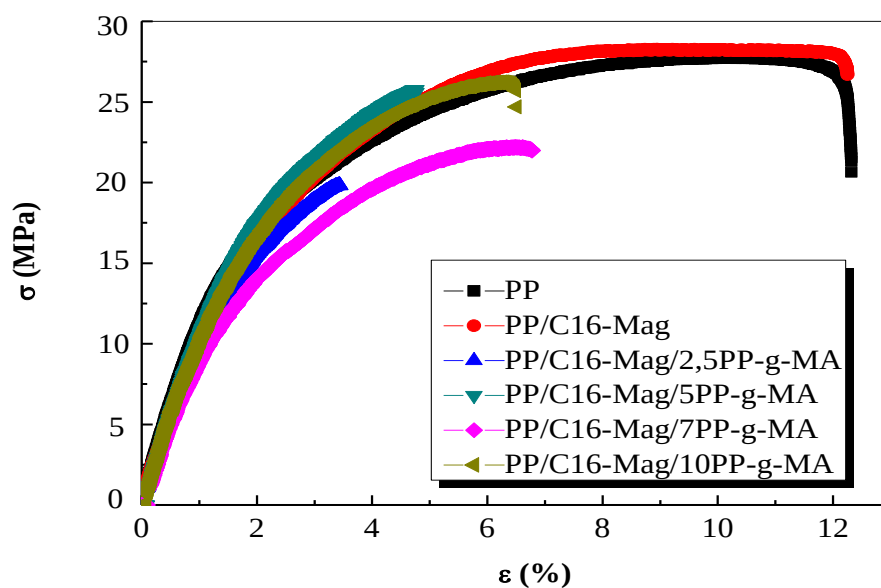


Figure V.19 : Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/ PP-g-MA à différent taux de PP-g-MA.

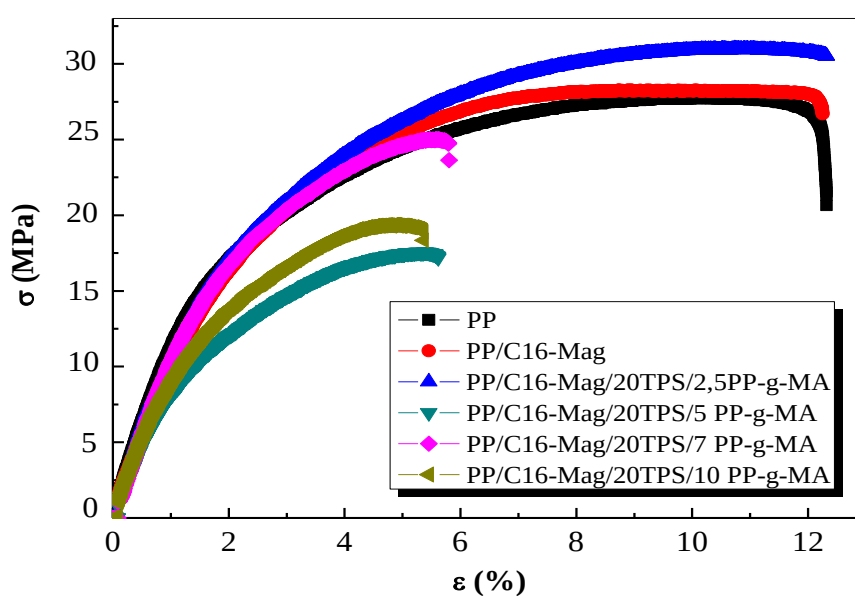


Figure V.20: Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/TPS/ PP-g-MA à différent taux de PP-g-MA.

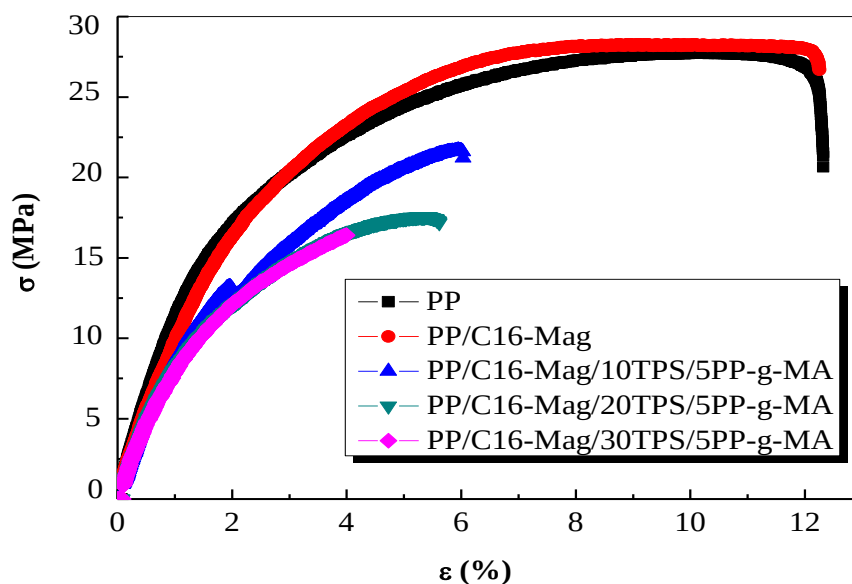


Figure V.21 : Courbes contrainte- déformation des mélanges PP/C16-Mag/TPS/ PP-g-MA à différent taux de TPS.

V.4 Propriétés thermiques

V.4.1 Analyse thermogravimétrie (ATG) et différentielle (ATD)

Pour un nanocomposite, on cherche généralement à améliorer les propriétés thermiques ou encore la tenue à haute température (de la fusion jusqu'à dégradation thermique).

En ce qui concerne l'étude thermique réalisée dans ce travail, elle concerne l'analyse comparative ATG-ATD de quatre échantillons à savoir le polypropylène pur, TPS, PP/30TPS/C16-Mag et PP/30TPS/C16-Mag/5PP-g-MA. Ainsi, la figure V.22 représente les courbes ATG-DTG enregistrées dans les températures, allant de 20 à 600 °C.

La présence de TPS affecte la stabilité thermique de nos matériaux (figure V.23). Pour le PP seul, le polypropylène présente principalement deux pics endothermiques situé à 400 et 450 °C, qui correspond à la température de décomposition du polypropylène. La Tg de PP n'a pas pu être observée dans le thermogramme ATD car elle était inférieure aux températures de mesures.

Pour le TPS, courbe 22(b), le premier pic observé à environ 100°C, correspond à la température d'évaporation de l'eau. Un deuxième pic vers 284°C s'accompagne généralement de l'évaporation du glycérol. Le glycérol pur a un point d'ébullition de 290°C mais, dans ce

cas, l'amidon possède un caractère hydrophile avec tous les groupes hydroxyles qui sont dirigés à l'extérieur de l'anneau [159]. Cette structure favorise les interactions directes de l'amidon et du glycérol en formant des liaisons hydrogène et en abaissant ensuite la volatilité du glycérol dans l'amidon plastifié qui apparaissant vers 284°C.

Ce processus se poursuit progressivement jusqu'à 300 °C où se produit la dégradation thermique de l'amidon (oxydation de l'amidon partiellement décomposé).

Pour le mélange PPC16-Mag/30TPS, courbe 22(c), plusieurs pics sont observés, à 219, 269, 348 et à 408°C . Les trois premières températures correspondent au processus de dégradation thermique de l'amidon plastifié (TPS). L'intense pic situé à 408°C correspond à la température de décomposition du polypropylène qui est réduite par rapport à celle de la matrice pure de PP. Ce résultat indique que la température de décomposition (T_d) de PP est influencée par la présence de TPS. Une structure intercalé obtenue par DRX et du point de vue propriétés mécaniques, un module de Young important ont été obtenus pour ce mélange mais reste que ces propriétés thermiques ne sont pas améliorée.

Le mélange compatibilisé (PP/C16-Mag/30TPS/5PP-g-MA) présente un palier de stabilité plus ou moins intéressant par rapport au mélange non compatibilisé (PP/C16-Mag/30TPS). Ceci est due probablement à l'établissement d'interaction entre le mélange brute et le compatibilisant et la structure exfoliée obtenue par DRX. L'exfoliation des plaquettes d'argile permet de réduire la perméabilité des atomes d'oxygène et la diffusion des produits de dégradation obtenus à partir de la masse du polymère[160, 161]. La figure V.22 (d) présente plusieurs transitions de températures situées à 327, 423, 439 et à 478°C. rétablissement de la température de décomposition de la matrice de PP de 439°C qui était pour le mélange non compatibilisé de l'ordre de 408°C (courbe 22(d)).

La présence de l'agent compatibilisant PP-g-MA améliore l'adhésion entre TPS et le polypropylène.

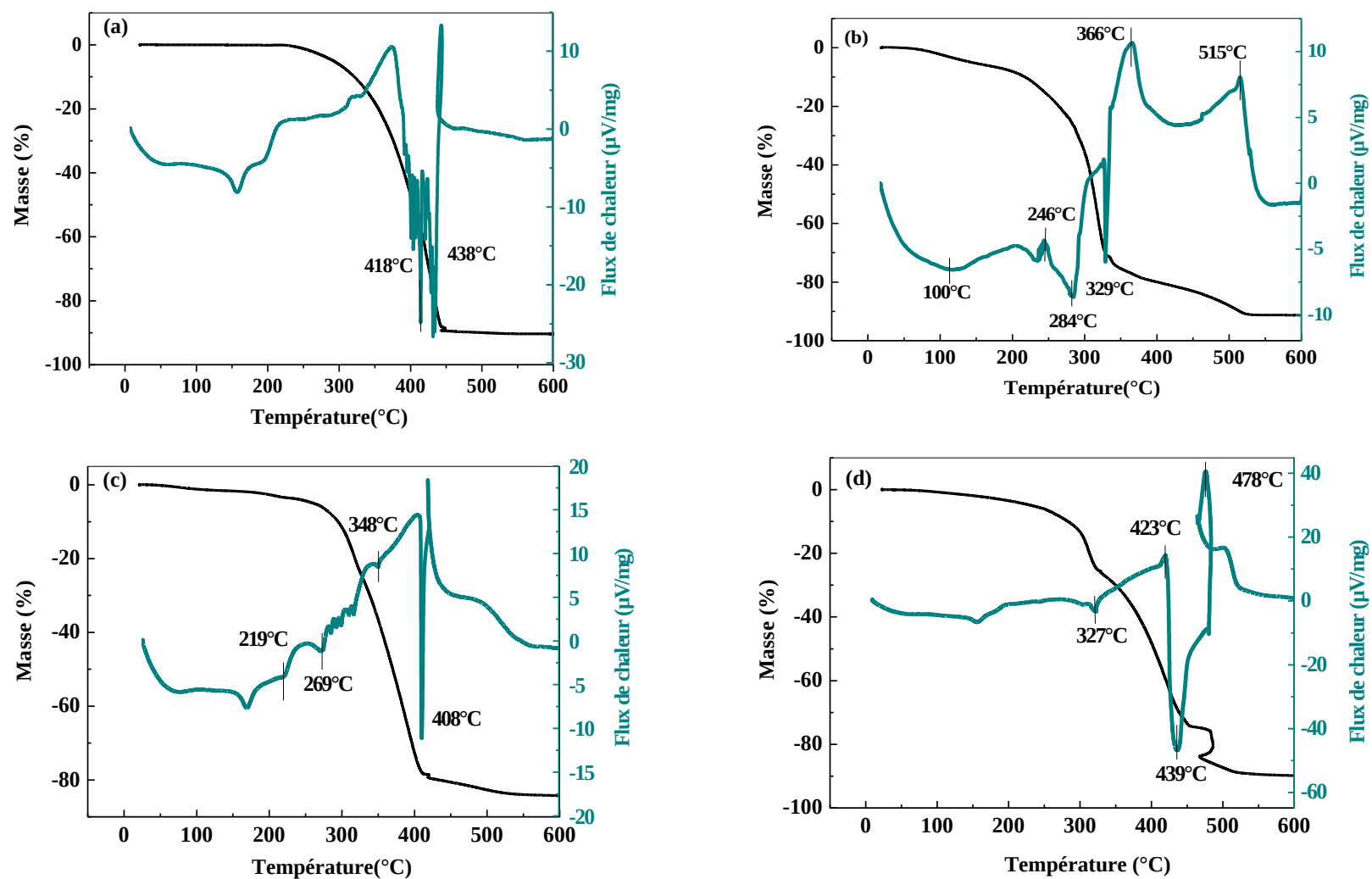


Figure V.22 : Thermogrammes ATG-ATD de : (a) PP, (b): TPS, (c) PP/C16-Mag/30TPS et (d) PP/30TPS/C16-Mag/5 PP-g-MA

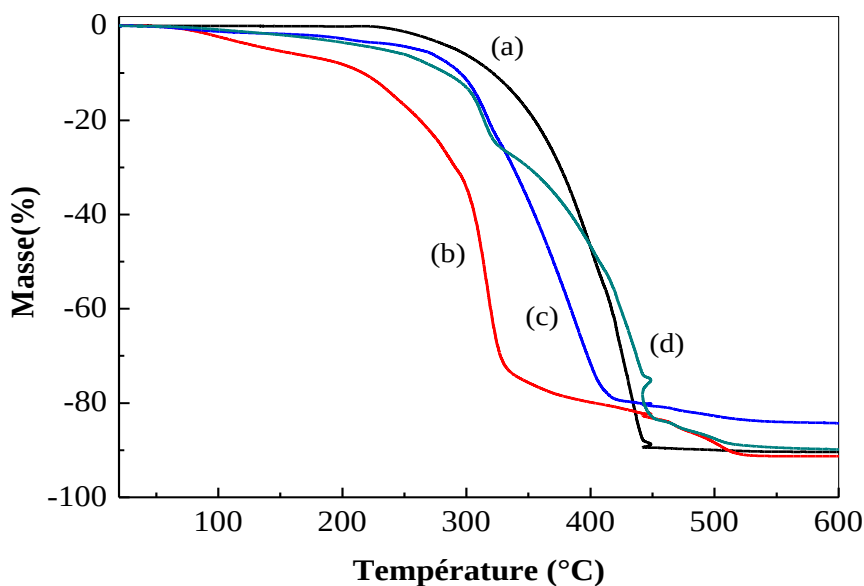


Figure V.23 : Thermogrammes ATG de: (a) PP, (b)TPS, (c) PP/C16-Mag/30TPS et (d): PP/C16-Mag/30TPS/5 PP-g-MA.

V.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

En général, les propriétés des matériaux semi-cristallins sont fortement liées à leur microstructure et leur cristallinité, en particulier les propriétés mécaniques et la stabilité thermique. Les courbes DSC de PP, du mélange PP/C16-Mag et des nanocomposites sont présentées au niveau des figures V.24-29.

➤ Effet de l'addition de la Maghnite organophile

Les résultats de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la matrice polypropylène (PP) et le mélange PP avec la maghnite modifiée (PP/C16-Mag) sont présenté au niveau de la figure V.24. A partir de cette figure, la matrice PP présente une température de fusion de 171.52°C. Une légère variation est observée dans les caractéristiques de cristallisation de PP par addition de la Maghnite modifiée (tableau V.2). Dans ces conditions expérimentales, l'argile n'a pas montré un important effet nucléant sur la matrice de PP.

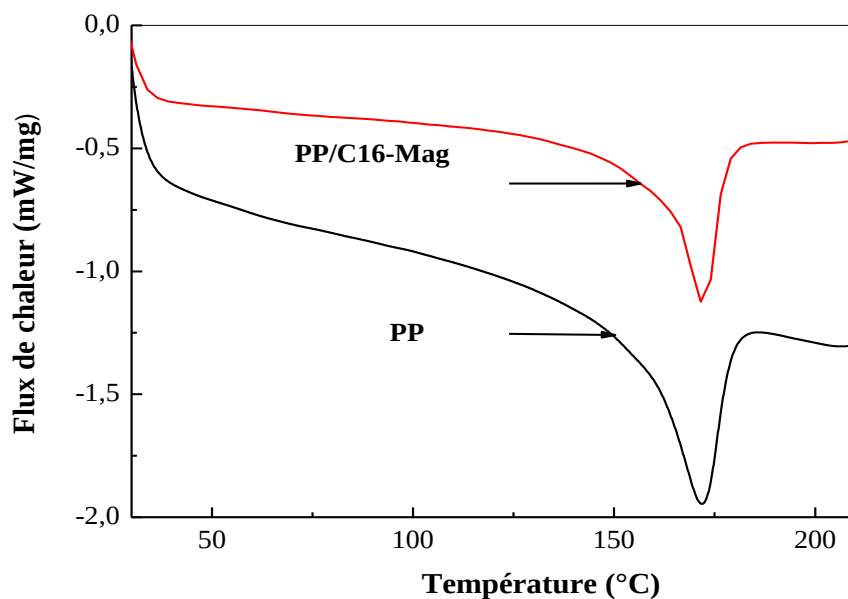


Figure V.24 : Thermogrammes DSC de PP et PP/C16-Mag

Tableau V.2 : Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP et le mélange PP/C16-Mag.

Formulations	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP	171.52	72.12	35.00
PP/C16-Mag	170.52	67.31	34.00

➤ Effet de l'addition de l'amidon thermoplastique (TPS)

Les résultats de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la matrice polypropylène (PP) et le mélange (PP/TPS) sont présentés au niveau de la figure V.25. Une augmentation de la cristallinité et une diminution de la température de fusion à été observé en ajoutant l'amidon thermoplastique (TPS), tableau V.3. Ceci est expliqué par le fait que le TPS joue un rôle nucléant pour la matrice PP, un résultat qui est confirmé par diffraction de rayon-X (DRX).

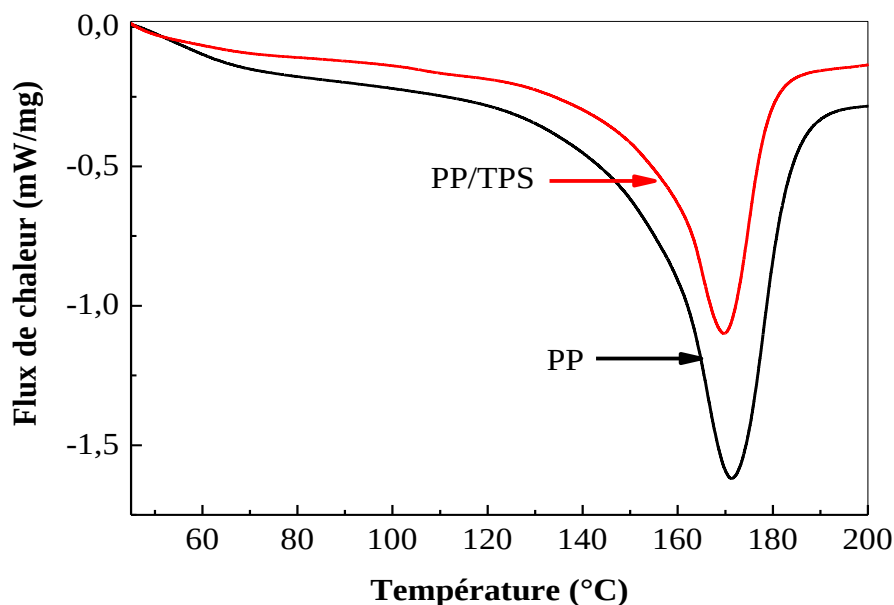


Figure V.25 : Thermogrammes DSC de PP et PP/TPS

Tableau V.3 : Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP et le mélange PP/TPS.

Formulations	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP	171.52	72.12	35.00
PP/TPS	169.43	73.24	43.80

➤ Effet de l'addition de l'amidon thermoplastique (TPS) sur le mélange PP/TPS

Les thermogrammes DSC obtenues pour les mélanges PP/C16-Mag/TPS en fonction de TPS sont présentés dans la figure V.26.

► L'ajout de TPS au mélange PP/C16-Mag a un effet sur la température de fusion T_f (tableau V.4). Pour 10 et 20 % en poids de TPS, une augmentation de presque 2°C par rapport à la matrice polypropylène. Pour 30 % en poids, la température de fusion reste presque constante par rapport à la matrice de polypropylène.

► Les nanocomposites préparés en présence de TPS ont présenté une augmentation remarquable de la cristallinité (10 et 30% en poids de TPS) alors que pour 20% en poids de TPS, une diminution de la cristallinité est observée.

La présence de l'argile dans ces mélanges a joué le rôle d'un compatibilisant et de nucléant entre le PP et le TPS. Une augmentation remarquable de la cristallinité pour un taux de 30 % de TPS qui est certainement du à la structure intercalée obtenue pour ce mélange.

Pour 20% de TPS, la diminution de la cristallinité peut être justifiée par le fait que ce pourcentage forme une couche à la surface qui gêne le transfert de l'effet de nucléation de l'argile vers la matrice polypropylène.

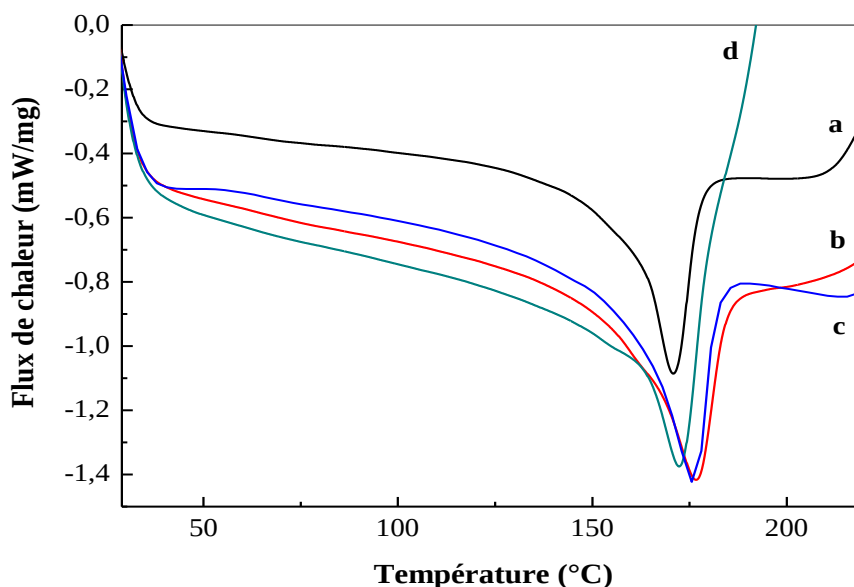


Figure V.26 : Thermogrammes DSC de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/TPS en fonction de TPS : (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/10TPS, (c) PP/C16-Mag/20TPS et (d) : PP/C16-Mag/30TPS

Tableau V.4 : Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP, le mélange PP/C16-Mag et les mélanges PP/C16-Mag/TPS.

Formulations	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PP	171.52	72.12	35.00
PP/C16-Mag	170.52	67.31	34.00
PP/C16-Mag/10TPS	172.02	81.37	46.00
PP/C16-Mag/20TPS	172.01	50.43	32.20
PP/C16-MaG/30TPS	171.52	75.00	55.00

➤ Effet de l'addition de l'agent compatibilisant PP-g-MA

Les thermogrammes DSC obtenues pour les mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA en fonction de l'agent compatibilisant (PP-g-MA) sont présentés au niveau de la figure V.27. Une diminution de la température de fusion et une augmentation du taux de cristallinité en fonction de l'agent de compatibilisant a été observée (tableau V.5). Un taux de cristallinité important est obtenu pour un taux de PP-g-MA de 7% en poids. Ceci peut être expliqué par la bonne dispersion de l'argile ainsi que la morphologie obtenue pour ce type de matériaux. Un résultats qui est important car l'argile est considérée comme agent de nucléation effective dû à sa grande surface spécifique quand elle est exfoliée. En particulier, l'effet de nucléation de l'argile est efficace à des taux élevés de compatibilisant[162-164].

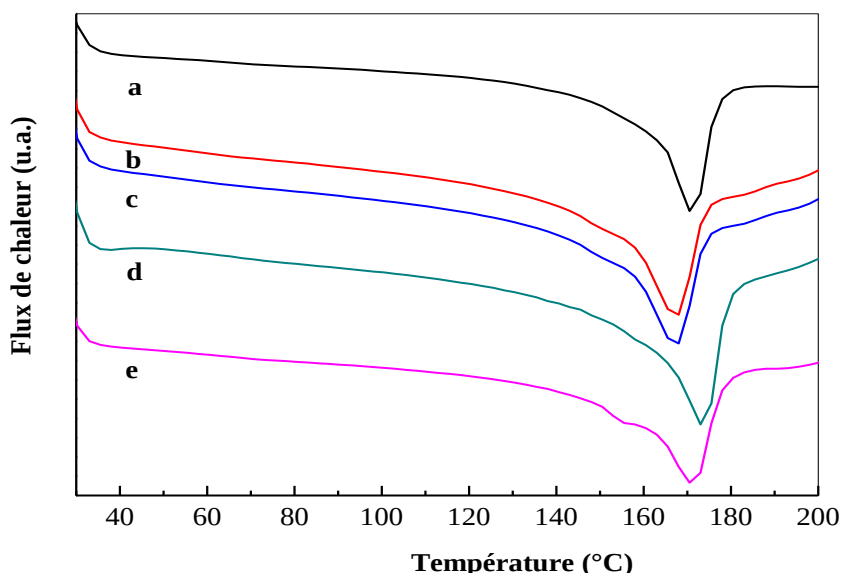


Figure V.27 : Thermogrammes DCS de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA en fonction de PP-g-MA: (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA, (c) PP/C16-Mag/5PP-g-MA (c) : PP/C16-Mag/7PP-g-MA et (d) : PP/C16-Mag/10PP-g-MA.

Tableau V.5 : Propriétés thermiques obtenues par DCS de la matrice PP, le mélange PP/C16-Mag et le composite compatibilisé PP/C16-Mag/ PP-g-MA.

Formulations	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PP	171.52	72.12	35.00
PP/C16-Mag	170.52	67.31	34.00
PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA	170.01	61.56	35.46
PP/C16-Mag/5PP-g-MA	169.02	61.75	31.10
PP/C16-Mag/7PP-g-MA	168.01	79.18	43.31
PP/C16-Mag/10PP-g-MA	167.51	70.00	39.40

➤ Effet de l'addition de l'agent compatibilisant à TPS constant

Les thermogrammes DSC obtenues pour les mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de l'agent compatibilisant (PP-g-MA) sont présentés au niveau de la figure V.28 et leur interprétation est récapitulée dans le tableau V.6. Une variation de la température de fusion et une augmentation de la cristallinité en fonction de l'agent compatibilisant a été observée. Une amélioration de la cristallinité pour le mélange PP/C16-Mag/20TPS/5 PP-g-MA qui était de l'ordre de 32.20% sans PP-g-MA et de l'ordre 31.10% sans TPS. Ceci peut être expliqué par les interactions développées par la présence de PP-g-MA.

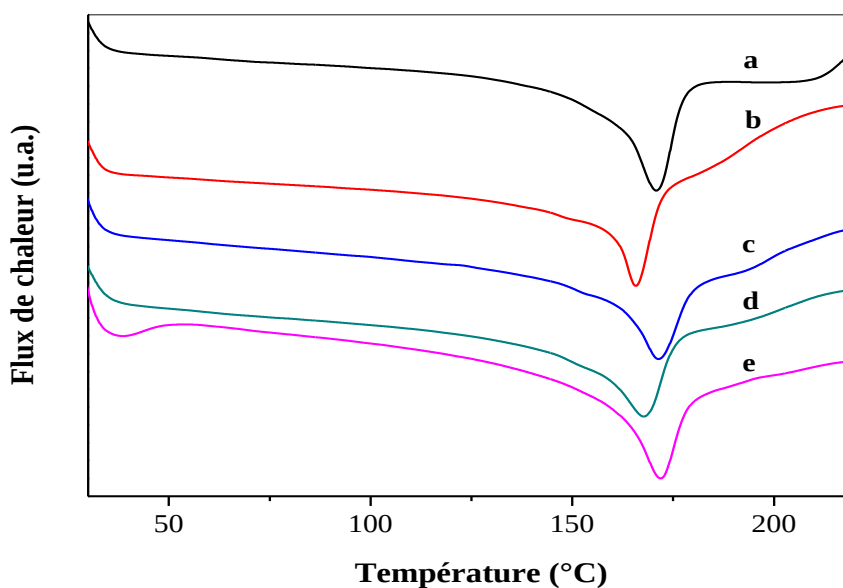


Figure V.28 : Thermogrammes DCS de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA /TPS en fonction de PP-g-MA: (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA /20TPS, (c) PP/C16-Mag/5PP-g-MA /20TPS (d) : PP/C16-Mag/7PP-g-MA /20TPS et (e) : PP/C16-Mag/10PP-g-MA/20TPS.

Tableau V.6 : Propriétés thermiques obtenues par DCS de la matrice PP ,le mélange PP/C16-Mag et les mélanges compatibilisés PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de l'agent compatibilisant.

Formulations	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PP	171.52	72.12	35.00
PP/C16-Mag	170.52	67.31	34.00
PP/C16-Mag/2.5PP-g-MA/20TPS	167.51	58.00	38.27
PP/C16-Mag/5PP-g-MA/20TPS	168.51	68.00	46.43
PP/C16-Mag/7PP-g-MA/20TPS	170.01	63.00	44.37
PP/C16-Mag/10 PP-g-MA/20TPS	170.01	74.12	54.56

➤ **Effet de l'addition de TPS à PP-g-MA constant**

Les thermogrammes DSC obtenues pour les mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA /TPS en fonction de TPS à PP-g-MA constant sont présentés au niveau de la figure V.29. Une variation dans la température de fusion et de la cristallinité (tableau V.7) Les résultats obtenues montrent que la taille des cristaux semble être affecté par l'addition de TPS , l'argile organophile et l'agent compatibilisant.

Les travaux de Chiu et al (2009) [165] et Sharif et al (2011) [166] ont montré que l'argile organophile n'affecte pas beaucoup la cristallinité. D'autre travaux ont montré que l'argile organophile augmente la cristallinité du polymère dû à l'intercalation de la chaîne polymérique dans l'espace interfoliaire et dans ce cas l'argile est considérée comme agent de nucléation (Chiu et al (2008) [160] et Chiu et al (2009)[165]. Alors que dans certain travaux, l'argile organophile réduit la cristallinité du fait qu'elle limite la mobilité de la chaîne polymérique (Sharif et al (2011) [166], Javan et al (2009)[167].

D'autre part, le TPS et le PP sont deux phases incompatibles dû à la grande tension interfaciale et par conséquent de très faible adhésion interfaciale. Cependant le phénomène de la compatibilité induit un système binaire immiscible. L'addition d'un polymère à bloc ou d'un polymère greffé réduit la tension interfaciale entre les deux phases, augmente la surface spécifique de la phase dispersée, favorise l'adhésion entre les deux phases et stabilise la morphologie de la phase dispersée [168]. Khanonkon et al [169] ont montré sur une étude sur le PEBDL, la réduction de la cristallinité pourrait être expliqué par la l'arrangement limitée des chaînes de polymère due à l'empêchement des molécules d'amidon. L'incorporation d'un agent compatibilisant réduit légèrement la cristallinité en raison de la dispersion de la phase TPS dans la matrice PEBDL.

Dans notre cas, un important taux de cristallinité et une faible température de fusion est obtenue pour le mélange PP/C16-Mag/5PP-g-MA/20TPS. Cette amélioration est due certainement à la structure exfoliée obtenue pour ce matériaux et dont l'argile à jouée un agent de nucléation.

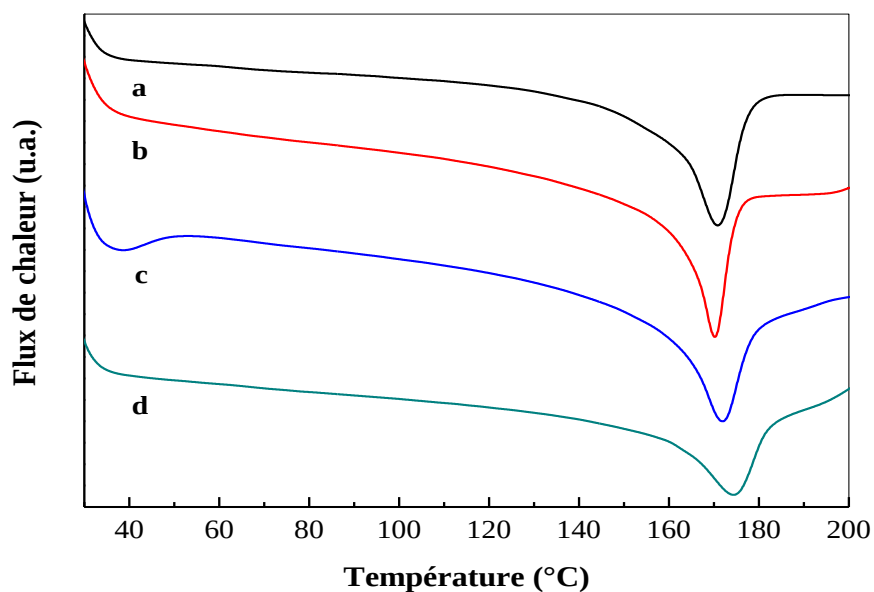


Figure V.29 : Thermogrammes DSC de PP/C16-Mag et des mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de TPS : (a) PP/C16-Mag, (b) PP/C16-Mag/5PP-g-MA/10TPS, (c) PP/C16-Mag/5PP-g-MA/20TPS et (d) : PP/C16-Mag/5PP-g-MA/30TPS.

Tableau V.7: Propriétés thermiques obtenues par DSC de la matrice PP, le mélange PP/C16-Mag et les mélanges compatibilisés PP/C16-Mag/PP-g-MA/TPS en fonction de TPS.

Formulations	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP	171.52	72.12	35.00
PP/C16-Mag	170.52	67.31	34.00
PP/C16-Mag/5PP-g-MA/10TPS	170.51	58.00	30.65
PP/C16-Mag/5PP-g-MA/20TPS	168.51	68.00	46.43
PP/C16-Mag/5PP-g-MA/30TPS	170.51	50.62	40.37

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des matériaux nanostructurés en décrivant la synthèse, la caractérisation et l'étude de quelques systèmes nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite. Les principales études menées dans cette thèse ont été présentées sous forme de trois grandes parties:

La première partie est consacrée à l'étude du processus de modification par l'inclusion d'un agent organique combiné à une argile Algérienne qui est "La Maghnite".

La deuxième partie se rapporte essentiellement à l'étude de l'effet de l'insertion de la Maghnite modifiée dans une matrice de polyéthylène basse densité (PEBD).

Tandis que dans la troisième partie est principalement focalisée sur l'association d'un agent permettant d'accélérer la biodégradabilité du matériau résultant grâce à l'usage de ressources renouvelables, par exemple, l'inclusion de l'amidon dans le polypropylène et la Maghnite modifiée y compris l'agent compatibilisant.

Afin de maîtriser parfaitement les propriétés des matériaux utilisés, nous nous sommes intéressés dans une première partie à l'étude de la modification par un agent organique de l'argile (organophilisation). Notre Maghnite a été modifiée par deux types d'alkylammoniums à savoir le chlorure de l'hexadecyl-trimethyl-ammonium et le chlorure de l'octadecyl-trimethyl-ammonium.

Par infra-rouge à transformée de fourrier (IRTF), nous avons mis en évidence la modification de la structure de la Maghnite par la présence de l'agent organique dans le réseau cristallin de la montmorillonite.

Par diffraction de rayon-X (DRX), nous montrons que la distance basale d_{001} de la Maghnite augmente en mettant en évidence l'accroissement de l'espace interfoliaire dans l'ordre suivant: $d_{001}(\text{MMT-Na}) < d_{001}(\text{MMT-Org})$. Cette augmentation varie en fonction de la chaîne alkyle de l'alkylammonium utilisé. Par conséquent, nous avons constaté que la C18 induit un espace interfoliaire de 24.88Å alors que celui de la C16 n'est que 23.12Å. Cette observation permet de comprendre qu'au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alkyle est importante, l'espace interfoliaire croît en mettant en évidence l'insertion de l'alkylammonium.

La modification de la forme du pic d_{001} en fonction du milieu nous a permis d'observer qu'un milieu fortement acide (HCl) est destructurant vis-à-vis de l'agent modifiant. Par contre lorsque ce milieu est faiblement protoné, on obtient sur le diffractogramme un pic plus intense et plus fin suggérant une plus haute cristallinité du matériau.

Par cette technique aucune nouvelle phase n'ait été détectée mis à part l'espacement entre feuillets et que l'organophilisation s'effectue sans modification de la structure cristalline de la montmorillonite.

Par analyse thermogravimétrie (ATG), nous avons mis en évidence l'amélioration de la stabilité thermique des argiles modifiées.

L'objectif de la seconde partie est consacré à l'étude de l'effet de l'insertion de la Maghnite modifiée dans une matrice de polyéthylène basse densité (PEBD). Cette partie révèle les points suivants:

L'analyse structurale réalisé par diffraction de rayon-X a montré une dispersion homogène et formation d'une structure principalement intercalée et floculée.

La spectrophotométrie infra-rouge à transformée de fourrier a mis en évidence l'apparition de nouvelle bande comme la liaison Si-O et Si-O-Al qui confirme la présence de la Maghnite dans le matériau composite.

L'insertion de l'argile dans une matrice de polymère entraine des conséquences importantes sur les caractéristiques mécaniques des nanocomposites résultants. Ceci se manifeste par :

- ▶ diminution de la contrainte à la rupture est justifié par le manque d'adhésion entre le polymère et le renfort avant vieillissement. Cette constatation nous amène à dire qu'une fonctionnalisation du polymère s'avère utile. Après vieillissement la contrainte s'améliore en conduisant à la formation d'un matériau rigide;

- ▶ diminution de l'allongement à la rupture;

- ▶ augmentation de la dureté et ceci est plus remarquée pour l'argile organophilisée;

- ▶ La diminution de l'allongement et l'augmentation de la dureté semble être très dépendante de la rigidification du polymère dûe à la présence de l'argile;

- ▶ D'un point de vue propriétés physiques, le nanocomposite obtenu absorbe moins d'eau.
- ▶ Concernant les propriétés thermiques, l'agent organique stabilise thermiquement le polymère de base.

Dans la troisième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés en parallèle à l'effet de l'agent compatibilisant et de la Maghnite sur les propriétés du polypropylène en présence d'un biopolymère issue des ressources renouvelables. Vu la diversité des interactions dans un tel système, différentes techniques de caractérisation expérimentales est utilisée et qui nous ont permis de clarifier les points significatifs suivant:

- Par diffraction de rayon-X (DRX):
 - ▶ L'ajout de la Maghnite au polypropylène révèle la formation d'une structure hautement intercalée par la disparition du pic correspondant à la forme β -hexagonal exprimant l'intercalation.
 - ▶ La plastification de l'amidon a conduit à une perte de cristallinité de l'amidon natif.
 - ▶ L'ajout de TPS (amidon plastifié) au polypropylène a conduit à la réapparition de la forme β -hexagonal du polypropylène. Ce résultat confirme que le TPS joue un rôle de nucléation et qui peut promouvoir la croissance des cristaux de cette phase et ainsi améliorer la cristallinité du polypropylène obtenu.
 - ▶ Une structure intercalée a été obtenue pour les mélanges PP/TPS/C16-Mag pour un taux de 30% en TPS.
 - ▶ Une structure exfoliée a été obtenue pour les mélanges PP/C16-Mag/PP-g-MA.
 - ▶ Une structure exfoliée a été obtenue pour les mélanges PP/C16-Mag/TPS/ PP-g-MA.
- Observations microscopiques du types MEB et AFM:
 - ▶ Les observations microscopiques par le MEB et l'AFM des mélanges ont révélé une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux polymères et ce par la combinaison de l'agent compatibilisant et l'argile utilisée.
- Caractérisation mécanique (traction):

L'étude du comportement en traction des mélanges préparés fait paraître l'effet de la Maghnite, TPS et comme agent compatibilisant PP-g-MA:

- ▶ L'ajout de la Maghnite au PP (sans TPS et PP-g-MA), diminue le module et conserve presque la contrainte et l'allongement.
- ▶ L'ajout de TPS au composite PP/C16-Mag, améliore le module (30% en TPS). Ceci peut être dû à la structure intercalée obtenue pour ces mélanges.
- ▶ L'ajout de PP-g-MA au composite PP/C16-Mag, améliore le module pour les taux de 7 et 10% en poids en PP-g-MA et diminue la contrainte et l'allongement maximal et à la rupture. Ceci est dû à l'effet compatibilisant qui a amélioré l'adhésion entre la charge et la matrice ainsi que la structure exfoliée obtenue pour ces mélanges.
- ▶ En fixant le taux de TPS et en variant le taux de PP-g-MA, une amélioration du module est obtenue pour un taux de 2.5 et 7% de PP-g-MA. Dans le cas contraire, une chute des propriétés mécaniques a été observée.

L'interprétation des résultats met en évidence que les propriétés mécaniques des mélanges préparés sont liées aux morphologies obtenues qui à leur tour sont liées aux interactions entre les différents constituants des mélanges ainsi que sur l'état de dispersion de la charge.

- Comportement thermique :

1. L'analyse thermogravimétrie et différentielle (TG-ATD) a mis en évidence la présence de TPS qui affecte sensiblement la stabilité thermique alors qu'en présence de PP-g-MA une amélioration de la température de décomposition est notée.
2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous a permis d'avoir une idée sur l'enthalpie et la température de fusion et le taux de cristallinité:
 - ▶ Une légère variation dans les propriétés thermiques du PP par addition de la Maghnite. Dans ces conditions, l'argile n'a pas montré un effet nucléant.
 - ▶ L'ajout de TPS au PP a fait diminuer la température de fusion et a augmenté l'enthalpie de fusion et le taux de cristallinité. Dans ces conditions, le TPS a joué un rôle nucléant, confirmé par DRX;
 - ▶ L'ajout de TPS dans le blend PP/C16-Mag a fait augmenter le taux de cristallinité du PP.
 - ▶ Une diminution dans la température de fusion en présence de PP-g-MA et une augmentation de l'enthalpie de fusion et de la cristallinité pour un taux de 7% en PP-g-MA dans le composite PP/C16-Mag;

- Une variation de la cristallinité en fonction de l'agent compatibilisant et à TPS constant dans le mélange PP/C16-Mag/TPS/PP-g-MA.
- Une augmentation de la cristallinité dans le mélange PP/C16-Mag/TPS/PP-g-MA lorsque le taux de 5% en PP-g-MA et 20% en TPS est adopté.

A l'issue de ces travaux de thèse, de nombreuses perspectives peuvent être envisagées:

- I. En ce qui concerne l'étude sur le PEBD, pour plus de conclusions, l'étude pourrait être élargie en utilisant des compatibilisants pouvant engendrer des liaisons plus forte entre la matrice (PEBD) et l'argile.
- II. Pour l'étude du nanobiocomposite à base de PP, une étude plus fondamentale ayant pour objectif une meilleure compréhension des interactions développées entre la matrice (PP), le biopolymère, la charge organique et le compatibilisant devrait être menée. Celle-ci pourrait notamment être réalisée via divers enregistrements de spectres RMN.

Le mécanisme de dégradation ainsi que son impact sur la stabilité thermique des nanobiocomposites devraient être étudiés par ATG et éventuellement en analysant les gaz émis lors de la décomposition par la spectroscopie de masse et spectroscopie infra-rouge (ATG couplée IRTF-SM).

L'analyse par des tests de perméabilité, de l'influence de la morphologie de ces matériaux nanobiocomposites sur les propriétés de barrières aux gaz en terme de diffusion et de solubilité (vapeur d'eau, oxygène,.....) paraît indispensable.

L'analyse de la morphologie de ces nanobiocomposite par une technique plus avancée tels que la microscopie électronique à transmission (TEM) pour mieux appréhender le processus d'intercalation/exfoliation de la charge.

Cette étude pourrait être aussi étendue à la réalisation des méthodes de mesures et de l'évaluation de la biodégradation qui sont actuellement en cours.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., et Fukushima Y. Mechanical properties of nylon 6 - clay hybrid, *J. Mater. Res.*, vol. 8: pp. 1185–1189, 1993.
- [2]. Alexandre M., et Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng : R : Reports.*, vol. 28 : pp. 1–63, 2000.
- [3]. Reynaud E. Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2000.
- [4]. Chabert E. Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2002.
- [5]. Burgentzle D. Nouvelles formulations thermoplastiques ou réactives de revêtements nanocomposite à base de silicates lamellaires. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2003.
- [6]. Ibanes C. Relations structure-sropriétés mécaniques de fibres de polyamide 6 renforcées de nanoparticules organiques ou minérales. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2003.
- [7]. Ray S S., et Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28 : pp. 1539–1641, 2003.
- [8]. Ramier J. Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge - polymère, influence de la morphologie. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
- [9]. Boucard S. Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
- [10]. Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI – Développement et Conseil. DIGITIP, SIMAP. Paris : DIGITIP, Mai 2004, p 112.
- [11]. Belbachir M ., et Bensaoula . A . Composition and method for catalysis using bentonites. US 20030069446 A1, 2003.

- [12]. Belbachir M., Harrane A., et Megharbi. R. Maghnite, a green catalyst for cationic polymerization of vinylic and cyclic monomers, *Macromol. Symp.*, vol: 1- 4, pp. 245–246, 2006.
- [13].Yahiaoui A., Belbachir M., Soutif J C., et Fontaine L. Synthesis and structural analyses of poly (1, 2-cyclohexene oxide) over solid acid catalyst, *Mater.Lett.*, vol: 59, pp. 759–767, 2005.
- [14].Yahiaoui A., et Belbachir M. Ring-Opening Polymerization of Styrene Oxide with Maghnite-H⁺ as Ecocatalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol: 100, pp.1681-1687, 2006.
- [15]. Carlsson L., PE Bourban., et Mercier J.P. Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne , France, 2004.
- [16]. Ray S S. Rheology of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites , *Ind. Eng. Chem.*, vol: 34, pp. 811-842, 2006.
- [17]. Ray S S., Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 1st century materials world, *Prog. Mater. Sci. Vol : 50*, pp. 962-1079, 2005.
- [18]. Okada A., Kawasuni M., Toshio K., et Osami K.Synthesis and characterisation of a nylon 6-clay hybrid,*Polymer Preprints.*, Vol : 28, pp. 447-448 ,1987.
- [19] . Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A.Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, *analysis.*, Vol :16, pp.292-299, 1988.
- [20] . Mauduyt M. Un mot sur morceau de quartz d'une variété particulière, ainsi que sur une structure minéral trouvée dans le département de la Vienne, *bulletin de la société géologique de France.*, Vol : 4, pp.168-170, 1847.
- [21]. Damour A., Salvétat D. Notice et analyses sur un hydrosilicate trouvé à Montmorillon(Vienne), *Annales de physique et de chimie*, 21(série 3), pp. 376-383, 1847.
- [22] . Le Pluart L. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2002.
- [23]. Caillère H., et M. Rautureau. Minéralogie des argiles, Tome 2: Classification et nomenclature, 2ème ed., Masson, 1982.
- [24]. Jérôme M M. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides , Thèse de Doctorat, Université de paris-sud, URF. scientifique d'Orsay, Paris, France, 2003.

- [25]. Mering J. On the hydration of montmorillonite. Trans, Faraday. Soc., Vol : 42B, pp.205-219, 1946.
- [26] . Sicaud M A., Mering J., et Perrin B I. Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations, Bull. Soc. Miner. Cristal., Vol: 74, pp.439-455, 1951.
- [27]. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, Solid State Ionics., Vol: 22, pp.43-51 ,1986.
- [28]. Pinnavaia T J., Lan T., Karivatna P D., Wang Z., et Shi H. ACS Polymeric Materials: Science and Engineering., Vol: 74, pp.117-118, 1996.
- [29]. Zilg C., Muelhaupt R., et Finter., J. Macromool. Chem. Phys, Vol: 200, pp.661-670, 1999.
- [30] . Hackett E., Manias E., et Giannelis E P. Molecular dynamic simulation of organically modified layered silicates, J. Chem. Phys., Vol: 108, pp. 7410-7416 ,1998.
- [31]. Aranda P., et Ruiz-Hitzky E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials, Chem. Mater., Vol : 4, pp.1395-1403 ,1992.
- [32]. Chivrac F. Nano-biocomposite : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2008.
- [33]. Milan M.L. Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [34]. Manna A.K., Tripathy D.K., et De P.P. Bonding between epoxidized natural rubber and clay in presence of silane coupling agent, J. Appl. Polym. Sci., Vol: 72 : pp. 1895-1903, 1999.
- [35] . Ogawa M., Okutomo S., et Kuroda K. Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modification with organochlorosilanes, J. Am. Chem.Soc., Vol: 120 , pp. 7361-7362, 1998.
- [36] . Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., et Kamigaito O, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, J. Mater. Res., Vol: 8 (5): pp. 1179-1184, 1993.
- [37] . Kornmann X., Lindberg H., et Berglund LA. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, Polymer., Vol: 42 (4), pp. 1303-1310, 2001.

- [38] . Lan T., Kaviratna P.D., et Pinnavaia T.J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Chemistry of materials.*, Vol: 7 (11): pp. 2144-2150, 1995.
- [39]. Alexandre, M., Dubois P., Sun T., Garces J M., et Jerome R. Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties, *Polymer.*, Vol: 43 (8): pp. 2123-2132, 2002.
- [40]. Wu, J. et Lerner M M. Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers, *Chem. Mater.*, Vol: 5 (6): pp. 835-838, 1993.
- [41]. Hyun, Y.H., S.T. Lim, H.J. Choi, et M.S. Jhon. Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites,. *Macromolecules.*, Vol: 34 (23), pp. 8084-8093, 2001
- [42]. Choi H.J., Kim S.G., Hyun Y H., et Jhon M.S. Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly(ethylene oxide)/Montmorillonite Nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol: 22 (5), pp. 320-325, 2001.
- [43]. Vaia R.A., Ishii H., et Giannelis E.P. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. *Chem. Mat.*, Vol: 5 (12), pp. 1694-1696, 1993.
- [44]. Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., et Giannelis E.P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules.*, Vol: 28 (24), pp. 8080-8085, 1995.
- [45]. Giannelis E., Krishnamoorti R., et Manias E. Polymer-silicate nanocomposites : Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv. Polym. Sci.*, Vol: 138 , pp. 108-147, 1999.
- [46]. Bourbigot S., Vander Hart D.L., Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Morgan A.B., et Wilkie C.A. Investigation of nanodispersion in polystyrene–montmorillonite nanocomposites by solid-state NMR, *Journal of polymer science : part B : Polymer physics*, *J. Polym. Sci: part B: Polym. Phys.*, Vol: 41, pp. 3188-3213, 2003.
- [47] . Dennis H R., Hunter D L., Chang D., Kim S., White J.L., Chow J.W., et Paul D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay based nanocomposites. *Polymer.*, Vol: 42, pp. 9513-9522, 2001.
- [48]. Lebaron P., Wang Z., et Pinnavaia T. Polymer layered silicate nanocomposite : an overview, *Appl. Clay. Sci.*, Vol: 15 , pp. 11-29, 1999.

- [49]. Koo C.M., Kim S.O., et Chung I.J. Study on morphology evolution, orientational behavior, and anisotropic phase formation of highly filled polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules.*, Vol: 36 : pp. 2748–2757, 2003.
- [50] . Wagener R., et Reisinger T.J.G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*, Vol: 44 , pp. 7513–7518, 2003.
- [51] . Morgan A.B., et Gilman JW. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction : A comparative Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol : 87 , pp. 1329-1338, 2003.
- [52] . Liu L., Zongneng QI., et Xiaoguang Z. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *J . Appl.Polym. Sci.*, Vol: 71, pp.1113-1139, 1999.
- [53]. A. Bafna A., Beaucage G.and Mirabella F., et Mehtab S. 3D Hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films. *Polymer.*, Vol: 44, pp. 1103–1115, 2003.
- [54] . Liang ZM., Yin J., et Xu H.J. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers, *Polymer.*, Vol: 44 , pp. 1391- 1399, 2002.
- [55]. Biswas M. et Ray S.S. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites. *Adv.Polym. Sci.*, Vol:155 ,pp. 170–218, 2001.
- [56]. Giannelis E.P. Polymer- layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications, *Appl. Organomet. Chem.*, Vol: 12, 675-680, 1998.
- [57]. Vaia R. et Liu W. X-ray powder diffraction of polymer/layered silicate nanocomposites : Model and practice. *J. polym. sci : part B : Polymer physics*, Vol: 40 , pp. 1590-1600, 2002.
- [58] . Van Es M. Polymer-Clay Nanocomposites. The importance of particle dimensions. Thèse PhD, The Netherlands : TU Delft, p 252, 2001.
- [59]. Chaoui S, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale. Thèse de doctorat, Université Ferhat-Abbas-1, Sétif, Algérie.
- [60]. Paul DR., et Robeson L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer.*, Vol : 49, pp.3187–3204 , 2008.
- [61]. Advani S. G. Processing and properties of nanocomposites. World Scientific Pub., 2007.
- [62]. Dupuis D., Mathieu O., Boucard S., Jeol, S. et Duchet-Rumeau, J. Nanocomposites à nanocharges lamellaires. *Technique d'Ingénieur*, 15, 2010.

- [63]. Wang S., Long C., Wang X., Li, Q. & Qi, Z. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci., Vol: 69, 1557–1561, 1998.
- [64]. Usuki A., *et al.* Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, J. Appl. Polym. Sci., Vol: 55, 119-123, 1995.
- [65]. Lee D. C. et Jang L W. Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization, J. Appl. Polym. Sci., Vol: 61, 1117-1122, 1996.
- [66]. Alvi M U., Zulfiqar S., Yavuz C T., Kweon, H S., et Sarwar M I. Influence of Aminosilane Coupling Agent on Aromatic Polyamide/Intercalated Clay Nanocomposites, Ind. Eng. Chem. Res., Vol: 52, 6908- 6915, 2013.
- [67]. Vlasveld DPN., Groenewold J., Bersee H E N., Mendes E., Picken., S J . Analysis of the modulus of polyamide-6 silicate nanocomposites using moisture controlled variation of the matrix properties, Polymer., Vol: 46, pp. 6102-6113, 2005.
- [68]. Bousmina M. Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites, Macromolecules., Vol : 39, pp.4259-4269, 2006.
- [69]. Tyan H L., Wu C. Y., Wei K H. Effect of Montmorillonite on thermal and Moisture Absorption Properties of Polyamide of Different Chemical Structures, J. Appl. Polym. Sci., Vol : 81, pp. 1742-1747. 2000.
- [70]. Liu Z., Chen, K. et Yan D. Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties, Polym. Test., Vol: 23, pp. 323-331, 2004.
- [71]. Gilman J W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, Appl. Clay Sci., Vol: 15, pp. 31- 49, 1999.
- [72]. Xie W *et al.* Thermal characterization of organically modified montmorillonite, Thermochim. Acta., Vol: 367–368, 339-350, 2001.
- [73]. Cho J., et Paul D. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, Polymer., Vol : 42, pp. 1083-1094, 2001.
- [74]. Qin H., Su Q., Zhang S., Zhao B., et Yang M. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites, Polymer., Vol : 44, pp. 7533-7538, 2003.
- [75]. Nassar N., Utracki LA., et Kamal,MR. Melt intercalation in montmorillonite/polystyrene nanocomposites, Int. Polym. Process., Vol: 20, pp. 423-431, 2005.

- [76]. Parija S., Nayak S. K., Verma S K et Tripathy S S. Studies on physico-mechanical properties and thermal characteristics of polypropylene/layered silicate nanocomposites, *Polym. Compos.*, Vol: 25, pp.646-652 , 2004.
- [77]. Lu H., Hu Y., Li M., Chen Z., et Fan W. Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion, *Compos. Sci. Technol.*, Vol: 66 , pp. 3035-3039 , 2006.
- [78]. Bharadwaj R K. Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules.*, Vol: 34, pp.9189-9192 , 2001.
- [79]. Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites, *Adv. Mater.*, Vol: 8, pp. 29-35 ,1996.
- [80]. Adame D., et Beall G. W. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion, *Appl. Clay .Sci.*, Vol : 42, pp. 545-552, 2009.
- [81]. Grazeilla R., Giorgio G., Gianluigi M., et Riccardo P. Polymeric Nanocomposites: Molecular Modeling Assesment of Organophilic Moieties In Layered Silicates, *Polimeri Europa, S.p.A, Institute Guido Donegani, Via Fauser 4, 28100 Novara, Italia* ,2003.
- [82] . Arunvisut S., Phummanee S., Somwangthanaroj A. Effect of Clay on Mechanical and Gas Barrier Properties of Blown Film LDPE/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol: 106, pp. 2210-2217 ,2007.
- [83] Joon-Hee L. , Daeseurg J., Chang- Eui H., Kyong R., Suresh G- A. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer, *Compos.Sci.Technol.*, Vol: 65, pp.1996-2002, 2005.
- [84] Nour M A., Elgazery M. Combustion behavior of polyethylene/modified montmorillonite clay nanocomposites prepared by ultrasonication, *Polimery.*, Vol: 55, pp. 452-456, 2010.
- [85] Atul R., Pradeep U, Navin .C, Vijai k. Moisture absorption behavior of maleic anhydride grafted polyethylene modified ethylene vinyl acetate copolymer / high density polyethylene nanocomposites, *Int. J. Mechani .Ind. Eng.*, Vol: 32, pp.231-6477, 2013.
- [86]. Gaboune A., Sinha Ray S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M. Polyethylene/clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol: 6, pp. 530-535,2006.
- [87]. Fu-An H., Li-Ming Z., Fan Y., Li-Shan C., et Qing Wu. Polyethylene Nanocomposites Obtained from in-situ Polymerization Using Supported Ziegler-Natta Catalyst System, *J. Macromo. Sci w, Part A: Pure and Applied Chemistry.*, Vol: 44, pp.11-15, 2007.

- [88] . Zitzumbo R., Alonso S., Avalos F., Ortiz J C., Lopez M., Miguel A., Arroyo M., Structural Analysis of Nanocomposites Based on HDPE/EPDM Blends . J. Nanosci. Nanotechnol .,Vol: 6., pp. 331-336, 2006.
- [89]. Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S. et Yang M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites , Polym. Degrad .Stab., Vol: 87, pp. 183-189, 2005.
- [90]. Weon JI., Sue HJ. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite , Polymer., Vol: 46, , pp. 6325–6334, 2005.
- [91]. Dupin h., Cup J l. et Malewiak M I. Amidon. Alimentation et nutrition humaine. Paris-France : ESF éditeur, pp.127-135, 1992.
- [92]. Boursier b. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Technique de l'ingénieur , F4690, 22P, 2005.
- [93] . Guilbot A., Mercier C. The Polysaccharides. In Molecular Biology, Aspinall, G. O., Ed. Academic Press Incorporation: New-York, 1985; Vol. 3, pp 209-282.
- [94]. Singh N., *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, Food Chemistry,. Vol: 81(2): pp. 219-231, 2003.
- [95]. Liu, Q. Understanding starches and their role in foods. Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications (1st ed), pp. 309–357, 2005.
- [96]. Thompson DB. On the non-random nature of amylopectin branching, Carbohydr. Polym, Vol: 43., pp. 223-239, 2000.
- [97]. Van Soest JJG., Hulleman SHD., de Wit D., Vliegenthart JFG. Crystallinity in starch bioplastics, Ind. Crops . Prod., Vol: 5(1), pp.11-22,1996.
- [98]. Buléon A., Colonna P., Planchot V., et Ball S. Starch granules: structure and biosynthesis. Int. J.Biolo. Macromo., Vol :23(2),pp. 85-112, 1998.
- [99]. Zeleznak, K.J. and R.C. Hosney, The Glass-Transition in Starch. Cereal Chemistry, Vol: 64(2), pp. 121-124, 1987.
- [100]. Kalichevsky M.T., et. Blanshard J.M.V.A study of the effect of water on the glass transition of 1:1 mixtures of amylopectin, casein and gluten using DSC and DMTA. Carbohydr. Polym., Vol : 19(4), pp. 271-278, 1992.
- [101]. Hulleman S.H.D., Janssen F.H.P., et Feil H. The role of water during plasticization of native starches, Polymer., Vol: 39(10), pp. 2043-2048, 1998.

- [102]. Lourdin D., Coignard L., Bizot H., et Colonna P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials, *Polymer.*, Vol: 38 , pp. 5401-5406, 1997.
- [103] . Tomka I. Thermoplastic starch, *Adv. Exp. Medicine. Biolo.*, Vol: 302, pp. 627–637, 1991.
- [104] . Van Soest J.J.G., De Wit, Tournois D. D. H., et Vliegenthart J. F.G. The influence of glycerol on structural-changes in waxy maize starch as studied by Fourier-transform infrared –spectroscopy, *Polymer.*, Vol: 35, pp. 4722-4727, 1994.
- [105]. Van Soest J.J.G., et Knooren N. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol: 64, pp. 1411-1422, 1997.
- [106]. Ren J., *et al.* Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-coterephthalate), *Carbohydr. Polym.*, Vol: 77(3), pp. 576-582, 2009.
- [107]. Qiao XY., Tang Z.Z., et Sun K. Plasticization of corn starch by polyol mixtures. *Carbohydr. Polym.*, Vol: 83(2), pp. 659-664, 2011.
- [108]. Barrett A., *et al.* Effect of Sucrose on the Structure, Mechanical Strength and Thermal-Properties of Corn Extrudates, *Carbohydr. Polym.*, Vol :26(4), pp. 261-269, 1995.
- [109]. Kalichevsky M T., et Blanshard J.M.V. The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin, *Carbohydr. Polym.*, Vol: 20(2), pp. 107-113, 1993.
- [110]. Ollett A L., Parker R., et Smith AC. Deformation and Fracture-Behavior of Wheat-Starch Plasticized with Glucose and Water, *J. Mater. Sci.*, Vol: 26(5), pp. 1351-1356,1991.
- [111]. Follain N., *et al.* Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system, *Carbohydr. Polym.*, Vol : 63(3), pp.400-407, 2006.
- [112]. Nancy LG., Ribba L., Dufrensne A., Aranguren M.,et Goyanes S. Effet of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals, *Carbohydr. Polym.*, Vol: 84, pp.203-210, 2011.
- [113]. Bagheri R. Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene, *Polym. Int.*, vol: 48, pp. 1257-1263, 1999.

- [114]. Roy S.B., *et al.* Polypropylene and Potato Starch Biocomposites: Physicomechanical and Thermal Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol: 120(5), pp. 3078-3086, 2011.
- [115]. Hamdan S., Hashim D.M.A., Ahmad M., et Embong S. Compatibility studies of polypropylene (PP) –Sago Starch (SS) blends using DMTA, *J. Polym. Res.*, Vol: 7, pp. 237-244, 2000.
- [116]. Liu W J., Sun ZH., et Wang YJ. Crystallization behavior of starch-filled polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol: 91., pp. 484-492, 2004.
- [117]. Rosa D.S., Bardi M.A.G., Machado L.D.B., Dias D.B., Silva L.G.A., et Kodama Y. Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends, *J. Therm. Analys. Calorim*, vol: 102, pp. 181-186, 2010.
- [118] . Rosa D S., Guedes CGF., et Carvalho CL. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends, *J. Mater.Sci.*, Vol: 42, pp. 551-557, 2007.
- [119] . Deleo C., Goetz J., Young B., et Velankar SS. Renewable elastomers based on blends of maleated Polypropylene and plasticized starch , *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol:116, pp. 1775-1781, 2010.
- [120]. Inherika C L. Experimental study of the effect of starch on the mechanical properties and biodegradation of polypropylene FUTO, Imo state, Nigeria, 2011.
- [121]. Ferreira WH ., Khalili RR., Figueira Junior MJM., et Andrade CT. Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene, *Carbohydr. Polym.*, Vol:52, pp. 38- 45, 2014.
- [122]. Doleo C., Pinotti CA., Gondalves MC., et Velankar SS. Preparation and characterization of clay nanocomposites of plasticized starch and Polypropylene polymers blends, *J. Polym. Environ.*, Vol :19, pp. 689-697, 2011.
- [123]. Flory PJ. Principales of polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, p.541,1953.
- [124]. Xanthos M . Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems - Recent Advances. *Polym. Eng. Sci.*, Vol: 28(21), pp. 1392-1400, 1988.
- [125]. Xanthos, M. et Dagli S.S. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing, *Polym. Eng. Sci.*, Vol: 31(13), pp. 929-935, 1991.

- [126]. Lertwimolnun W., et Vergnes B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, Vol: 46, pp.3462-3471 , 2005.
- [127]. Ding C., Jia D., He H., Guo B., et Hong H. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, *Polym. Test.*, Vol: 24, pp . 94-100 , 2005.
- [128]. Sengupta S S., Parent J S., et McLean J K. Radical-mediated modification of polypropylene: Selective grafting via polyallyl coagents, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, Vol : 43, pp. 4882-4893 , 2005.
- [129]. López-Quintanilla M L., Sánchez-Valdés S., Ramos de Valle LF., et Medellín-Rodríguez, F. J. Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol: 100, pp.4748- 4756, 2006.
- [130]. Xaoan Fu ., et Syed Qutubuddin. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites, *Mater. Let.*, Vol: 42, pp.12-15, 2000.
- [131]. Broll N. Caractérisation des solides cristallines par diffraction X, technique de l'ingénieur, P1080, 1-17.
- [132]. Duval C. Polypropylène (PP), *Technique de l'ingénieur*, AM 3320,1-16, 2004.
- [133]. Dias Alves V., Mali S, Bele'ia A., et Victoria M E. Grossmann . Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties, *J. Food. Eng.*, Vol: 78, 941–946, 2007.
- [134]. Teixeira E.M. , Da Ro'z AL., Carvalho A.J.F., et Curvelo A.A.S. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, *Carbohydr. Polym.*, Vol: 69 , pp.619-624, 2007.
- [135]. Thunwall, M., Kuthanova, V., Boldizar, A., et Rigdahl, M. Film blowing of thermoplastic starch, *Carbohydr. Polym.*, Vol: 71, pp. 583-590, 2008.
- [136]. Chivrac F., Pollet, E., Schmutz, et M., Avérous, L. New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites, *Biomacromolecules*, Vol : 9(3), pp. 896-900, 2008.
- [137]. Lertwimolnun MW. Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion thèse de Doctorat, Ecole de Mines de Paris, 2006.
- [138]. François D. Lois de comportement des métaux-Elastoplasticité-Viscoplasticité, M4152, *Technique de l'ingénieur*, Paris , 2005.

- [139]. Prod'homme M. Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des verres, *Revue de physique appliquée*, Tome 12, , P 647, 1977.
- [140]. Uhl FM., Davulur S P., Wong S.C., et Webster D.C. Organically modified montmorillonite in UV curable urethane acrylate films, *Polymer.*, Vol : 45, pp. 6175-6187, 2004.
- [141]. Maguy J., Miéché-Brendlé J., Delmotte J. L. , et Le. Dred R. Formation of organoclays by a one-step synthesis, *Solid State Sciences*, Vol: 7, pp. 610-615, 2005.
- [142]. Wei X., Maosheng Z., et Zhi L. Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites, *Materials & design.*, Vol. 24, pp. 455- 462, 2003.
- [143]. Zenon K., Taketoshi E., et Nobuo I. Adsorption of dodecyl-and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas, *Appl. Clay. Sci.*, Vol: 19, pp. 5-10, 2001.
- [144]. Lu X., Cui X., et Song M. Study on the alteration of chemical composition and structural parameters of modified montmorillonite, *Mineral. Eng.*, Vol:16, pp.1303-1306, 2003.
- [145]. Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W-P., Vaia R., Hunter D., et Singh A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermoch. Acta.*, Vol: 367-368, pp.339-350, 2001.
- [146]. Burgentzle D., Duchet J. , Gérard J F., et Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings, I. dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvent, *J. Colloid . Interface Sci.*, Vol : 278 , pp. 26-39, 2004.
- [147]. Lahrouni A ., et Arman J. Etude de mélange de polyéthylène/Polystyrène par et par densimétrie. *Eur.Polym.J.*, Vol : 31(4), 347-352,1995.
- [148]. D.H, Chen,. L, Hong,. X.W, Nie,. X.L, Wang et X.Z, Tang. Study on rheological properties and relaxational behavior of poly(dianiline phosphazene)/low density polyethylene blends, *Eur. Polym. J.*, Vol: 39(5), pp.871-876, 2003.
- [149]. Moly KA ., Radusch HJ., Androsh R., Bhagawan S S., et Thomas S. Nonisothermal crystallization, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene(LLDPE)/ethylene vinyl acetate EVA blends: effets of compatibilisation and dynamic crosslinking, *Eur. Polym. J.*, Vol: 41(6), pp.1410-1419, 2005.
- [150]. Bunn C . The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons . The Shap of the < CH₂ groups, *Trans. Faraday.Society.*, Vol: 35, pp. 482-491,1939.

- [151]. Gulmine J.V., Janissek PR., Heise HM., et Akcelrud L. Polyethylene characterization by FTIR, *Polym. Test.*, Vol: 21(5), pp.557-563, 2002.
- [152]. Sarko A., et Wu HC H. The double helical molecular structure of crystalline B-Amylose. [Revue] //carbohydr. research ., Vol: 61, pp. 27-40, 1978.
- [153]. Lai S M., Chen WC., et Zhu XS. Melt mixed compatibilized PP/Clay nanocomposite: Part 1 –Effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties, *Composites: Part A.*, Vol: 40 , pp.754-765, 2009.
- [154]. Arroyo M., Ztzumbo R., et Avalos F. Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres, Morphology/behaviour relationship, *Polymer.*, Vol: 41,6351-6361, 2000
- [155]. Fang Y., Kalappa P., Jeremie S., Marie-France L., et Patricia K. Plasticized-starch /poly(ethylene oxide) blends prepared by extrusion, *Carbohydr. Polym.*, Vol: 91, pp. 253-261, 2013.
- [156]. Arroyo M., Suarez RV., B Herrero ., et Lopez-Manchado MA.Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/Polyethylene blends and organo-bentonite, *J. Mater. Chem.*, Vol: 13, pp. 2915-2921, 2001.
- [157]. Bikiaris DN., et Panayiotou C. LDPE/Starch Compatibilized with PE-g-MA, *Copolymer.*, Vol: 70, pp.1503-1521, 1998.
- [158]. Dubnikova I l., Berezina SM., Korolev YM., kim GM., Momakin SM. Morphology, deformation behavior and thermomechanical properties of polypropylene/maleicanhydride grafted polypropylene/layered silicate nanocomposites, *J. Appl. Polym .Sci.*, Vol: 105, pp. 3834-3850, 2007 .
- [159] . Imam SH., Gordon SH., et Green R.V. Starch biodegradation (in starch-plastic blends, In J.C. Salamone (Ed.), *Polymeric materials encyclopedia*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.
- [160]. Chiu FC., Fu S W., Chuang WT, et Sheu HS. Fabrication and characterization of polyamide 6,6/organo-montmorillonite nanocomposites with and without a maleated polyolefin elastomer as a toughener, *Polymer.*, Vol : 49, pp. 1015–1026, 2008.
- [161] . Chiu FC., Yen HZ., et Chen CC. Phase morphology and physical properties of PP/HDPE/organoclay (nano) composites with and without a maleated EPDM as a compatibilizer, *Polym. Test.*, Vol: 29, pp. 706–716, 2010.
- [162] . Perrin-Sarazin F., Ton-That M-T., Bureau MN., et Denault J. Micro and nanostructure in polypropylene/Clay nanocomposites, *Polymer.*, Vol:46, pp. 116124-11634, 2005.

- [163] . Zhong W., Qiao X., Sun K., et Chen X. Polypropylene-clay blends compatibilized with MAH-g-POE, *J.Appl.Polym.Sci.*, Vol: 99, pp 2558-2564.
- [164] . Chiu FC, Lai S M., Chen CW., et Chu P-H. Combined effects of clay modifications and compatibilizers on the formation and physical properties of melt-mixed polypropylene/clay nanocomposites, *J Polym Sci Polym Phys.*, Vol : 42, pp 4139-4150, 2004.
- [165] . Chiu FC., Lai S M., et Ti KT. Characterization and comparison of metallocene-catalyzed polyethylene/thermoplastic starch blends and nanocomposites, *Polymer Testing.*, Vol: 28, pp 243–250, 2009.
- [166] . Sharif A., Aalaie J., Shariatpanahi H., Hosseinkhanli H., et Khoshniyat A. Study on the structure and properties of nanocomposites based on high-density polyethylene/starch blends, *J Polym Res.*, Vol: 8, pp 1955–1969, 2011.
- [167] . Javan Nikkhah S, Ramazani S A A, Baniasadi H, et Tavakolzadeh F. Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler–Natta catalyst. *Materials and Design*, Vol: 30, pp 2309–2315, 2009.
- [168] . Tedsco A., Barbosa R.V., Nachtigall S.M.B., et Mailer R.S. Comparative Study of PP-MA and PP-MGA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends, *Polym Test.*, Vol: 21, pp 11-15, 2002.
- [169] . Nattaporn K., Rangrong Y., et Amod A O. Effect of stearic acid-grafted compatibilizer on properties of linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film, *Carbohydr Polym.*, Vol: 137, pp 165-173, 2016.

Résumé

Le contenu de cette thèse consiste en l'étude des matériaux nanostructurés: synthèse, caractérisation et étude de quelques systèmes nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite. L'étude expérimentale développée dans ce travail s'articule autour de trois principales étapes. La première est consacrée à l'étude des argiles modifiées. La seconde porte sur l'ajout de la maghnite modifiée (C16-Mag) et les effets induits sur les propriétés du polyéthylène basse densité (PEBD). La troisième décrit la conception d'un nouveau nanobiocomposite. Ce système est constitué de polypropylène renforcé par la maghnite organophile (C16-Mag). Afin d'associer au polypropylène un caractère biodégradable, le biopolymère qui est l'amidon a été ajouté. Aussi, pour améliorer l'adhésion entre les différents constituants du système, un agent compatibilisant de type PP-g-MA a été utilisé. Enfin, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées telles que la diffraction de rayon-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM), l'analyse thermogravimétrique et différentielle (TG-ATD), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ainsi que l'étude des propriétés mécaniques (Traction).

Mots clés: Maghnite, maghnite organophile, nanocomposite, intercalation, amidon thermoplastique, PP-g-MA.

Abstrat

The content of this thesis work consists to study nanostructured materials: synthesis, characterization and study of some hybrids like polymer-montmorillonite nanocomposite systems. The experimental study developed in this work is organized around three main parts. The first is devoted to the study of modified clays. The second focuses on the effects induced on the properties of low density polyethylene (LDPE) by addition modified maghnite (C16-Mag). The third one describes the elaboration of a new nanobiocomposite. This system is constituted by polypropylene matrix, reinforced with organophilic maghnite (C16-Mag). In order to associate to the polypropylene a biodegradable character a biopolymer such as starch was added to improve the adhesion between its various constituents like PP-g-MA as compatibilizing. Finally, several characterization techniques have been used, namely X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetry and differential analysis. (TG-ATD), differential scanning calorimetry (DSC) as well as the study of mechanical properties.

Keys words: Maghnite, organomaghnite, nanocomposite, intercalation, thermoplastic starch, PP-g-MA.

ملخص

يتكون هذا البحث من دراسة للمواد ذات البنية النانومترية: توليف وتوصيف ودراسة بعض أنظمة النانوية الهجين البوليمر. تم تضم الدراسة التجريبية التي تم تطويرها في هذا العمل حول ثلاث مراحل رئيسية. الأولى مكرس لدراسة الطين. تركز المرحلة الثانية على تأثير إضافة الطين المعدل على خواص البولي إيثيلين. المرحلة الثالثة من الأطروحة هي تصميم نانوبيومركب يتكون من البوليبروبيلين والطين المعدل. ومن أجل تحسين الخواص البيولوجية تم إضافة مادة طبيعية مثل النشاء ولتحسين الترابط بين مختلف المواد تم إضافة وسيط لتحسين التفاعل بين المكونات (PP-g-MA) نظراً لتعقيد هذا التضمين تم استخدام العديد من التقنيات مثل: المجهر الإلكتروني ودراسة (MEB)، التحليل الحراري (DSC, TG-ATD)، جهاز الأشعة السينية (DRX)، مجهر القوة الذرة (AFM) الخواص الميكانيكية.

الكلمات المفتاحية: الطين، المواد النانومترية، الطين المعدل، نل، النشاء المعدل، PP-g-MA.