

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-

THESE

Présentée à

LA FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

OPTION : Génie des polymères

Par

Nour-El-Houda BELKHAM

THEME

***Fabrication et Caractérisation Physico-chimique
des Matériaux Hybrides (nanocomposites)***

Soutenu le: 20 juin 2021 devant le jury composé de :

Président :	Pr. M.T. BENANIBA	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Rapporteur :	Pr. D. BENACHOUR	Professeur	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Examineur :	Dr. D. DADACHE	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur :	Dr. A. HELLATI	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj

DÉDICACES

Le travail est dédié

*À la mémoire de ma très chère mère et mon
frère Sid Ahmed*

*À mon très cher père
Que Dieu te garde et te protège*

*À mon cher époux
Pour sa présence, ces conseils et ces sacrifices*

*À mes princes et princesses
Anis, Lina, Anfel et Abderraouf
Qui étaient impatients de voir ce jour*

À mes chers frères et sœurs et ma belle famille

À toutes mes amies qui (me) sont chères à mon cœur

NOUR-EL-HOUIDA

Remerciements

Les résultats présentés dans cette thèse proviennent de recherches menées au Laboratoire Préparation, Modification et Application des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LPMAMP), à la Faculté des Sciences de l'ingénieur, université Ferhat Abbas Sétif, sous la direction du professeur D. Benachour.

Les mots ne suffiront pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur le professeur D. Benachour, d'avoir accepté d'être l'encadreur de ma thèse et pour la qualité de son encadrement, ses compétences scientifiques, ses conseils, ses disponibilités, et ses qualités humaines qui m'ont permises de mener à bien cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements au Docteur A. Mehamha qui est à l'origine de ce travail. Malheureusement, l'état sanitaire de notre vie actuelle (covid 19) ne lui permettra par d'être avec nous.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur M.T. Benaniba pour avoir accepté de présider le jury de soutenance, et pour son aide, ses conseils, ses idées pertinentes et son investissement personnel dans la correction de mon article et de ce manuscrit, il aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse, je le remercie infiniment.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : le Docteur D. Dadache et le Docteur A. Hellati qui ont bien voulu donner de leur temps et mettre à bon escient leurs compétences, pour en être les examinateurs de ce travail.

Je remercie le Professeur Fabrice Leroux, Directeur du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand II) France, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, il m'a fait profiter de ces riches connaissances scientifiques en synthèse des doubles hydroxydes lamellaires. Son expérience et ses grandes compétences ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.

Je souhaite témoigner ma plus sincère et plus vive reconnaissance à Madame Sylvie Dageou, Maître de Conférences à Institut de recherche interdisciplinaire sur l'environnement et les matériaux (IPREM), Université de Pau et des Pays de l'Adour France, qui m'a encadrée lors de mon séjour à Pau, qui m'a transmis son savoir, sa rigueur, scientifique et m'a apporté son aide et ses conseils, ce qui m'a permis l'exploitation du mélangeur interne pour la préparation des mélanges de PP/HDLs, et de faire l'étude mécanique et morphologique de nos échantillons. C'est en toute aisance que nous avons pu mener à bien notre travail de thèse.

De plus, j'ai eu la chance de discuter mon travail avec Madame Benaddi Hadja enseignante chercheuse au département génie des procédés, Faculté de technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance et tout mon respect. Quel trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir initiée au domaine de synthèse des doubles hydroxydes lamellaires. Ses connaissances et son expérience éminente m'ont énormément aidée pour l'aboutissement de cette partie de ma thèse.

Je n'oublie pas de remercier ma meilleure amie Chaoui Saliha pour m'avoir donné de son temps, pour m'aider à finaliser ma thèse. Son aimable soutien m'a été précieux.

Mes remerciements s'adressent également à toutes mes amies pour l'amitié et la sympathie qu'elles m'ont témoignées, plus particulièrement Aouachria Samira et Belkoucem Khalida pour qui je souhaite « Bon courage et Bonne chance » pour leur soutenance de Doctorat.

Je tiens à associer ce travail ma famille à qui je dédie ce travail. Sans leur présence et leur encouragement dans ma vie de tous les jours, je n'aurais jamais atteint mes objectifs. Je n'oublierai surtout pas à remercier également ma belle famille surtout Bouima Fouzia, qui m'a soutenue tous les jours dans les moments les plus difficiles.

Pour conclure, je souhaite remercier mon mari. Je ne trouve pas les mots pour exprimer ma reconnaissance pour son immense patience, le soutien qu'il m'a accordé et il a toujours été présent autour de moi. C'est grâce à son encouragement que j'ai pu accomplir les dernières lignes de cette présente thèse.

Un ultime petit mot pour mes enfants, quand j'avais le moral dans les chaussettes, c'est à vous que je pensais pour me le remonter, je vous aime. Son oublier ma princesse Anfel, un très bon courage pour ton examen de 5ème année primaire, je regrette de ne pas être présente pour toi pour cette année.

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	x
Introduction générale	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	5

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 1 : Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.1.1 INTRODUCTION	7
I.1.2 HISTORIQUE ET DEFINITION LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)	8
I.1.3 STRUCTURE DE BASE DES HDL(s)	9
I.1.3.1 Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III}	12
A. La nature de M^{II} et M^{III}	12
I.1.3.2. L'espace interfeuillet	13
I.1.4 METHODES DE SYNTHÈSE	14
I.1.4.1. La co-précipitation directe	15
I.1.4.2 Méthode d'échange anionique	16
I.1.4.3 La calcination et reconstruction	19
I.1.5 PROPRIETES DES HDLs	21
I.1.6 APPLICATIONS DES HDLs	22
I.1.6.1 Catalyse et catalyse supportée	22
I.1.6.2 Charge minérale dans les polymères nanocomposites	22
I.1.6.3 Électrodes / Conducteurs ioniques	23
I.1.6.4 Précurseurs de matériaux magnétiques	23
I.1.6.5 Piégeage-Restauration environnementale	23
I.1.6.6 Hôtes pour biomolécules	24

I.1.7 METHODES USUELLES DE CARACTERISATION DES HDLs	25
I.1.7.1 Diffraction des rayons RX	25
I.1.7.2 Spectroscopie Infrarouge	25
I.1.7.3. Microscopie électronique (MEB et MET)	26
I.1.7.3.1 <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	26
I.1.7.3.2 <i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	26
I.1.7.4 Analyse thermique	26
I.1.8 HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES A BASE DES SELS DU LITHIUM .	27
I.1.9 NOMENCLATURE ET STRUCTURES DES "ALUMINES HYDRATEES"	29
I.1.9.1 Les hydroxydes d'aluminium	29
I.1.9.2 Les oxyhydroxydes d'aluminium	30
I.1.9.3 Les alumine de transitions	33
I.1.9.4 Calcination des alumines hydratées	33
I.1.9.5 Relation entre température de déshydratation et structures des alumines	36
I.1.10 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALUMINE	37

***PARTIE 2 : Etude Bibliographique Des Composites Polypropylène
(PP)/Charge Lamellaire (HDL)***

I.2.1 INTRODUCTION	40
I.2.2 GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE (PP)	41
I.2.3 STRUCTURES CRISTALLINES DU POLYPROPYLENE	44
I.2.4 LES ALLIAGES DE POLYMERES	49
I.2.4.1 Définitions.....	49
I.2.4.2 Les Additifs	53
I.2.5 LES NANOCOMPOSITES ET MATERIAUX HYBRIDES	55
I.2.5.1 Généralités	55
I.2.5.2 Nanocomposites polymères/HDLs	56
.....	I.2.
5.3 Stratégie de mélanges polymères-HDLs	58
I.2.5.3.1 <i>Méthode in-situ</i>	58
I.2.5.3.2 <i>Méthode d'intercalation</i>	59
I.2.5.3.3 <i>Méthode de mélange à l'état fondu</i>	59

I.2.5.4 Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61
 CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
II.1 MATIERES PREMIERES UTILISEES	72
II.1.1 Hydroxydes d'aluminium	72
II.1.2 Les acides gras	72
II.1.3 Le polypropylène	72
II.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	73
II.2.1 Etude la synthèse d'un double hydroxyde lamellaire	73
II.2.1.1 Synthèse du $[LiAl_2(OH)_6]_nX.qH_2O$	73
II.2.1.2 Réactions d'échange d'anions.....	73
II.2.2 Matériaux hybrides: polypropylène/charge double hydroxyde lamellaire	75
II.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES	77
II.3.1 Mélangeur interne.....	77
II.3.2 Préparation des mélanges	78
II.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE	79
II.4.1 Analyse minéralogique(DRX).....	79
II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
II.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	81
II.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	82
II.4.5 Calorimétrie différentielle à balayage(DSC)	83
II.4.6 Caractérisations mécaniques	84
II.4.6.1 Réalisation des échantillons par moulage par compression	84
II.4.6.2 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	85
II.4.6.3 Test de Traction	85
<i>A- Module d'élasticité</i>	86
<i>B- Contrainte à la rupture</i>	86
<i>C-Déformation à la rupture</i>	86
II.4.6.4 Test sollicitation en flexion 3 points	87
II.4.6.4.1 Introduction	87

II.4.6.4.2 <i>Principe d'essai de flexion 3 points</i>	87
II.4.6.4.3 <i>Mécanisme de rupture</i>	87
II.4.6.4.4 <i>Machines de flexion</i>	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

PARTIE 1 : Caractérisation Physico-Chimique De La Charge Synthétisé LiAl-HDL

III.1.1 INTRODUCTION	92
III.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	92
III.1.3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	98
III.1.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)	100
III.1.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	103
III.1.6 CONCLUSION	105

PARTIE 2 : Caractérisation Physico-chimique Et Thermomécanique Des Matériaux Hybrides PP/HDLs

III.2.1 INTRODUCTION	107
III.2.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES NANO COMPOSITES PP/HDLs.....	107
III.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	107
III.2.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	114
III.2.2.3 Analyse thermogravimétrique(ATG)	117
III.2.2.4 Analyse enthalpique différentielle(DSC)	128
III.2.2.5 Microscopie électronique à balayage(MEB).....	134
III.2.3 PROPRIETES THERMOMECANIQUES	136
III.2.3.1 Analyse dynamique mécanique (DMA).....	136

III.2.4 PROPRIETES MECANIKUES	144
III.2.4.1 Essais de traction	144
III.2.4.2 Essais de flexion en trois points	150
III.2.5 CONCLUSION	154
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	155
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	160

Liste des tableaux

Tableau I.1: Capacités d'échange anionique et densités de charge pour différentes phases HDLs	18
Tableau I.2 : Nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.....	31
Tableau I.3 : Les caractéristiques cristallographiques hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium.....	32
Tableau I.4 : Propriétés comparées de l'alumine et de la silice (cristallisées et vitreuses).....	38
Tableau I.5 : Différentes formes cristallisées du PP	44
Tableau I.6 : Techniques utilisées pour étudier la morphologie des mélanges de polymères	51
Tableau I.7 : Descriptif de fonctions des additifs communs	54
Tableau II-1 : Les propriétés de polypropylène utilisé.....	72
Tableau II.2 : Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600.....	77
Tableau II.3 : Conditions de mélangeage utilisées pour les différentes composites de polypropylène/HDLs.....	79
Tableau III.1: Caractéristiques de la distance interfoliaire (d) des composites PP/5 % HDL AP.....	110
Tableau III.2: Données caractéristiques de dégradation du PP vierge	118
Tableau III.3: Données caractéristiques de dégradation du composite PP/HDL-AS	121
Tableau III.4: Données caractéristiques de dégradation du composite PP/HDL-AP.....	123
Tableau III.5: Comparaison les données caractéristiques de dégradation du PP/HDL avec les deux acides gras	125
Tableau III.6: Propriétés thermiques déterminées par DSC	128
Tableau III.7: Propriétés thermomécaniques des matériaux de référence mesurées par DMA..	137
Tableau III.8: Propriétés thermomécaniques des nanocomposites PP/HDL-AP et PP/HDL-AS mesurées par DMA.....	139
Tableau III.9: Propriétés mécaniques des composites PP/HDL.....	145
Tableau III.10: Les valeurs de la résistance à la flexion et du module de flexion des composites PP/%HDL-AS	153

Liste des figures

Figure I.1: Représentation schématique d'une phase de type HDL	9
Figure I.2: Représentation schématique de la brucite	10
Figure I.3: Représentation schématique des couches de brucite A et de gibbsite B.....	10
Figure I.4: Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires	14
Figure I.5: Méthodes usuelles de synthèse des HDLs	15
Figure I.6: Dispositif expérimental de la synthèse des HDLs par co-précipitation	16
Figure I.7: Représentation schématique de l'échange anionique lors d'une synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	17
Figure I.8: Représentation schématique du procédé de reconstruction	20
Figure I.9: Domaines d'application des HDLs	24
Figure I.10: Structure de la gibbsite intercalée par le sel de lithium	28
Figure I.11: Représentation de la structure de la gibbsite dans le groupe spatial standard	29
Figure I.12 : Séquence d'empilement des feuillets cas de la gibbsite.....	30
Figure I.13 : Habitus des hydroxydes d'aluminium, cas de gibbsite	30
Figure I.14: Structure en double chaîne des oxyhydroxydes d'aluminium, cas de la boémite.....	31
Figure I.15 : Les chemins de déshydratation de la gibbsite	35
Figure I.16 : Formule du monomère propylène	42
Figure I.17 : Tacticité du PP.....	43
Figure I. 18 : Structure d'un homopolymère à blocs.....	44
Figure I.19 : Lamelles cristallines et zones amorphes.....	45
Figure I.20 : Structures sphérolitiques	45
Figure I.21 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique	47
Figure I.22 : Projection de la structure α monoclinique du polypropylène sur le plan $\{001\}$	48
Figure I.23 : Mélanges de polymères et alliages de polymères.....	50
Figure I.24 : Représentation du module de conservation en fonction de la température	52
Figure I.25 : Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques	56
Figure I.26 : Représentation de possibilités de dispersion des composites polymères-HDLs, (a) sous forme d'agrégats, (b) intercalés, (c) exfoliés	57
Figure I.27 : Polymérisation in situ, synthèse de composites Polymères-HDLs	58

Figure II.1: protocole expérimentale de la synthèse d'un double hydroxyde lamellaire LiAl-HDL par intercalation différents sels de lithium dans la gibbsite	74
Figure II.2: Schéma des étapes pour l'obtention d'une poudre HDL	74
Figure II.3: Organigramme représentatif de la méthodologie expérimentale suivie pour élaboration d'un matériau hybride	76
Figure II.4: (a) Schéma du mélangeur interne et géométrie du rotor utilisé et (b) Extraction de l'échantillon.....	78
Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage (MEB) type E3 Electroscan	80
Figure II.6 : Spectroscopie IRTF NICOLET 5700	81
Figure II.7: Thermobalance SETARAM TG-DTA 85	82
Figure II.8: Exemple de thermogramme de DSC	83
Figure II.9: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	84
Figure II.10: Éprouvette de traction.....	85
Figure II.11: Flexion 3 points	78
Figure II.12: Localisation de la rupture	88
Figure II.13: Machine universelle en montage de flexion.....	88
Figure III.1: Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à différentes températures pendant 2 heures	93
Figure III.2: Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à différentes températures pendant 2 heures (600-1200°C)	94
Figure III.3: Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute et traitée à 300°C	96
Figure III.4: Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite cristalline, gibbsite intercalé par le sel LiCl et de l'échange anionique du précurseur avec l'acide stéarique.....	96
Figure III.5: Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite cristalline et des précurseurs LiAl-Cl échangé avec l'acide stéarique et l'acide palmitique.....	97
Figure III.6: Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite cristalline et des précurseurs avec différents anions.....	97
Figure III.7: Thermogramme TG/DTA de la poudre de gibbsite brute.....	98
Figure III.8: Thermogramme ATG/DTA pour le précurseur $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	99
Figure III.9: Spectre FTIR de la gibbsite brute calcinée à différentes températures.....	100
Figure III.10: Spectre IR de la gibbsite brute et de la gibbsite intercalé par sel de lithium LiCl.....	101

Figure III.11: Spectre IR de la gibbsite brute et de la gibbsite intercalé par sel de lithium LiCl.....	102
Figure III.12: Spectre IR de la gibbsite brute et de la gibbsite intercalé par sel de lithium LiCl	103
Figure III.13: Images MEB de: (a) gibbsite $\text{Li}(\text{OH})_3$, (b) intercalation sel de lithium dans la gibbsite, et (c) précurseur+acide stéarique	104
Figure III.14: Diffractogramme du PP vierge.....	108
Figure III.15: Diffractogrammes de rayon X comparatifs entre le PP brute, composite PP/ 5% HDL LiAl -Acide stéarique et la charge synthétisé LiAl-AS (HDL)	109
Figure III.16: Diffractogrammes de rayon X de PP vierge et le composite PP/ 5% HDL (LiAl -Acide palmitique).....	110
Figure III.17: Diffractogrammes de rayon X de PP, composite PP/ différents taux HDL (LiAl -Acide palmitique).....	111
Figure III.18: Diffractogrammes de rayon X de PP, PP mélangé avec 5% LiAl -acide palmitique 5% et 5% LiAl -acide stéarique	111
Figure III.19: Diffractogrammes de rayon X de PP vierge et composite PP/ HDL (LiAl -acide palmitique) à différents taux de charge pour des faibles angles de diffraction.....	113
Figure III.20: Diffractogrammes de rayon X de PP vierge et le composite PP/ HDL (LiAl -acide palmitique et LiAl -acide stéarique) à 5% pour des faibles angles de diffraction.....	113
Figure III.21: Spectroscopies infra rouge (FTIR) pour différents composites PP/HDL-AS..	114
Figure III.22: Spectroscopies infra rouge (FTIR) pour PP brute et nanocomposite PP/10% HDL-AP.....	116
Figure III.23: Comparaison entre spectrophotomètre IR du mélange PP/10% HDL-AP et PP/10% HDL-AS	116
Figure III.24: Courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du PP brute	117
Figure III.25: Mécanismes de dégradation du polypropylène	118
Figure III.26: La comparaison entre la courbe d'analyse thermogravimétrique (A) L'ATG et (B) DTG du PP brute et de la charge HDL-AS	120
Figure III.27: Courbe d'analyse thermogravimétrique : (A) ATG et (B) DTG des composites PP/ différents (%) de la charge lamellaire HDL-AS.....	122
Figure III.28: Courbe d'analyse thermogravimétrique : (A) ATG et (B) DTG des composites PP/ différents (%) de la charge lamellaire HDL-AP.....	124
Figure III.29: Courbes comparatives d'analyse thermogravimétrique: ATG (A) et DTG (B) des composites PP/HDL avec différents acide gras	126

Figure III.30: Courbes comparatives d'analyse thermogravimétrique : ATG (A) et DTG (B) des composites PP/HDL avec différents acides gras	127
Figure III.31: Thermogrammes de fusion (a).et de cristallisation (b): effet du taux de la charge	130
Figure III.32: Thermogrammes de fusion (a).et de cristallisation (b): effet de l'acide gras... 131	
Figure III.33: Evolution du taux de cristallinité des nanocomposites PP/HDL-AS : effet du taux de la charge (a), et effet de l'acide gras (b).....	132
Figure III.34: Effet du taux de la charge lamellaire sur le composite PP/HDL-AS : la température de cristallinité T_c et la température de fusion T_f (a), taux de cristallinité X_c (b)	133
Figure III.35: Micrographes MEB du PP/5% et 10% HDL-AS (a, b), PP/5% et 10% HDL-AP (c,d)	135
Figure III.36 : Evolution du module élastique E' et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température pour PP vierge	136
Figure III.37: Détermination de la température de transition vitreuse T_g du PP vierge	137
Figure III.38: Evolution du module élastique E' (a) et du facteur de perte $\tan\delta$ (b) en fonction de la température pour des nanocomposites PP/HDL-AP	140
Figure III.39: Evolution du module élastique E' (a) et du facteur de perte $\tan\delta$ (b) en fonction de la température pour des nanocomposites PP/HDL-AS	141
Figure III.40: présente l'évolution du module E' (a) et du facteur de perte $\tan\delta$ (b) du composite pp/HDL, pour les deux acides gras (titre de comparaison)	143
Figure III.41: Variation de la contrainte à la rupture en fonction de la déformation à différentes PP/HDL-AS.....	146
Figure III.42: Variation de la contrainte à la rupture en fonction de la déformation à différentes PP/HDL-AP.....	146
Figure III.43: La variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de différents taux de composites PP/HDL pour les deux acides gras (AS et AP)	147
Figure III.44: La variation de la contrainte à la rupture en fonction de différents taux de composites PP/HDL pour les deux acides gras (AS et AP)	147
Figure III.45: Effet de l'acide gras sur la variation de la contrainte à la rupture en fonction de la déformation pour différents composites PP/HDL.....	148
Figure III.46: Effet de l'acide gras sur l'évolution du module de Young pour différents composites PP/HDL	149

Figure III.47 : Résistance à la flexion des composites PP en fonction différents taux de la charge HDL-AS 151

Figure III.48 : Evolution le module de flexion des composites PP en fonction différents taux de la charge HDL-AS.....152

Figure III.49: Résistance à la flexion des composites PP/HDL par rapport aux acides gras.....153

Figure III.50: Comparaison le module de flexion des composites PP/HDL pour les deux acides gras153

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille de quelque microns (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charges. L'introduction de ces charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré. Depuis une trentaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille submicronique, les nanocomposites [1,2]. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers du pneumatique. Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc.

Les activités sur les nanocomposites polymères se concentrent sur les méthodes de synthèse et de caractérisation pour distinguer les différents facteurs influant sur l'effet renforçant. Les méthodes de synthèse les plus souvent explorées vont du mélange direct à des techniques plus élaborées (polymérisation in situ [3-5], mélange à l'état fondu [6-8], technique de modification de la surface de la charge [9-11]). Les aspects souvent explorés pour l'étude des matériaux nanocomposites sont : la morphologie, l'état de dispersion, les caractéristiques de surface de la charge qui déterminent l'interaction particule-matrice. Ces facteurs conditionnent le comportement des matériaux (mécanique, électrique, optique, thermique). De plus, les feuillets inorganiques dans les parois du polymère agissent sur la morphologie des pores et jouent sur les propriétés d'isolation.

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude est focalisée sur les nanocomposites à base de polypropylène, renforcé par des charges lamellaires, de type hydroxydes doubles lamellaires HDLs, ce sont des minéraux constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés. Ces composés suscitent l'intérêt depuis quelques années car, d'une part, ils sont assez faciles à synthétiser (sous forme de poudre tout au moins), sont non toxiques et peu

coûteux, ils présentent aussi des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques ou bio-organiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, chimiques ou biochimiques, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière[11,12]. D'autre part la présence de groupements hydroxyles en grand nombre peut jouer un rôle retardateur de feu [13].

L'intercalation des ions inorganiques dans les matrices inorganiques lamellaires est maintenant une réaction largement étudiée. Elle fournit aux synthèses chimiques un itinéraire de basse température pour modifier les caractéristiques structurales et également la réactivité des solides inorganiques dans un hydroxyde subtile et contrôlable.

L'intérêt de la présente étude a été de pouvoir concilier entre la recherche appliquée et la recherche fondamentale. En effet, le but initial fixé, c'est la synthèse et l'élaboration d'un matériau hybride, qui nous a permis d'aboutir à une charge lamellaire (double hydroxyde lamellaire (HDL)) par intercalation de différents sels de lithium dans une matrice d'alumine trihydratée (gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou ATH).

La gibbsite (ATH) existe sous trois modifications structurales : Gibbsite, Bayerite, et Nordstrandite. La structure de la gibbsite naturelle a été rapportée pour la première fois en 1933 et réexaminée en 1973. Elle est formée d'empilements de feuillets d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les octaèdres sont constitués d'un ion central aluminium au degré d'oxydation +III lié qu'en coordination octaédrique à six ions hydroxydes de charge formelle -I. Chaque hydroxyde n'est lié qu'à deux ions aluminium et un tiers des octaèdres ne possèdent pas d'ion aluminium en leurs centres. Le feuillet qui en résulte est neutre électriquement $+3/6+ -1/2=0$ (charge +III pour les atomes d'aluminium qui se répartissent sur trois liaisons avec les hydroxydes, charge -I pour les hydroxydes liés à deux aluminium). En conséquence, la structure s'oriente vers une symétrie de pseudo hexagonal mais les petites déformations OH^- des ions induisent un petit décalage des couches adjacentes.

Dans le domaine des polymères nanocomposites, la charge HDL doit être organophile pour permettre sa dispersion dans cette matrice. Les propriétés d'échange de l'assemblage organique inorganique jouent ainsi un rôle important dans la compatibilité entre la charge et le polymère.

Dans ce travail, nous présenterons ces différents aspects, à savoir :

* La contribution la plus importante à l'amélioration des propriétés mécaniques qui provient de l'établissement de liens entre les chaînes de polymère et la charge. Ces liens peuvent résulter d'une interaction directe entre groupements chimiques présents dans chacune des phases ou via l'introduction, dans le milieu, d'un agent de couplage susceptible de créer une adhésion entre les deux phases.

* La caractérisation fine de la structure et de la morphologie des nanocomposites obtenus par renforts lamellaires en relation avec leur comportement thermomécanique ; ceci étant le principal objectif des travaux de cette thèse.

Aussi et de façon générale, ce travail est basé sur les étapes fondamentales suivantes et les résultats obtenus seront présentés en deux parties distinctes :

- *la première partie*: synthèse d'un HDL qui s'apparente aux méthodes dites : "voies indirectes" par échange anionique.

- *le deuxième partie*: le travail consiste en l'incorporation de la charge inorganique au sein de la matrice polymérique, cette combinaison présente des intérêts multiples et variés. D'un point de vue chimique, elle permet l'obtention de matériaux bifonctionnels, alliant les propriétés chimiques des deux partenaires. La mise en œuvre d'un tel matériau sera réalisée au moyen d'un mélangeur interne. Par la suite, on passe à la caractérisation physico-chimique et mécanique tout en essayant de proposer un modèle théorique susceptible de rendre compte des phénomènes pouvant être observés lors de l'investigation expérimentale.

L'ensemble de la thèse s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui est subdivisée en deux grandes parties. La première présente des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires. Après une présentation générale de ce type de matériaux, nous exposerons les différentes méthodes de synthèse et leurs applications actuelles ou potentielles, en passant par le rappel de leurs principes de fonctionnement. La deuxième partie de ce chapitre, présente une revue bibliographique des connaissances sur les nanocomposites PP/ charge lamellaire. Nous exposerons un état de l'art sur la dispersion des HDL dans les polymères, ainsi que l'influence du degré de ce dernier sur les propriétés des nanocomposites, notamment celles relatives à la stabilité thermique et mécanique des composites PP/HDL.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des matériaux utilisés et la méthodologie suivie lors de la synthèse d'un HDL, puis on passe aux différentes techniques de caractérisation physico-chimique utilisées, et les propriétés thermomécaniques adéquates pour les hybrides étudiés seront présentées aussi.

Le troisième chapitre présente résultats et discussions des deux parties de l'étude, soit pour la charge lamellaire ou pour les différentes compositions PP/HDLs. Les propriétés mécaniques ont été étudiées pour les nanocomposites formés à partir de la dispersion des charges hybrides dans le polymère agissant comme renfort dans le polypropylène. Dans ce chapitre on montre l'importance de l'état de dispersion, de la texture et des interactions renfort-matrice sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux, et ceci pour différents taux de renfort HDL.

Enfin, la conclusion générale et les différentes perspectives de ce travail de recherche sur les polymères/ HDLs nanocomposites viennent compléter cette thèse.

REFERENCES BIBLIGRAPHIQUES

- [1] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., and Fukushima Y., Mechanical properties of nylon 6 -clay hybrid, *J. Mater. Res.*, 8: 1185–1189, **1993**.
- [2] Chaoui S., Mehamha A., Lefebvre J.M., Miri V., Seguela R., Benachour D., Belkham N.H., Cerrada M.L., The Effect Of PP-g-Ma/Montmorillonite Ratio On The Rheological Behaviour Of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Advanc. Compo. Lett.*, 18: 203-210, **2009**.
- [3] Dias M.L., Fernandes R.M., Cunha R.H., Jaconis S., Silvino A.C., Highly filled clay polypropylene nanocomposites prepared by in situ polymerization with clay-supported magnesium/titanium catalysts, *Appl. Catal: General*, 403: 48-57, **2011**.
- [4] Huang Y.J., Ye Y.S., Syu Y.J., Hwang B.J., Chang F. C., Synthesis and characterization of sulfonated poly triazole-clay proton exchange membrane by in situ polymerization and click reaction for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 208: 144-152, **2012**.
- [5] Ye Y.S., Yen Y.C., Cheng C.C., Syu Y.J., Huang Y.J., Chang F. C., Polytriazole/clay nanocomposites synthesized using in situ polymerization and click chemistry, *Polymer*, 51: 430-436, **2010**.
- [6] Shen Z., Simon G.P., Cheng Y.B., Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer–clay nanocomposites, *Polymer*, 43: 4251-4260, **2002**.
- [7] Xu X., Ding Y., Qian Z., Wang F., Wen B., Zhou H., Zhang S., Yang M., Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, *Polym. Degrad. Stab*, 94: 113-123, **2009**.
- [8] Abdel-Goad M., Rheological characterization of melt compounded polypropylene/clay nanocomposites. *Compos. Part B: Engi*, 42: 1044-1047, **2011**.
- [9] Liu G., Fan C., Zhong J., Zhang L., Ding S., Yan S., Han S., Using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) modified clays to clean the *Microcystis aeruginosa* blooms in Lake Taihu, China. *Harmful Algae*, 9 : 413-418, **2010**.
- [10] Gürses A., Karaca S., Aksakal F., Açıkyıldız M., Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface, *Desalination*, 264: 165- 172, **2010**.
- [11] Carrero H., León L.E., Electrochemically active films of negatively charged molecules, surfactant and synthetic clays, *Electrochemistry Communications*, 3: 417-420, **2001**.
- [12] Leroux F., Organo-Modified Anionic Clays into Polymer Compared to Smectite-Type Nanofiller: Potential Applications of the Nanocomposites, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 6:303, **2006**.
- [13] Benaddi H., Benachour D. and Grohens Y., Preparation and characterization of polystyrene-MgAl layered double hydroxide nanocomposites using bulk polymerization, *Journal of Polymer Engineering*, 36: 1-13, **2015**.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

PARTIE 1

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Au cours des deux dernières décennies, la synthèse et les applications de composites polymères ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs. En effet, les améliorations significatives de diverses propriétés (mécaniques, perméabilités aux gaz, conductivités électriques, stabilités à la lumière, etc.) à faible concentration de charge sont très attrayantes pour l'industrie. Certaines études se concentrent principalement sur le développement de nouveaux types de matériaux, des minéraux argileux comme nano-charges dans des matrices de polymères. C'est le cas des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), un matériau inorganique qui connaît un intérêt croissant dans la synthèse, la caractérisation et les propriétés des nanocomposites polymères.

1.1.1 INTRODUCTION

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutres (par exemple dans MPS_3 , $M = Mn, Zn, Cd$), soit cationiques (par exemple dans les hydroxydes doubles lamellaires ou les sels basiques d'hydroxydes), soit anioniques (par exemple dans la montmorillonite ou les phosphates de type $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$) ; les espaces interfeuillets peuvent contenir des entités inorganiques ou organiques. Dans ce dernier cas, nous parlons alors de matériaux hybrides organiques-inorganiques (MHOI).

L'intérêt des Hydroxydes Doubles Lamellaires réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation soit par modification de la composition chimique du feuillet hydroxyde, soit par modification chimique ou structurale du domaine interlamellaire [1,2]. Étudiée depuis près d'un demi-siècle et grâce à leur énorme potentiel d'échange anionique [3], leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique et leurs propriétés électriques [4,5], cette malléabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires permet un ajustement des propriétés ouvrant la perspective de leur application dans de nombreux domaines : la catalyse, l'environnement, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des polymères et l'électrochimie du Solide [6, 7].

Dans ce thème de recherche, l'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) comme charges minérales dans les polymères est un procédé courant pour améliorer des propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Ainsi on peut augmenter la conductivité électrique [8], renforcer mécaniquement (e. g. renforcement de polydiméthylsiloxane avec la silice) [9], augmenter la résistance au feu des polymères [10]. Cette dernière fonction est très importante pour des polymères sensibles à la combustion par nature. Elle pourrait jouer un rôle de tout premier plan, par contre l'extension et la sévérité des normes européennes dans les domaines de la sécurité ainsi que de la toxicité des adjuvants ou des produits de dégradation émis lors d'un incendie, ont contribué au développement de charges retardatrices de flamme [11], or peu de travaux sont décrits jusqu'à présent dans ce domaine. Dans ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires pour justifier le travail que nous avons entrepris.

1.1.2 HISTORIQUE ET DEFINITION LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)

Les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDHs, acronyme de Layered Double Hydroxides) ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [12,13] ou d'échange anionique [14]. Ils sont aussi dénommés hydrotalcites ou argiles anioniques [1], par analogie dans le premier cas, avec le minéral naturel le plus connu de cette famille de composés, et dans le deuxième cas avec les argiles naturelles contenant des cations dans l'espace interfoliaire.

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Néanmoins, ces liaisons faibles dans l'espace interfeuille entraînent une stabilité relativement médiocre du matériau. Un traitement thermique approprié permet de remédier à ce problème, en greffant les anions intercalés aux feuillets, via la création de liaisons iono-covalentes fortes entre les anions intercalés et les feuillets hydroxylés, créant ainsi des structures lamellaires à piliers. Besse et coll. ont ainsi étudié la possibilité de créer des piliers dans des LDHs contenant des oxoanions ou des anions organiques intercalés [8-12].

La première formule exacte de l'hydrotalcite (HT) $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a été correctement déterminée en 1915 par E. MANASSE, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). Il fut ainsi le premier à admettre que les ions carbonate étaient essentiels dans ce type de structure, alors que l'idée la plus courante à l'époque, et qui persista pendant plusieurs années, était que ces composés étaient simplement des hydroxydes mixtes. Il fallut attendre ensuite la parution de l'article de FRONDEL (1941) avant que toute similitude entre les différents minéraux et leur composition réelle soit admise. C'est entre les années 30-40 à qui l'on doit l'apparition des premières synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation contrôlée des solutions de sels métalliques en milieu basique [15-17]. En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite [6, 7 et 18], actuellement des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets sont à l'origine de polémiques dans la littérature [19].

I.1.3 STRUCTURE DE BASE DES HDL(s)

La structure des hydroxydes doubles lamellaires découle de celle de la brucite, $Mg(OH)_2$, qui appartient au groupe structural dont le composé type est CdI_2 . La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyle est partagé entre trois octaèdres [20].

Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives ; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillets. Des molécules d'eau sont également présentes dans les interfeuillets [6,15]. Une telle représentation structurale de la phase HDL est donnée sur la Figure (I.1) [21].

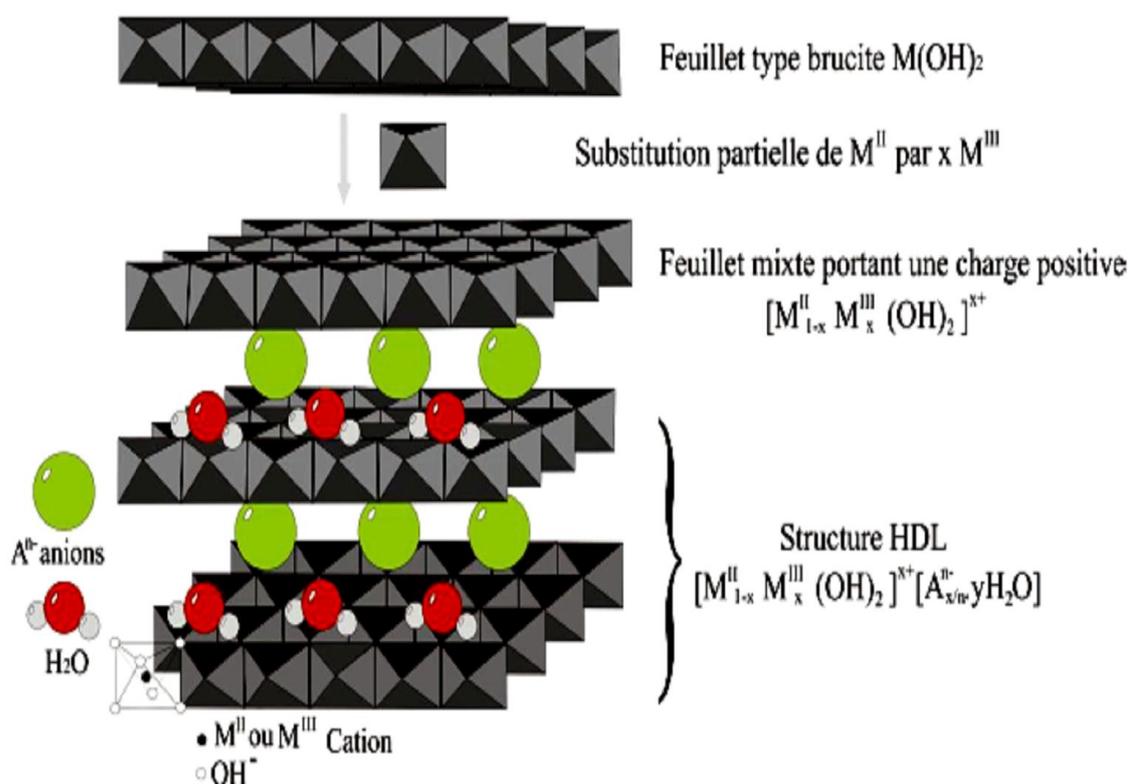


Figure I.1 : Représentation schématique d'une phase de type HDL.

Dans la brucite, les feuillets octaédriques (O) dans la structure minérale argileuse sont produits par des octaèdres légèrement déformés, au centre desquels un cation Mg^{+2} est coordonné à six anions hydroxyle. Dans ce cas (Figure I.2 A), tous les sites octaédriques des

feuillet O sont occupés et la structure est appelée *trioctaédrique*. Comme la charge de Mg^{+2} est partagée par six groupes hydroxyle et que chaque hydroxyle est partagé par trois cations Mg^{+2} , la feuille est électriquement neutre.

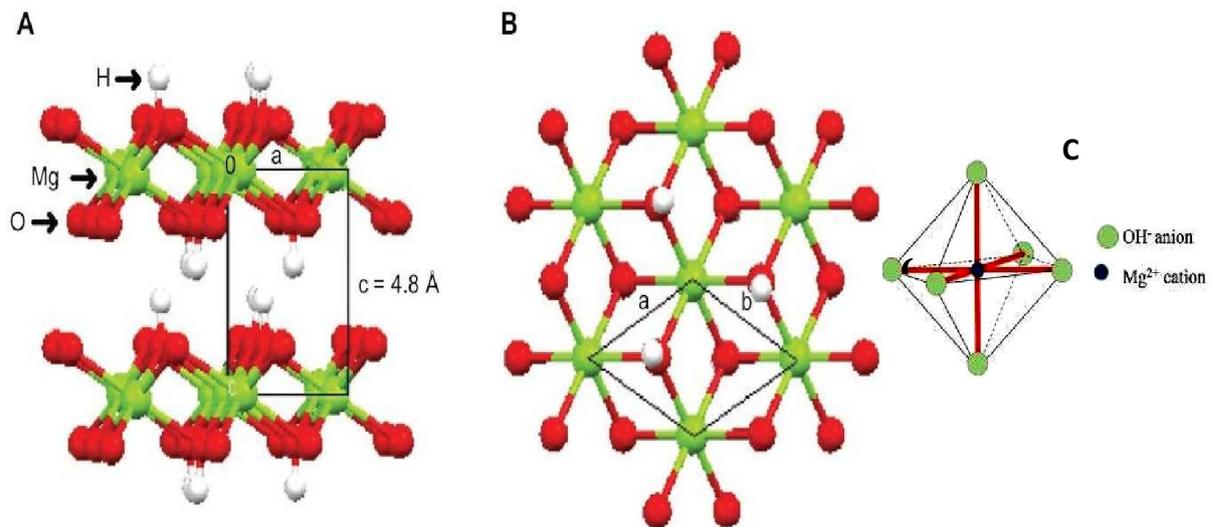


Figure I.2 : Représentation schématique de la brucite.
 (A) vue latérale et (B) vue de dessus d'un feuillet [22].
 (C) Schéma d'un Octaèdre $Mg(OH)_6$ dans la brucite [23].

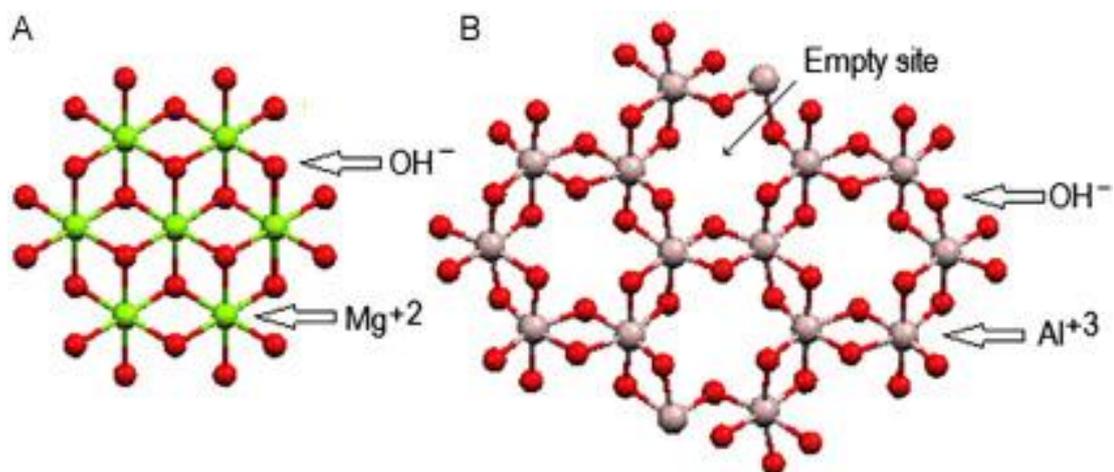


Figure I.3 : Représentation schématique des couches de brucite A et de gibbsite B.

Dans la gibbsite, une disposition similaire de l' Al^{+3} au centre des octaèdres ayant six hydroxyles dans les coins et partageant les coins donne la couche de gibbsite. Comme la

charge du métal central est +3, seuls les deux tiers des octaèdres sont occupés et la structure est appelée *dioctaédrique* (Figure I.3 B).

La cohésion entre les feuillets et les interfeuillets met en jeu une combinaison complexe d'effets électrostatiques et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles, les anions et les molécules d'eau. Les liaisons hydrogène sont soumises à des modifications constantes dans le temps ce qui donne aux interfeuillets une structure désordonnée [19]. Les groupes hydroxyles adjacents aux cations trivalents sont très polarisés et interagissent de manière forte avec les anions dans les interfeuillets ; cette forte interaction est vraisemblablement à l'origine des capacités de gonflement limitées des hydroxydes doubles lamellaires.

La formule générale des HDL est donc : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}.nH_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents, A^{n-} l'anion intercalé assurant la neutralité de l'édifice, et x la densité de charge, la composition la plus probable correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33, qui est proportionnelle au rapport molaire $M^{II}/(M^{II} + M^{III})$ [24]. Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDLs, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ représente la composition du feuillet et $[A^{n-}_{x/n}.yH_2O]$ celle de l'interfeuillet. Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [25]. La cohésion de la structure résulte, d'une combinaison complexe d'effets électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions d'une part, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interfoliaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate [26], nitrate [27], chlorure [28], anions organiques [29], complexes anioniques [30,31], oxo-anions [32], biomolécules [27].

Il existe plusieurs formes naturelles de phases HDL mais celles-ci sont minoritaires par rapport au système des argiles cationiques. Par contre, la famille des phases HDL est sans cesse enrichie par de nouvelles variétés synthétiques, soit par modification de la composition du feuillet, ou bien de la nature des espèces interfoliaires. D'après la littérature, les hydroxydes doubles lamellaires cristallisent en deux types de système cristallin qui diffèrent

par la séquence d'empilement des feuillets : symétrie rhomboédrique R ou hexagonale H, décrits dans une maille hexagonale de paramètres c et a [33,34].

Ces paramètres correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et la périodicité de l'empilement de ces mêmes feuillets. Ils dépendent de la nature des cations divalents, trivalents et de l'anion interfoliaire. Le paramètre de maille a va être ainsi directement lié à la distance intermétallique et le paramètre de maille c va être lié à l'empilement des feuillets et donc à la nature de l'anion intercalé.

I.1.3.1 Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III}

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des LDHs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

- métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

A. La nature de M^{II} et M^{III}

Tous les cations métalliques divalents et trivalents pouvant s'accommoder dans les sites octaédriques de la structure compacte des groupements hydroxyles du feuillet brucitique peuvent, en principe de former des HDLs (Fig.1). Il a été montré que ces cations comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} dont le rayon ionique est proche de celui de Mg^{2+} peuvent facilement se substituer à ceux-ci et occuper les emplacements octaédriques des feuillets plans [24], ces cations sont de ce fait trouvés couramment dans les hydroxydes doubles lamellaires. Il est aussi intéressant de signaler deux exceptions qui échappent à cette règle d'association de deux cations métalliques divalent et trivalent pour les structures de type HDL.

D'une part, on trouve l'association d'un monovalent et d'un trivalent, $[LiAl_2(OH)_6]OH \cdot 2H_2O$, dont la synthèse est reportée par SERENA *et al.* [35]. par voie hydrothermale à 130°C. D'autre part, TAYLOR [18] reporte deux composés résultant de la combinaison d'un divalent et d'un tétravalent, Co-Si et Co-Ti, mais depuis aucun travail n'a apporté de confirmation sur la possibilité de préparer de telles phases. Ogawa *et al.* [36] ont reporté l'association d'un cation divalent, Co^{2+} , d'un trivalent Al^{3+} et d'un tétravalent Sn^{4+} par coprécipitation classique [37] ainsi que celle de cations trivalents Fe^{3+} dans une matrice de type $[Co_2Al-Cl]$ [38].

I.1.3.2 L'espace interfeuillet

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que généralement l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [39,40].

L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires, qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.
- Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [39]:
 - **anions simples** : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
 - **halocomplexes** : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
 - **cyanocomplexes** : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
 - **oxométallates** : chromate, vanadate, molybdate...
 - **anions organiques ou polymères** : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques et les espèces organiques, pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets. Dans le cas des anions avec des chaînes n-alkyles, la distance inter-feuillets varie généralement de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne [41-43].

Plusieurs types d'arrangement des chaînes n-alkyles sont possibles : arrangement en monocouche ou arrangement en bicouche (Voir Figure I.4).

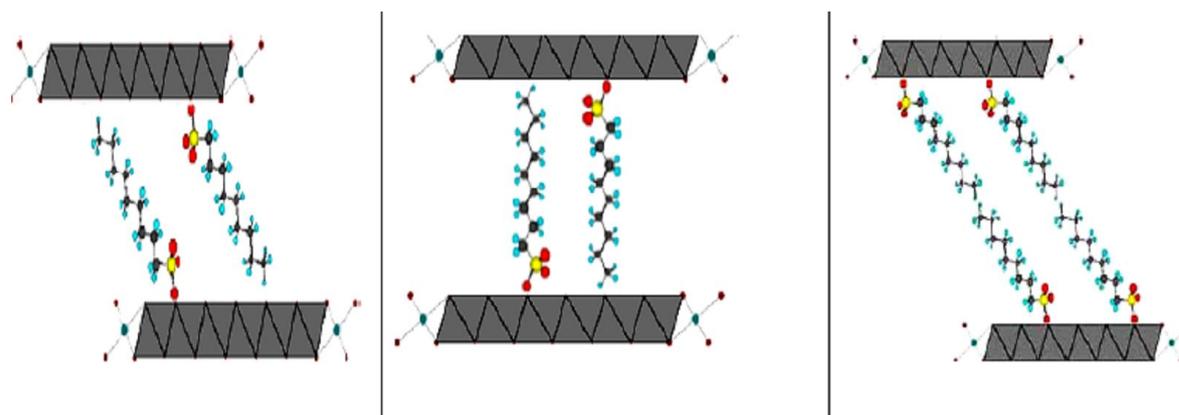
**Monocouche inclinée****Monocouche verticale aux feuillets****Bicouche inclinée**

Figure I.4 : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [38].

I.1.4 METHODES DE SYNTHÈSE

Dans les années 1930, Feitknecht a réalisé la synthèse des premiers HDLs en précipitant une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base [17, 45]. Le développement des recherches a ensuite amélioré cette synthèse et donné naissance à différentes méthodes [44-46]. Les trois méthodes les plus connues actuellement sont la co-précipitation directe, l'échange anionique (les plus utilisées) et la reconstruction, comme elles sont schématisées sur la Figure I.5 [77].

De nouvelles méthodes sont également apparues telles que la méthode hydrothermale, la méthode de «chimie douce», la synthèse à la surface d'un support et l'électro-synthèse.

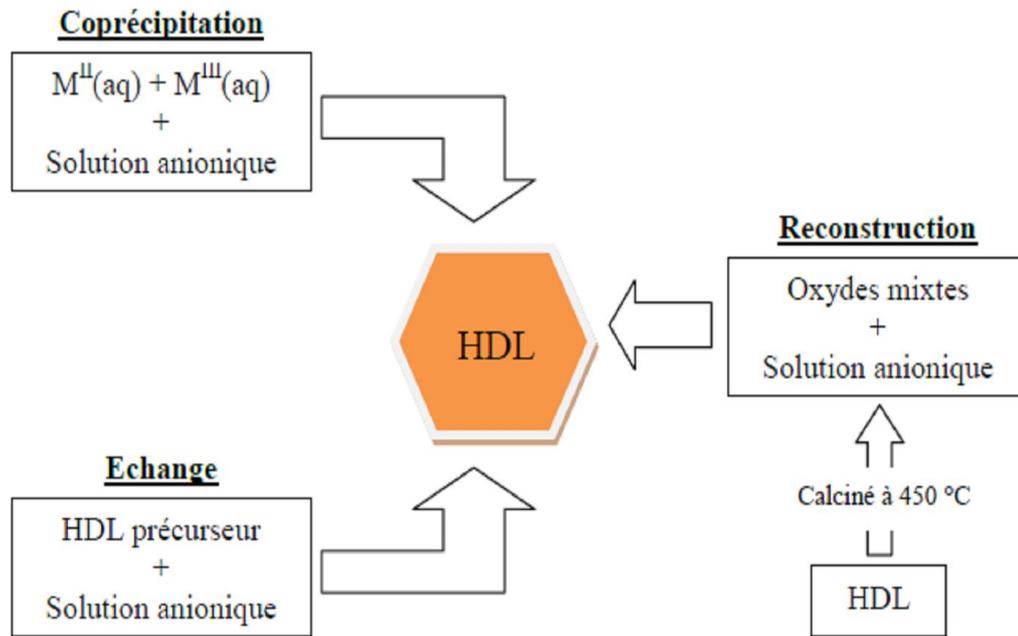


Figure I.5 : Méthodes usuelles de synthèse des HDLs [47].

I.1.4.1 La co-précipitation directe

La co-précipitation consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique (NaOH, KOH) à une solution de sels métalliques correspondants (divalents et trivalents) pris en proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé (Figure I.6).

Les meilleurs résultats sont obtenus en maintenant la température et le pH à des valeurs constantes pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la coprecipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Afin d'éviter la formation d'une phase d'ions carbonate intercalés, il est préférable que la préparation se fasse sous atmosphère exempte de CO_2 (généralement sous un flux d'azote). Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. En dehors de la température et du pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation influencent les propriétés des HDLs synthétisés.

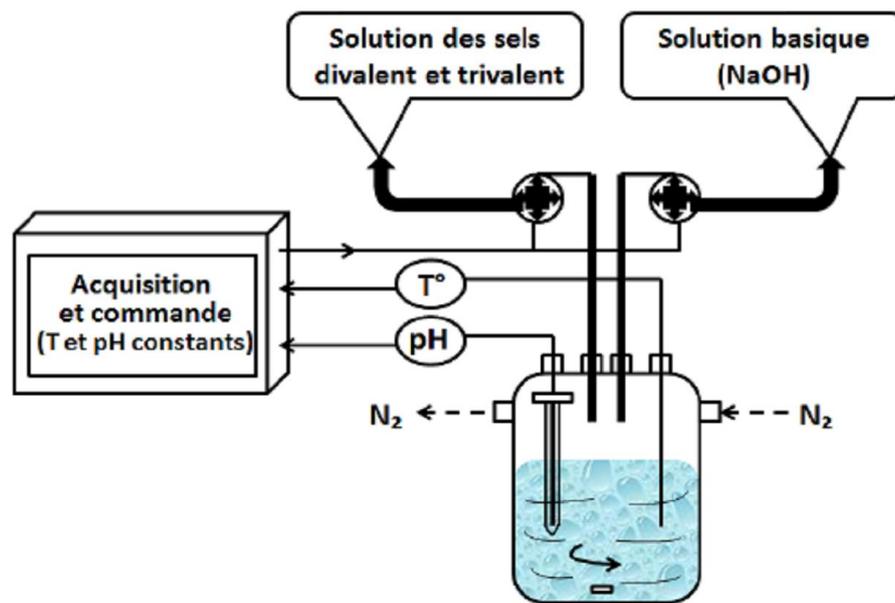


Figure I. 6 : Dispositif expérimental de la synthèse des HDLs par co-précipitation [48].

A titre d'exemples, on peut citer [49] :

- La synthèse directe d'HDL-MgAl à partir de mélanges de MgO et de xérogel d'alumine en milieu aqueux.
- La synthèse directe d'HDL-LiAl à partir de xérogel d'alumine dissoute et de LiOH.H₂O.
- La synthèse directe d'HDL-CaAl à partir d'un mélange de CaO fraîchement calciné¹⁸ et de xérogel d'alumine.
- La synthèse d'HDL-MgAl avec intercalation d'anions OH⁻ à partir d'un mélange d'hydroxydes de magnésium et d'aluminium en milieu aqueux.

Malheureusement, la complexation des métaux présents dans la solution limite (pour certains HDLs) l'utilisation de cette méthode de synthèse. La préparation se fait alors par d'autres voies telles que l'échange anionique.

I.1.4.2 Méthode d'échange anionique

La méthode d'échange anionique est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement. C'est le cas par exemple lorsqu'il y a réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler. Cette méthode

consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (A^{m-}). La seconde étape correspond à l'échange anionique entre A^{m-} et X^{n-} l'anion intercalé dans le composé final [50] (Figure I.7). D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dans les HDL dépend principalement des interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions échangeables. L'énergie libre associée aux changements d'hydratation peut également jouer un rôle [36].

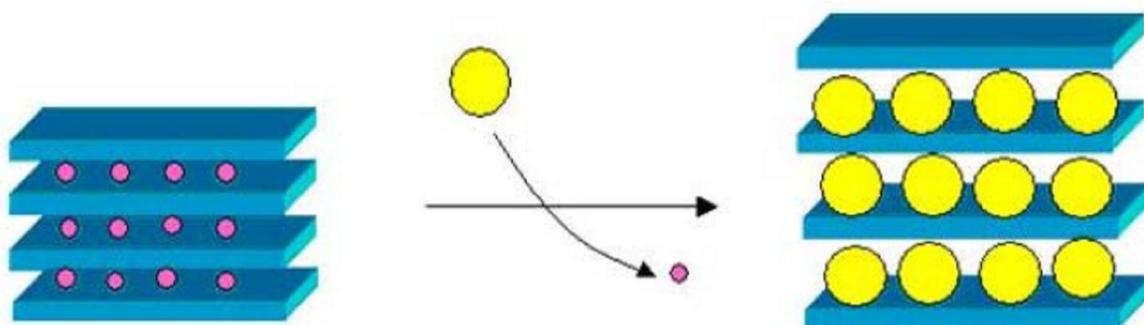


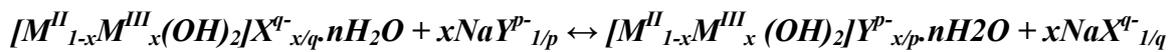
Figure. I.7 : Représentation schématique de l'échange anionique lors d'une synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

Les anions avec des charges négatives plus élevées ont tendance à échanger et à remplacer dans l'espace interfoliaire ceux dont le niveau de charge est inférieur. Pour les anions inorganiques, l'affinité avec la matrice HDL est la suivante :



Par conséquent, les phases HDL intercalées par des ions NO_3^- ou Cl^- sont généralement utilisées comme précurseurs pour les réactions d'échange anionique [37]. Un grand nombre d'anions organiques et inorganiques ont été incorporés par réaction d'échange, telles que des carboxylates [50], des tensioactifs anioniques [51], des phosphonates [38], des dérivés de β -cyclodextrine [52], des espèces actives pharmaceutiques [20], des molécules nucléosidiques, ADN [52], des acides aminés [53], des colorants anioniques [54], des complexes d'ions métalliques [47], des dérivés polyoxirane [55] et des polymères [56].

Le processus d'échange d'ions peut être schématisé par la réaction suivante :



Le précurseur HDL contient généralement des anions intercalés monovalents ($A = Cl^-$, NO_3^- , ClO_4^-) qui ont une faible interaction électrostatique avec les feuillets.

Dans une phase HDL de type $(M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2 A_{x/q} \cdot nH_2O)$, la quantité d'anions est définie par le taux de métaux trivalents dans la structure c'est-à-dire x . Ainsi, la capacité d'échange anionique peut être définie pour un anion monovalent comme :

$$C.E.A. = x \cdot 10^5 / M. \text{ (meq/100g)}$$

Avec M : masse molaire de l'HDL.

A titre d'exemple, des valeurs de capacité d'échange anionique pour différentes matrices HDL ont été regroupés dans le tableau I.1. Il a été vérifié que les processus d'échange anionique sont liés aux facteurs suivants :

Tableau I.1 : Capacités d'échange anionique et densités de charge pour différentes phases HDLs.

$[M^{II}-M^{III}]$	x	Masse Molaire	CEA (cmol/kg)	a (nm)	Densité de charge (charge/nm ²)	Surface spécifique équivalente (nm ² /charge)
[Mg-Al-Cl]	0,20	77,92	256,7	0,3060	2,47	0,405
	0,25	79,83	313,2	0,3054	3,09	0,323
	0,33	82,88	398,2	0,3042	4,29	0,236
[Zn-Al-Cl]	0,20	110,8	180,5	0,309	2,49	0,401
	0,25	110,65	225,9	0,308	3,13	0,319
	0,33	110,41	298,9	0,307	4,16	0,240
[Mg-Al-CO ₃]	0,33	81,08	407,0	0,3042	4,24	0,236
[Mg-Al-NO ₃]	0,33	91,64	360,1	0,3042	4,24	0,236
[Li-Al-Cl]	0,33	78,12	422,4	0,3070	4,16	0,240

Il a été vérifié que les processus d'échange anionique sont liés aux facteurs suivants :

1- la charge et le rayon ionique des anions à intercaler.

2- la nature du solvant. En effet, un choix approprié de solvant favorise l'échange de certains anions et le gonflement de la phase HDL [57].

3- La valeur du pH de la solution. Celle-ci doit généralement être supérieure à 4, afin d'éviter la dissolution de la structure HDL. Par contre, une valeur de pH faible favorise la libération d'anions de type acides faibles conjugués et l'incorporation d'anions moins basiques [58].

4- Dans certains cas, la composition chimique de la couche HDL peut affecter le processus d'échange d'anions.

5- En général, des températures plus élevées sont en faveur de l'échange anionique [59].

L'arrangement des anions organiques dans le domaine interlamellaire dépend fortement de la surface disponible pour chaque anion [7]. Dans certains cas, l'intercalation sélective d'isomères [5] a été observée au cours du processus d'échange anionique. Un effet de stade a également été mis en évidence lors de réactions d'échange anionique avec des anions organiques, correspondant à l'intercalation de l'anion entrant uniquement au sein d'un domaine interlamellaire sur deux [60].

I.1.4.3 La calcination et reconstruction

La calcination des HDL à des températures intermédiaires conduit à la formation d'oxydes métalliques mixtes (MMO) [61]. L'immersion de ces MMO dans une solution aqueuse induit la régénération de la structure HDL avec intercalation de l'anion présent dans la solution de régénération [62-64]. Ce procédé est parfois décrit dans la littérature comme un « effet de mémoire » des HDLs (Figure 1.8).

Ce phénomène de reconstruction a été mis à profit afin de synthétiser des HDL intercalés par divers anions qu'ils soient organiques ou inorganiques [33, 65, 66]. La température de calcination du précurseur joue un rôle important sur la capacité de la phase HDL à être complètement régénérée. Cette température dépend fortement de la composition du précurseur HDL. En règle générale, il est possible de reconstruire une structure HDL à base de MgAl lorsque la température de calcination (T_c) est inférieure à 500°C. En effet, les produits de calcination obtenus à 600 °C et au-dessus contiennent une phase spinelle dense, qui ne peut pas être reconstruite en structure HDL. La formation irréversible de phases oxydes apparaît pour des températures bien plus basses pour des matrices à base de Zn et d'Al [67].

Dans certains cas, il est donc difficile d'obtenir des produits intercalés purs, la structure lamellaire HDL n'étant que partiellement restaurée au cours de la phase de reconstruction [68]. Pour cette raison, selon P. Kowalik le terme « reconstruction » devrait être utilisé uniquement lorsque la réaction du HDL calciné permet de récupérer à la fois la structure et la composition de l'ex-HDL [69]. Comme dans le cas des autres méthodes, une atmosphère inerte (N_2) est nécessaire pendant le processus de réhydratation afin qu'un anion autre que l'ion carbonate soit intercalé. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas toujours d'accéder au composé escompté. En effet pour un anion tel que le tartrate, qui présente une forte tendance à complexer des cations métalliques, celui-ci ne peut pas être intercalé dans une phase HDL par le procédé de reconstruction [70,71].

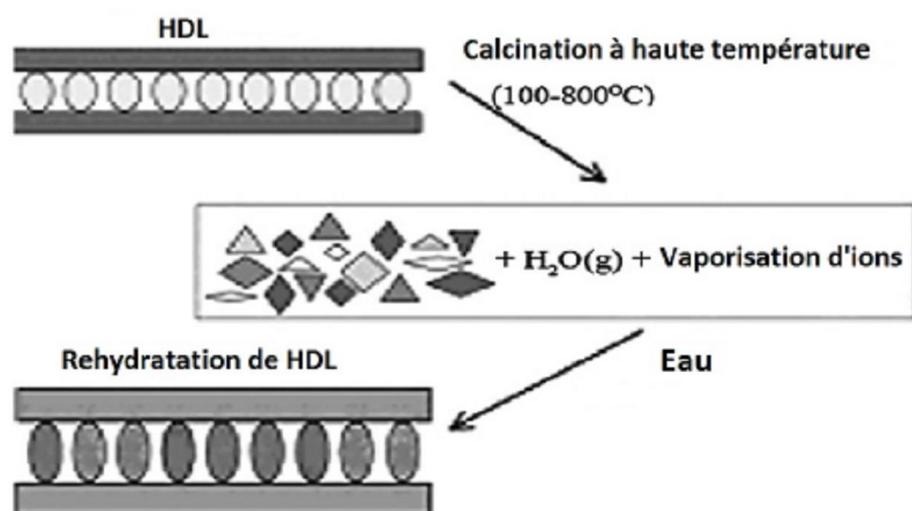


Figure 1.8 : Représentation schématique du procédé de reconstruction [71].

Dans cette méthode, le taux d'intercalation dépend également du milieu réactionnel, de la composition de la phase HDL et de la nature des anions considérés. En utilisant cette stratégie, de nombreux anions parfois très volumineux ont pu être intercalés dans les HDL, on citera par exemple les chromophores organiques [72], les tensioactifs [73], le colorant spiropyrane sulfonate [74], l'herbicide glyphosate [75], des naphthalène disulphonates [76], des complexes de métaux anioniques [77-79], des acides aminés et des peptides [80], des hexose [81], et même des pentoses intercalés sous forme nonionisés [82].

1.1.5 PROPRIETES DES HDLs

Les HDLs constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques [48, 49, 83, 84]:

- Les HDLs ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques et des anions intercalés.
- Ils ont de grandes capacités d'échange anionique (comprises entre 200 et 400 meq/100g) qui dépendent de la nature de l'anion présent dans l'interfeuille et de la densité de charge des feuillets. Plus la densité de charge du feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile.
- Sous flux de chaleur, les feuillets d'hydroxydes métalliques subissent une décomposition endothermique (puits de chaleur) en libérant l'eau et le gaz CO₂ utiles dans l'amélioration des propriétés d'ignifugation des polymères.
- Les surfaces des HDLs sont riches avec des groupes OH⁻, les aidant à interagir avec d'autres nanomatériaux.
- La polyvalence de leur composition chimique et de leur capacité d'échange d'anions font des HDLs les matériaux de choix pour les super-condensateurs, batteries, piles à combustible, et les photo-catalyseurs [23].
- L'interfeuille permet l'insertion d'anions simples, d'oxo-anions, de polyoxo-anions, de complexes métalliques (porphyrines, phthalocyanines), d'anions organiques, de polymères chargés négativement ou de molécules très variées.
- L'absence de toxicité de ces matériaux facilite leur manipulation.
- Ils possèdent une surface spécifique élevée (> 100 m²/g) et peuvent former, après traitement thermique, des phases spinelles très recherchées dans le domaine catalytique.
- Grâce à leur effet mémoire, ils sont capables de reconstruire la structure lamellaire envisagée quand le produit calciné est en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler [49].

De manière générale, les HDLs permettent une chimie d'intercalation très riche vis-à-vis des molécules inorganique et organiques, et des biomolécules. Un choix approprié d'intercalant pourra donc apporter de nouvelles fonctionnalités aux HDLs (catalyse, électro-activité, conduction, coloration, bioactivité).

I.1.6 APPLICATIONS DES HDLS

La structure, la morphologie, la variabilité chimique, et l'ensemble des propriétés précédemment évoquées expliquent l'intérêt porté aux HDLs dans des applications très diverses. Les premières utilisations des HDLs furent dans l'industrie chimique comme catalyseurs basiques, catalyseurs redox, support de catalyseur et comme échangeurs d'anions dans les applications pharmaceutiques en tant qu'agents antiacides ou anti-pepsiniques. Ils sont aussi utilisés dans des procédés industriels en tant que stabilisateurs de PVC, retardateurs de flammes, ainsi que dans des procédés de remédiation environnementale en tant que piège des polluants tels que nitrate, phosphate, chromate ou d'autres polluants organiques comme les pesticides et les herbicides. Ces propriétés sont détaillées ci-dessous (voir figure I.9).

I.1.6.1 Catalyse et catalyse supportée

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouveaux procédés industriels chimiques. Ceci explique en partie l'intérêt considérable que connaissent les procédés catalytiques hétérogènes qui contrairement aux catalyseurs homogènes sont plus facilement récupérables et régénérables permettant ainsi de diminuer la consommation d'énergie et l'utilisation de sels de neutralisation. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont le plus souvent plus productifs et sélectifs.

Grâce à leurs propriétés particulières évoquées précédemment, les HDLs sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire Mg-Al-X⁻ (X=CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, (O-t-Bu)) ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Ces applications incluent de nombreux types de réactions [85, 86] telles que la formation de liaison C-C par condensation d'aldéhyde et/ou cétone, l'oxydation, la réduction sélective, le transfert d'hydrogène, la polymérisation....

I.1.6.2 Charge minérale dans les polymères nanocomposites

Les travaux sur les nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par des chercheurs du groupe Toyota dans les années 90. Ces recherches ont été fortement relayées du fait de l'importance croissante, technologique et marchande, des matériaux polymères qui nécessite d'améliorer leurs performances. Actuellement, de nombreuses études portent sur les matériaux nanocomposites polymère/charge minérale, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi en tant que retardant au feu (ignifugation) [87], barrière au gaz....

Les matériaux lamellaires, et en particulier les HDLs, apparaissent comme des additifs de choix dans l'élaboration de nanocomposites pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence [88]. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDLs permettent d'augmenter l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'incorporation des particules d'HDLs [89]. Cet aspect sera plus amplement détaillé dans le chapitre 3.

I.1.6.3 Électrodes / Conducteurs ioniques

Plusieurs études menées sur l'utilisation des HDLs en tant qu'électrolytes et conducteurs protonique ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée [90]. Ces bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interfoliaires, ainsi qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases [91]. De fait, les phases HDLs sont également intéressantes comme support pour élaborer des électrodes modifiées [92].

I.1.6.4 Précurseurs de matériaux magnétiques

La calcination de phases HDLs de type $M^{II}-Fe^{II}-Fe^{III}-SO_4$ a permis de synthétiser des ferrites spinelles MFe_2O_4 [93]. Ces matériaux présentent une magnétisation à saturation supérieure à celle des spinelles produits par les méthodes de synthèse céramique traditionnelles bien que leurs compositions soient identiques. En effet, l'utilisation d'HDLs comme précurseurs garantit une répartition homogène des cations métalliques à l'échelle atomique. De plus, des températures de traitement thermique moins élevées sur des temps plus courts sont nécessaires par la décomposition des HDLs, comparativement à la synthèse classique des spinelles.

I.1.6.5 Piégeage-Restauration environnementale

En raison de leur propriété d'échange anionique et de l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration

environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDLs s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques [94].

I.1.6.6 Hôtes pour biomolécules

Présentant des charges positives à la surface des feuillets, les HDLs présentent également des propriétés adéquates pour jouer le rôle de matrices hôtes de biomolécules, souvent chargées négativement aux pH neutres. En plus d'être biocompatibles, les HDLs possèdent en effet une structure ouverte qui permet d'intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés. . .). De plus, leur préparation étant effectuée par chimie douce, cela favorise le maintien de l'intégrité chimique et biologique de la biomolécule. Ainsi, l'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée [95, 96] dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de gène pour la thérapie génique par simple échange anionique. L'étude montre que la molécule ne se détériore pas, et que le matériau hybride HDL/ADN pénètre bien à l'intérieur de la cellule avant que la matrice HDL ne se dissolve, en raison du pH acide, conduisant à la libération des fragments d'ADN.

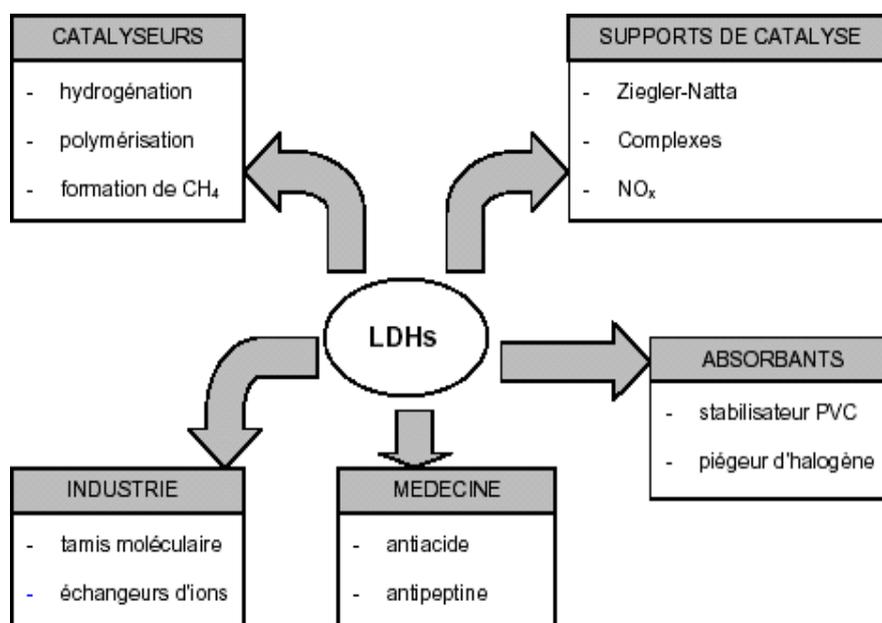


Figure I.9 : Domaines d'application des HDLs.

I.1.7 METHODES USUELLES DE CARACTERISATION DES HDLs

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification [97]. Parmi les plus importantes on peut citer :

I.1.7.1 Diffraction des rayons RX

L'analyse RX des hydrotalcites naturelles ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances interréticulaire d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. Pour ce type de matériau, les diagrammes de poudre se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillets faiblement cristallisés [98].

I.1.7.2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est très convaincante essentiellement lors de l'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires car elle permet de confirmer la nature de l'anion intercalé [99, 100]. Elle est également utilisée pour une estimation quantitative du rapport de l'anion entrant sur l'anion sortant pour suivre l'échange anionique [92].

Selon Chokshi et al, [26] l'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles OH d'une part, et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part [101, 35]. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique aux alentours de 1360 cm^{-1} [102].

I.1.7.3 Microscopie électronique (MEB et MET)

I.1.7.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains.

I.1.7.3.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation structurale et microstructurale indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet d'évaluer la dispersion et la taille des objets observés et de connaître les défauts structuraux qui peuvent y exister. Elle permet également grâce à la diffraction électronique d'accéder à la symétrie cristalline et aux paramètres de la maille élémentaire.

I.1.7.4 Analyse thermique

Les analyses thermiques ATD / ATG permettront de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les modifications de structure subies par un matériau lors d'un traitement thermique. La décomposition thermique des hydroxydes doubles lamellaires conduit aux oxydes mixtes utilisés comme support ou précurseur de catalyseurs. Cette étape a été largement décrite par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle par un certain nombre d'auteurs [98, 103-106].

L'évolution thermique de ces phases est marquée dès le début du chauffage par une perte de masse due à leur déshydratation ; celle-ci est complète entre 260° et 340°C selon le composé et s'effectue en deux étapes :

- la première est due au départ de l'eau insérée entre les couches ainsi qu'à l'eau adsorbée à la surface des micro-cristallites.
- La seconde est due à la déshydroxylation qui conduit nécessairement à la destruction de la structure se traduisant par une amorphisation de la phase.

Aux plus hautes températures, supérieure à 500°C, le matériau est décomposé généralement en une ou plusieurs phases spinelles et en oxydes métalliques. Cette

décomposition est précédée par l'élimination de l'anion interfeuillet, si ce dernier est instable à haute température [91, 107-109].

Pour tous les composés de type hydrotalcite deux pics endothermiques sont observés vers 200°C et 300-500°C sur les diagrammes ATD :

- le premier pic endothermique dû à l'élimination de l'eau intercouche est observé aux alentours de 200°C indépendamment de l'anion interstitiel [103, 110].
- Le second pic endothermique attribué à la décomposition de la couche type brucite est observé à des températures légèrement différentes de celle de l'hydrotalcite synthétique. Ainsi dans un travail mené par Miyata et al, [111], le second pic endothermique pour les hydroxydes doubles lamellaires contenant l'anion SO_4^{2-} ou CrO_4^{2-} est observé à 460°C [104]. Avec l'anion CO_3^{2-} il apparaît à 440°C [98]. Ce résultat suggère que la force d'attraction entre l'anion et le feuillet brucite est plus forte dans le cas de l'anion SO_4^{2-} ou CrO_4^{2-} que dans le cas de CO_3^{2-} .

1.1.8 HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES A BASE DES SELS DU LITHIUM

Le HDL de Li-Al est d'importance spéciale à la chimie à semi-conducteur et de matériaux pour les raisons suivantes :

- C'est le seul exemple connu d'un HDL I-III. Les tentatives par les autres de préparer le Cr, Fe, et les analogues de Mg n'ont pas rapporté des HDLs avec du Li.
- Il montre un tellis superbe indicatif du cation passant commande dans les touches.
- Il subit l'échange anionique facile avec la sélectivité élevée d'isomère et peut être employé comme matériel rentable et respecter ceux de l'environnement dans la science de séparation.
- Il subit la décomposition sur le chauffage rapportant l'ion de Li contenant des oxydes à la température différente.
- Tandis que les II-III HDLs sont préparés par la réaction de co-précipitation, le HDL de Li – Al est généralement préparé par Al (OH)₃ plein de vieillissement dans une solution de sel de Li en état ambiant ou dans hydro thermique, sous ces dernières conditions, la réaction peut procéder par deux mécanismes possibles :

1. Par l'insertion des ions de Li dans l'hydroxyde en aluminium posé à travers, les visages triangles octaèdres de $[\text{LiAl}(\text{OH})_6]^+$ par un mécanisme appelé daidochy (Figure I.10).
2. Par la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium plein dans la solution saline de Li et le re-précipitation suivant du HDL, de produit par un mécanisme appelé la dissolution-reprécipitation.
3. Promouvoir plusieurs II-III HDLs comme Mg-Fe et Zn-Al montrent le comportement thermique réversible, les résidus d'oxyde obtenus par décomposition thermique régénèrent le HDL de parent sur se tenir en air ou vieillir dans l'eau.

L'exfoliation des HDL LiAl intercalés avec des ions anioniques (octyle sulfate, dodécyle sulfate, sodium 4-octylbenzènesulfonate, et le dodécylbenzènesulfonate) a été effectuée [112] en suivant le mode opératoire Herrero [113]. Le rapport montre que l'exfoliation a réussi avec le DBS-LiAl et non pas avec les HDL DDS- LiAl. L'exfoliation dépend de la structure du surfactant du point de vue longueur de la chaîne alkyle, de la fonction portée par cette chaîne et la nature de la tête de l'anion. De plus, la densité de charge électrique portée par les feuillets de la phase LiAl élevée par rapport à d'autres matériaux, présente un effet négatif quant à leur habilité à l'exfoliation. Le comportement général des phases HDLs, notamment lors de la calcination ou en termes de capacité d'échange a déjà été largement étudié. Toutefois, l'influence des paramètres structuraux (charge, composition, taille) sur l'hydratation et la déshydratation de ces minéraux n'a pas donné lieu à des études systématiques.

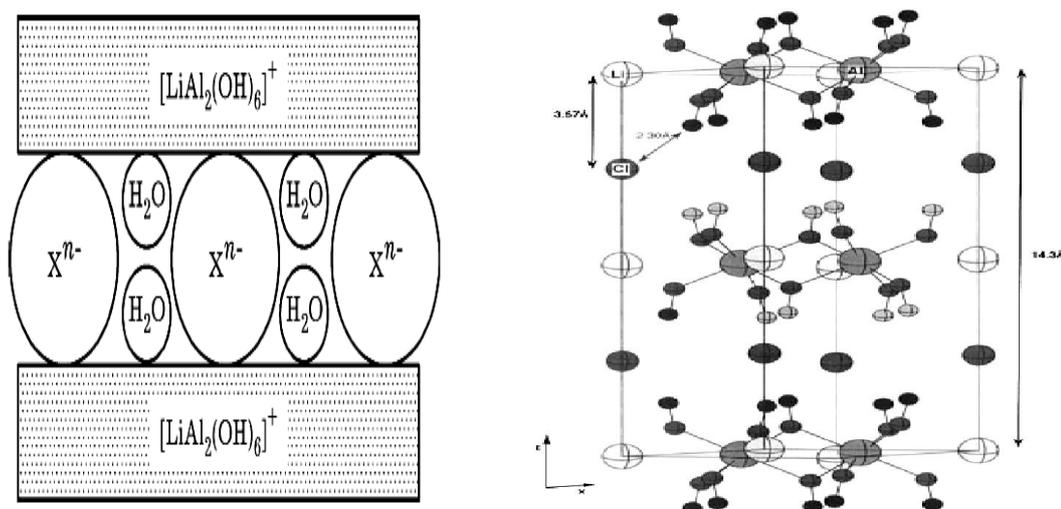


Figure I.10 : Structure de la gibbsite intercalée par le sel de lithium.

I.1.9 NOMENCLATURE ET STRUCTURES DES "ALUMINES HYDRATEES"

I.1.9.1 Les hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium, de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$, existent sous trois formes cristallisées. La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en des empilements différents de feuillets identiques. Ces derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle OH^- en réseau quasiment compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers (Figure I.11).

Cette succession de trois plans (hydroxyle - aluminium - hydroxyle) forme donc des feuillets non chargés, dont la formulation chimique peut être réduite à $\text{Al}(\text{OH})_3$. La superposition de ces feuillets fait apparaître des canaux hexagonaux perpendiculaires au plan contenant les atomes d'aluminium. La désignation minéralogique de ces trois hydroxydes d'aluminium est la suivante. La gibbsite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxydes est de type ABBAABBA.... De ce fait, les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion entre les feuillets pour cette structure sont différentes [114].

Et finalement la nordstrandite, dont la structure est une combinaison des deux précédents arrangements avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxydes décrite par ABBABAAB... (La Figure I.12, Séquence d'empilement des feuillets cas de la gibbsite).

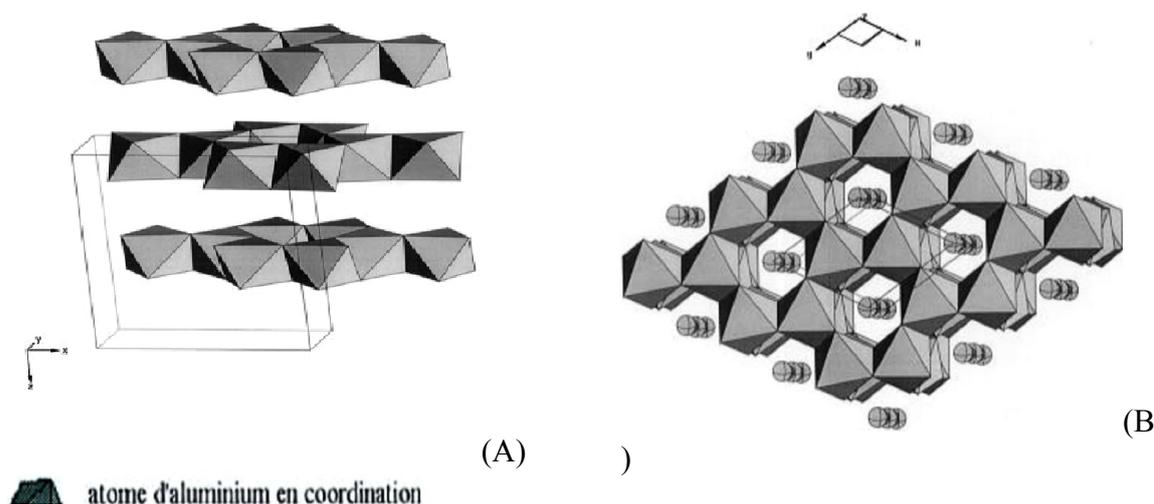


Figure I.11 : Représentation de la structure de la gibbsite dans le groupe spatial standard.

A : projection parallèle à l'axe (101).

B : projection parallèle à l'axe (010).

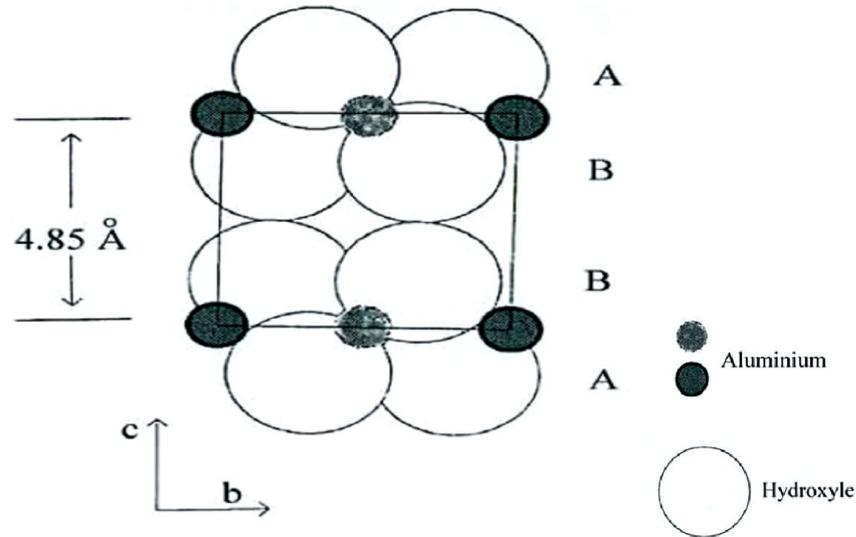


Figure I.12 : Séquence d'empilement des feuillets cas de la gibbsite.

Gibbsite et Bayerite présentent des habitus différents. Les cristaux de gibbsite ont la forme de plaquettes hexagonales plus ou moins épaisses. En revanche, les cristaux de gibbsite apparaissent généralement sous la forme d'hexagone allongé dans la direction perpendiculaire aux plans de base (Figure I.13).

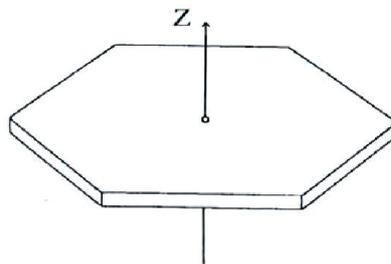


Figure I.13 : Habitus des hydroxydes d'aluminium, cas de gibbsite.

I.1.9.2. Les oxyhydroxydes d'aluminium

Les oxyhydroxydes d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$ existent sous deux formes différentes : la boémite et la diaspore. La structure de ces composés est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique (dont trois coordonnants sont des groupements hydroxyle et les trois autres coordonnants sont des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium) disposés en double chaînes droites.

Ces deux polymorphes se différencient par un arrangement différent de ces doubles chaînes (Figure I.14). Il faut ajouter un oxyhydroxyde de cristallinité très médiocre généralement nommé pseudo-boémite. Ce composé non stœchiométrique en eau présente un diffractogramme sur poudre se rapprochant de celui de la boémite. On y retrouve les pics de diffraction les plus intenses de la boémite extrêmement diffus [115].

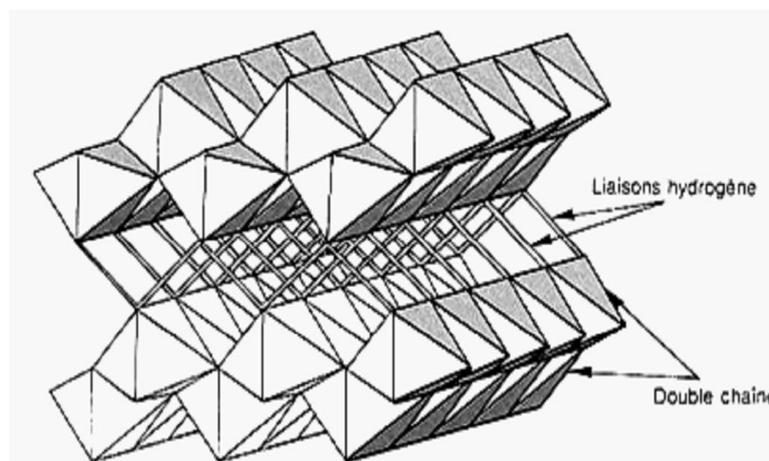


Figure I.14 : Structure en double chaîne des oxyhydroxydes d'aluminium, cas de la boémite.

La nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium est résumée dans le Tableau I.2 et les caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le Tableau I.3. Le terme alumino-gel est couramment employé pour des composés de composition chimique voisine de ces hydroxydes d'aluminium, pouvant présenter un léger excès en eau et totalement amorphes.

Tableau I.2 : Nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium.

Composition	Notation Américaine	Notation Européenne	Désignation Minéralogique
$\text{Al}(\text{OH})_3$ ou	α -trihydrate	γ - trihydrate	Gibbsite (ou Hydrargillite)
	β - trihydrate	α - trihydrate	Bayerite
	γ - trihydrate	?	Nordstrandite
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	α - monohydrate	γ - monohydrate	Boehmite
	β - monohydrate	α - monohydrate	Diaspore

Les termes alumine trihydratées (notée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et alumine monohydratée (notée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ne correspondent pas à la réalité structurale de ces composés. En effet, les études faites depuis longtemps et utilisant différentes techniques (diffraction des rayons X [116], résonance magnétique nucléaire du proton [27] ou spectroscopie infrarouge [117]) ont montré que la totalité de "l'eau" est présente sous forme de radicaux OH^- , et non sous forme d'eau libre. Il convient donc pour la suite de cette partie d'utiliser les désignations minéralogiques, et de noter $\text{Al}(\text{OH})_3$ les hydroxydes d'aluminium et $\text{AlO}(\text{OH})$ les oxyhydroxydes d'aluminium. Seul le composé pseudo-boémite peut être considéré comme une alumine hydratée du fait de son non stœchiométrie qui provient d'un léger excès d'eau qui se trouve effectivement sous forme d'eau libre entre les doubles chaînes d'octaèdres. Sa formulation serait alors $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (avec x très inférieur à 1). Les caractéristiques cristallographiques des oxyhydroxydes d'aluminium sont détaillées dans le Tableau I.3. Les densités indiquées proviennent de l'ouvrage "The Environmental Chemistry of Aluminium" [24].

Tableau I.3 : Les caractéristiques cristallographiques hydroxydes et des oxyhydroxydes d'aluminium.

Désignation Minéralogique	Système et Groupe cristallin	Paramètres de Maille (°Å, deg)	Référence	Densité (g/cm^3)
Gibbsite	Monoclinique $P2_1/n$ $Z=8$	$a=8.684$ $b=5.078$ $c=9.736$ $\beta=94.54$	[36] Diffraction des Rayons X sur monocristal	2.42
Bayerite	Monoclinique $P2_1/n$ $Z=8$	$a=5.060$ $b=8.672$ $c=9.425$ $\beta=90.30$	[36] Diffraction des Neutrons sur Poudre deutérée	2.53
Nordstrandite	Triclinique $P-1$ $Z=8$	$a=8.752$ $b=5.069$ $c=10.244$ $\alpha=109.3$ $\beta=97.7$ $\gamma=88.3$	[36]	2.44
Boehmite	Orthorhombique Cmcm $Z=4$	$a=2.868$ $b=12.2336$ $c=3.6923$	[36] Diffraction des Neutrons sur Poudre deutérée	3.01
Diaspore	Orthorhombique Pbnm $Z=4$	$a=4.401$ $b=9.425$ $c=2.845$	[36]	3.44

I.1.9.3 Les alumines de transitions

Il existe enfin des alumines contenant de l'eau en très faible quantité (de l'ordre du pourcent en poids) et de cristallinité peu marquée. Il s'agit des alumines de transition. Elles proviennent de la déshydratation des précédents hydroxydes ou oxyhydroxydes pour des températures inférieures à 1200°C. Ces composés peuvent donc être notés $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec x très inférieur à 1. Au-delà de 1200°C on obtient le corindon, forme cristallisée de Al_2O_3 et totalement anhydre.

I.1.9.4. Calcination des alumines hydratées

Toutes les alumines hydratées se transforment en alumine- α après calcination à haute température (1000-1200°C). Cette phase α est la plus stable sous des conditions normales. Les monohydrates et les trihydrates forment premièrement des phases transitoires métastables avant de se transformer en phase α . La gibbsite forme successivement des alumines de transition de type χ ($\geq 300^\circ\text{C}$) et κ ($\geq 800^\circ\text{C}$) alors que la boehmite transite par les phases γ ($\geq 500^\circ\text{C}$), δ ($\geq 850^\circ\text{C}$), θ ($\geq 1050^\circ\text{C}$) avant de se transformer en alumine α vers 1150°C. Par contre, la bayérite transite par les phases η (300°C) et θ ($\geq 850^\circ\text{C}$). La diaspore ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est le seul hydrate qui conduit directement à l'alumine α vers 500°C [118]. L'apparition des alumines de transition est une conséquence de l'énergie de surface associée aux phases. L'énergie de surface de l'alumine- α est plus grande que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'augmentation de la surface spécifique au-dessus de 175 m^2/g de l'alumine stabilisera la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [119]. Le matériau « abaisse » son énergie en adoptant une forme métastable convenable. Généralement, les phases de transition coexistent avec les phases de précurseurs.

Une calcination à température élevée conduit à une croissance exagérée des grains de la phase α . Après frittage, une faible densification est obtenue, ce qui se répercute négativement sur les caractéristiques mécaniques du produit. Pour remédier à cela (abaisser la température de formation de l'alumine α), des traitements appropriés des poudres hydrates de départ sont possibles [120]. Un pré-traitement de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) par broyage abaisse la température de transformation de l'ordre de 250°C. L'énergie accumulée lors de la fragmentation des grains et leur distorsion facilite la nucléation de la phase α . Un ajout d'une quantité de la phase α dans l'hydrate précurseur facilite la transformation des alumines de transition. Le broyage

combiné à l'ajout d'une poudre α diminue encore plus la température de la transformation pour un mélange à 50% de gibbsite et d'alumine α [120].

Dans le cas d'une poudre de gibbsite à gros grains, la vitesse d'évacuation de son eau de structure est moins rapide, par conséquent la boehmite peut se former. La transformation microstructurale d'une alumine transitoire en phase α cristallisée se déroule selon un processus de deux étapes [121] : nucléation suivie d'un mécanisme de grossissement. La formation de la phase stable α requiert une énergie d'activation élevée, ce qui nécessite une haute température [122].

En général, les alumines de transitions ont des structures mal cristallisées et moins connues. Leurs caractéristiques structurales sont comme suit :

Les phases χ - Al_2O_3 et κ - Al_2O_3 contiennent des atomes d'oxygène qui forment des structures hexagonales compactes. La phase χ - Al_2O_3 est représentée par des pics diffus (bombage) du spectre de diffraction des rayons X et contient un grand nombre de défauts d'empilement [123].

Les phases γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 et θ - Al_2O_3 forment des structures spinelles lacunaires avec les atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques. La proportion des atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques augmente avec l'augmentation des températures de calcination de la gibbsite et de la boehmite. La boehmite se transforme en : γ - Al_2O_3 (calcination à 450°C), δ - Al_2O_3 (calcination à 750°C) et θ - Al_2O_3 (calcination à 1000°C) [123]. La transformation de la gibbsite suit deux chemins :

a) En passant par la boehmite (60-300°C), γ - Al_2O_3 (500-850°C), δ - Al_2O_3 (850-1050°C) et θ - Al_2O_3 (1050-1150°C).

b) En passant par χ - Al_2O_3 (300-500°C) et κ - Al_2O_3 (800-1150°C).

La transformation de la gibbsite en fonction de la température dans les deux cas (a) et (b) donne à la fin la phase α -alumine qui est la phase la plus stable (Figure I.15). La transformation dépend de plusieurs facteurs (la taille des particules de gibbsite, l'humidité, la vitesse de chauffe, la pression, le temps de maintien et la méthode de chauffage). V. J. INGRAM-JONES et al. [123] ont étudié de très près les conséquences des facteurs de calcination. Ils ont trouvé que la calcination des poudres de grosses tailles de particules peut suivre deux chemins de déshydratation :

a) gibbsite, boehmite, γ , δ , θ , α - Al_2O_3 .

b) gibbsite, χ , κ , α - Al_2O_3 [Le chemin (a) est le plus prédominant].

Alors que la calcination flash de gibbsite très fine ($0,5 \mu\text{m}$) pendant 5h à 820°C donne seulement les phases : γ , δ , et θ - Al_2O_3 . Il est évident que la présence de χ - Al_2O_3 engendre un changement de phase, donc il est difficile de déterminer la nature des phases particulières qui sont produites au cours de la transition vers 820°C .

En outre, les rayons X révèlent que la déshydratation de la gibbsite fine par calcination normale donne les phases suivantes : χ , κ , α - Al_2O_3 . Par contre, la calcination flash de la gibbsite par le dispositif EXON donne seulement la phase χ - Al_2O_3 , tandis que la calcination flash par le dispositif INSA montre qu'il y a un changement de phase de χ - Al_2O_3 vers γ - Al_2O_3 . L'identification de l'ordre de déshydratation de la gibbsite fine décomposée sous vide (flash calcination) est donnée comme suit : χ , γ , δ , θ , α - Al_2O_3 .

De plus, les analyses de la DRX de la gibbsite grossière calcinée par le technique flash confirment la transformation de phase ou bien le passage du ($\chi \rightarrow \gamma$) et l'absence de la phase κ - Al_2O_3 . L'absence de la phase κ - Al_2O_3 dans le cas de la calcination flash est également confirmée par les analyses des spectres RMN [123].

On peut résumer cette étude par la figure I.14 suivante :

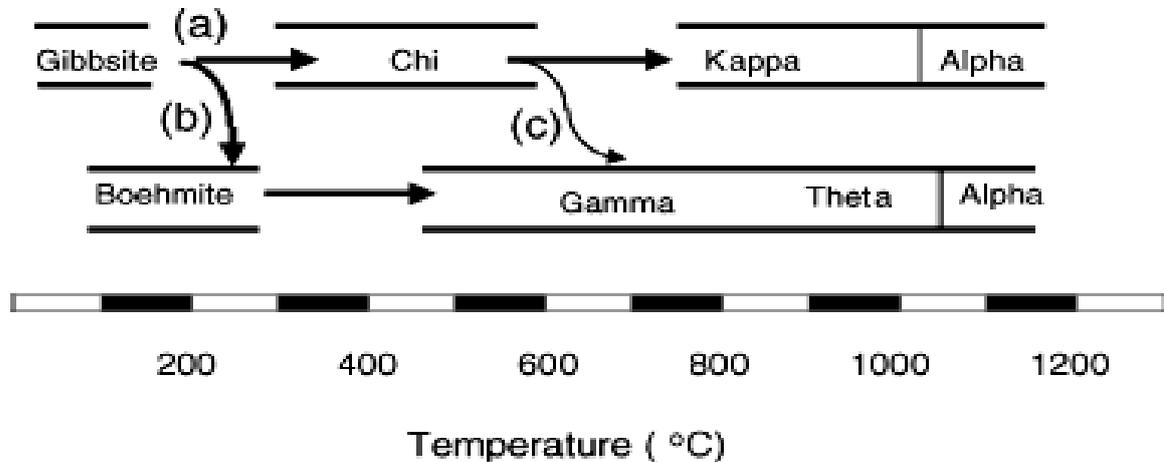


Figure I.15 : Les chemins de déshydratation de la gibbsite [123] :

- (a) Calcination des petites particules ($< 10 \mu\text{m}$) dans l'air sec.
- (b) Calcination des grosses particules ($> 100 \mu\text{m}$) dans l'air humide.
- (c) Calcination flash de la gibbsite.

I.1.9.5 Relation entre température de déshydratation et structures des alumines

Les températures de déshydratation données aussi bien par la méthode de la thermobalance que par celle de l'analyse thermique différentielle conduisent à mettre en évidence l'action de la structure des minéraux sur leur température de déshydratation. Les températures de déshydratation des hydrates d'alumine s'établissent comme suit :

➤ Gibbsite (hydrargilite)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	240 à 380°C
➤ Bayérite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	240 à 380°C
➤ Diaspore	$\text{AlO}(\text{OH})$	410 à 570°C
➤ Boehmite	$\text{AlO}(\text{OH})$	450 à 580°C

Ceci montre que les trihydrates perdent leur eau à une température inférieure aux monohydrates. Les températures de début et de fin de déshydratation sont assez délicates à évaluer. Les températures concernant la zone de déshydratation ont été déterminées arbitrairement par l'intersection des tangentes aux courbes de début, de fin et de période de déshydratation active données par la thermo-balance [124].

En général, on peut conclure :

- 1) Que les minéraux à couche trioctaédrique sont plus stables que les minéraux à couche dioctaédrique correspondants. Ainsi l'hydrate de magnésie (brucite) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est plus stable que les alumines hydratées. Ceci peut être attribué au fait que les liens valentiels sont plus harmonieusement répartis dans l'architecture cristalline dans le cas de la couche trioctaédrique centrée du type brucite que dans celle de la couche dioctaédrique non centrée du type hydrargilite.
- 2) Que le minéral est d'autant plus stable qu'il possède une structure plus symétrique. Ainsi la brucite et l'hydrargilite à deux couches qui présentent leurs hydroxyles sur la face externe du réseau sont décomposés à plus basse température que les minéraux à trois couches où les OH sont à l'intérieur de la structure.
- 3) Pour les espèces dérivées par substitution, le minéral est d'autant plus stable que le cation substitué sera mieux enveloppé par les oxygènes fixés au sommet du polyèdre dont il occupe le centre. La stabilité maximum est obtenue lorsque l'ion central est exactement enveloppé par ces oxygènes. Il en résulte que la température minimum de déshydratation

est fonction de la grosseur de l'ion substitué et de sa faculté de déformabilité. La substitution de Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} diminue la stabilité chez les minéraux à couche trioctaédrique, car ces ions de plus petit diamètre ($\text{Mg}^{+2} = 0,78 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{+3} = 0,67 \text{ \AA}$, $\text{Al}^{+3} = 0,50 \text{ \AA}$) sont moins entourés et peu déformables. Chez les minéraux à couche dioctaédrique la substitution de Mg^{+2} par Al^{+3} ou de Fe^{+3} par Al^{+3} aura un effet contraire. C'est ainsi que les montmorillonites et les illites libèrent leur eau vers 980 et 930°C contre 850°C pour la pyrophyllite.

4) Les minéraux dont les feuillets neutres ne sont accolés que par des forces de Van der WAALS sont moins stables que les minéraux à feuillets non saturés liés les uns aux autres par une couche électriquement active. Par ailleurs, pour un minéral défini par sa structure, les températures de déshydratation varient avec sa texture. La dislocation interne des cristaux avec failles, clivage, cassure des liaisons entre feuillets, etc., diminue la température de déshydratation. Le minéral voit sa stabilité diminuée et sa réactivité augmentée par des altérations mécaniques qui augmentent sa surface spécifique [124].

1.1.10. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALUMINE

Le Tableau I.4 permet la comparaison entre les principales propriétés de l'alumine massive et celles de la silice sous leurs formes thermodynamiquement stables (respectivement corindon et quartz) ou sous leurs formes vitreuses [125].

La silice est un des matériaux les plus étudiés et utilisés pour réaliser des revêtements mais l'alumine a des propriétés qui lui permettent de remplacer ce matériau dans de nombreuses applications. Une température de fusion plus élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation plus proche de celui des aciers ($\alpha_a \approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique plus importante permettent des applications de l'alumine à plus hautes températures. Pour des applications mécaniques, l'alumine présente une dureté beaucoup plus grande que la silice conduisant à l'utilisation de ce matériau comme abrasif.

Tableau I.4 : Propriétés comparées de l'alumine et de la silice (cristallisées et vitreuses).

PROPRIETES	ALUMINE		SILICE	
	corindon	vitreuse	quartz	vitreuse
Température de fusion (°C)	2100		1700	
Densité	3,98	3,7-3,9	2,2	1,18
Indice de réfraction	1,76		1,46	1,46
Coefficient de dilatation ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	8,1	8,4	0,54	0,75
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	26-35	19	1,46	1,8
Module d'Young (GPa)	350-400	360	72-74	68
Dureté (GPa)	21		0,8	
Constante diélectrique	9-10		3,8	3,8
Résistivité ($\Omega \cdot cm$)	10^{14}	10^{13}	10^{14}	$5 \cdot 10^9$
Rigidité électrique ($MV \cdot cm^{-1}$)	100-300	150	25-40	

Que ce soit pour l'alumine ou la silice, les caractéristiques de leur phase vitreuse sont assez proches des valeurs des phases hautes températures bien que l'on puisse remarquer que les propriétés électriques (résistivité) ainsi que les densités sont un peu plus faibles.

PARTIE 2

Etude Bibliographique

Des Composites

Polypropylène (PP)/Charge Lamellaire (HDL)

Cette partie est consacrée à l'étude bibliographique d'un nanocomposite à base de polypropylène (PP) qui est un polymère issu de source fossile. Le polypropylène est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques. Il peut être modifié de plusieurs manières et ses grades renforcés par des HDL concurrencent même des polymères de technologie.

1.2.1 INTRODUCTION

L'utilisation des matières plastiques connaît un essor considérable depuis la fin de la seconde guerre mondiale. Ainsi, la production de matières plastiques a été multipliée par cinq au cours des trente dernières années malgré la hausse du prix du pétrole. Dans tous les domaines, ils ont remplacé en partie les matériaux traditionnels : métal, bois ou verre. De natures très diverses, ils combinent facilité de mise en œuvre, légèreté, et propriétés mécaniques, optiques, ou encore de biocompatibilité.

Dans le domaine des matériels électriques, de nouvelles exigences de performance conduisent au développement et à l'optimisation des matériaux polymères thermoplastiques. La température maximale d'utilisation en continu est une des propriétés caractéristiques des matières plastiques qui constitue un des critères de distinction de celles-ci. De surcroît, elle détermine leurs propriétés à long terme. On distingue donc les thermoplastiques classiques dits de commodité, comme le polypropylène (PP), dont la température maximale d'utilisation en continu dépasse 100°C.

Le caractère inflammable des matériaux polymères constitue un frein à leur utilisation croissante, notamment dans le domaine électrique. De nombreuses données statistiques intéressantes sont disponibles dans la littérature [126]. La problématique feu constitue donc un véritable enjeu à la fois économique et sécuritaire. Par conséquent, la recherche de solutions pour limiter l'inflammabilité, entre autres des matériaux polymères, revêt une importance considérable. Le choix d'une formulation retard au feu (FR pour « *Fire Retardant* ») est particulièrement complexe pour l'industriel.

Ce choix doit faire l'objet de compromis entre les différents « aspects feu » (performances, toxicité des produits formés lors de la dégradation...), la conservation des propriétés physiques du polymère (mécaniques, électriques...), les aspects économiques et la possibilité de recyclage. L'industriel doit également tenir compte des pressions de l'opinion publique concernant l'usage de certains retardateurs de flamme, notamment celui des dérivés halogénés (obtention des « éco-labels ») et anticiper toute éventuelle modification normative [127].

Le premier objectif de notre étude est d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du PP afin de le substituer aux polymères techniques, plus coûteux, utilisés dans la fabrication de matériels électriques (boîtiers, disjoncteurs...). Les procédés permettant d'améliorer les

propriétés thermomécaniques des polymères sont nombreuses et variées. La plupart sont employés à l'échelle industrielle par les fabricants de résines, les compoundeurs ou les utilisateurs. Certaines stratégies de recherche comme l'utilisation de nanocharges lamellaires (double hydroxyde lamellaire) font aujourd'hui l'objet d'un engouement très important des laboratoires publics et privés.

Le second objectif de notre étude est l'amélioration des propriétés résistance au feu (FR) de ces matériaux composites sans nuire aux propriétés de cœur (propriétés thermomécaniques). Cette problématique va être étudiée dans les travaux qui viennent dans l'étude prochaine. La première approche consiste à incorporer aux composites PP/Charge différentes taux de charge synthétisé (HDL), en voie fondue (traitement en masse), qui est une technique la plus répandue dans l'industrie.

Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés dans ce chapitre. Nous y présenterons de manière détaillée la nature et les principales propriétés des matériaux entrant dans la composition des diverses formulations étudiées. Celles-ci ont été préparées en voie fondue, en une seule étape, en utilisant un équipement de mélangeage mécanique. Cette technique de mise en œuvre ainsi que les techniques de caractérisation seront présentées dans ce paragraphe.

La caractérisation des matériaux préparés fera l'objet du chapitre III. La stabilité thermique sera étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) entre T_{amb} et $800^{\circ}C$. Les propriétés thermomécaniques (T_g et module de conservation E') seront mesurées entre -40 et $140^{\circ}C$ par analyse dynamique mécanique (ADM). L'évolution de la T_g du PP sera reliée à l'observation des morphologies des matériaux par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés thermiques des mélanges mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC) seront associées à leur microstructure caractérisée par diffraction des rayons X.

1.2.2 GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE (PP)

Depuis sa commercialisation au milieu du vingtième siècle, une grande variété d'homopolymères, copolymères et de mélanges à base de polypropylène a été produite pour correspondre à différentes applications. A l'instar de tout polymère, les propriétés d'emploi d'un polypropylène dépendent fortement de la nature chimique de sa formulation et des conditions de sa mise en forme.

Le PP fait partie de la classe des polyoléfines. Avec un tonnage représentant 21 % du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly (chlorure de vinyle) (PVC). Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds.

Un homopolymère est obtenu par polymérisation Ziegler Natta d'un seul monomère, en l'occurrence le propylène (Figure I.16). Ce dernier est gazeux à température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'eau.

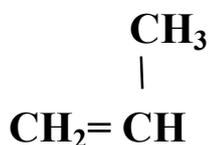


Figure I.16 : Formule du monomère propylène

Un copolymère est un assemblage aléatoire ou ordonné d'au moins deux monomères, Dans le cas du polypropylène, il est obtenu par copolymérisation de propylène et d'éthylène. La structure de ces copolymères est semblable à celle des homopolymères avec une distribution statistique des motifs éthyléniques (copolymères statistiques). On estime que 20% de la production de matériaux étiquetés PP sont en fait des copolymères.

Les compounds sont des mélanges de PP et d'additifs minéraux ou des mélanges PP/élastomère. Parmi les charges minérales entrant dans la composition de compounds à base PP, citons par exemple les FV [128], les fibres de mica et des composés comme le talc [129] ou le carbonate de calcium [129]. La teneur de ces composés incorporés au PP n'excède pas 40%. Leur incorporation au PP améliore les propriétés thermiques et/ou mécaniques de ce dernier (tenue thermique - rigidité – résistance au choc...). Avec l'apparition dans les années 1950 des catalyseurs Ziegler Natta, la production de PP croît très rapidement. Le principe de la polymérisation Ziegler Natta consiste à ouvrir la double liaison des carbones pour provoquer un enchaînement des maillons en présence d'un catalyseur. Les possibilités de répartition du groupement méthyle sont nombreuses du fait de l'asymétrie de son carbone porteur (Figure I.17). Si les groupements méthyles sont situés du même côté d'un plan formé

par les carbones de la chaîne, le PP est isotactique. S'ils se situent alternativement de part et d'autre du plan, le PP est syndiotactique.

Enfin, si la répartition des groupements méthyles se fait au hasard, le PP est atactique. La quasi totalité des PP synthétisés dans l'industrie est isotactique. De par ses propriétés semblables à celles d'une cire, le PP atactique est essentiellement utilisé par les fabricants de colles thermo fusibles [130,131].

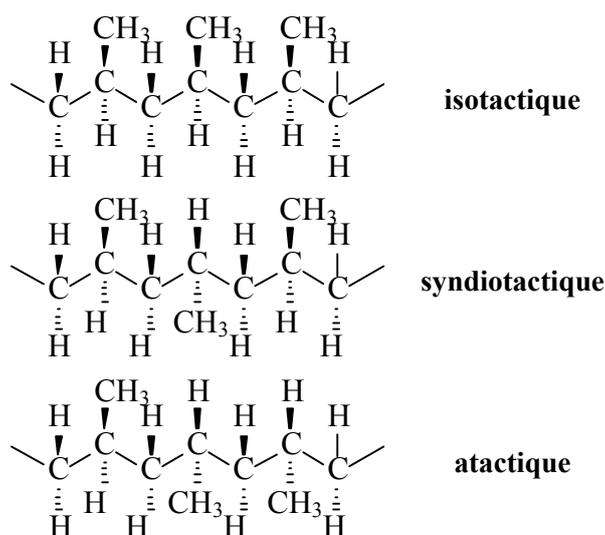
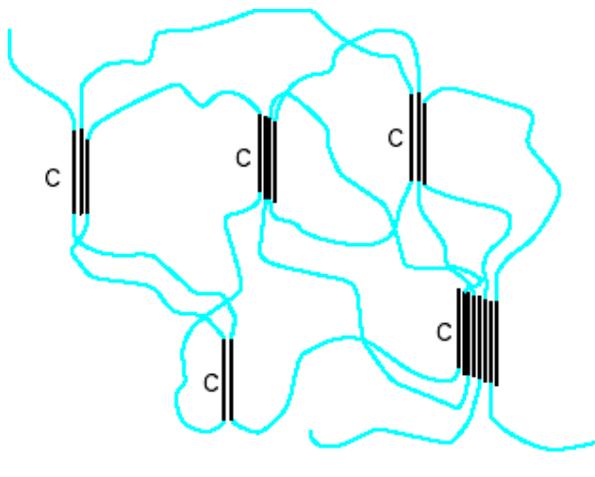


Figure I.17 : Tacticité du PP.

Les premiers catalyseurs étaient des composés organométalliques, de type trichlorure de titane, associé à un dérivé de chlorure d'aluminium. Depuis, une chimie particulière des catalyseurs Ziegler Natta s'est développée améliorant leur stéréospécificité et leur activité [132]. Avec les catalyseurs Ziegler Natta de dernière génération, on obtient une isotacticité supérieure à 98% qui permet aux producteurs de s'affranchir des étapes de purification pour extraire le PP atactique [133]. L'activité des catalyseurs est passée de 2000 g de PP pour 1 g de Ti à plus de 600000 g de PP pour 1 g de Ti. A ces taux, le catalyseur est présent en quantité de traces, et les étapes de lavage ne sont plus nécessaires.

Les métallocènes constituent la dernière génération de catalyseurs développés pour la synthèse du PP [134]. Ces catalyseurs homogènes à base de zirconium ont une activité catalytique 100 fois supérieure à celle des catalyseurs Ziegler Natta de dernière génération. Avec l'emploi des métallocènes, il est possible de contrôler complètement la tacticité du PP.

Ils sont utilisés, par exemple, dans la synthèse de PP homopolymère à blocs, les uns cristallins, les autres amorphes (constitue un élastomère thermoplastique avec des zones cristallines rigides et des zones amorphes souples – Figure I.18). Là réside leur principal intérêt par rapport aux catalyseurs Ziegler Natta.



C : zones cristallines formées par les blocs isotactiques.
En bleu : zones amorphes formées par les blocs atactiques.

Figure I. 18 : Structure d'un homopolymère à blocs.

I.2.3 STRUCTURES CRISTALLINES DU POLYPROPYLENE

Lors de la mise œuvre du PP, plus précisément au cours du refroidissement du matériau fondu, les chaînes isotactique ou syndiotactique s'organisent en lamelles cristallines. Le Tableau I.5, présente quelques caractéristiques cristallographiques et thermiques des différentes formes cristallisées du PP.

Tableau I.5 : Différentes formes cristallisées du PP.

Propriétés	PP isotactique forme α	PP isotactique forme β	PP syndiotactique
Maille	monoclinique	hexagonale	orthorhombique
Paramètres de maille	a = 0,665 nm b = 2,095 nm c = 0,650 nm $\beta = 99,3^\circ$	a = 1,274 nm b = 1,274 nm c = 0,635 nm $\beta = 120^\circ$	a = 1,46 nm b = 0,56 nm c = 0,74 nm $\beta = 90^\circ$
Enthalpie de fusion ΔH_f	209 +/- 30 J/g	177 J/g	190 J/g

Le PP est un thermoplastique semi cristallin, c'est-à-dire qu'une partie des chaînes seulement est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme la phase amorphe. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines et de zones interlamellaires amorphes comme indiquée sur la Figure I.19.

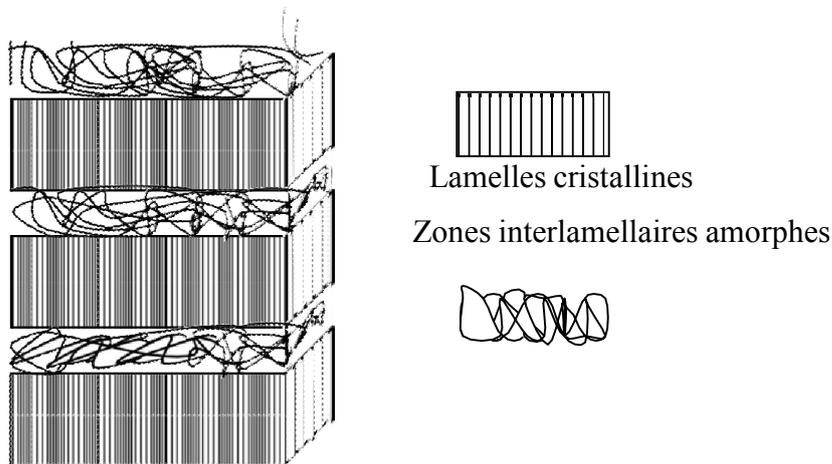


Figure I.19 : Lamelles cristallines et zones amorphes.

Dans le refroidissement à partir du fondu, les lamelles croissent dans les trois dimensions pour s'organiser en superstructures appelées sphérolites (Figure I.20). C'est le troisième niveau de l'organisation cristalline. Ces sphérolites sont formées de lamelles cristallines dont la croissance s'effectue à partir d'un germe [135]. Le diamètre des sphérolites est donc déterminé par le nombre de germes de cristallisation par unité de volume et peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres.

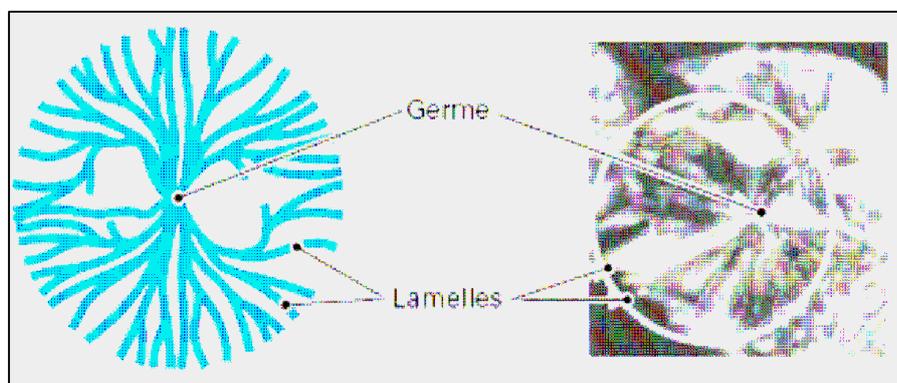


Figure I.20 : Structures sphérolitiques.

Dans le matériau solide, les sphérolites sont contigues et leur taille dépend du nombre de germes formés, lui-même lié au degré de surfusion. Lors du refroidissement d'une pièce moulée en PP, les temps de refroidissement augmentent de la surface vers le cœur du matériau.

De ce fait, on observe une structure dite structure cœur-peau dans laquelle les sphérolites sont de très petite taille en surface, car le nombre de germes actifs est très important, et de plus en plus gros vers le cœur du matériau, car les germes actifs sont peu nombreux. Dans la pratique industrielle, il est nécessaire d'éviter cette formation de gros sphérolites car les propriétés mécaniques du matériau en sont fortement affectées. L'allongement à la rupture en traction d'éprouvettes de PP passe par exemple de 400% à moins de 20% pour des éprouvettes mal refroidies. La rupture se produit par fissuration intersphérolitique avant que le phénomène de striction ne puisse se développer. Les utilisateurs de PP s'assurent donc d'un refroidissement rapide de leurs pièces. Enfin, les producteurs de PP ajoutent souvent, lors du process, des agents nucléants minéraux ou organiques qui favorisent la germination au détriment du développement de la taille des sphérolites.

Parmi les agents nucléants inorganiques, les plus utilisés sont les silicates comme le talc et les sels de sodium [136-138]. Leur utilisation présente de nombreux inconvénients. Tout d'abord, l'efficacité de l'agent nucléant dépend de la taille de ses particules et de leur degré de dispersion dans le polymère. Ces composés inorganiques doivent avoir une taille de particule extrêmement faible et être dispersés dans la matrice polymère de façon uniforme pour être efficaces. On utilise typiquement de l'ordre de 0,1% à 1% en poids de ces composés pour améliorer les propriétés mécaniques. En raison de leur insolubilité dans le polymère fondu lors de la mise en œuvre, il est extrêmement difficile d'améliorer la transparence d'une composition polyoléfinique à l'aide de ces composés.

La température de transition vitreuse du PP isotactique autour de -10°C devrait le rendre souple à température ambiante. Son caractère semi cristallin (entre 40 et 50%) lui confère une certaine rigidité, caractérisée par un module d'élasticité en traction relativement élevé (max : 1,6 GPa). Sa température de fusion comprise, selon les grades, entre 160 et 170°C et ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise œuvre. Toutes ces propriétés dépendent bien évidemment des grades de polymère, c'est-à-dire de la longueur de chaîne, de la présence possible de nœuds de réticulations, de la polydispersité, etc.

La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau d'être semi cristallin à l'état solide. Il présente toutefois un polymorphisme cristallin. Aujourd'hui, quatre structures cristallines sont identifiées [139] : α monoclinique, β hexagonale, γ triclinique et smectique. Une cinquième phase cristalline δ existe dans le polypropylène à grande proportion de phase amorphe et serait liée à la phase non isotactique du PP [140]. Ces formes étudiées par diffraction des rayons X présentent des diffractogrammes très différents et peuvent être discernées (Figure I.21).

Le polymorphisme du polypropylène isotactique est étroitement lié aux conditions de température et de pression au cours de la cristallisation mais est également affecté par les défauts introduits le long de la chaîne. Les formes α , et dans une moindre mesure β , sont largement prédominantes dans les polymères industriels. Varga [141] a montré que l'apparition de la structure β est inhibée par des conditions de cristallisation isotherme et de vitesse de refroidissement importante. Par contre, des vitesses de refroidissement très lentes et la présence de contraintes internes [142] favorisent la formation de structures β .

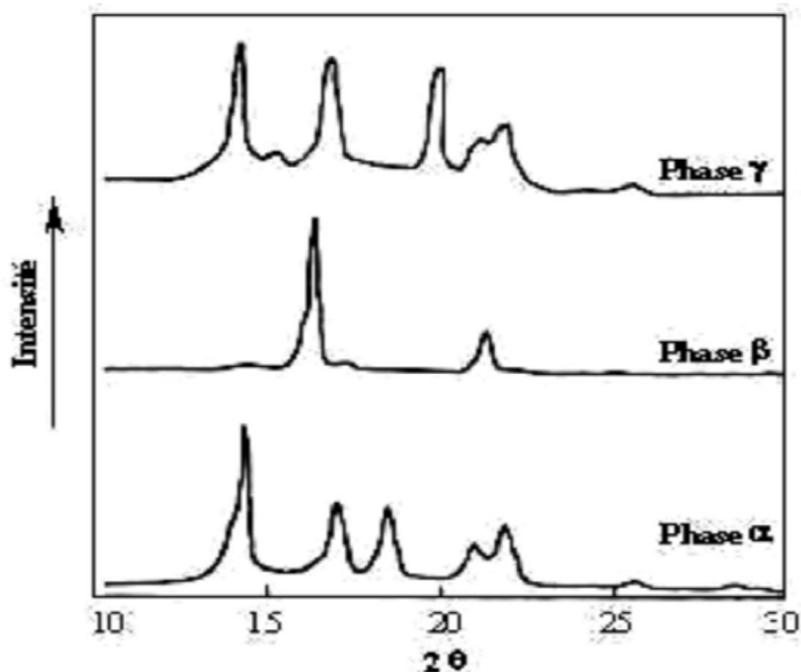


Figure I.21 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique [140].

La structure α monoclinique est la plus courante (Figure I.22). Les paramètres de maille sont donnés d'après Turner-Jones et al., dans Cheng et al. [140] :

$$a = 6,66 \text{ \AA}; b = 20,78 \text{ \AA}; c = 6,495 \text{ \AA}; \beta = 99,62^\circ \text{ ET } \alpha = \gamma = 90^\circ.$$

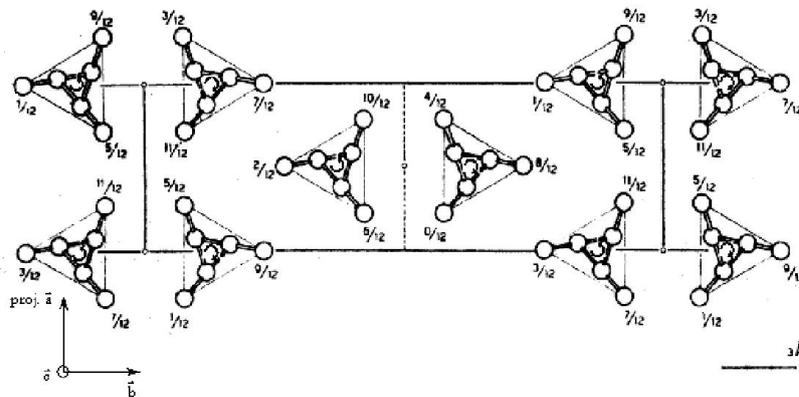


Figure I.22 : Projection de la structure α monoclinique du polypropylène sur le plan $\{001\}$ [140].

La masse volumique du cristal α est de $0,946 \text{ g/cm}^3$. Chaque chaîne est en contact avec trois hélices énantiomorphes et deux hélices isomorphes (Figure I.22). L'ordre cristallographique peut être altéré par l'introduction d'hélices isoclines et anticlines réparties aléatoirement. Par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle, plusieurs auteurs [140] ont montré que la phase α pouvait être recristallisée en une forme α_1 moins ordonnée, constituée d'hélices isoclines et anticlines distribuées aléatoirement, et une forme α_2 plus ordonnée où les hélices isoclines et anticlines sont disposées de façon régulière. La différence d'énergie de cohésion du cristal entre ces deux formes α_1 et α_2 est de quelques dixièmes de k Joules/mole.

Dans la condition standard de cristallisation, la phase β est moins stable que la phase α . Des auteurs [143] rapportent la préparation de polypropylène isotactique très riche en phase β par des techniques de trempage, solidification par zonage, cristallisation dans un gradient de température ou par l'utilisation d'agents de germination spécifiques. Dans les pièces injectées, la phase β peut apparaître dans les zones de cisaillement. Sa structure est un sujet de controverse. Les premiers travaux étaient basés sur des analyses par diffraction des rayons X aux grands angles. Deux pics de diffraction principaux apparaissent alors, correspondant à des familles de plans réticulaires de distance égale à $5,53 \text{ \AA}$ et $4,17 \text{ \AA}$ (Figure I.21).

Keith et al. [144] ont attribué ces deux réflexions aux plans {200} et {201} d'une maille hexagonale dont les paramètres sont : $a = 12,74 \text{ \AA}$; $c = 6,35 \text{ \AA}$; $\gamma = 120^\circ$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$. Labour et al. [145] ont montré que la mobilité moléculaire est plus importante dans les cristaux de la phase β par rapport à la phase α . Cette mobilité accrue est susceptible d'être la conséquence d'une densité du cristal plus petite et d'interactions limitées des chaînes. Trodjemane et al. [146] montrent que le travail essentiel à la rupture et l'allongement à rupture augmentent avec le pourcentage de phase β dans un polypropylène alors que le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité diminuent. Les observations précédentes sont quelquefois mises en avant pour expliquer la plus grande ductilité du polypropylène en présence de phase β . Cette ductilité serait également favorisée par la maille cristalline hexagonale qui offre trois plans de symétrie équivalents. Ainsi, si l'on admet que la plasticité des polymères semi cristallins est liée aux dislocations et glissements au sein du cristal [147,148], la probabilité que la maille de la phase β soit bien orientée pour le glissement est plus importante. En outre, un plus grand degré de désordre dans la phase β induirait une distribution de la contrainte plus uniforme.

1.2.4 LES ALLIAGES DE POLYMERES

1.2.4.1 Définitions

Le développement des mélanges et des alliages de polymères date des années 1940. En 1942, Dow Chemical commercialise le *Styralloy 22*, un mélange de polystyrène (PS) et de polybutadiène (BR). C'est la première fois que le terme « alliage » est utilisé en référence à un mélange polymérique [149]. La même année est brevetée la résine acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS) constituée de trois polymères : du polybutadiène, un copolymère styrène/acrylonitrile et du polybutadiène greffé styrène/acrylonitrile [150].

Aujourd'hui, la voie des alliages ou mélanges de polymères est une des méthodes les plus couramment utilisées par les fabricants de résines et les compoundeurs pour obtenir des nouveaux matériaux polymères à tel point qu'en 1987, on estime que près de 23% des polymères commercialisés sont en fait des mélanges de polymères mais non identifiés comme tels [151]. L'utilisation à grande échelle des mélanges de polymères est due au fait que deux ou plusieurs polymères ayant des propriétés très différentes peuvent être mélangés en voie fondue pour donner un nouveau matériau présentant des propriétés qui surclassent celles de chacun des constituants du mélange pris individuellement.

Dans la littérature, on distingue les mélanges de polymères des alliages de polymères [151]. Les mélanges de polymères (PB pour « *Polymer Blend* ») sont des mélanges d'au moins deux polymères ou copolymères. Les alliages de polymères (PA pour « *Polymer Alloy* ») sont en fait une classe spécifique de mélanges de polymères, comme indiqué sur le schéma de la Figure I.23. Ce sont des mélanges de polymères non miscibles ayant une interface et/ou une morphologie modifiée. Un alliage de polymères est obtenu en compatibilisant un mélange de polymères non miscibles. Le rôle de l'agent compatibilisant (AC) est similaire à celui d'un émulsifiant, c'est-à-dire qu'il doit migrer à l'interface afin de réduire les dimensions de la phase dispersée qui se présente sous la forme de nodules (sphères) ou de lamelles ; et stabiliser la morphologie de l'alliage. Les AC les plus répandus sont des copolymères à blocs ou greffés. Ils sont, soit synthétisés puis ajoutés lors de la mise en œuvre du mélange de polymères, soit créés in situ par des processus réactifs contrôlés lors de la mise en œuvre du mélange.

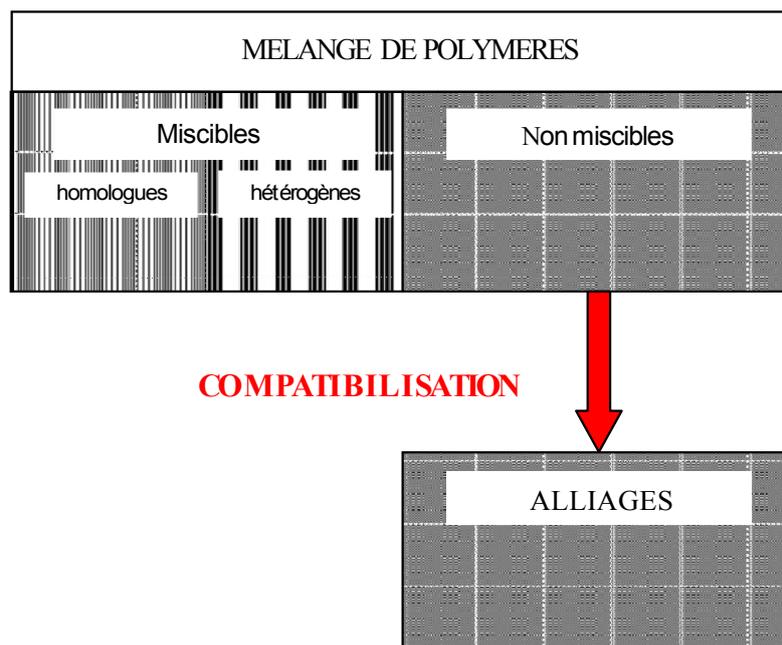


Figure I.23 : Mélanges de polymères et alliages de polymères.

La première méthode présente l'avantage d'un meilleur contrôle de la structure moléculaire de l'AC mais nécessite l'utilisation de procédés de synthèse spécifiques et coûteux. La seconde méthode, appelée comptabilisation réactive, est moins coûteuse à condition d'utiliser des équipements de mise en œuvre en continu. Mais cette méthode ne permet pas un contrôle optimal de l'AC [151, 152].

Les mélanges de polymères miscibles (MPB) se subdivisent en deux catégories : les mélanges de polymères homologues et les mélanges de polymères hétérogènes. Dans le premier cas, il s'agit en général de fractions du même polymère avec une étroite distribution des masses moléculaires. Dans le second cas, il s'agit d'un mélange de polymères, homogène au niveau moléculaire et associé à une énergie libre de mélange ΔG_m négative. Les techniques expérimentales utilisées pour étudier la morphologie des mélanges de polymères sont présentées dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Techniques utilisées pour étudier la morphologie des mélanges de polymères.

Technique		Gamme utile(μm)	Taille de domaine
Microscopie	Optique	1 à 100	renforts - mélanges non miscibles - trous
	MEB	10^{-2} à 100	Agrégats de charges - alliages de polymères renforts - mélanges non miscibles - trous
	MET	10^{-3} à 5	moléculaire - sphérolites - agrégats de charges – alliages de polymères - renforts
Spectroscopie	IR	2.10^{-4} à 5.10^{-3}	interatomique - moléculaire
Thermique	AED	5.10^{-4} à 10^{-3}	moléculaire - sphérolites
Mécanique	ADM	5.10^{-4} à 10^{-3}	moléculaire - sphérolites
Diffraction	WAXS	10^{-4} à 10^{-3}	interatomique - moléculaire
	SAXS	10^{-3} à 10^{-1}	moléculaire - sphérolites - agrégats de charges – alliages de polymères
	SANS	5.10^{-2} à 5	Agrégats de charges - alliages de polymères renforts

La plupart des méthodes utilisées pour étudier la miscibilité de polymères ne permettent pas la détermination directe, soit de ΔG_m , de ΔH_m . Les informations recueillies doivent être considérées comme des mesures de « miscibilité apparente », c'est-à-dire des mesures de degré de dispersion.

La méthode indirecte la plus connue est la mesure de T_g . Pour un mélange polymère A/polymère B, la détection de deux T_g caractéristiques des deux polymères (T_{gA} et T_{gB}) est considérée comme une indication de non miscibilité. En fait, la détection d'une seule T_g ,

quelle que soit la composition du mélange, signifie uniquement que la taille des domaines du mélange est inférieure à 15nm.

Sur la Figure I.24 est représentée schématiquement l'évolution en fonction de la température du module de conservation de deux polymères A et B seuls (lignes pleines) et de leur mélange 50/50 (ligne pointillée). La chute soudaine du module est associée au début de la mobilité des molécules autour de la T_g . Les quatre schémas illustrent :

- (1) Mélange de polymères A et B miscibles avec une seule T_g pour le mélange 50/50,
- (2) Mélange de polymères A et B non miscibles avec la détection de T_{gA} et T_{gB} pour le mélange 50/50,
- (3) Mélange de polymères A et B partiellement miscibles avec la détection de deux T_g : $T_{g1} > T_{gA}$ et $T_{g2} < T_{gB}$ - Miscibilité limitée à une faible concentration de A dans B et de B dans A,
- (4) Mélange de polymères A et B compatibilisés (fine dispersion de A dans B) et une zone de transition vitreuse large.

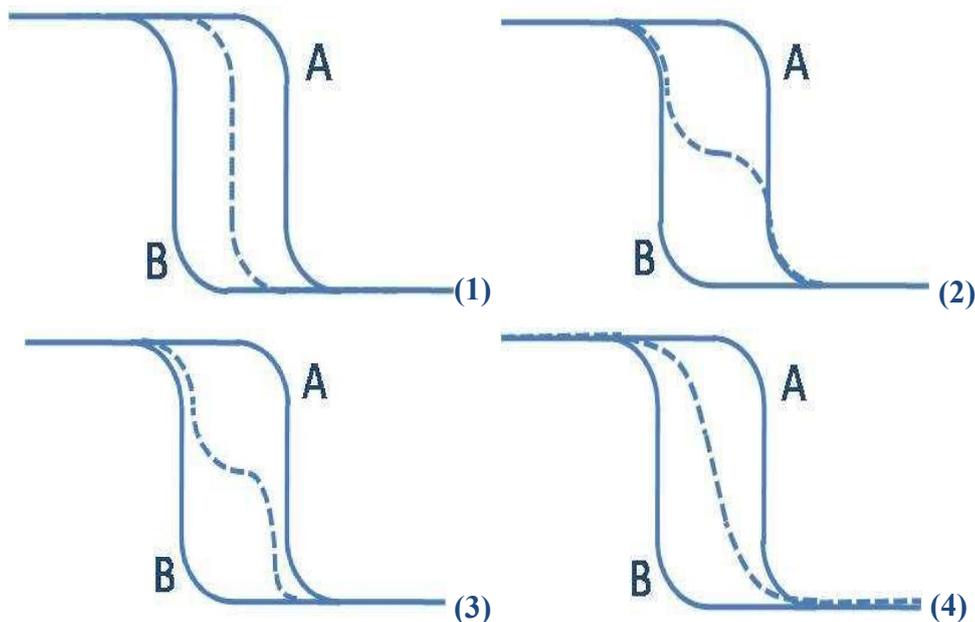


Figure I.24 : Représentation du module de conservation en fonction de la température :

- du polymère A, du polymère B (lignes pleines).
- de leur mélange 50/50 (ligne pointillée).

I.2.4.2 Les Additifs

Sans les additifs, les plastiques seraient des échecs commerciaux. Ils ne seraient ni transformables, ni durables, ni inflammables, donc non commercialisables. Les premiers plastiques n'étaient souvent pas satisfaisants, partiellement à cause d'une mauvaise durabilité qui était trop courante [153].

Les polymères que l'on retrouve dans les différentes applications du quotidien, telles que les composants automobiles ou les matériaux d'emballages, ne sont pas que des polymères bruts, mais un « mix » constitué d'un mélange complexe de matières communément appelées additifs.

Le développement exponentiel du plastique dans le monde est dû non seulement aux progrès en science des polymères, mais aussi au développement de nouvelles technologies additives. De nos jours, il y a beaucoup plus de catégories d'additifs que ces 30 dernières années, en partie en raison du besoin de produire des plastiques spécifiques à un usage particulier, et aussi pour répondre aux pressions environnementales et de s'adapter aux législations.

D'un point de vue industriel, les additifs ont un prix élevé, et même après avoir considéré le coût de la matière première, leur incorporation dans la matrice plastique peut induire des frais supplémentaires. Cependant, en réduisant les coûts de production, et en fabricant des produits qui durent plus longtemps, ils permettent d'économiser de l'argent et de conserver les précieuses réserves mondiales de matières premières. Le Tableau I.7 résume les fonctions de plusieurs additifs communément utilisés dans les thermoplastiques et les résines thermodurcissables[153].

Tableau I.7 : Descriptif de fonctions des additifs communs.

Additifs	Fonction
Agent antiblocage	Empêche les films de plastiques de se coller ensemble.
Agent antibuée	Augmente la clarté des films d'emballage, empêche toute eau du contenu de se condenser sous forme de gouttelettes sur la surface intérieure du film.
Agent antistatique	Réduit ou élimine les charges électriques de surface et prévient ainsi le dépôt de poussière sur la surface du polymère.
Agent azurant optique	Substances organiques fluorescentes utilisées pour corriger la décoloration ou augmenter la blancheur. Absorbent les rayonnements ultraviolets et émettent dans le visible.
Agent de durcissement	Réactif chimique qui favorise la réticulation dans un polymère
Agent de gonflement	Substance ajoutée au polymère afin de générer des gaz, qui aura l'effet de dilater ou de mousser le polymère.
Antioxydant	Substance qui protège le polymère contre l'oxydation, que ce soit en cours de fabrication ou en service.
Biocide	Additif qui protège le plastique contre les attaques par les champignons, algues, etc...
Fibre	Renforcement pour les polymères : améliore les propriétés mécaniques.
Ignifuge	Substance ajoutée pour réduire ou prévenir la combustion
Lubrifiant	Possède deux principales fonctions : Empêcher le polymère de coller au moule ou à la machine, en réduisant la viscosité à l'état fondu, et réduire la friction entre les particules de polymère avant qu'elles ne fondent.
Modificateur d'impact	Permet au plastique d'absorber les chocs, en améliorant la
Modificateur de parfum	Substance utilisée pour masquer une odeur indésirable, ou ajouter une odeur.
Pigments	Particules utilisées pour créer une couleur.
Plastifiants	Utilisés pour espacer les molécules de polymères, facilitant leurs mouvements et ainsi augmenter la flexibilité et la ductilité.
Remplisseur	Substance utilisée pour améliorer la résistance et réduire le coût du matériau.
Stabilisant de lumière	Substance chimique ajoutée pour réduire ou éliminer les réactions causées par les rayonnements visibles et ultra-violets, qui peuvent induire la dégradation du polymère, dans une utilisation en extérieur.
Stabilisant thermique	Ces additifs empêchent le polymère de se dégrader thermiquement, même en absence d'oxygène, en court de fabrication.

1.2.5 LES NANOCOMPOSITES ET MATERIAUX HYBRIDES

Les nanocomposites à matrice polymère constituent une nouvelle classe de matériaux. L'intérêt suscité par ces systèmes organiques/inorganiques tient au fait que la dispersion ultrafine et les interactions locales entre matrice et phase de renfort aboutissent à des propriétés, en particulier des propriétés mécaniques, supérieures à celles de leurs équivalents microcomposites ou macrocomposites.

1.2.5.1 Généralités

Selon la définition retenue par Kelly [154] un matériau composite est composé d'un agencement d'au moins deux phases distinctes. Cette définition, très large, convient à n'importe quel matériau polyphasique quelle que soit la nature des phases qui le composent (organique, céramique, métallique), et quel que soit leur mode de cohésion, de sorte qu'un béton armé, ou une structure osseuse rentrent dans le cadre de cette définition. Kelly définit aussi les nanocomposites comme des matériaux composites dans lesquels au moins l'une des phases le constituant a une taille inférieure à une centaine de nanomètre.

Parallèlement, Sanchez [153] définit les matériaux hybrides organique-inorganique comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une des composantes dans un domaine de taille nanométrique allant de quelques Å à quelques dizaines de nanomètres. Il existe donc un certain recouvrement entre les deux termes nanocomposites et matériaux hybrides.

Ces trentaines dernières années, la combinaison d'une phase minérale et d'une autre organique, moléculaire ou macromoléculaire a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique. Les systèmes hybrides constituent ainsi une nouvelle classe de matériaux. Le fait que les chercheurs concernés soient issus d'horizons multiples : chimistes organiciens, minéralistes, polyméristes, physiciens des matériaux, mécaniciens ou encore biologistes, souligne le caractère pluridisciplinaire de ce domaine de recherche. Cette pluridisciplinarité se retrouve dans la variété des applications potentielles de ces nouveaux matériaux [155].

Souvent dans les matériaux hybrides, les propriétés observées ne résultent pas uniquement de la somme des propriétés de chacune des composantes, une forte synergie est attendue du fait de la présence d'une interface organique-inorganique étendue. D'un point de vue chimique, cette association permet l'obtention de matériaux bifonctionnels, alliant les propriétés chimiques des deux partenaires. Cette combinaison est aussi envisagée pour modifier les propriétés physico-chimiques du support minéral (propriétés de surface,

propriétés d'adsorption, hydrophobicité) ou bien pour immobiliser et stabiliser des espèces organiques ou biologiques. La synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique, les systèmes catalytiques [156], le domaine médical ou pharmaceutique [157]. La notion de (nano) matériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir. Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure I.25, selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (mésos- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

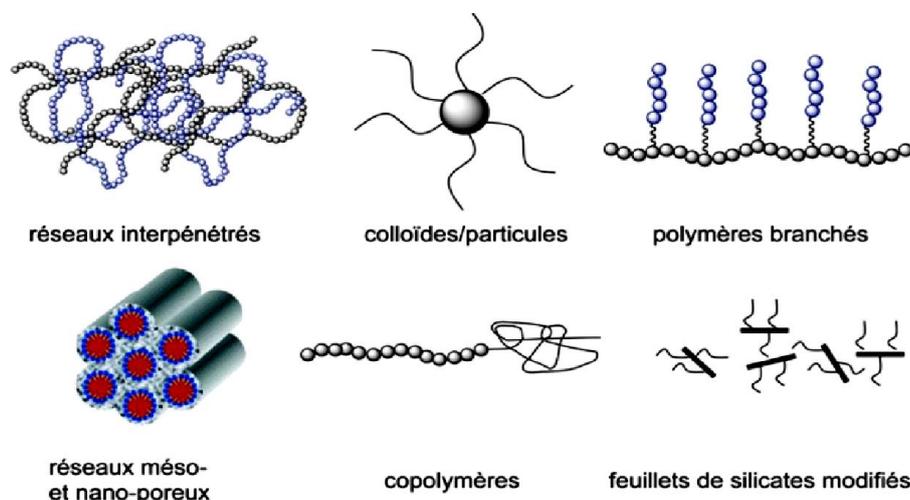


Figure I.25 : Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

I.2.5.2 Nanocomposites polymères / HDLs

Les nanocomposites polymères/HDLs, selon les proportions des phases HDLs par rapport à la phase polymère, font partie des deux groupes de nanomatériaux nanostructurés de polymère :

- Dans la première classe, les matériaux hybrides sont appelés des nanophases organocéramiques (grains ou agglomérats de matière condensée dont la taille est de l'ordre de nanomètre) du fait que la phase HDL constitue le matériau hôte où le polymère est inséré. Tous les polymères utilisés dans les organocéramiques sont en général solubles ou dérivent de monomères solubles dans l'eau. Ils ont une bonne affinité avec les couches inorganiques hydrophiles, ce qui est pratiquement intéressant pour le confinement de polymères dans l'espace inter lamellaire des HDL.
- La deuxième classe de matériaux nanostructurés, les polymères sont généralement hydrophobes et insolubles dans l'eau et la phase HDL (matière dispersée) est distribuée dans une résine thermodurcissable ou dans une matrice continue de polymère thermoplastique. Ces composites sont des systèmes très prometteurs qui possèdent une grande variété de propriétés, selon la nature du polymère et la nature de la charge. Les polyoléfines PP et PE ont déjà été associées à des charges HDLs [158-160].

En pratique, il ne suffit pas d'ajouter un polymère à une charge performante, pour obtenir un nano-composite performant. Les propriétés des nano-composites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Lorsque les charges lamellaires sont mélangées dans une matrice polymère, les feuillettes peuvent se retrouver sous différentes formes, représentés dans la Figure I.26.

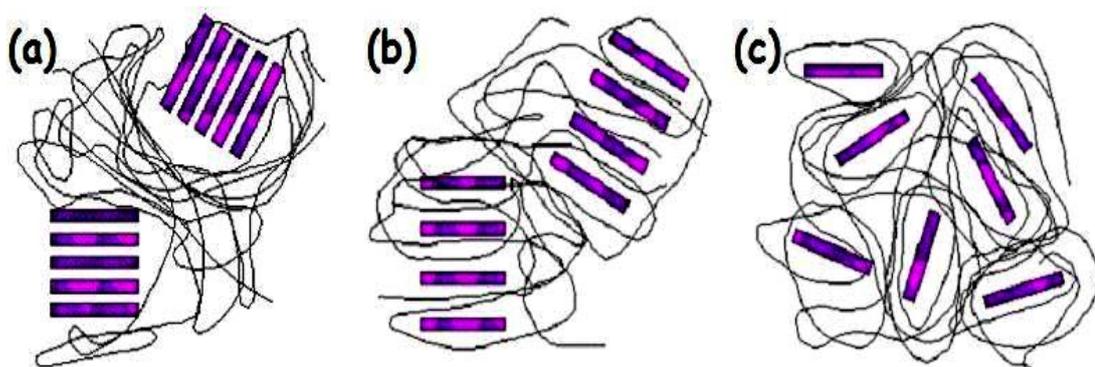


Figure I.26 : Représentation de possibilités de dispersion des composites polymères-HDLs, (a) sous forme d'agrégats, (b) intercalés, (c) exfoliés. [112]

- Agrégat : le polymère n'est pas intercalé entre les feuillets de l'HDL, on parle de micro-composites.
- Intercalé : la chaîne de polymère est intercalée entre les feuillets de l'HDL, la structure lamellaire est préservée.
- Exfolié : l'ensemble des feuillets est dispersé dans le polymère, cette forme augmente la surface de contact qui est un atout pour certains nano-composites.

La forme des nano-composites dans la matrice polymère est donc déterminante, car la structure n'apportera pas les mêmes propriétés même s'il s'agit des mêmes constituants.

I.2.5.3 Stratégie de mélanges polymères-HDLs

Différentes stratégies peuvent être mises en œuvre pour mélanger ou disperser le composite au polymère, mais de manière générale trois voies se distinguent.

I.II.5.3.1 Méthode in-situ

Dans le procédé HDL in situ, l'HDL est synthétisé dans une solution de polymère et pendant la phase de croissance des lamelles, les chaînes polymères s'intercalent. Une polymérisation in situ peut aussi être envisagée, c'est la technique la plus largement utilisée pour la préparation de nano-composites polymères-HDLs (Figure I.27).

Dans cette procédure, la préparation d'hybrides de l'HDL intercalé monomère constitue la première étape. Un échange anionique ou l'utilisation d'un espaceur (qui permet d'agrandir la distance inter-lamellaire) peut être envisagé. L'HDL monomère qui est ensuite soumis à de la chaleur, des produits chimiques initiateurs etc., pour initier la réaction de polymérisation.

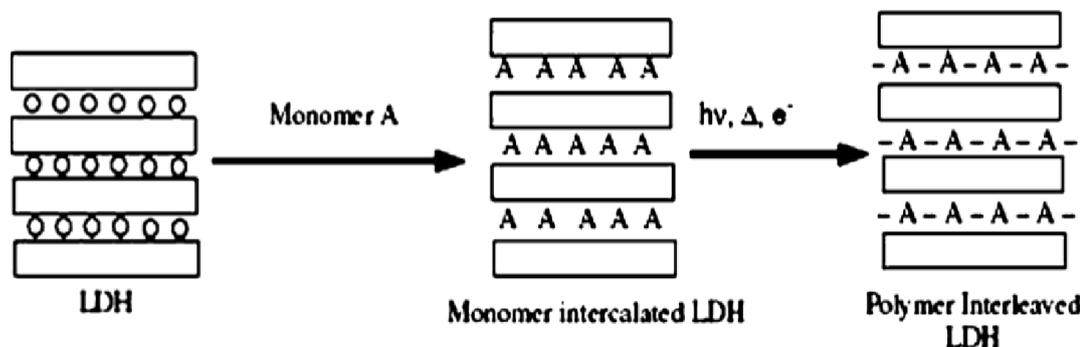


Figure I.27 : Polymérisation in situ, synthèse de composites Polymères-HDLs [161].

1.2.5.3.2 Méthode d'intercalation

L'intercalation directe du polymère ayant des fonctionnalités qui peuvent interagir avec les couches de l'HDL est également un moyen efficace de préparer des nano composites.

En raison de la très faible distance inter-lamellaire et de la forte densité de charge des couches de l'HDL, l'intercalation directe de grandes chaînes polymères est beaucoup plus difficile. On favorise l'intercalation de monomères ou d'espèces organiques oligomères petites dans la région intercalaire de l'HDL.

1.2.5.3.3 Méthode de mélange à l'état fondu

C'est le procédé d'extrusion à l'état fondu considéré comme le plus difficile pour préparer des nanocomposites polymères-HDLs. Avec les polyoléfines, cette méthode rencontre des difficultés du fait d'une grande incompatibilité thermodynamique entre la matrice non polaire et les matériaux HDL polaires. Cependant l'application du procédé de mélange à l'état fondu présente des avantages technologiques considérables par rapport au procédé en solution, car il peut être facilement adapté pour la fabrication de produits industriels et en utilisant un équipement de mise en œuvre de polymère classique. Par conséquent, l'étude de cette méthodologie rencontre toujours un fort intérêt.

1.2.5.4 Techniques utilisées pour la caractérisation des nanocomposites

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposite [162,163], et aussi pour étudier la cinétique de l'intercalation du polymère à l'état fondu [164], par le suivi de la position, la forme et l'intensité des réflexions basal des couches silicates. La structure du nanocomposite (intercalée ou exfoliée) peut être identifiée, par exemple, dans un nanocomposite exfolié, la séparation extensive des couches associée avec la délamination des couches silicates originales dans la matrice polymère apparaît dans la disparition éventuelle d'une diffraction de rayons X des couches silicates. D'autre part, pour les nanocomposites intercalés, l'expansion finie des couches associées avec l'intercalation du polymère apparaît dans l'apparition d'une nouvelle réflexion basale correspondant à une galerie très large.

Quoique la diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace interlamellaire des couches silicates, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites. En plus, quelques couches silicates ne possèdent pas des réflexions basales bien définies à faibles angles. Ainsi, la largeur et la diminution de l'intensité sont très difficiles à étudier systématiquement. Donc, les conclusions concernant le mécanisme de formation des nanocomposites et leur structure basée seulement sur les tracés des rayons X, sont seulement des tentatives. D'autre part, la microscopie électronique à transmission TEM, permet une compréhension qualitative de la structure interne, dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, et la vue des défauts de la structure à travers une visualisation directe. Cependant, un traitement spécial doit être fait pour garantir une coupe représentative de l'échantillon.

TEM et DRX sont deux outils essentiels [165] pour l'évaluation de la structure du nanocomposite. Cependant, le TEM donne seulement une information qualitative sur l'échantillon entier, alors que les pics à grand angles dans les DRX permettent une quantification des changements dans l'espace interlamellaire. Typiquement, quand l'espace interlamellaire est de 6-7nm dans les nanocomposites intercalés ou lorsque les couches deviennent relativement désordonnées dans les nanocomposites exfoliés, l'appareillage de DRX associé n'étant pas utile. Cependant des études récentes de diffusion des rayons X à faibles angles (SAXS) et DRX donnent une caractérisation quantitative de la nanostructure et la structure cristalline des nanocomposites [166].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Mascolo G., Mascolo M.C., On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect, *Micro por. Mesopor. Mat.*, 214: 246-248, **2015**.

[2] *Besson H., Caillere S. Et Henin S., Conditions de formation de divers hydrocarbonates voisins de l’hydrotalcite, Bull.Groupe français. Argile XXVI: 79 – 89, 1973.*

[3] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal, Today*, 11:173-301, **1991**.

[4] Hadnadjev M.T., Vulic R., Marinkovic-Neducin Y., Suchorski H.W, The iron oxidation state in Mg–Al–Fe mixed oxides derived from layered double hydroxides: An XPS study, *Applied Surface Science*, , 254: 4297-4302, **2008**.

[5] *Rives V., Ulibarri M. A, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, Coordination Chemistry Reviews, 181: 61-120, 1999.*

[6] **Hans C., Bruun H., Christian B.**, Synthesis and characterization of pyroaurite, *Appl. Clay Sci.*,10: 5-19, **1995**.

[7] Vucelic M., Jones W. ,et Moggridge G. D., , Cation Ordering in Synthetic Layered Double Hydroxides, *Clays and Clay Minerals* , 45: 803-813,**1997**.

[8] Zribi K., Feller J. F., Elleuch K., Bourmaud A., Elleuch B. ,Conductive polymer composites obtained from recycled poly(carbonate) and rubber blends for heating and sensing applications,*Polym. Adv. Technol.*, 17: 727-731, **2006**

[9] Bokobza L., Elastomeric composites. I. Silicone composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93: 2095-2104, **2004**.

[10] Camino G., Costa L., Performance and mechanisms of fire retardants in polymers, a review, *Polym. Degrad. Stabil*, 20:271-294, **1988**.

[11] Stewart R., Nanomaterials: Still climbing the steep curve of material development, *Plast. Eng*, 62: 14-24, **2006**.

[12] Faure C., Delmas C.,and Willmann P., Electrochemical behavior of α -cobalted nickel hydroxide electrodes, *J. Power Sources*, 36 :497 -506, **1991**.

[13] Guerlou-Demourgues L., and Delmas C., Effect of iron on the electrochemical properties of the nickel hydroxide electrode. *J. Electro chem. Soc.*, 141: 713–717, **1994**.

[14] Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., De Roy A. and Besse J.P, Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem.*, 10: 1007 -1011. **2000**.

- [15] Behrens P., Speckbacher M., Langhals H., Composites of Perylene Chromophores and Layered Double Hydroxides: Direct Synthesis, Characterization, and Photo Chemical Stability, *Adv. Funct. Mater*, 13: 241-248, **2003**.
- [16] **Kopka H., Beneke K., Lagaly G.**, Anionic surfactants between double metal hydroxide layers, *J. Colloid Interf. Sci.*, 123 :427-436, **1988**.
- [17] **Walter T.Reichle.**, *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite, Solid State Ionics, 135-141, 1986*.
- [18] **Yamaguchi O., Taguchi H., Miyata Y., Yoshinaka M., Shimizu K.**, Characterization of magnesium-aluminum double hydroxide prepared from alkoxides and its products of thermolysis, *Polyhedron*, 6 : 1587-1592, **1987**.
- [19] Duan X., Evans D.G., Mingos D. M. P., editor, Layered Double Hydroxides: *structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, **2005**.
- [20] Wang J., Wei M., Rao R., Evans D.G., Duan X., Structure and thermal decomposition of sulfated β -cyclodextrin intercalated in a layered double hydroxide, *J. Solid State Chem.* 177: 366-371, **2004**.
- [21] Leroux F., Besse J.P., Édifices lamellaires inorganiques/polymère : une valeur ajoutée mutuelle : le cas des hydroxydes doubles lamellaires. *Actua. Chem.*, 274: 23–27, **2004**.
- [22] Arizaga GGC., Satyanarayana KG., Wypych F., Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ion.*, [178](#): 1143-1162, **2007**.
- [23] Martin J., Jack M., Hakimian A., Vaillancourt N., Villemure G., Electrodeposition of Ni-Al layered double hydroxide thin films having an inverse opal structure: Application as electrochromic coatings, *Journal of Electro analytical Chemistry*, 780: 217–224, **2016**.
- [24] Sposito G., The environmental chemistry of aluminium, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1989**.
- [25] Yasuda E., Ramesh K.S., Kimura S., Creep of ceramics at high temperatures-mechanisms and microstructures, Tokyo institut of technology, report of the laboratory of engineering materials. Tokyo, **1985**.
- [26] Chokshi A.H.; Porter J.R., Creep deformation of an alumina matrix composite reinforced with silicon carbide whiskers., *J.Am.Ceram.Soc.*, 68: 144-145, **1985**.
- [27] Hsu P.H., Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides, Minerals in Soil Environments, Volume 1, Second Edition, Ed: J. B. Dixon, S. B. Weed, **1989**.
- [28] Gevans A., Rana AS., High temperature failure mechanisms in ceramics, *Acta metall.*, 38, 129-141, **1980**.
- [29] Flock W.M., Bayer processed aluminas. Ed. Onoda, G.Y.and.Hench, L.L. N.Y., 85-100, **1978**.

- [30] Badkar P.A., Bailey J.E. The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina, *J.Mater.Sci.* 11, 1794-1806, **1976**.
- [31] Raman S.V., et al., Characterisation and initial sintering of a fine alumina powder. N.Y. 16 : 253-264, **1984**.
- [32] Mabrak N.E., Etude de la dispersion de l'alumine, ISIC. Mémoire de fin d'étude, Louvins. France, **1985**.
- [33] Crepaldi EL., Pavan PC., Valim J.B., Anion Exchange in Layered Double Hydroxides by Surfactant Salt Formation, *J. Mater. Chem*, 10:1337-1343, **2000**.
- [34] De Roy A., Forano C., Besse J.P., Rives V., editor, Layered Double Hydroxides: present and Future, Nova science Publishers, New York, **2001**.
- [35] Serna C. J., Rendon J. L., Iglesias J. E., Clays Clay Miner., Crystal-chemical study of layered $[Al_2Li(OH)_6]^+ X^- nH_2O$, 30:180-184, **1982**.
- [36] Ogawa M., Asai S., Hydrothermal synthesis Chemical Compounds, *Chem. Mater.* 12: 3253-3255, **2000**.
- [37] Israeli Y., Taviot-Gueho C., Besse JP., Morel JP., Morel-Desrosiers N., Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc-aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetric study, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 5: 791-796, **2000**.
- [38] Xu ZP, Braterman PS., High affinity of dodecylbenzenesulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes *J. Mater. Chem.* 13: 268-273, **2003**.
- [39] Wei M., Shi J., Wang Y., Li X., Duan J., Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD, *Solid State Chem.*, 177: 366-371, **2004**.
- [40] De Roy A., Forano C, Besse J.P., Rives V., editor, Layered Double Hydroxydes : present and Future, Nova Science Publishers, New York, **2001**.
- [41] Meyn M., Beneke K., and Lagaly G., Anion-exchange reactions of layered double hydroxides, *Inorg. Chem*, 29: 5201-5207, **1990**.
- [42] Morioka H., Tagaya H., Karasu M., Kadokawa J.I. , Chiba K., Preparation of hydroxy double salts exchanged by organic compounds, *J. Mater. Res.* 13:848-851, **1998**.
- [43] Iyi N., Kurashima K. and Fujita T., Orientation of an Organic Anion and Second-Staging Structure in Layered Double-Hydroxide Intercalates, *Chem. Mater.*, 14: 583-589, **2002**.
- [44] Géraud E., Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuse, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, **2006**.
- [46] Vaysse C., Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, **2001**.

[47] Li F., Zhang L. H., Evans, Forano C., Duan X., Structure and thermal evolution of Mg-Al layered double hydroxide containing interlayer organic glyphosate anions, *Thermochim. Acta.*, 424: 15-23, **2004**.

[48] *Wypych F., Robert FB., Schoonheydt A., From polymers to clay polymer nanocomposites, Developments in Clay Science*, 9: 331-359, **2018**.

[49] Mascolo G., Mascolo MC., Microporous and Mesoporous Materials, In the Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) by Reconstruction Method Based on the “Memory Effect”, 214: 246-248. **2015**.

[50] Lü Z., Zhang FZ., Lei XD., Yang L., Evans DG., Duan X, Microstructure-controlled synthesis of oriented layered double hydroxide thin films: Effect of varying the preparation conditions and a kinetic and mechanistic study of film formation, *Chem. Eng. Sci.*, 62: 6069-6075, **2007**.

[51] Newman SP., Jones W., Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions, *J. Solid State. Chem.* 148:26-40, **1999**.

[52] Williams G. R., Norquist AJ., O’Hare D., Time-Resolved, In Situ X-Ray Diffraction Studies of Staging during Phosphonic Acid Intercalation into [LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O, *Chem. Mater.* 16: 975-981, **2004**.

[53] *Khan A.I., Lei L., Norquist AJ., O’Hare D., Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide Electronic supplementary information (ESI) available, Chem. Commun.*, 22: 2342-2343, **2001**.

[54] Fudala A., Palinko I., Kiricsi I., Preparation and Characterization of Hybrid Organic-Inorganic Composite Materials Using the Amphoteric Property of Amino Acids: Amino Acid Intercalated Layered Double Hydroxide and Montmorillonite, *Inorg. Chem.* 38: 4653-4658, **1999**.

[55] Gardner E. A., Yun, S. K. Kwon T., Pinnavaia T. J., Layered Double Hydroxides Pillared by Macropolyoxometalates, *Appl. Clay Sci.*,13: 479-494, **1998**.

[56] Beaudot P., de Roy M. E., Besse J. P., Intercalation of Platinum Complex in LDH Compounds, *J. Solid. State Chem.*, 161: 332-340, **2001**.

[57] Wang C. J., Wu Y. A., Jacobs R. M. J, Warner J. H., Williams G. R., D. O’Hare, Reverse micelle synthesis of Co–Al LDHs: Control of particle size and magnetic properties, *Chem.Mater.* 23: 171-180, **2011**.

[58] Del Arco M., Carriazo D., Gutierrez S., Martin C., Rives V., *Inorg. Chem.*, Synthesis and Characterization of New Mg₂Al-Paratungstate Layered Double Hydroxides, 43 (1) 375-384, **2004**.

[59] Newman SP., Jones W., Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests, *New J. Chem.*,22:105-115, **1998**.

[60] Taviot-Guého C., Feng Y., Faour A., Leroux F., *Intercalation chemistry in a LDH system: anion exchange process and staging phenomenon investigated by means of time-resolved, in situ X-ray diffraction*, *Dalton Trans.*, 39: 5994-6005, **2010**.

[61] Hibino T., Jones W., *New approach to the delamination of layered double hydroxides*, *J. Mater. Chem.*, 11: 1321–1323, **2001**.

[62] Touati S., *Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate*, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Thèse de doctorat, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, **2013**.

[63] Hibino T., *Delamination of Layered Double Hydroxides Containing Amino Acids*, *J. Chem. Mater.*, 16: 5482–5488, **2004**.

[64] Liu Z., Ma R., Osada M., Iyi N., Ebina Y., Takada K., Sasaki T., *Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co–Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4872–4880, **2006**.

[65] Wang Q., O'Hare D., *Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets*, *Chem. Rev.*, 112 : 4124–4155, **2012**.

[66] Johnsen R. E., Norby P., *A Structural Study of Stacking Disorder in the Decomposition Oxide of MgAl Layered Double Hydroxide: A DIFFaX+ Analysis*, *J. Phys. Chem. C.*, 113: 19061-19066, **2009**.

[67] Ivarez M.G., *A comprehensive study on iodine uptake by selected LDH phases via coprecipitation, anionic exchange and reconstruction*, *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 307: 111–121, **2016**.

[68] Seftel E.M., Cool P., Lutic D., *Mg–Al and Zn–Fe layered double hydroxides used for organic species storage and controlled release*, *Mater. Sci. Eng. C*, 33:5071-5078, **2013**.

[69] Kowalik P., Konkol M., Kondracka M., Prochniak W., Bicki R. & Wiercioch P., *Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies*, *Appl. Catal. A General*, 464: 339-347, **2013**.

[70] Li B. X., He J., Evans D. G., Duan X., *Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system—Intercalation and *in vitro* release of fenbufen*, *Appl. Clay Sci.* 27: 199-207, **2004**.

[71] Chibwe K., Jones W., *Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 21: 926-927, **1989**.

[72] Li L., Mo D., Luo Q. S., *Reconstruction and Characterization of Zn, Al Hydrotalcite Like Compound*, *Chinese J. Inorg. Chem.*, 20: 256-260. **2004**.

[73] Kooli F., Depege C., Ennaqadi A., De Roy A., Besse JP., *Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides*, *Clays Clay Miner.*, 45: 92-98. **1997**.

- [74] Vyalikh A., Costa F. R., Wagenknecht U., Heinrich G., Massiot D., Scheler U., From Layered Double Hydroxides to Layered Double Hydroxide-Based Nanocomposites: A Solid-State NMR Study, *J. Phys.Chem. C.*, 113: 21308-21313, **2009**.
- [75] Xue X., Zhang H., Zhang S., Preparation of MgAl LDHs Intercalated with Amines and Effect on Thermal Behavior for Poly(vinyl chloride), *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 4: 258-266, **2014**.
- [76] Rocha J., Del Arco M., Rives V., Ulibarri M.A., Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and Al MAS NMR study, *J. Mater. Chem.*, 9: 2499-2503, **1999**.
- [77] You Y., WZhao H.T., Vance G. F., Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.*, 21:217–226, **2002**.
- [78] Kuwahara T., Tagaya H., Chiba K., Photochromism of spiropyran dye in Li-Al layered double hydroxide, *Micropor. Mater.*, 4: 247-250, **1995**.
- [79] MartionM. J. S., VillaM. V., M. Sanchez-Camazano, Glyphosate-hydrotalcite interactionas influenced by pH, *Clays Clay Miner.*, 47: 777-783, **1999**.
- [80] E. Kanazaki, Intercalation in hydrotalcite-like layered Zn/Al-double hydroxides with naphthalenedisulphonates, *J. Mater. Sci.*, 30: 4926-4929, **1995**.
- [81] Corma A., Fornes V., Rey F., Cervilla A., Llopis E., Ribera A., Catalytic air oxidation of thiols mediated at a Mo(VI)O₂ complex center intercalated in a Zn(II)-Al(III) layered double hydroxide host, *J. Catal.*, 152 : 237- 342, **1995**.
- [82] Barbosa C. A. S., Ferreira A.M.D.C., Constantino V.R.L., Coelho A. C. V., Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxides Containing (Tetrasulfonatedporphyrin) cobal, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem*, 42:15-23. **2002**.
- [83] Assaker I. B., Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires - application aux biocapteurs, Thèse de doctorat, Université d' Evry-Val d'Essonne, **2009**.
- [84] Choy J. H., Choi S.-J., Oh J.-M., & Park T., Clay Minerals and Layered Double Hydroxides for Novel Biological Applications, *Applied Clay Science*, 36: 122–132, **2007**.
- [85] He J., Wei M., Duan X., in: Duan X., Zhang F. Z. (Eds.), *Chaceng Zuzhuangyu Gongneng Cailiao*, Chemical Industry Press, Beijing, 17 :48, **2007**.
- [86] Xu Z. P., Zhang J., Adebajo M. O., Zhang H., Zhou C., Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *App. Clay Scien.* 53:139–150, **2011**.
- [87] Debecker DP., Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis, *J. Chem. Eur.*, 15: 3920 – 3935, **2009**.
- [88] Kamigaito O., Kawasumi M., Hohzaki M., Kojima Y., Okada A., US Patent.481074, **1993**.

- [89] Beaudot P., De Roy M. E, Besse JP., Intercalation of noble metal complexes in LDH compounds, *J. Soli.Stat. Chem*, 177: 2691-2698, **2004**.
- [90] Beaudot P., De Roy ME., Besse JP., Intercalation of Platinum Complex in LDH Compounds, *J. Soli.Stat. Chem*. 161: 332-340, **2001**.
- [91] De Roy A., Besse J.P., Conductivité ionique de composés de type hydrotalcite, *Soli. Stat. Ioni.*, 35: 35-43, **1989**.
- [92] Mousty C., Kaftan O., Prevot V., Forano C., Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices : Role of LDH composition, *Sens. Actua. B*, 133: 442-448, **2008**.
- [93] Mousty C., Therias S., Forano C., Besse JP, Anion-exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions, *J. Electroanal. Chem.*, 374: 63-69, **1994**.
- [94] Forano C., Wypych F., Satyanarayana KG, in *Clays Surfaces: Fundamentals and applications*, (Eds.) Elsevier New York, 1, **2004**.
- [95] Desigaux L., Belkacem M.B, Richard P., Cellier J., Léone P., Cario L., Leroux F., Taviot-Guého C., Pitard B., Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids, *Nano.Lette.*, 6: 199-204, **2006**.
- [96] Mousty C., Prevot V., Hybrid and biohybrid layered double hydroxides for electrochemical analysis, *Anal Bioanal. Chem.*, 405: 3513-3523, **2013**.
- [97] Prevot V., Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **1999**.
- [98] Miyata S., *Clays Clay Miner.*, The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: the Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, 23: 369-375, **1975**.
- [99] Liu J., Song J., Xiao H., Zhang L., Qin Y., Liu D., Hou W., Du N., Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technology* 253: 41-45, **2014**.
- [100] Schutz A. And Biloen P., Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. Polymerization of silicate anions, *J. Solid State Chem.*, 68: 360- 368, **1987**.
- [101] Hernandez-Moreno M.J., Ulibarri M.A., Rendon JL., and Serna CJ., IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Phys. Chem. Miner.*, 12: 34-38, **1985**.
- [102] Kaneyoshi M. and Jones W., Formation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions, *J. Mater. Chem*, 9: 805 – 811, **1999**.
- [103] Gastuche MC., Brown G. and Mortland M. M., Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides: Preparation and Characterization of Compounds Formed in Dialysed Systems, *Clay Miner.*, 7:177-192, **1967**.

- [104] Miyata S., and Hirose T., Adsorption of N₂, O₂, CO₂ and H₂ on Hydrotalcite-Like System: Mg²⁺-Al³⁺-(Fe(CN)₆)⁴⁻, *Clays Clay Miner.*, 26: 441-447, **1978**.
- [105] Miyata S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.*, 31 : 305–311, **1983**.
- [106] Ross G. J. and Kodama H., Properties of a Synthetic Magnesium-Aluminum Carbonate Hydroxide and Its Relationship to Magnesium-Aluminum Double Hydroxide, Manasseite and Hydrotalcite, *Am. Miner.*, 52: 1036-1047, **1967**.
- [107] Juan B.S., Paez E. A, Oyama S. T., Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach, *Química Nova*, 27: 574-581, **2004**.
- [108] Sato T., Wakabayashi T., Shimada M., Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide of (Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}), *Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25: 89-92, **1986**.
- [109] P. Grandvallet, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, **1985**.
- [110] Bish D. L. and Brindley G. W., A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group, *Am. Mineral.*, 62: 458-464, **1977**.
- [111] Miyata, S., Industrial use of hydrotalcite-like compounds. *Kagaku Gijutsushi Mol.* 15: 32–37, **1977**.
- [112] Leroux F., Stimpfling T., Hintze-Bruening H. Relevance and performance of LDH platelets in coatings. *Recent Pat. Nanotechnol.*, 6: 238-48. **2012**.
- [113] Herrero M., Martínez-Gallegos S., Labajos F. M., Rives V., Layered double hydroxide/polyethylene terephthalate nanocomposites. Influence of the intercalated LDH anion and the type of polymerization heating method, *J. Solid State Chem.*, 184: 2862–2869, **2011**.
- [114] Giese R.F., Hydroxyl orientations in gibbsite and bayerite, *Acta Cryst.*, B32: 1719-1723, **1976**.
- [115] Baker B.R et Person R.M., Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure, *J. Catalysis*, 33: 265, **1974**.
- [116] Hsu P.H., *Minerais in soil environments*, 2nd Ed. par Dixon J.B. et Weed S.B., Soil Science Society of America Edition, Chapter 7, 331-378. **1964**.
- [117] Elderfield H. et Hem J.D., The Development of Crystalline Structure in Aluminium Hydroxide Polymorphs on Ageing, *Mineral. Mag.*, 39: 89, **1973**.
- [118] Rajendran M., Bhattacharya A.K., Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors, *Mater. Lett.* 39:188-195, **1999**.
- [119] Mercury J. M. R., Pena P., De Aza A. H., Sheptyakov D., Turrillas X., On the decomposition of synthetic gibbsite studied by neutron thermodiffraction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 : 3728-3733, **2006**.

- [120] Kano J., Saeki S., Saito F., Tanjo M., Yamazaki S., Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides, *Int. J. Miner. Process.*, 60: 91-100, **2000**.
- [121] Rossignol S., Kappenstein C. Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina, *Int. J. Inorg. Chem., Materials* 3: 51-58, **2001**.
- [122]. Palkar V. R, Thapa D., Multani M. S., Malgan S.G., Densification of nanostructured alumina assisted by rapid nucleation of α -alumina, *Mater. Lett.* 39: 188-195, **1999**.
- [123] Ingram-Jones V. J., et al , Dehydration sequence of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects, *J. Mater. Chem.*, 6 : 73-79, **1996**.
- [124] Jouenne C. A., *Traité de céramiques et Matériaux Minéraux*, Ed, SEPTIMA, Paris, **1990**.
- [125] JORAND Y., *Matériaux à base d'alumine pour applications thermomécaniques : objectifs, renforcement, élaboration*, Rapport interne. INSA, Lyon , France, **1991**.
- [126] Ahrens M., *An Overview of the U.S. Fire Problem*, National Fire Protection Association, **2010**.
- [127] Mennear J.H. et Lee C.C., Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: literature review and health assessment, *Environmental Health Perspectives*, 102 : 265-274 ,**1994**.
- [128] Amash A., Zugenmaier P., Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber reinforced polypropylene composite, *J.Appl. Polym. Sci.*, 63:1143-1154, **1997**.
- [129] Leong Y. W., Abu Bakar M. B., Mohd Z. A. Ishak et al. , Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (5): 3315-3326, **2004**.
- [130] Trotter J. R., et Petke F. D., Hot melt pressure-sensitive adhesives , U.S. Patent N° 4,022,728, **1977**.
- [131] Wakabayashi T. et Sugii S., Amorphous polypropylene based hot-melt adhesives containing thermoplastic elastomers, *Eur. Pat. Appl. N° 285,430 A2* ,**1988**.
- [132] Senniger T., Catalyse de polymérisation, Article J 1 260 - Techniques del'ingénieur.
- [133] Duval C., Polypropylènes (PP), Article AM 3 320 - Techniques de l'ingénieur,
- [134] Kaminsky W., Laban A., Metallocene catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 222: 47-61, **2001**.
- [135]M. Fontanille et Y. Gnanou, Structure moléculaire et morphologie des polymères, Article A 3 042 Techniques de l'ingénieur.

- [136] Iroh J. O., Berry J. P., Mechanical properties of nucleated polypropylene and short glass fiber-polypropylene composites, *Eur. Polym. J.*, 32 (12): 1425-1429, **1996**.
- [137] Iroh J. O., Berry J. P., Heterogeneous nucleation of short glass fibre-polypropylene composites, *Polymer*, 34 (22): 4747-4751, **1993**.
- [138] li B., Hu G. H., Cao G. P., supercritical carbon dioxide assisted dispersion of sodium benzoate in polypropylene and crystallization behavior of the resulting polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (4):3212-3220, **2006**.
- [139] Natta G., Corradini P., *Nuovo Cimento*, suppl., 15: 40, **1960**.
- [140] Cheng S.Z.D., Janimak J.J., Rodriguez J., Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers, In: *Polypropylene: Structure and morphology*, 1ere edition, Chapman & Hall, **1995**.
- [141] Varga J., Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *J. Mat. Sci.*, 27: 2557, **1992**.
- [142] Cailleau P., Effets thermiques et dommage mecanique au cours de la fatigue du polypropylene", these de doctorat de l'universite de Poitiers, **1996**.
- [143] Karger-Kocsis J.; *Polypropylene : Structure, blends and composites*, Vol. 1, 1er edition, Chapman & Hall, **1995**.
- [144] Keith H.D., Padden Jr F.J., Walker N.M., Wyckoff H.W. ; Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene, *Appl. Phys.* 30: 1485, **1959**.
- [145] Labour T., Gauthier C., Seguela R., Vigier G., Bomal Y., Orange G. ; mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation, *Polymer* 42: 7127-7135, **2001**.
- [146] Tordjeman Ph., Robert Ch., Gerard P., The mechanical properties of α , β polypropylene, *Materiaux*, Tours- France, 21-25, **2002**.
- [147] O'Kane W.J., Young R.J., Ryan A.J. ; The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B-34: 427-458, **1995**.
- [148] G'Sell C., Dahoun A., Favier V., Hiver J.M., Philippe M.J., Canova G.R. ; Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation, *Polym. Eng. Sci.*, 37: 1702-1711, **1997**.
- [149]. Seymour R. B, *History of Polymer Science and Technology* , Ed. by R. B. Seymour New York : M. Dekker, **1982**.
- [150] Daly L. E., US Patent N° 2,439, 202, **1948**.
- [151] Utracki L. A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Munich: Hanser, **1990**.
- [152] Cartier H., Hu G. H., A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends, *Polymer*, 42 : 8807-8816, **2001**.

- [153] Sanchez C., Ribot F., Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry, *J. Mater. Chem.*, 9:35-44, **1999**.
- [154] Kelly A., Concise Encyclopidia of composite, *Matérials*, New York, Nanocomposites, 201, **1994**.
- [155] Oriakhi C. O., Polymer, Nanocomposition Approach to Advanced Materials, *J. Chem. Ed.*, 77:1138, **2000**.
- [156] Daniel M. C., Astruc D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 104: 293-346, **2004**.
- [157] Shipway A. N., Katz E., Willner I., Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications, *Chem. Phys. Chem.* 1:18-52. **2000**.
- [158] Kuila T., Srivastava S. K., Bhowmick A. K., Saxena A. K., Thermoplastic polyolefin based polymer – blend-layered double hydroxide nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 68: 3234–3239, **2008**.
- [159] Lonkar S., Therias S., Leroux F., J.-L Gardette, Singh R. P, Thermal, mechanical, and rheological characterization of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 52: 2006–2014, **2012**.
- [160] Nagendra B., Mohan K., Gowd E. B, Polypropylene/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: Influence of LDH Particle Size on the Crystallization Behavior of Polypropylene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7: 12399– 12410, **2015**.
- [161] Costa FR., Saphiannikova M., Wagenknecht U., Heinrich G., Layered Double Hydroxide Based Polymer Nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.*, 210:101–168, **2007**.
- [162] Biswas M, Ray S.S., Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.* 155, 167–221, **2001**.
- [163] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview., *Appl. Clay. Sci.* 15: 11–29, **1999**.
- [164] Vaia R.A., Giannelis E.P., Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30: 8000–9, **1997**.
- [165] Fedullo N., Sclavons M., Bailly C., Lefebvre J.M., Nanocomposite from Untreated Clay: A myth, *macromo.Symp.*, 233: 235-245, **2006**.
- [166] Morgan A.B., Gilman J.W., Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study, *J. Appl. Polym. Sci.* 87: 1329–38, **2003**.

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1 MATIERES PREMIERES UTILISEES

II.1.1 Hydroxydes d'aluminium

L'étude a porté sur la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (trihydroxyde d'aluminium) de provenance industrielle, commercialisée par la société algérienne (Diprochim). Cette poudre contient : 61.31% Al_2O_3 , 0.64% SiO_2 , 02.42% CaO , 00.30% MgO , 00.16% Fe_2O_3 et plus de 34% de l'eau de structure. La taille moyenne de cette poudre est égale 15 μm , et sa densité volumique est de l'ordre de 3,106 g/cm^3 .

II.1.2 Les acides gras

Acide palmitique : Structure chimique $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, de masse moléculaire 256,43 g /mole

Acide stéarique : Structure chimique $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, de masse moléculaire 284,49 g /mole

II.1.3 Le polypropylène

Le polypropylène utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque PP, HF700SA, et sous forme de granulés.

Description : HF700SA est un homopolymère de polypropylène destiné au moulage d'injection. Ce matériel a d'excellentes propriétés mécaniques équilibrées et il est facile à traiter. On résume les différentes propriétés de ce matériau ainsi que les données de fournisseur pour ce grade du PP dans le Tableau suivant :

Tableau II-1 : Les propriétés de polypropylène utilisé.

Densité	905 kg/m^3	ISO 1183
La masse volumique	de 500 à 600 kg/m^3	
Indice de fluidité (230° C /2,16kg)	21 g/10min	ISO 1133
Module d'élasticité (1 mm /min)	1.500 MPa	ISO 527-2
Déformation en traction au seuil d'écoulement (50 mm / min)	8%	ISO 527-2
Contrainte de traction au seuil d'écoulement (50 mm / min)	34 MPa	ISO 527-2
Température de ramollissement Vicat (10 N)	153 ° C	ISO 306
Résistance aux chocs Charpy, sans entaille (23 °C)	80 kJ/m^2	ISO 179/1eU

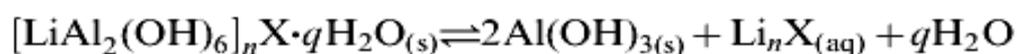
II.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.2.1 Etude la synthèse d'un double hydroxyde lamellaire

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de la synthèse d'un composé hydroxyde double lamellaire (HDL) à base de gibbsite $\text{Li}(\text{OH})_3$ intercalé par différents sels de lithium. En deuxième étape, on a procédé à l'échange anionique entre le précurseur $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n \cdot X \cdot q\text{H}_2\text{O}$ et les acides gras C_{16} et C_{18} , dans le but d'avoir un bon renforcement entre la charge et la matrice polymérique, qui nécessite des interactions entre les phases organique et inorganique. Les phases obtenues sont caractérisées par différentes méthodes physico-chimiques.

II.2.1.1 Synthèse du $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n \cdot X \cdot q\text{H}_2\text{O}$

Le double hydroxyde lamellaire $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n \cdot X \cdot q\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé en utilisant des méthodes déjà rapportées [1-4]. Dans une expérience standard, la synthèse de ces composés est basée sur le principe suivant : L'intercalation a été réalisé en remuant une suspension du gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans un soluté contenant 200 ml d'eau désionisée avec un excès molaire de six fois de sel de lithium (LiCl , LiBr et LiNO_3) à 90°C , maintenue pendant 15 heures et sous une atmosphère azotée, pour éviter une contamination par les anions carbonate (voir la figure II.1). Les échantillons ont été lavés de 5-10 ml d'eau désionisée et puis séchés dans une étuve à 90°C pendant 2 heures, pour donner des échantillons la composition idéalisée, selon la réaction suivante :



II.2.1.2 Réactions d'échange d'anions

Les acides gras intercalés ont été introduits comme suit : 7 moles de précurseur $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n \cdot X \cdot q\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté avec un excès de 4 fois d'acide stéarique ou palmitique. La suspension est agitée à une température ambiante sous un bullage d'azote, qui est maintenu tout au long de la synthèse, afin d'éviter une contamination éventuelle par les carbonates. Après 48 h de mûrissement, le produit de réaction est récupéré par centrifugation, lavé 3 fois avec de l'eau décarbonatée puis séché à température ambiante dans une étuve. Cette étape de lavage permet d'éliminer l'excès d'anions et les contre-ions des sels de précurseurs présents dans le milieu. Après l'étuvage la suspension est broyée dans un mortier puis tamisé dans le but

de faciliter sa caractérisation et son incorporation dans la matrice polymère. L'ensemble de ses étapes est schématisé dans la Figure II.2.

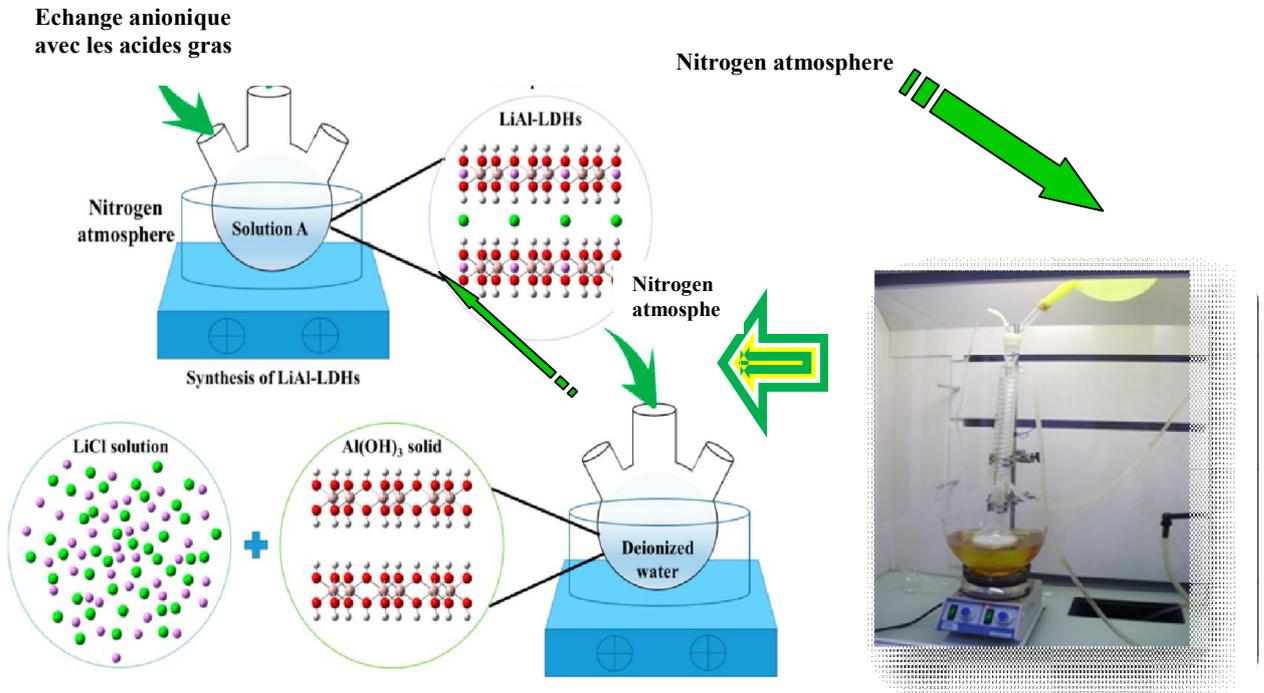


Figure II.1 : protocole expérimentale de la synthèse d'un double hydroxyde lamellaire LiAl-HDL par intercalation différents sels de lithium dans la gibbsite.

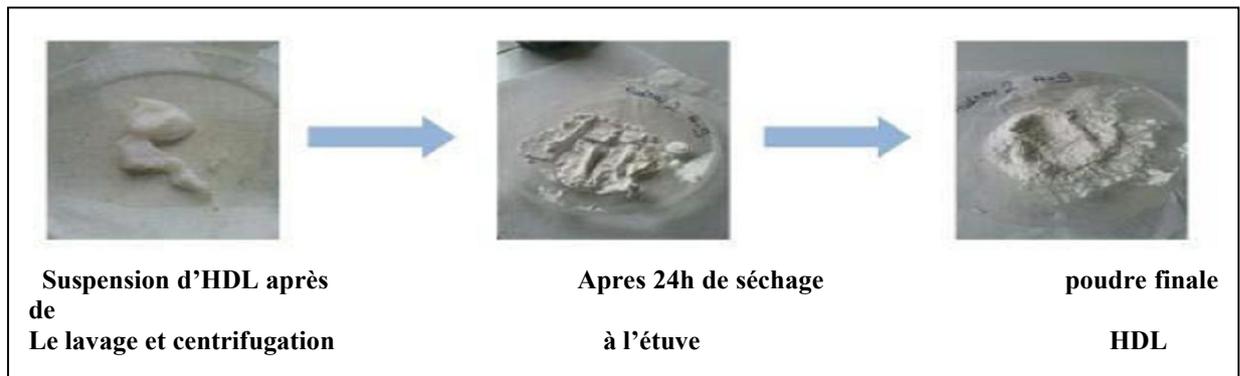


Figure II.2 : Schéma des étapes pour l'obtention d'une poudre HDL.

Les matériaux synthétisés ont été étudiés à l'aide d'un ensemble de techniques physiques et chimiques dans le but de préciser leurs homogénéités texturales et structurales ainsi que leurs caractéristiques thermiques. Ces caractérisations structurales et morphologiques ont été effectuées à l'aide de diverses techniques: diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique (MEB), spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG/ DTG).

II.2.2 Matériaux hybrides : polypropylène / charge double hydroxyde lamellaire

L'amélioration des propriétés ignifuges de ces composites a été étudiée et publiée dans la littérature, mais les effets sur la résistance mécanique n'ont pas été abordés. Le trihydrate d'aluminium (ATH) modifié par des sels de lithium est ajouté au polypropylène (PP) pour fabriquer un composite ignifuge. Les mélanges de composite PP/LiAl-HDL sont plus résistants au feu que le PP pur.

Différentes concentrations de LiAl-HDL sont généralement ajoutées à PP pour différentes applications afin d'augmenter ses propriétés de flamme. [5]. Les propriétés thermiques, électriques et ignifuges de HDL mélangé à différents polymères, y compris le PP, ont déjà été publiées [5-13], bien qu'il n'y ait pas suffisamment d'information sur la résistance mécanique et la ténacité de ces composites polymères.

Ce travail comprend une étude pour calculer la résistance à la traction, la résistance à la flexion et la résistance à la rupture d'un composite PP/LiAl-HDL. Différents mélanges du composite avec des quantités variables de HDL ont été analysés et les effets taux de la charge sur la résistance finale du composite ont été étudiés. Un simple essai de traction uniaxiale est effectué pour trouver les propriétés de traction, tandis qu'un essai de flexion en trois points selon la norme ASTM est effectué pour calculer la résistance à la flexion.

L'objectif de ce travail, élaboration et étude mécanique d'un nanocomposite à matrice polypropylène PP/ charge lamellaire LiAl-HDL. Nous sommes particulièrement intéressés aux potentialités de l'introduction certains taux de cette charge dans le polymère, le protocole expérimental est représenté selon l'organigramme qui suit : (voir Figure II.3).

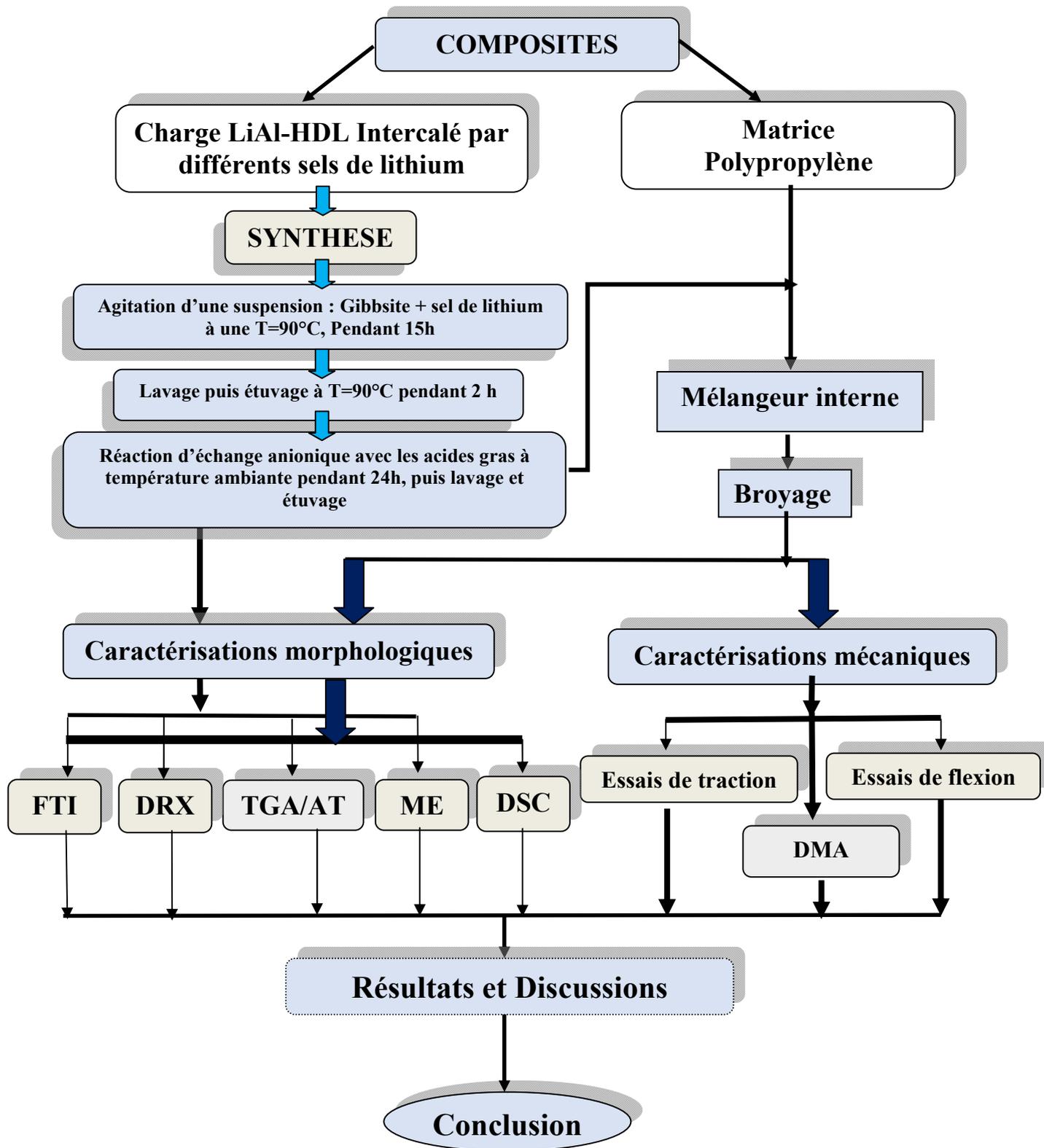


Figure II.3 : Organigramme représentatif de la méthodologie expérimentale suivie pour élaboration d'un matériau hybride.

II.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.3.1 Mélangeur interne

Nous avons réalisé les nanocomposites à l'aide d'un mélangeur interne Brabender type **Haake Rheomix 600**. L'avantage d'utiliser le mélangeur interne est qu'il permet d'étudier les influences des paramètres qui pourraient se rencontrer dans un procédé d'extrusion (taux de cisaillement, température, temps de mélange,) avec peu de matière. De plus, la composition du mélange est facilement contrôlée. C'est pour cette raison que l'influence de la formulation sera étudiée sur le mélangeur interne. En l'occurrence, la notation PP/HDL, exprimée en % massique, sera utilisée pour définir la composition des mélanges pour cette étude. Les caractéristiques du mélangeur interne sont présentées à la Figure II.4 et dans le Tableau II.2.

Ce type d'appareil est constitué d'une cuve régulée en température et de deux rotors non interpénétrés, tournant en sens inverse, avec un rapport de vitesse de 3/2. Le rotor utilisé est de type "**roller rotor**", conçu pour les thermoplastiques. Les paramètres examinés sont la vitesse de rotation (N), le temps de mélange (t_m) et la température de régulation (T_r).

Tableau II.2 : Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600.

Volume de la chambre :	120 cm ³
Volume des rotors :	51 cm ³
Volume effectif de mélange :	69 cm ³
Couple maximum :	160 N.m
Vitesse de rotation :	0-200 tr/min
Vitesse relative des rotors :	3/2(gauche/droite)

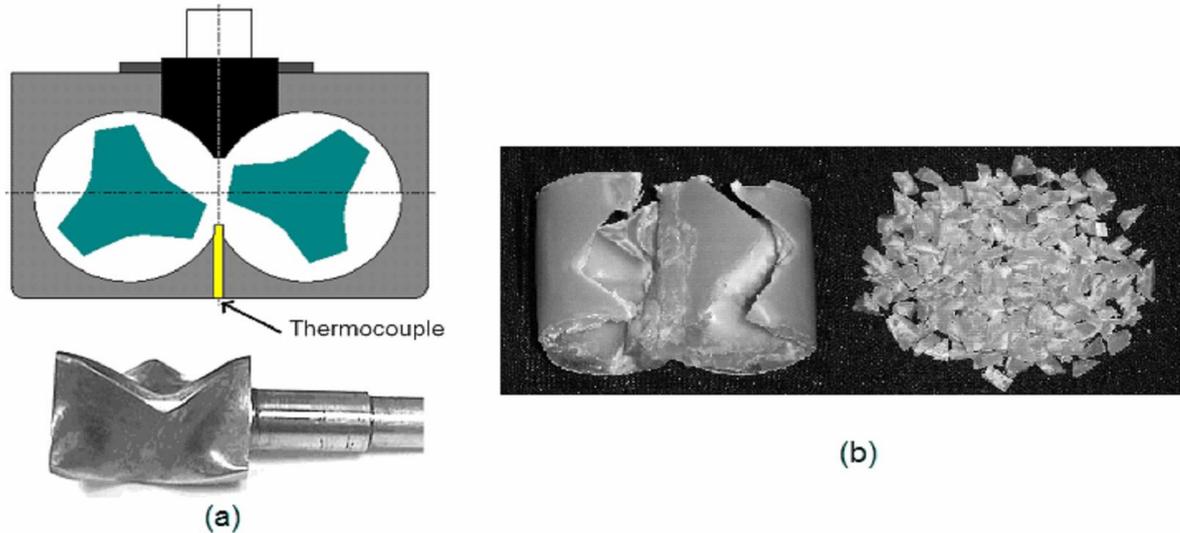


Figure II.4 : (a) Schéma du mélangeur interne et géométrie du rotor utilisé et (b) Extraction de l'échantillon.

II.3.2 Préparation des mélanges

Dans tous les essais réalisés avec le mélangeur interne, la première étape du mixage à impliquer est de préchauffer la matrice PP) à 190 °C pendant un temps de 4 min dans la chambre de malaxage de Brabender. Après le temps de préchauffage, la vitesse du rotor a été maintenue à 60 tr/min pendant 8 minutes de temps de traitement afin d'assurer une distribution uniforme de la chaleur dans les matériaux. La poudre de LiAl-HDL est ensuite ajoutée pour un temps de traitement de 10 minutes. Le couple de mélange a été enregistré pour indiquer l'uniformité du processus de composition entre la charge et la matrice PP. Les deux rotors ont été arrêtés à 10 min de temps de malaxage. Une fois l'essai terminé, la chambre du mélangeur est tout de suite refroidie par un système d'injection d'air à la température régulée de 120°C, ce qui permet de figer le polymère en contact avec la surface de la chambre. Le refroidissement de la chambre à la température de 120°C prend environ 2-3 min. La chambre est ensuite enlevée et l'échantillon est laissé à refroidir à l'air libre jusqu'à être totalement solide (environ 15 min), avant d'être extrait des rotors (Figure II.4b), puis découpé [13].

En note que, un étalonnage de l'appareil s'avère utile, permettant de connaître l'ordre de grandeur du taux de cisaillement ainsi que de la contrainte lors de la réalisation des nanocomposites. Pour cela, des essais de malaxage en mélangeur interne ont été réalisés avec le polypropylène à plusieurs vitesses de rotation à une température de régulation de 190°C pour une masse de 60 g et le taux des charges ajoutées est de l'ordre de 2% à 10 % en masse par rapport PP.

Les échantillons des composites découpés ont ensuite été moulés dans une presse hydraulique chauffée électriquement. Le traitement à chaud consiste à préchauffer le composé granulé à 185°C pendant 10 min et suivi d'un temps de compression de 5 minutes et d'un refroidissement sous pression pendant 5 minutes. Les conditions opératoires utilisées, lors de cette étude, sont fixées et données dans le Tableau suivant.

Tableau II.3 : Conditions de mélangeage utilisées pour les différentes composites de polypropylène/HDLs.

Vitesse de rotation (N) :	60 tr/min
Température de consigne (T_{reg}) :	190 °C
Temps de mélange (t_m) :	10 min

II.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE

II.4.1 Analyse minéralogique (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X sur nos échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre de marque Siemens D5000. Ce diffractomètre est équipé d'un monochromateur en graphite, placé entre l'échantillon et le détecteur (montage arrière). Ce diffractomètre offre deux configurations d'enregistrement, il s'agit d'un montage en réflexion où l'échantillon est déposé horizontalement sur un porte échantillon plan réglable en hauteur. La source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$). La divergence du faisceau est limitée à 0,2°. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 2° et 70° (90° dans certains cas) 2°, en utilisant un impact = 2° pour les montages en incidence rasante.

La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions et elle est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ .

La direction du faisceau monochromatique diffracté est donnée par *la loi de Bragg* (équation II.1) :

$$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (II.1)$$

- λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté,
- n , l'ordre de diffraction
- d , la distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant, θ étant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et il est caractéristique de la distance inter planaire ou inter réticulaire d .

II.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, elle nous renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type E3 Electroscan, Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois. Il est équipé d'une platine Peltier motorisée (-5°C - $+55^{\circ}\text{C}$), une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur. Avant l'analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images (Figure II.5).



Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage (MEB) type E3 Electroscan.

II.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser la nature chimique et physique des polymères chargés, c'est une analyse fonctionnelle des molécules organiques « nature de groupement fonctionnelle ».

L'objectif de cette technique permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) et par analyse thermique, elle renseigne également sur la structure pouvant exister dans les divers échantillons, si la matière est soumise à une radiométrie infrarouge ; on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes constituant la molécule.

Les spectres FTIR ont été réalisés dans la zone centrale IR ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus sur un spectromètre NICOLET 5700 (Figure II.6) par la technique de KBr disque pressé (1 mg de l'échantillon et de 200 mg de KBr).



Figure II.6 : Spectroscopie IRTF NICOLET 5700.

II.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareillage utilisé est la **SETARAM TG-DTA 85**, se décompose en plusieurs parties distinctes : un ordinateur ; un contrôleur et un boîtier de commande ; une unité de commutation de gaz et l'unité de mesure (voir figure II.7). Cette technique d'analyse thermique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du profil de température qui lui est appliqué, muni d'une enceinte étanche dans laquelle l'échantillon est placé sous flux d'air. L'analyse consiste à appliquer une rampe de température de 20 à 850°C, avec une vitesse de chauffe 5°C/min, dans le but d'observer une perte de masse lors de la dégradation de l'échantillon à haute température.

Le comportement thermique des HDLs est dépendant à la fois de leurs compositions chimiques mais aussi de leurs propriétés morphologiques. Grâce à l'ATG, nous pouvons remonter aux informations concernant la formule chimique des phases HDLs, cela inclut la quantité de molécules d'eau et celle d'anions intercalés. En effet, dans un premier temps on émet l'hypothèse qu'à 200°C, toutes les molécules d'eau sont extraites du matériau. Dans un second temps et grâce à la formule de décomposition thermique du composé, on détermine la composition de l'HDL, car à 900°C sous air, seuls les oxydes sont stables.

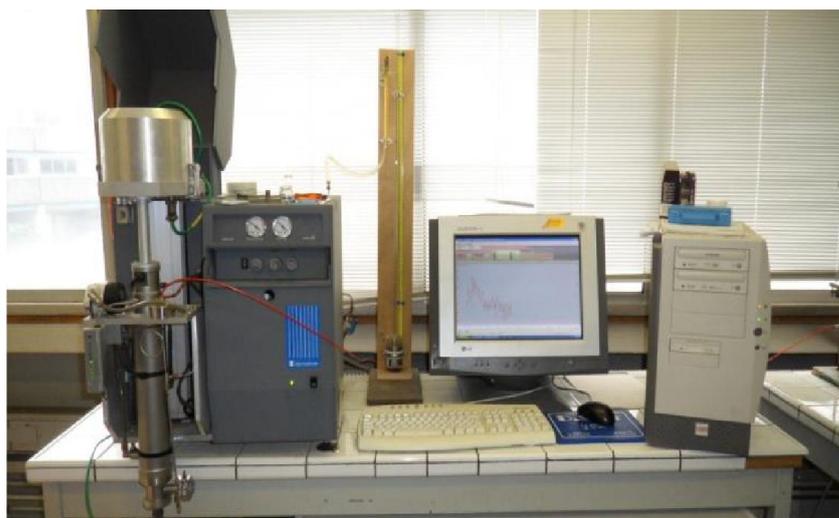


Figure II.7: Thermobalance SETARAM TG-DTA 85.

II.4.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le principe de la DSC repose sur la mesure des variations d'énergie thermique entre un échantillon et sa référence, pour un même programme de température. Avec cette technique on peut mettre en évidence les transitions ou les réactions chimiques, qui génèrent des phénomènes calorifiques endo ou exothermiques. Dans le cas des polymères la mesure DSC est utilisée principalement pour obtenir les informations suivantes : la transition vitreuse T_g , la température de fusion T_f , la température de cristallisation T_c . Le thermogramme donne accès à différentes enthalpies ou informations sur la structure, par intégration des pics endo ou exothermiques.

D'autres informations telles que l'étude cinétique de réactions d'oxydation et de décomposition du polymère peuvent être obtenues en appliquant des programmes appropriés [14]. Le thermogramme de la Figure II.8, représente les phénomènes types que l'on peut observer en DSC.

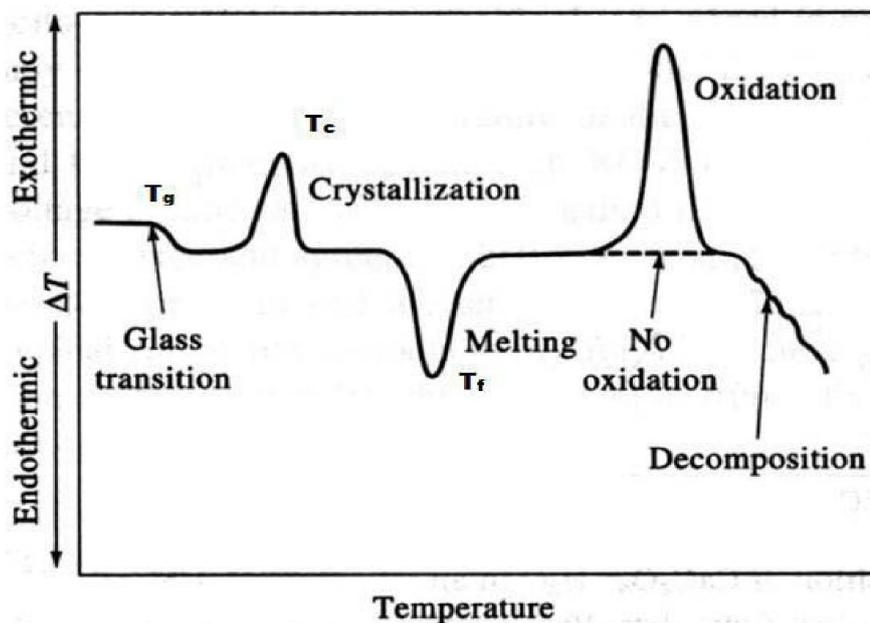


Figure II.8: Exemple de thermogramme de DSC.

L'appareil utilisé est le modèle DSC TA Instruments Q100, équipé d'un four muni de deux plots réglés en température pouvant accueillir d'un côté la référence, et de l'autre l'échantillon à analyser. En pratique, l'échantillon d'environ 8 milligrammes est placé dans un creuset en aluminium, couvert et serti à l'aide d'une presse. Les mesures peuvent être réalisées sous flux d'azote pour éviter l'oxydation à haute température, ou sous flux d'air comprimé (figure II.9).

Afin de déterminer les transitions thermiques des échantillons de polyoléfinés, le programme classique se divise en 3 segments. Dans le cas du PP, la première chauffe consiste à appliquer une rampe de température pour un intervalle de -90 à 200°C à vitesse de 10°C/min. La rampe de refroidissement à 10°C/min de 200°C à 0°C, et la seconde chauffe est identique à la première.



Figure II.9 : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

II.4.6 Caractérisations mécaniques

II.4.6.1 Réalisation des échantillons par moulage par compression

Les échantillons destinés à l'essai de choc, de traction et de dureté ont été conçus par moulage par compression dans presse hydraulique du type Davenport. Le processus de moulage des échantillons d'une épaisseur égale à 2mm, a été effectué à une température de 180°C, sous une pression égale à 200 kg/cm², pendant 10 minutes dont 5 minutes pour le préchauffage et 5 minutes pour la compression. A leur sortie de la presse, les échantillons ont été refroidis à l'air libre.

II.4.6.2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

La spectrométrie mécanique permet d'obtenir les propriétés mécaniques aux petites déformations dans le domaine linéaire.

L'analyse mécanique dynamique a été réalisée à l'aide d'un Rhéomètres Solides ANALYSER (RSA 3). Des échantillons de forme rectangulaire sont découpés dans des films d'épaisseur 100 μ m. La longueur utile des éprouvettes est de 22mm pour une largeur de 4mm. Les essais ont été effectués en mode tension compression à une fréquence de 1 Hz, dans le domaine de température de (-80°C) jusqu'à (120°C) pour PP nanocomposite et de (20°C) jusqu'à (180°C) sous une atmosphère inerte.

II.4.6.3 Test de Traction

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement à l'éprouvette de traction utilisée (figure II.10).

On fixe l'éprouvette entre les deux mâchoires de la machine à une longueur initiale déjà mesurée. La machine est mise en marche jusqu'à la rupture et ensuite la contrainte et l'allongement à la rupture sont calculés pour cinq échantillons.

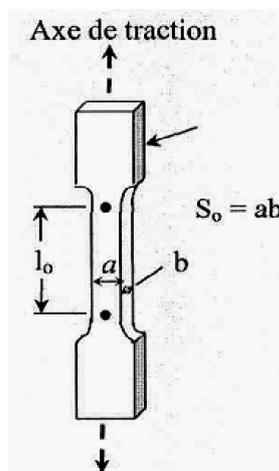


Figure II.10: Éprouvette de traction.

L'essai de traction a été effectué sur des éprouvettes sous forme d'haltères, ayant les dimensions (13x3x115) mm³, sur une machine de traction du type « DELTALAB. E M 516/N 41, France ». La vitesse d'étirage est de l'ordre de 10mm /min. A partir des courbes donnant les variations de contrainte et de la déformation à la rupture en fonction de taux de HDL, nous avons pu déterminer le Module d'élasticité, Contrainte à la rupture ainsi que Déformation à la rupture. Les équations utilisées pour calculer la contrainte à la rupture σ_r et l'allongement à la rupture ϵ_r sont :

A- Module d'élasticité : C'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de contrainte maximale qu'une matière peut supporter. Il représente un critère de rigidité, il s'exprime comme suit :

$$E = \sigma/\epsilon \quad (N/m^2) \dots \dots \dots (II.2)$$

E : Module d'élasticité ;

σ : Contrainte (N/m²);

ϵ : Allongement.

B- Contrainte à la rupture : C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_r = F/S \quad (N/m^2) \dots \dots \dots (II.3)$$

F: Charge de traction supportée par l'éprouvette (N);

S: Section initiale (m²).

C- Déformation à la rupture C'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette. Il est indiqué en pourcentage sous la forme suivante :

$$\epsilon_r = \Delta l/l_0 \quad (\%) \dots \dots \dots (II.4)$$

$\Delta l = l - l_0$: Déformation à la rupture;

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette;

l : Longueur finale de l'éprouvette.

II.4.6.4 Test sollicitation en flexion 3 points

II.4.6.4.1 Introduction

Le type d'essais le plus employé pour déterminer les caractéristiques mécaniques et le comportement des matériaux composites est en fait la flexion. Ce choix correspond souvent aux sollicitations auxquelles sont soumises les pièces réelles, mais surtout offre l'avantage de diminuer considérablement les difficultés de réalisation de l'essai par l'utilisation d'éprouvettes simples sans avoir la difficulté du collage des étalons ni le problème rencontré lors du serrage des mors dans le cas des essais de traction (sur contraintes locales conduisant à des ruptures prématurées de l'éprouvette). De plus, selon que l'opérateur travaillera en flexion 3 points ou 4 points et, suivant la distance entre appuis, il pourra privilégier un mode de rupture en traction-compression ou en cisaillement [15].

II.4.6.4.2 Principe d'essai de flexion 3 points

L'essai de flexion est un test mécanique qui fait partie de la famille des essais indépendants du temps comme le choc et la dureté [16]. Il consiste à placer une barre rectangulaire sur deux appuis et d'appliquer un effort ponctuel au centre [17], comme illustré à la figure (II.11).

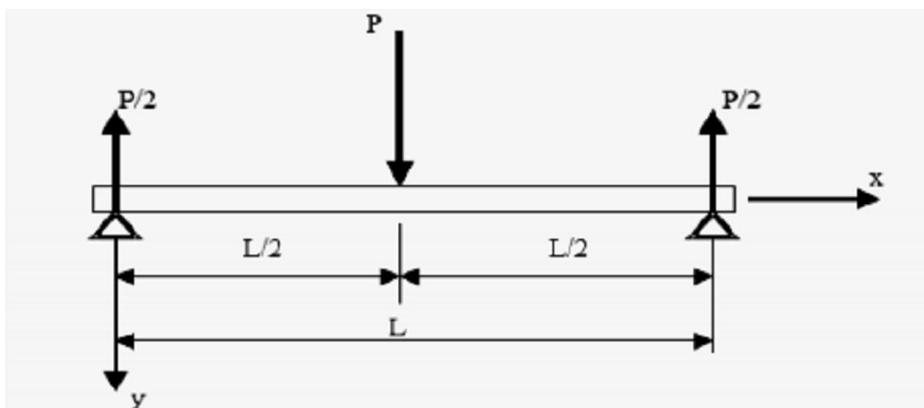


Figure II.11 : Flexion 3 points.

II.4.6.4.3 Mécanisme de rupture

Dans cet essai normalisé, trois types d'endommagement peuvent être rencontrés, dont deux seulement sont recevables : endommagement en traction et endommagement en compression. Ils sont liés à l'effet d'une flexion et donc permettent de quantifier la contrainte maximale. Si un endommagement de cisaillement est observé, alors cette quantification n'est

plus possible, et on constate que les hypothèses de l'essai ne sont pas remplies. La rupture est due à la création et à la propagation de fissures, généralement localisées sur la fibre externe la plus sollicitée en extension (figure II.12). Quand une contrainte locale devient égale à la résistance de cohésion de la matière, les liaisons interatomiques de cette région se rompent [15].

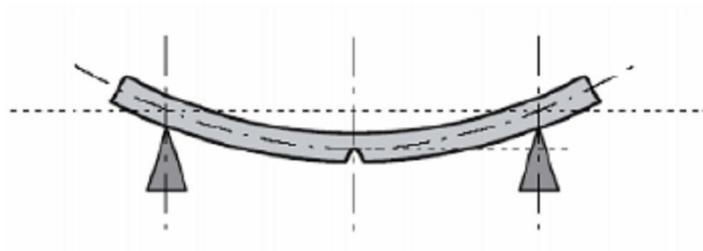


Figure II.12: Localisation de la rupture.

II.4.6.4.4 Machines de flexion

La plupart des machines de flexion sont aujourd'hui dites universelles (traction, flexion, compression, fluage...), voir figure (II.13).

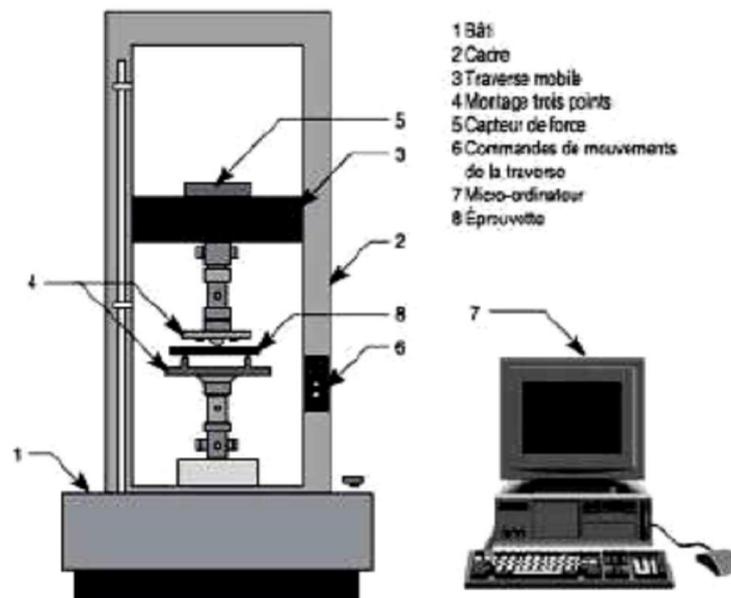


Figure II.13: Machine universelle en montage de flexion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Huang L., et al., Synthesis of LiAl_2 -layered double hydroxides for CO_2 capture over a wide temperature range, *J. Mater. Chem. A*., 2: 18454–18462, **2014**.
- [2] Fogg A. M., Dunn J. S., Shyu S.G., Cary D. R. and O'Hare D., Selective Ion-Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{ClzH}_2\text{O}$, *Chem. Mater*, 10: 351–355, **1998**.
- [3] Fogg A. M. and O'Hare D., Study of the Intercalation of Lithium Salt in Gibbsite Using Time-Resolved in Situ X-ray Diffraction, *Chemistry of Materials*, 11: 1771–1775, **1999**.
- [4] Besserguenev A. V. and al., Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ (X = Cl, Br, NO_3) and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{XaH}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction, *Chem. Mater*, 9: 241-247, **1997**.
- [4] Ristolainen N., Hippi U., Seppälä J., Nykänen A., Ruokolainen J., Properties of polypropylene/aluminium trihydroxide composites containing nanosized organoclay, *J. Polym. Eng. Sci.*, 45: 1568–1575, **2005**.
- [5] Farzad R. H, Hassan A, Piah M. A. M., Jawaid M. ,Electrical and flammability properties of alumina trihydrate filled polypropylene/ethylene propylene diene monomer composites as insulators in cable applications. *J. Polym. Eng. Sci*, 54: 493–498, **2014**.
- [6] Plentz R. S., Miotto M., Schneider E. E., Forte M. M. C., Mauler R. S., Nachtigall S. M. B. ,Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminium hydroxide/PP composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101: 1799–1805, **2006**.
- [7] Yener D. O., Guiselin O., Bauer R., Applications of shaped nano alumina hydrate as barrier property enhancer in polymers: US. 0136744 A1 [P], **2009**.
- [8] Bauer R, Bianchi C, Mirley C. L., Noor S, Yener D. Pigments comprising alumina hydrate and a dye, and polymer composites formed thereof: US. 7479324 B2 [P], **2009**.
- [9] Katz H. S., Mileski J. V., Handbook of fillers for plastics [M]., New York: Springer, 292–306, **1987**.
- [10] Ramirez I, Cherney E., Jarayam S., Silicone rubber and EPDM micro composites filled with silica and ATH [C]//Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Annual Report Conference, 20–23, **2011**.
- [11] Zhang S., Horrocks A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres, *Prog. in Polym. Sci.*, 28: 1517–1538, **2003**.
- [12] Tanaka T., Montanari G. C., Mulhaupt R., Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation perspectives for processing technologies, material characterization and future applications, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions, 11: 763–784, **2004**.
- [13] Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant J.B., Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *J. Rheol.*, 43: 415-433, **1999**.

[14] Cheremisinoff N.P., Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis, William Andrew, **1996**.

[15] Rasheed A., Chae H. G., Kumar S., and Dadmun M. D., Polymer nanotube nanocomposites: correlating intermolecular interaction to ultimate properties, Polymer, 47: 4734–4741, **2006**.

[16] Brown R., Handbook of Polymer Testing, RapRa Technology, **2010**.

[17] Omrani A., Simon L. C., and Rostami A. A, The effects of alumina nanoparticle on the properties of an epoxy resin system, Materials Chemistry and Physics, 114: 145–150, **2009**.

Chapitre III

Résultats et Discussions

PARTIE 1

Caractérisation physico-chimique de la charge synthétisé LiAl-HDL

Les résultats obtenus des différents tests effectués sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudié en première partie les résultats physico-chimiques de la synthèse d'un double hydroxyde lamellaire à base de la gibbsite intercalée par différents sels de lithium ; et en deuxième partie nous abordons l'évolution des propriétés mécaniques et morphologiques d'un composite polypropylène / charge lamellaire HDL additionnée.

III.1.1 INTRODUCTION

Le traitement de la gibbsite par les sels de lithium dans l'eau mène à l'intercalation des cations et des anions, pour donner la structure d'un HDL $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}, \text{H}_2\text{O}$ avec $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$. Les structures de ces phases hydratées ont été déterminées par les rayons X et l'infrarouge. Les ions de lithium ont été situés dans les emplacements octaédriques (non remplis) dans les couches de $\text{Al}(\text{OH})_3$. L'intercalation des composants dépend de la dispersion de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et la nature du chlorure de lithium, elle est limitée par le taux de diffusion de chlorure de lithium par la couche du produit formé.

La méthode utilisée implique la précipitation en mélangeant ensemble des solutions contenant l'alumine et divers sels de lithium. Ces composés peuvent également être obtenus par l'intercalation des sels hydrosolubles dans l'hydroxyde de d'aluminium polycristallin. Parmi les halogénures de lithium étudiés dans notre cas, c'est le LiCl qui s'avère plus réactif vers $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nous avons dans un premier temps étudié la poudre de départ gibbsite à l'état brut et d'y prévoir le traitement thermique qui s'avère important dans notre étude, puis on passe à la synthèse de notre charge.

III.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à partir des poudres brutes traitées à différentes températures sont représentés sur la figure III.1. Le premier spectre montre que la poudre de départ est une gibbsite trihydratée ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), les pics caractéristiques de ce minérale à $2\theta = 18.28^\circ, 20.28^\circ$ et 37.7° [1]. Les autres spectres montrent la formation de différentes phases méta stables qui représentent des phases de transitions en fonction de la température. Un traitement thermique jusqu'à 400°C maintenu pendant deux heures (avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ dans un four à moufle) montre la déshydratation complète de la gibbsite et la formation de la boehmite (deux pics caractéristiques $2\theta = 28.2^\circ$ et 49.3°).

Un traitement thermique effectué aux températures intermédiaires (600°C - 1200°C) conduit à la formation des phases transitoires (Gamma, Delta et Théta) (Figure III.2) [2, 3]. Alors qu'une calcination au-delà de 1200°C engendre l'apparition de l'alumine stable Alpha. Ce traitement thermique préliminaire s'avère important afin de prévoir l'histoire thermique de notre charge. Par conclusion, on peut constater que la gibbsite brute se transforme en Boehmite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Au-delà de 1200°C , la phase d'alumine stable qui est dominante.

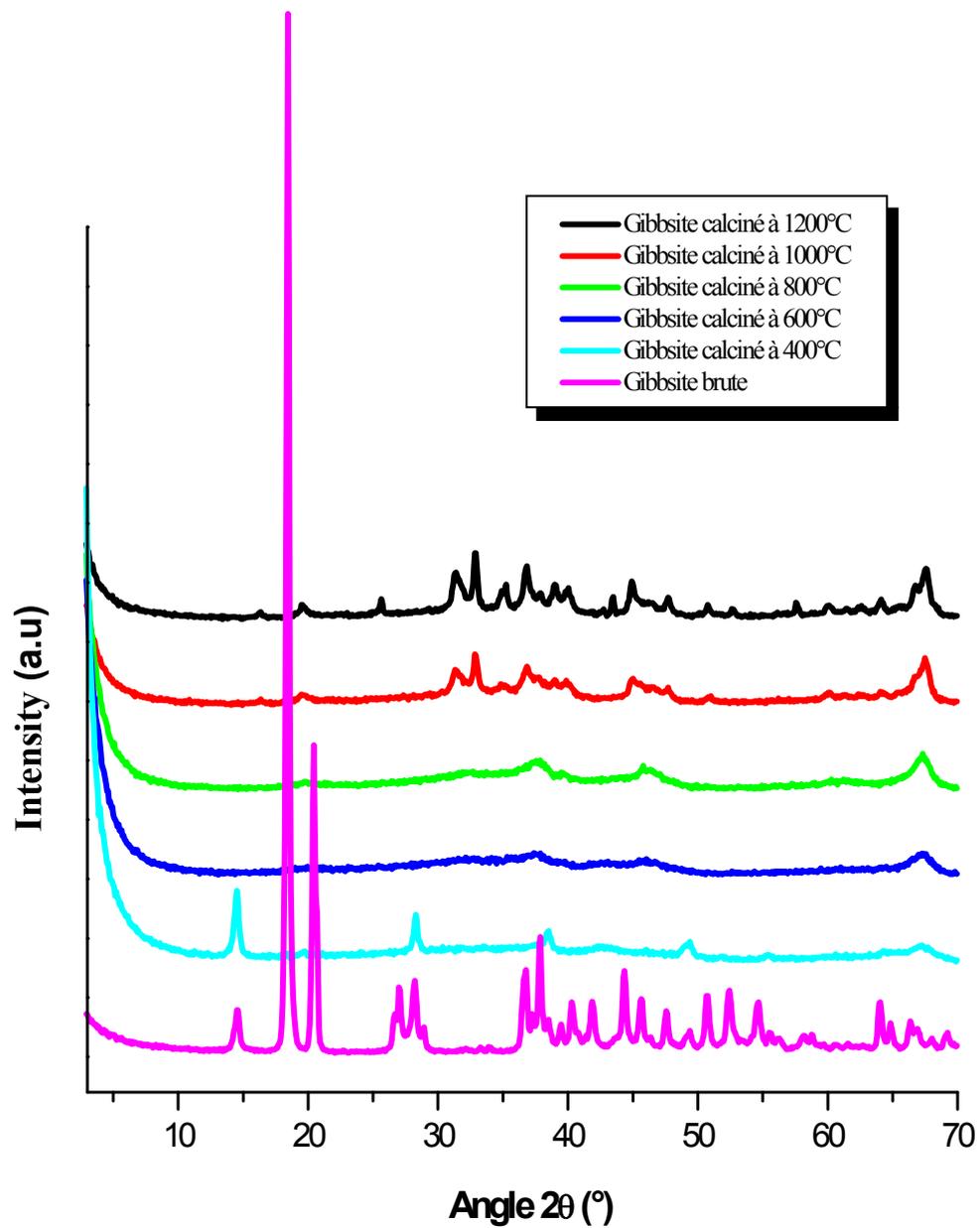


Figure III.1 : Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à différentes températures pendant 2 heures.

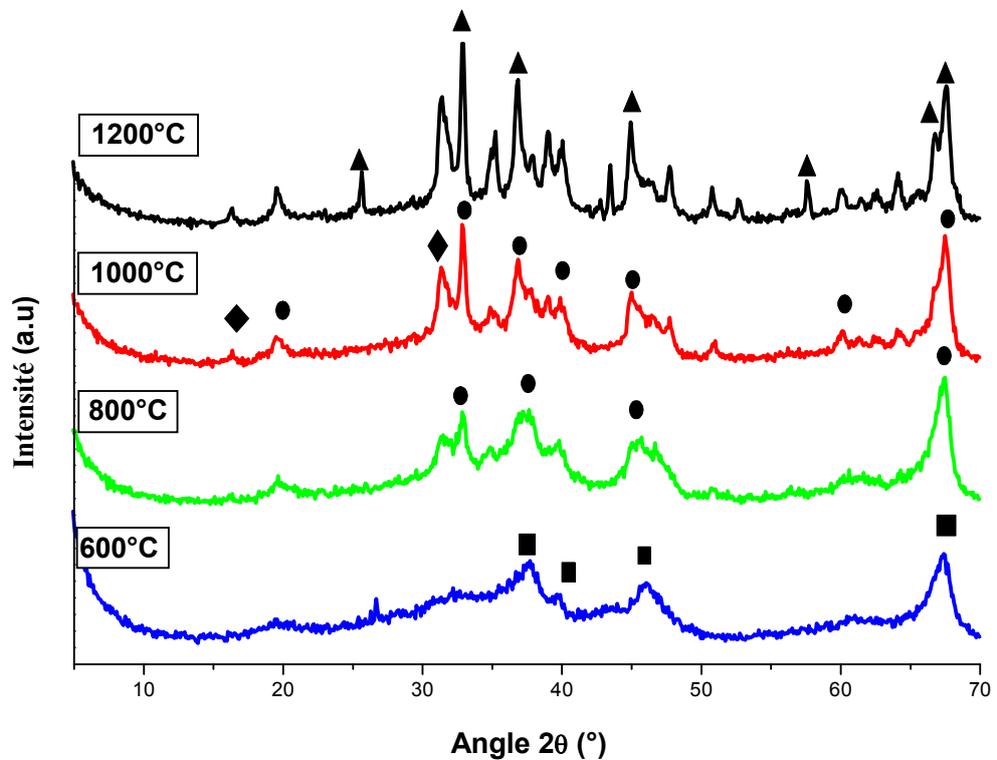


Figure III.2 : Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à différentes températures pendant 2 heures (600-1200°C) : (■) γ - Al_2O_3 ; (◊) δ - Al_2O_3 ; (●) θ - Al_2O_3 ; (▲) α - Al_2O_3 .

Les diffractogrammes de RX (Figure III.3 et 4) des phases synthétisées par le protocole, décrit précédemment dans le chapitre II, sont en général caractéristiques d'une structure de type hydroxyde double lamellaire (HDL) [4-9]. Le premier spectre pour la gibbsite brute et le second pour la gibbsite calcinée (figure III.3), d'après le spectre d'alumine brute, deux pics importants sont observés vers 19° et 21°, qui correspondent à la combinaison des phases gibbsite et Bayerite. Les autres pics correspondent aux structures et aux formes monohydrates celle de la boehmite. Évidemment, pour la matière calcinée à 300 °C, les pics sont systématiquement moins intenses que pour l'échantillon gibbsite. Ceci est supposé être le résultat d'un domaine de cristallite plus petit en raison du désordre d'empilement des couches d'hydroxyde d'aluminium.

Figure III.4, représente les diffractogrammes de rayons X de l'intercalation du sel LiCl dans la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ces spectres révèlent de nouvelles réflexions différentes de celles de la gibbsite cristalline. La possibilité d'intercaler les sels de lithium dans la gibbsite a été démontrée dans la littérature [10]. Cette intercalation dépend de la dispersion d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de la nature du chlorure de lithium. Il est également limité par le taux de diffusion d'une couche du chlorure de lithium obtenu.

Le pic à environ 11.79° après 15 heures de réaction indique que la gibbsite a été totalement transformée en précurseur LiAl-HDL . Ces résultats sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [11- 14]. Les cations lithium sont situés dans les vides octaédriques de la couche d'hydroxyde d'aluminium. Les anions chlorure sont opposés aux cations lithium, exactement à mi-chemin entre les espaces intercalaires de sorte qu'ils se trouvent partiellement dans les trous des ions hydroxydes des couches.

Les diffractogrammes de rayons X contiennent des réflexions intenses avec de multiples distances interfoliaires, ce qui indique que la structure des produits est lamellaire (figure III.4 et 5, spectres pour l'échange anionique avec les acides gras). Des études analogues ont été réalisées pour le $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}^-$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3^-$. Les précurseurs obtenus pour deux anions (Br^- , NO_3^-) (Figure III.6), ont été comparés par les résultats observés pour le précurseur.

Les résultats de traitement des précurseurs du $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}^-$ et du $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3^-$ sont semblables à ceux du $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}^-$, à ce stade une étude plus poussée à l'échelle atomique s'avère importante, afin de voir l'effet de l'anion sur la structure.

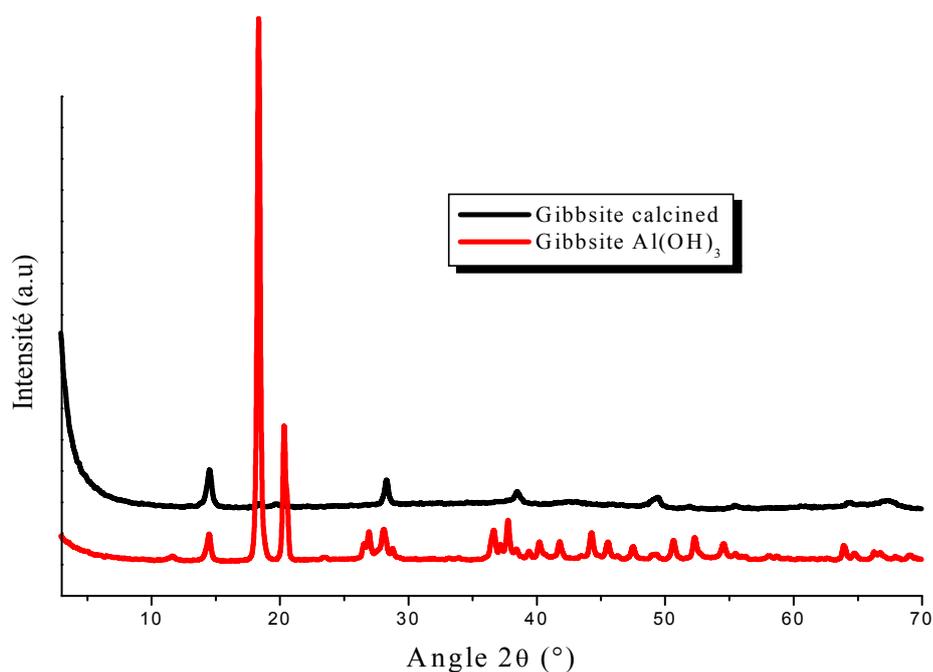


Figure III.3 : Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite brute traitée à 300°C.

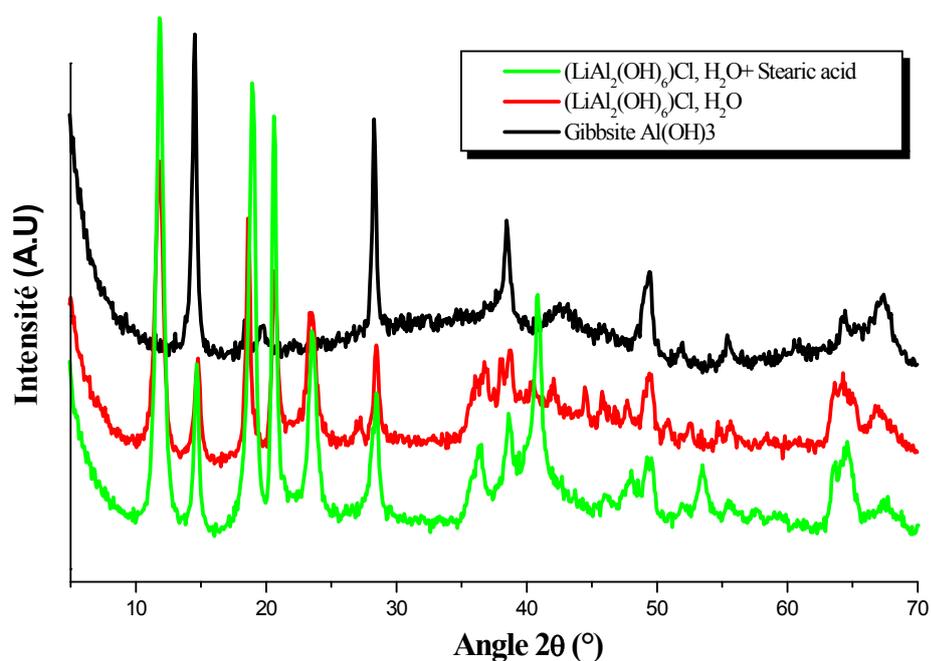


Figure III.4 : Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite cristalline, gibbsite intercalé par le sel LiCl et de l'échange anionique du précurseur avec l'acide stéarique.

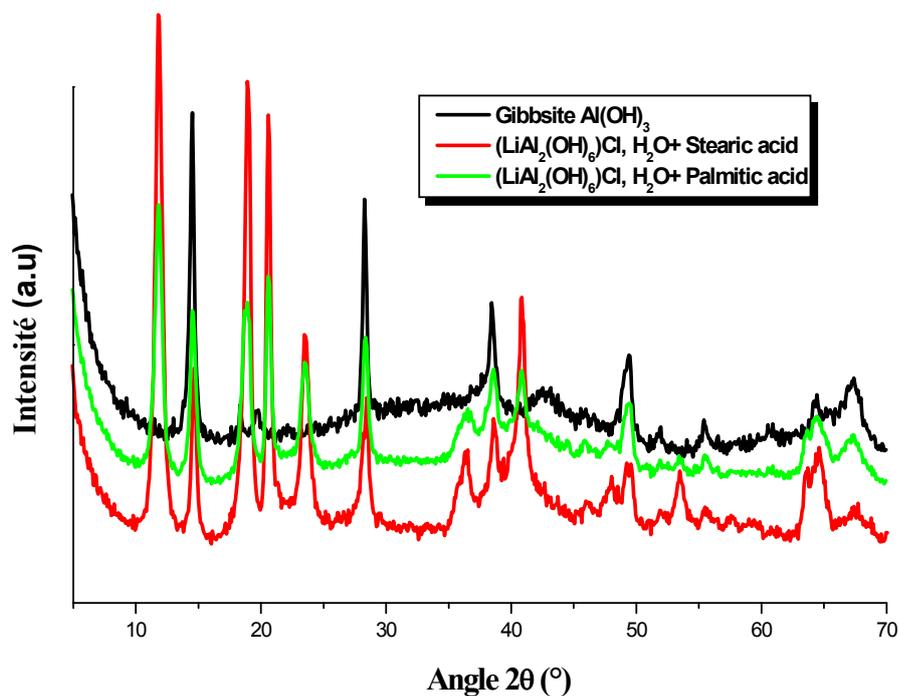


Figure III.5 : Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite cristalline et des précurseurs LiAl-Cl échangé avec l'acide stéarique et l'acide palmitique.

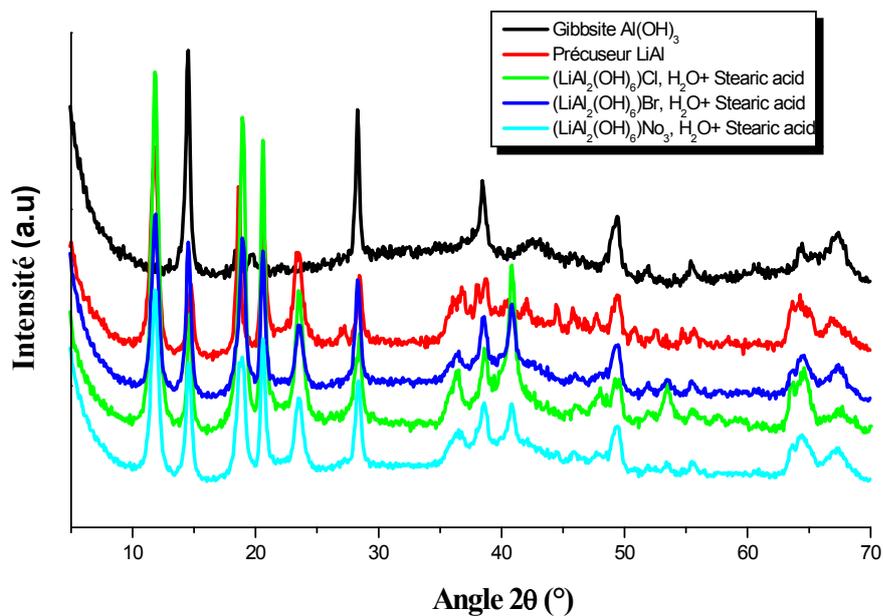


Figure III.6 : Les spectres de diffraction des rayons X de la gibbsite cristalline et des précurseurs avec différents anions.

III.1.3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Le comportement thermique de la poudre de départ (gibbsite brute : $\text{Al}(\text{OH})_3$) est représenté à travers le thermogramme d'analyse thermique différentielle. Ces courbes sont similaires à celles rapportées dans la littérature [15-18].

La figure III.7 présente un thermogramme d'analyse thermique différentielle TG/DTA pour la gibbsite brute. Il est clairement démontré une déshydratation thermique de la gibbsite, elle perd la grande partie de son eau structurale à plus de 279,23 °C, avec un poids d'environ 30%. De plus, la courbe TG-DTA varie graduellement avec l'augmentation de la température, ce qui signifie que la structure gibbsite change graduellement lors du chauffage et cela est en accord avec les résultats des RX lors d'un traitement thermique. Ce changement a conduit à la formation de plusieurs phases de transition alumine qui sont des alumines de structure cristallographique intermédiaire entre l'hydrate et l'alumine [19, 20].

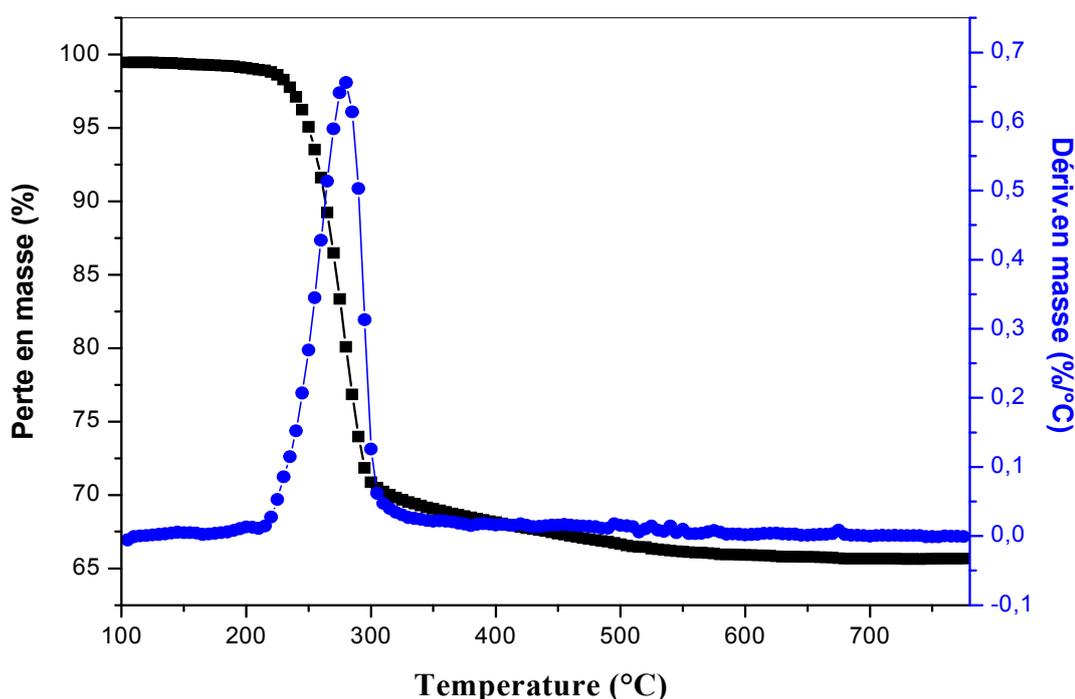


Figure III.7: Thermogramme TG/DTA de la poudre de gibbsite brute.

La stabilité thermique du sel de lithium intercalé dans la gibbsite notée par $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ $\{\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-\}$ a été étudiée par des mesures TG/DTA (figure III.8) dans une plage de température de 100 à 800°C. Les courbes TG/DTA présentent deux régions d'intervalle de température de 100 °C-300 °C et de 300 °C-600 °C. La courbe de TG montre que la majorité de la perte du poids s'est produite en dessous de 300 °C. Une perte de poids de 25% en dessous de 250 °C est probablement due à la perte d'eau de surface externe. Cette perte de poids se traduit par deux pics endothermiques prononcés observés dans la courbe DTA à 207,78 °C et 250,85 °C respectivement.

La deuxième perte de 15% dans la plage de température entre 300 °C et 600 °C a été attribuée à la molécule d'eau interlamellaire et à la déhydroxylation des couches d'hydroxyde métallique [21]. Les échantillons de $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ montrent les mêmes tendances que ci-dessus lors de l'analyse thermique avec un taux de perte de poids presque identique [22,23].

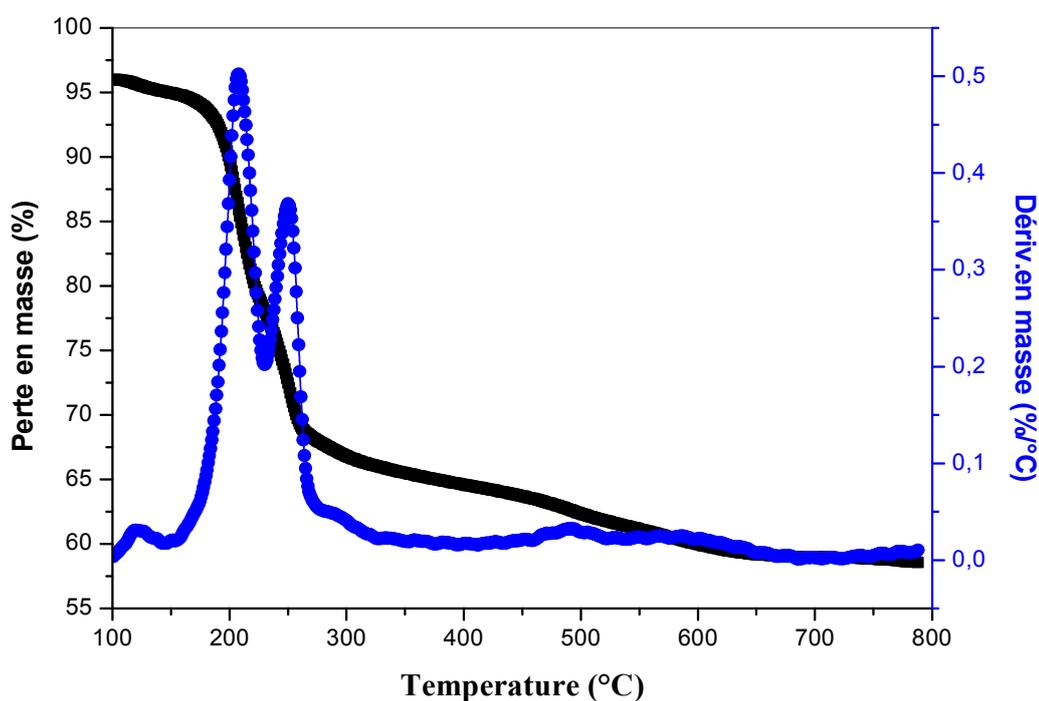


Figure III.8: Thermogramme ATG/DTA pour le précurseur $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III.1.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

Dans la présente étude, toutes les réactions ont été réalisées dans un récipient de réaction fermé sous une atmosphère azotée (N_2). Dans ces conditions, le CO_2 ne se dissout probablement pas dans les échantillons. Les spectres de FTIR de la gibbsite calcinée à différentes températures sont représentés dans la figure (III-9). De nombreuses bandes d'absorption qui caractérisent l'alumine apparaissent dans la Région de 500cm^{-1} , celle-ci est attribuée aux liaisons Al-O qui sont difficilement identifiables, apparition d'une bande large de la liaison $-OH$ de l'eau de mouillage au voisinage de 3500cm^{-1} . Les références bibliographiques consultées ne nous ont pas permis l'attribution de certaines bandes, en particulier celles observées à environ 1150cm^{-1} . On remarque également pour les spectres calcinés au-delà de 400°C , la disparition des bandes caractéristiques de la liaison $-OH$, cela confirme les résultats obtenus par les DRX, et la présence des groupements Al-O de l'alumine de transition.

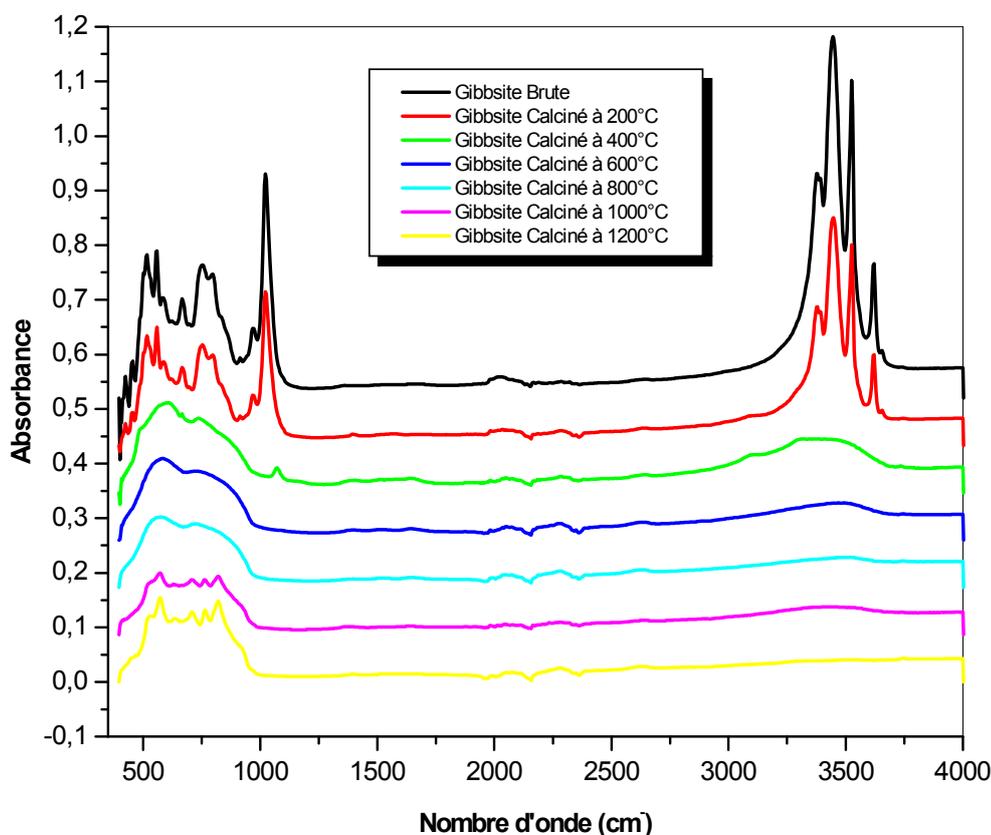


Figure III.9 : Spectre FTIR de la gibbsite brute calcinée à différentes températures.

Les spectres IR de $\text{LiX}/\text{Al}(\text{OH})_3$, LDH ne montrent aucune bande caractéristique de CO_3 ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), de sorte qu'il n'y a pas de contamination par le carbonate dissous de l'air pendant la synthèse de $\text{LiX}/\text{Al}(\text{OH})_3$ LDH (Figure III.10).

À partir des spectres IR présentés dans cette figure, on peut observer les bandes caractéristiques aux vibrations d'allongement des groupes OH, et de déformation d'Al-OH de molécule d'hydroxyde et celle d'eau, et aux vibrations d'allongement de la liaison Al-O du $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ (LDH) [23]. Le spectre IR de gibbsite est représenté à la figure III.6. De nombreuses bandes d'absorption caractérisant l'alumine et apparaissant à pour un intervalle de 500 cm^{-1} est attribué à la déformation de la liaison Al-O ; une large bande d'eau OH de liaison apparaît autour de 3500 cm^{-1} . Certaines bandes, en particulier celles observées autour de 1150 cm^{-1} sont identifiables.

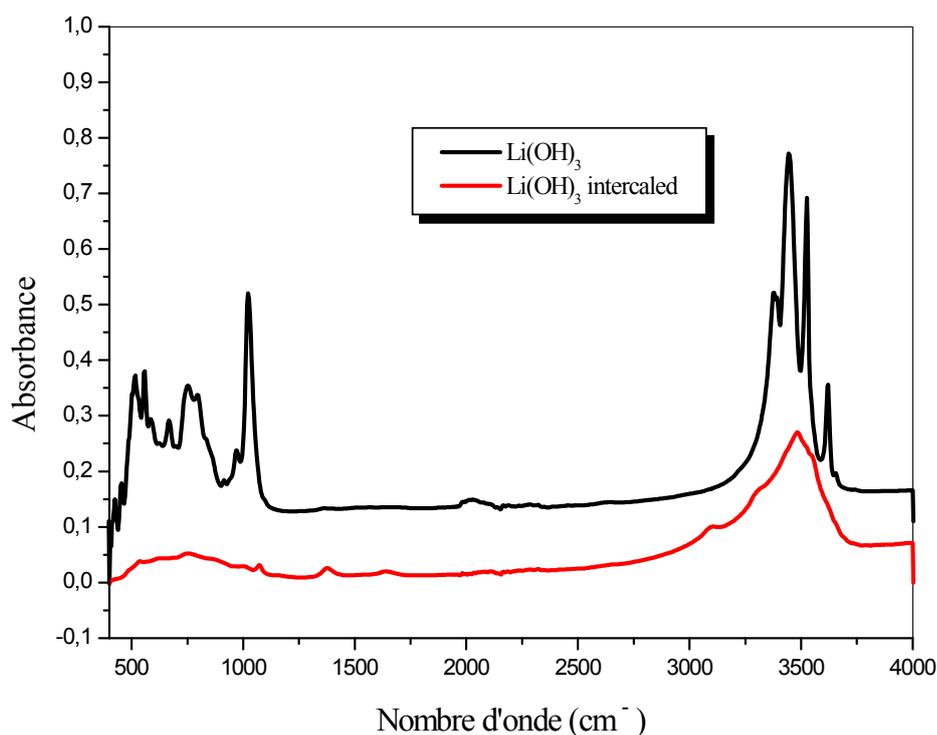


Figure III. 10: Spectre IR de la gibbsite brute et de la gibbsite intercalé par sel de lithium LiCl .

La figure III.11 montre qu'une bande entre 350 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison OH. Une bande apparaissant à 1650 cm^{-1} correspond à la déformation de la liaison OH et à 750 cm^{-1} correspond à la déformation de la liaison Al-OH. Les spectres IR du $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et du $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont très semblables (figure.12). Dans ces spectres, la différence d'intensité diminue. D'autres bandes apparaissent respectivement à : 2920 cm^{-1} correspondant à la liaison C—H avec allongement asymétrique ; 2850 cm^{-1} correspondant à la liaison d'allongement symétrique C—H ; 1720 cm^{-1} et 1190 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=O et C-O. Cette analyse a révélé la présence de tous les modes de vibration caractéristiques de l'hydroxyde lamellaire double. De plus, les bandes d'absorption observées à 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont attribuées à des couches hydroxylées de modes de vibration [Li-Al-Cl] LDH dans le spectre IR de LDH intercalée, ce qui confirme l'intercalation du LiX dans le gibbsite (figure III.12).

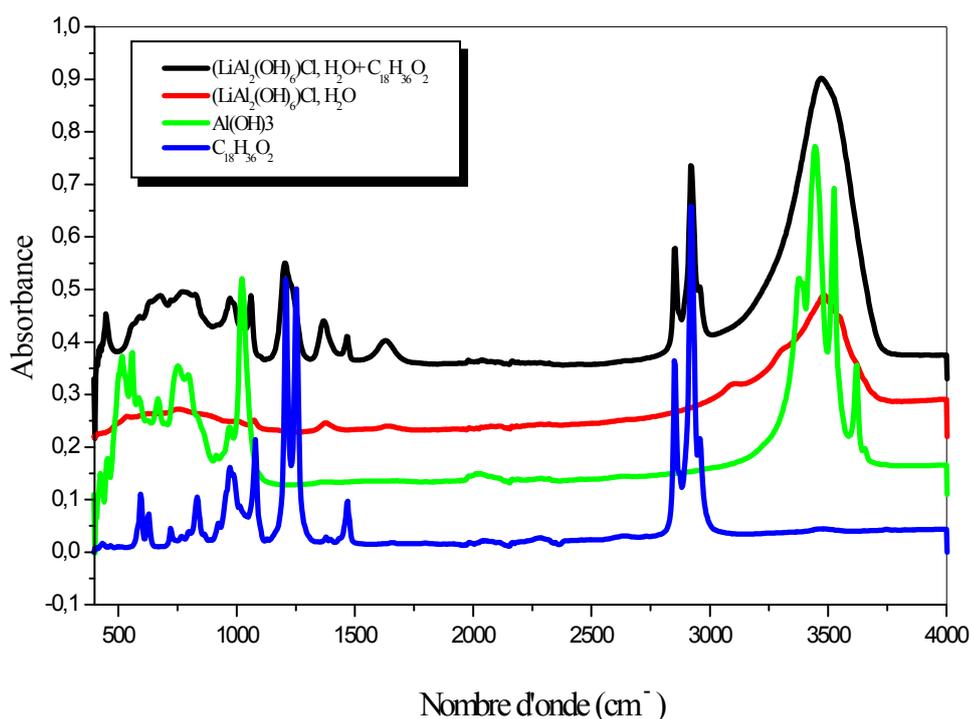


Figure III. 11: Spectre IR de la gibbsite brute et de la gibbsite intercalé par sel de lithium LiCl .

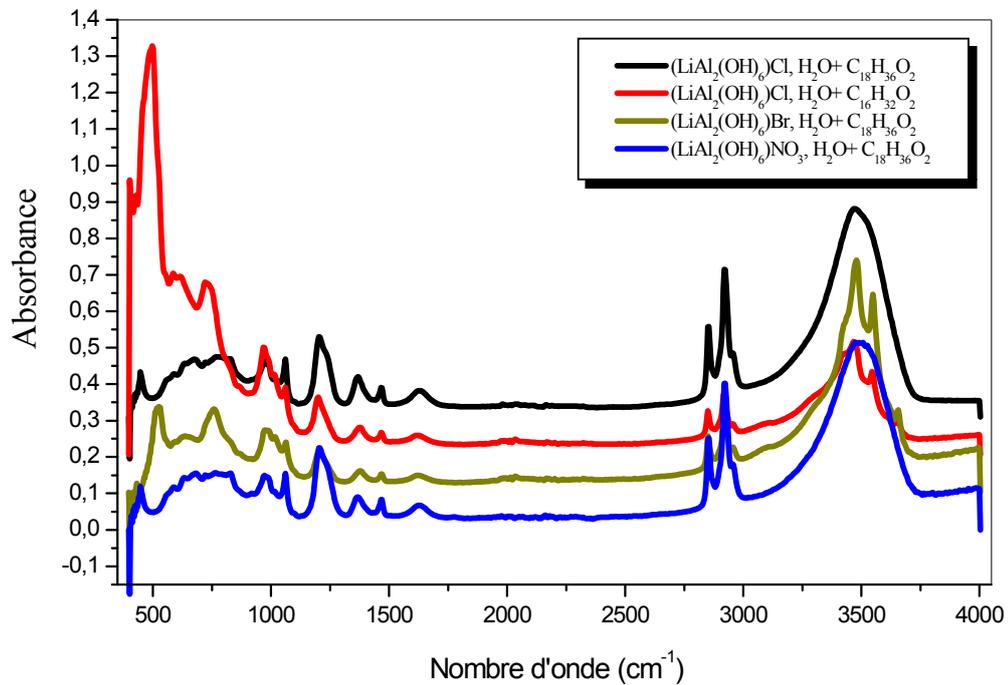


Figure III. 12: Spectre IR de la gibbsite brute et de la gibbsite intercalé par sel de lithium LiCl .

III.1.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Les images obtenues par la MEB pour diverses matières de gibbsite brute et synthétisée (pour obtenir un HDL) révèlent une différence dans leur morphologie des particules (Figure.III.13). La deuxième perte de 15 % dans la plage de température comprise entre 300°C et 600°C a été attribuée à la molécule d'eau interlamellaire et à la déhydroxylation des couches d'hydroxyde métallique [21]. $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montrent les mêmes tendances que celles de l'analyse thermique ci-dessus avec un taux de perte de poids presque identique [22].

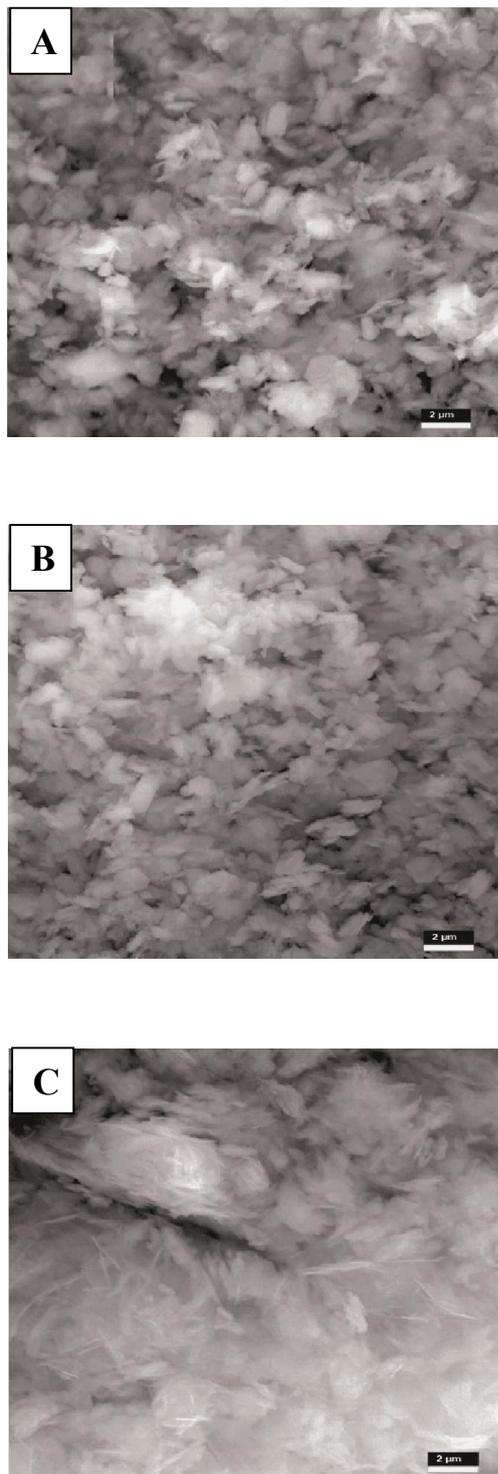


Figure III.13: Images MEB de: (A) gibbsite $\text{Li}(\text{OH})_3$, (B) intercalation sel de lithium dans la gibbsite, et (C) précurseur+acide stéarique.

III.1.6 CONCLUSION

L'objectif de cette étude était la synthèse et la caractérisation d'une double charge d'hydroxyde lamellaire à base de gibbsite. Les résultats obtenus ont permis d'approfondir les connaissances sur la poudre de céramique en général, et en particulier sur l'alumine par l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation (XRD, ATG/ATD, FTIR et SEM). Les spectres FTIR confirment la pénétration des molécules dans ces matrices. En fait, de nouvelles bandes d'absorption sont apparues pour les matériaux étudiés, y compris les échantillons synthétisés et échangés, après la disparition des bandes caractéristiques, et la diminution de l'absorbance des pics correspondants. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique (DTA/TGA) a prouvé la haute stabilité thermique pour tous les matériaux étudiés. Leur calcination à des températures élevées n'a entraîné que leur déshydratation, créant ainsi plusieurs phases de transition. Selon cette synthèse, on peut conclure que la gibbsite semble intercaler certains sels de lithium et les anions halogènes intercalent dans la structure de la gibbsite. Alors que la structure cristalline indique que ces matériaux montrent une intercalation lamellaire des cations $[LiAl_2(OH)_6]^+$.

PARTIE 2

Caractérisation Physico-Chimique et Thermomécanique des Matériaux Hybrides PP/HDLs

L'objectif de cette partie d'étude est d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du PP afin de le substituer aux polymères techniques plus coûteux. Les procédés permettant d'améliorer les propriétés thermomécaniques des polymères sont nombreux et variés. La plupart sont employés à l'échelle industrielle par les fabricants de résines. Les compositions des formulations PP renforcé (choix des renforts minéraux et taux d'incorporation à la matrice PP) sont issues des travaux de recherche menés par plusieurs études. Leur mise en œuvre est réalisée par extrusion en incorporant les charges minérales lamellaire au polymère fondu. Nous y présenterons de manière générale la nature et les principales propriétés des matériaux entrant dans la composition des diverses formulations étudiées. Les propriétés thermiques des mélanges mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG) seront associées à leur microstructure caractérisée par diffraction des rayons X, par contre les propriétés thermomécaniques (T_g et module de conservation E') seront mesurées entre -50 et 180°C par analyse dynamique mécanique (ADM). L'évolution de la T_g du PP sera reliée à l'observation des morphologies des matériaux par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.1 INTRODUCTION

Les composites de matériaux polymères-inorganiques ont été abondamment étudiés, et l'une des caractéristiques pour les obtenir est qu'ils améliorent considérablement les propriétés thermiques et mécaniques du polymère initial [24, 25].

Les composites en polypropylène ont été largement utilisés dans de nombreuses applications telles que dans les automobiles, les pièces électriques et électroniques, les meubles et les matériaux de construction, etc. Il s'agit d'un thermoplastique pratique avec un équilibre adéquat entre le traitement et la performance [26]. Sa température de fusion (162-165 °C) est suffisamment élevée pour résister à l'eau chaude, mais suffisamment basse pour faciliter le thermoformage, c'est pourquoi elle est très utilisée dans diverses applications, en raison de son faible coût, de sa faible densité et de sa stabilité thermique élevée, de sa résistance à la corrosion, etc.

À l'heure actuelle, les composés halogènes sont les ignifuges les plus efficaces et les plus rentables pour PP [27]. Cependant, ces composés n'ont pas été considérés comme respectueux de l'environnement principalement en raison des gaz produits lors de leur combustion. D'autre part, l'hydroxyde double lamellaire (HDL) gibbsite intercalé par sel de lithium a également été connu comme remplisseur ignifuge efficace pour les polymères, qui est exempt d'halogènes [28], en plus d'être facilement manipulé et relativement non toxique.

III.2.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES NANO COMPOSITES PP/HDLs

III.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.14 présente le diffractogramme RX du PP vierge. Le massif irrégulier sous les pics de diffraction correspond à la diffusion de la phase amorphe du PP qui est un polymère semi cristallin. La série de pics correspond à la diffraction des cristallites du PP. Ces raies de diffraction sont caractéristiques de la forme α .

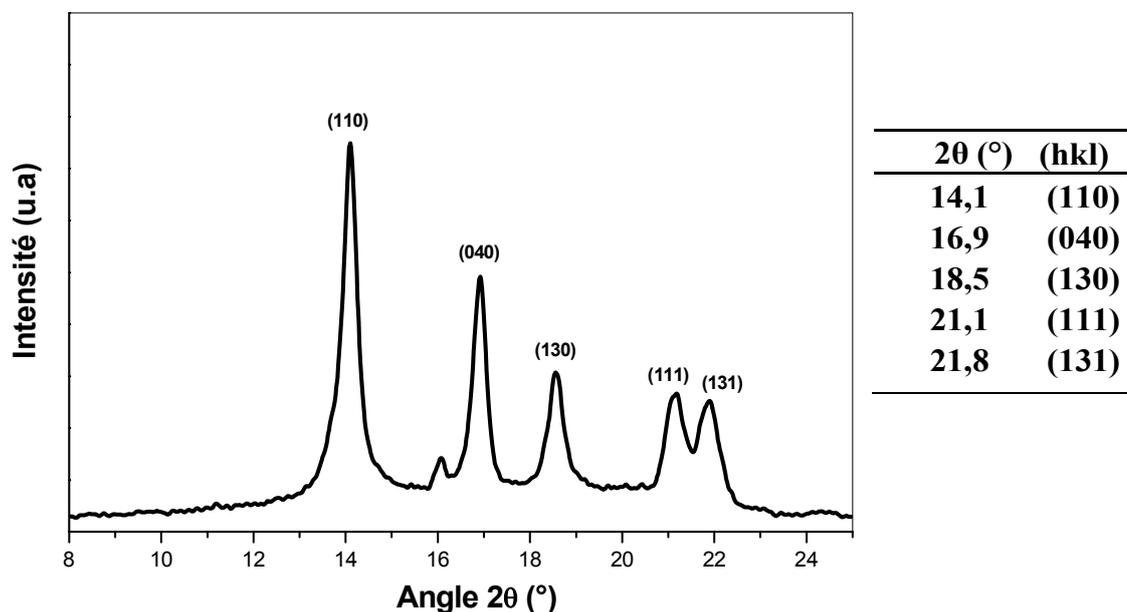


Figure III.14 : Diffractogramme du PP vierge.

Comme il a été déjà mentionné dans la première partie de la synthèse de la charge étudiée LiAl-HDL (gibbsite intercalée par sel de lithium), les pics caractéristiques de la gibbsite minérale avant l'intercalation du sel sont : $2\theta=18.28^\circ$, 20.28° , et 37.7° [29,30], d'après la littérature, les pics à $2\theta=11.56$ et 23.2 sont les pics typiques du Li^+ [31]. La figure III. 15, montre le modèle DRX pour la charge lamellaire synthétisée LiAl-HDL. Ce spectre sert comme titre de référence par rapport aux mélanges PP/HDLs, ces pics indiquent que le pic des ions Li^+ apparaît après le processus d'intercalation et l'augmentation d'espacement lamellaire n'est pas significative, en raison de la petite taille des ions Cl^- . L'espacement interfoliaire de la gibbsite est relativement inchangé.

Les diffractogrammes aux rayons X des mélanges PP/HDLs à différents taux de charge (Figure III.15) à des grands angles du PP purs et ses nanocomposites. Ces spectres mettent en évidence la présence des principaux réflexions de la diffraction RX du PP (plans hkl) à des distances interfoliaires d (Å) = 7.7 ; 6.2 ; 5.2 ; 4.8 et 4.7 typiques d'une structure α -cristalline. En particulier, l'intensité de diffraction des pics pp sont légèrement augmentés après l'incorporation des particules HDLs, bien que le pic à $2\theta=11.49^\circ$ semble avoir changé sans aucune preuve de la dépendance à la teneur de remplissage.

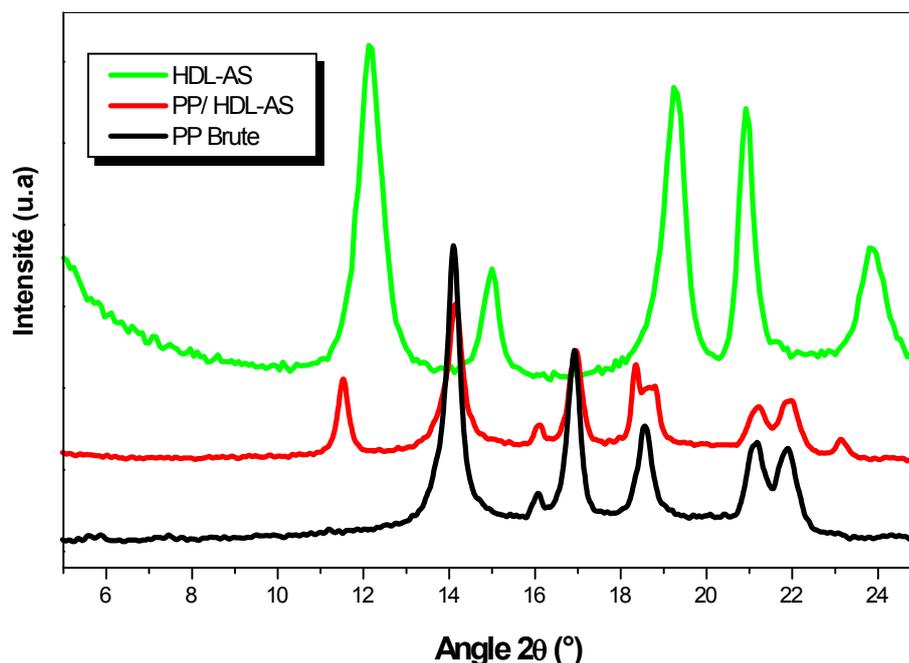


Figure III.15 : Diffractogrammes de rayon X comparatifs entre le PP brute, composite PP/ 5% HDL LiAl -Acide stéarique et la charge synthétisé LiAl-AS (HDL).

La figure III.16, présente les diffractogrammes des nanocomposites PP/ 5% LiAl-HDL/AP. La charge présente un pic à $2\theta=12,4^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=7.1 \text{ \AA}$. L'addition de cette charge provoque un léger déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=11.4^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001}=7.8\text{\AA}$. Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation dans les galeries interfoliaires de la gibbsite intercalée par Li Cl (LiAl-HDL) et la matrice PP.

Ce déplacement remarquable des pics caractéristiques (110) ; (040) ; (130), (111) ; (131) vers les faibles angles est observé pour tous les échantillons quel que soit le taux de la charge Figure III.17. Le Tableau III.1 rassemble les données caractéristiques de la distance interfoliaire du PP vierge et PP/ HDL-AP à différents taux de la charge obtenue à partir des tracés DRX.

On remarque pour la figure III.18, qu'il y a aussi l'apparition d'un pic vers $2\theta\sim 23.13^\circ$, qui peut être due à une organisation à grand échelle des gibbsites [32]. Un comportement similaire

est observé [33]. En général et par conclusion avec tous les spectres présents, les pics des plans (110) et (040) et (130) de la phase α apparaissent bien dans le cas des mélanges que pour la matrice. Ceci peut être une indication d'un développement de fraction cristalline et qui sera identifiable par l'analyse thermique différentielle (DSC).

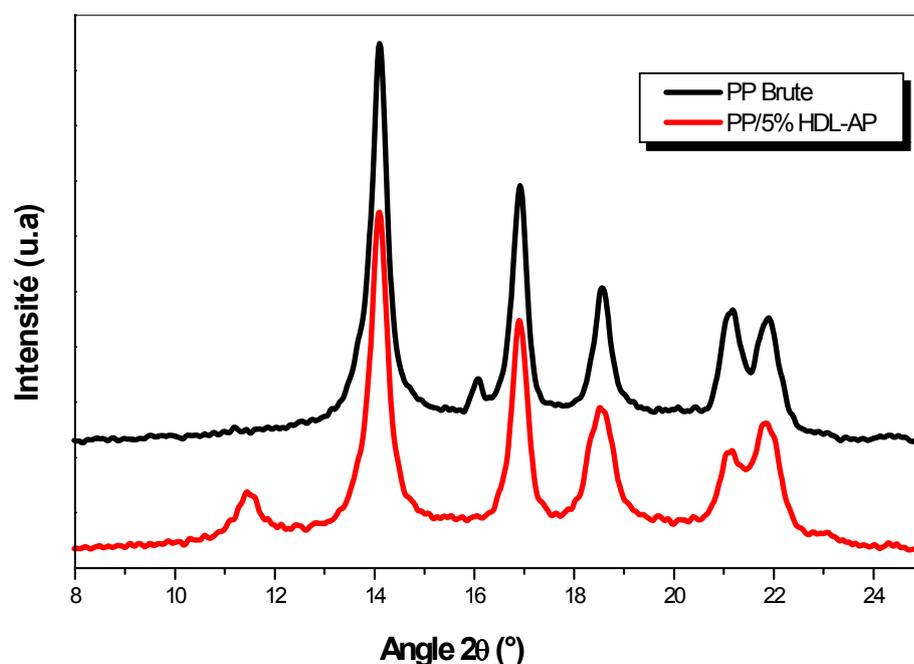


Figure III.16 : Diffractogrammes de rayon X de PP vierge et le composite PP/ 5% HDL (LiAl -Acide palmitique).

Tableau III. 1: Caractéristiques de la distance interfoliaire (d) des composites PP/5 % HDL-AP.

Pics	2 theta PP	d (Å°)	theta PP/HDL	d (Å°)	2 theta LiAl-HDL	d (Å°)
1	14.1	6.3	11.5	7.7	12.2	7.2
2	16.9	5.2	14.18	6.2	15.03	5.9
3	18.5	4,8	16.93	5.2	19.28	4.6
4	21.1	4,2	18.4	4.8	20.94	4.2
5	21.8	4,1	21.33	4.2	23.88	3.7
6	-	-	21.94	4.0	-	-

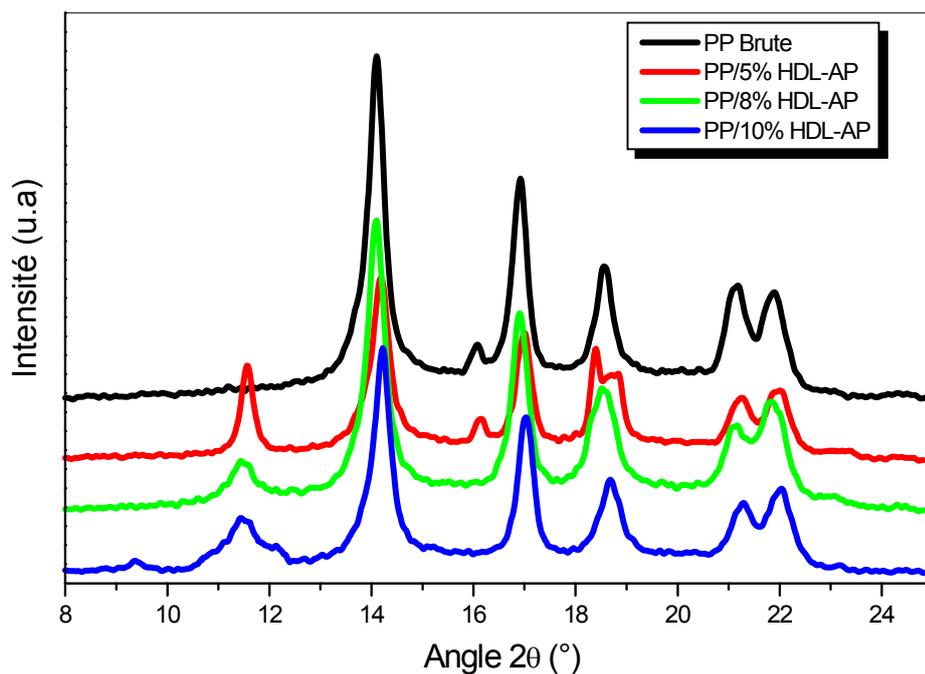


Figure III.17 : Diffractogrammes de rayon X de PP, composite PP/ différents taux HDL (LiAl –Acide palmitique).

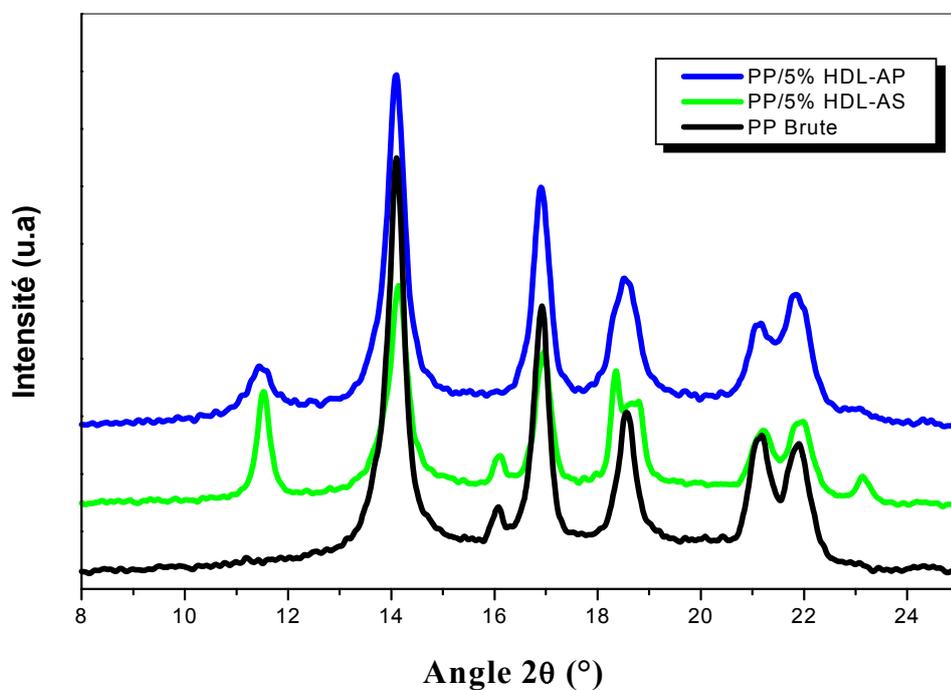


Figure III.18 : Diffractogrammes de rayon X de PP, PP mélangé avec 5% LiAl -acide palmitique 5% et 5% LiAl -acide stéarique.

La figure III.19 présente les diffractogrammes des nanocomposites PP/HDL-AP à différents taux de la charge pour des faibles angles de diffraction. Par rapport au PP brute on contraste une apparition des pics caractéristiques de notre hybride PP/HDL, Une distance d_{001} de 35.5\AA pour le composite PP/10% HDL-AP : ceci indique qu'il y a une forte pénétration des chaînes de polypropylène dans l'espace interfoliaire de la gibbsite modifiée [34, 35].

Du fait de la position du premier pic aux faibles angles, localisés à $2\theta = 2.70^\circ$ pour une distance $d = 32.7$, dans le cas du mélange pp/8% HDL-AP, nous ne pouvons pas connaître la population de nanocharges à l'origine de ce pic de diffraction. Cependant, la largeur importante peut être significative d'un faible nombre de feuillets par amas.

On remarque que l'introduction 10% de la HDL/AP, provoque une apparition de deux pics caractéristiques à $2\theta = 5.59^\circ$ et 6.67° : ceci montre que la structure cristalline du PP est affectée par l'addition de la gibbsite intercalé et, d'après les auteurs, ont attribué la présence de ces pics à une coalescence des feuillets issue de la dégradation de quelques chaînes de la double hydroxyde lamellaire durant le procédé de préparation [33].

Il est apparent que pour des taux de la charge de 5%, soit pour l'acide palmitique ou bien pour l'acide stéarique (figure III.20), présentent le même plan de diffraction avec la même intensité pour le premier pic. Un comportement similaire est observé avec l'augmentation du taux de la charge qui présente une meilleure dispersion dans notre matrice.

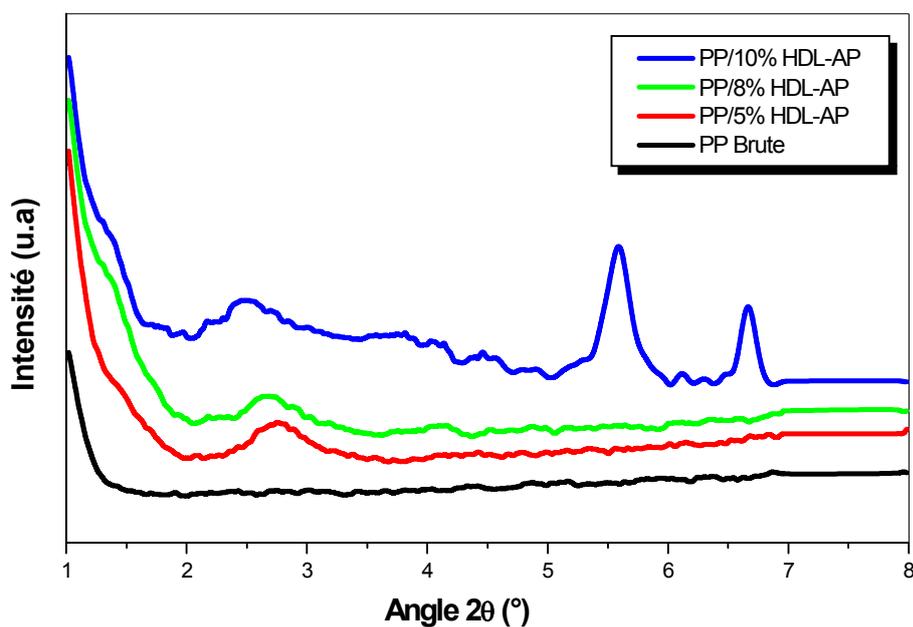


Figure III.19: Diffractogrammes de rayon X de PP vierge et composite PP/ HDL (LiAl - acide palmitique) à différents taux de charge pour des faibles angles de diffraction.

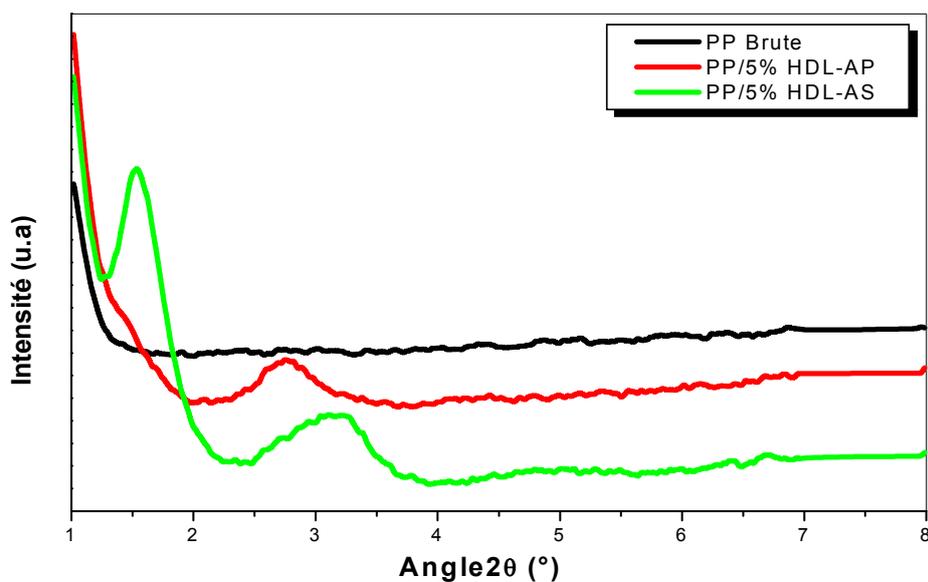


Figure III.20 : Diffractogrammes de rayon X de PP vierge et le composite PP/ HDL (LiAl - acide palmitique et LiAl - acide stéarique) à 5% pour des faibles angles de diffraction.

III.2.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée pour identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présentes dans les composés puisqu'il y a un nombre d'onde et une absorption spécifique pour chaque groupe fonctionnel. Par conséquent la spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour compléter d'autres techniques et d'identifier le mécanisme d'immobilisation. Les spectres infrarouges des différentes phases hybrides obtenues sont représentés sur la Figure III.21.

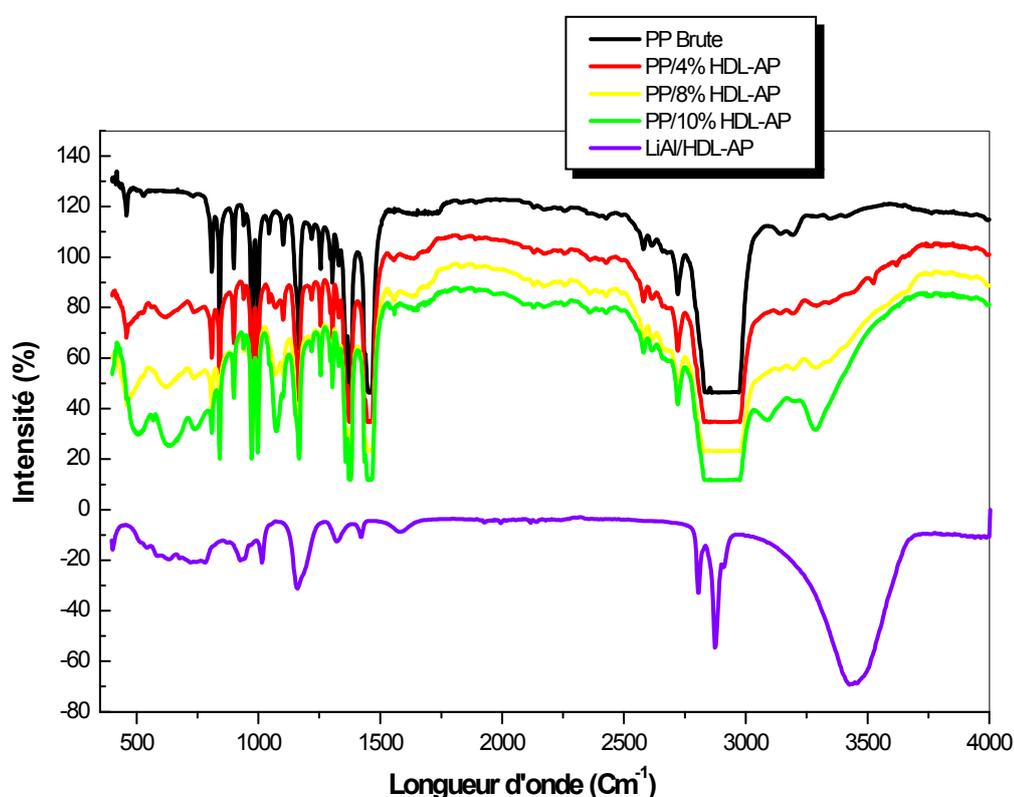


Figure III. 21 : Spectroscopies infrarouge (FTIR) pour différents composites PP/HDL-AS.

Parmi les groupes typiques de la charge lamellaire étudié dans la première partie pour la synthèse de Li-Al LDH [19, 31], on récapitule les différentes bandes d'absorptions de la charge lamellaire synthétisée : une large bande aux environs 3400cm^{-1} , qui correspond à la vibration du groupe OH, lié aux hydroxydes [32], ont été dominés en raison de la réaction complète des matières premières pour former la phase LDH et de la forte liaison H des compositions de l'eau dans la structure du LDH [34].

Les bandes de vibration aux alentours de 1622 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformations de l'eau intercouche ou du H_2O libre non réagi. Des bandes apparaissent à 2920 cm^{-1} correspondant à l'allongement asymétrique de la liaison C—H et à 2850 cm^{-1} correspondant à la liaison d'allongement symétrique C—H, dues à la présence des acides gras.

Des pics vers 720 cm^{-1} et 540 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'allongements d'Al-O (Lin et coll., 2010). La bande d'absorption IR à 1014 cm^{-1} , présente des vibrations des groupes hydroxyles dans les couches de Li-Al LDH [35] qui indiquent la formation de la phase Li-Al LDH. Les pics autour de 1300 cm^{-1} peuvent être la bande d'absorption de CO_3 [36], cela confirme l'adsorption de CO_2 de l'environnement parce que le précurseur réagit facilement avec le CO_2 . Combinant avec ces résultats les spectres des mélanges PP/HDL dans la figure III. 21, on peut conclure que la présence de la molécule organique est confirmée par ses bandes de vibration. Pour permettre l'identification des différentes contributions, les spectres IR des hybrides sont donnés sur la même figure.

Les groupes typiques de l'absorption infrarouge de PP vierge apparaissent à 2955 cm^{-1} , présentent élancement asymétrique de CH_3 . Une bande située à 2916 cm^{-1} attribuée à l'élancement des groupements CH_2 asymétrique, un pic localisé à 2840 cm^{-1} caractérise élancement symétrique de groupement CH_3 . Un cisaillement de CH_2 apparait à 1465 cm^{-1} et un pic à 1375 cm^{-1} est attribué à la déformation symétrique de CH_3 . La position des bandes de vibration sont en accord avec les données de la littérature. 16 les mêmes bandes d'absorptions ont été constaté pour tous les mélanges PP/HDL à différents taux de la charge, avec élargissement des bandes d'absorptions caractéristiques de la charge HDL synthétisé à 590 cm^{-1} qui correspond aux vibrations Al-O. Les vibrateurs C=O et O-H sont localisées à 1720 cm^{-1} et 3436 cm^{-1} . ceci est remarquable pour des taux élevés de HDL (Figure III.22).

Les spectres IR de la phase hybride (PP/HDL-AP et PP/HDL-AS) sont présentés sur la figure III.23. L'effet des acides gras sur l'enchaînement carboné qui est lié aux précurseurs HDL sont bien remarquables sur l'élargissement les bandes caractéristiques de la charge synthétisée. Cela est identifiable pour les acides palmitiques que pour les acides stéariques, ceci peut être lié à la dispersion de la charge dans notre matrice polymérique.

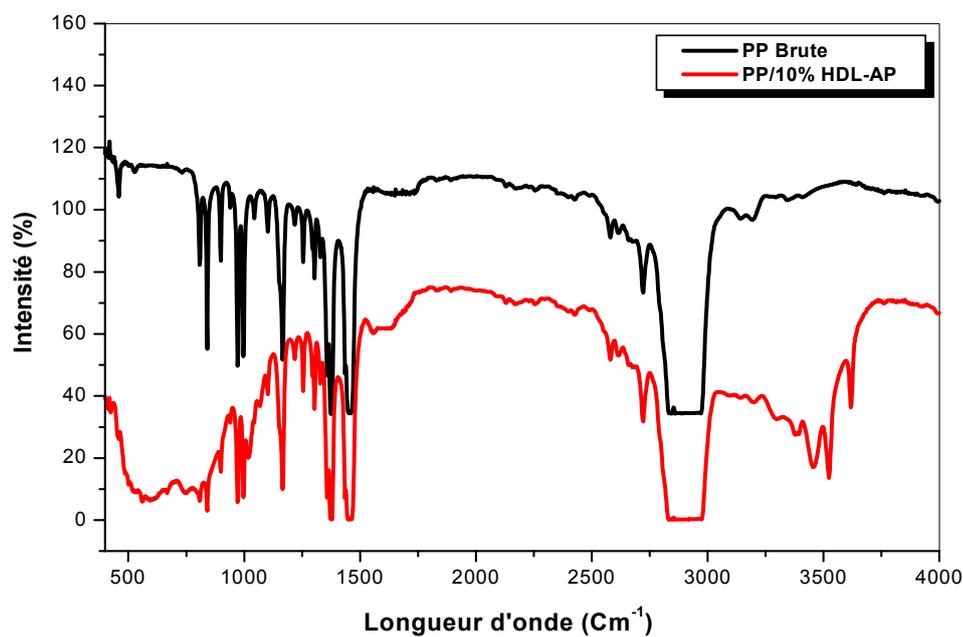


Figure III.22 : Spectroscopies infra rouge (FTIR) pour PP brute et nanocomposite PP/10% HDL-AP.

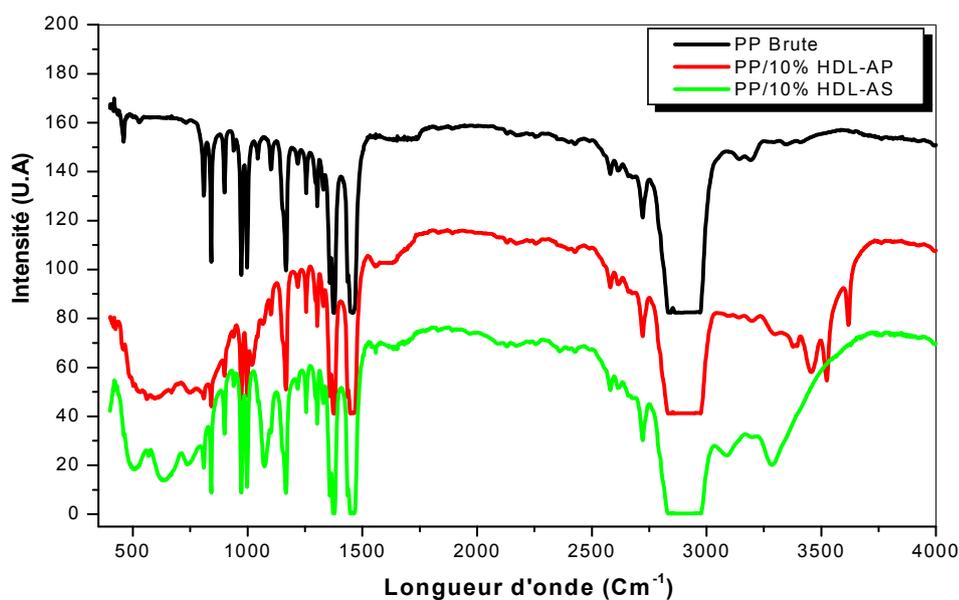


Figure III.23 : Comparaison entre spectrophotomètre IR du mélange PP/10% HDL-AP et PP/10% HDL-AS.

III.2.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée en présence de l'air entre 50°C et 600°C à la vitesse de 10°C/min sur les films préparés pour tous les échantillons. Les Figures (III.24 et III.26-III.30) représentent les courbes (ATG/DTG) des différents échantillons étudiés.

La figure III.24 présente la courbe thermogravimétrique pour la matrice PP pure. La dégradation thermo-oxydante du PP vierge est un processus en deux étapes. L'étape principale débute vers 370°C et se termine vers 470°C. La cinétique de dégradation du PP au cours de cette étape est très rapide. La vitesse de dégradation est maximale à 445°C (T_{1max}). Le résidu de cette première étape de dégradation représente 61.2% de la masse initiale du matériau. Il se décompose totalement dans une seconde étape entre 470 et 490°C. le résidu charbonné dont la masse représente 38.8% de la masse initiale du PP se dégrade par oxydation jusque 490°C. La cinétique de dégradation de cette seconde étape est moins rapide que la première. La vitesse de dégradation est maximale à 460°C (T_{2max}). Le Tableau III.2, rassemble les données caractéristiques de dégradation du PP vierge obtenues à partir des tracés ATG et DTG.

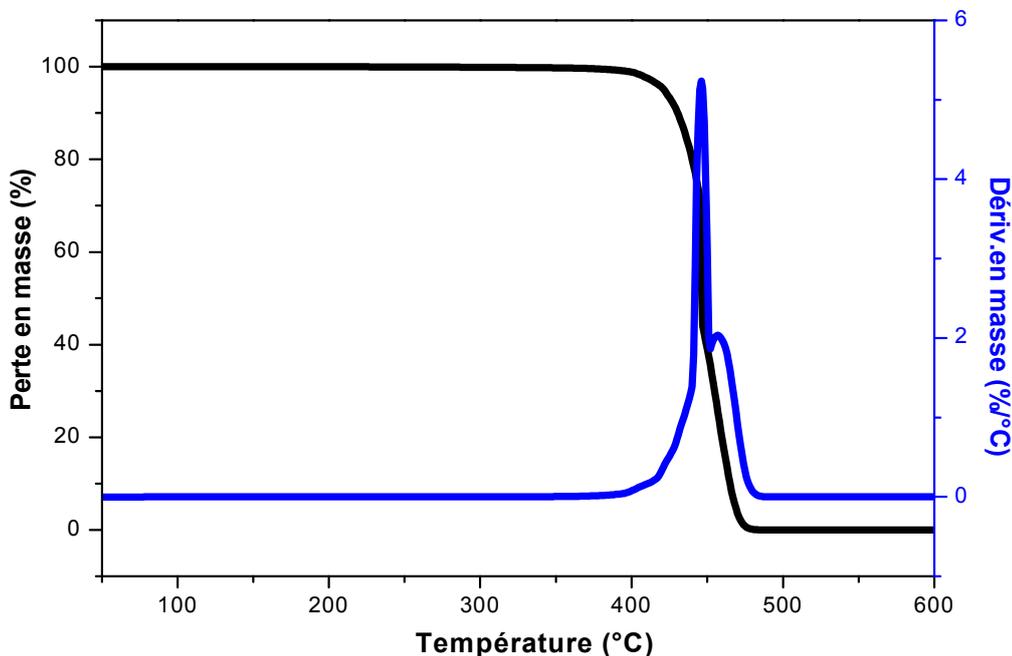


Figure. III.24 : Courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) du PP brute.

Tableau III. 2 : Données caractéristiques de dégradation du PP vierge.

Etape n	T ₀ (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	Δm (%) 1 ^{ère} étape
1	370	470	445	61.2
2	470	490	460	38.8
Masse résiduelle à 600°C				0

La compréhension des mécanismes de dégradation thermooxydante du PP peut être décrite selon le schéma présenté sur la Figure III.25. La fixation de l'oxygène se traduit par la formation de radicaux hydroxyyles, d'espèces cétoniques, de scission de chaîne et de ramification entre les chaînes provenant de recombinaisons radicalaires. Le matériau voit sa polarité augmenter avec l'avancement de sa dégradation et ses propriétés mécaniques diminuent. La dégradation du PP est accélérée thermiquement ou photo-chimiquement.

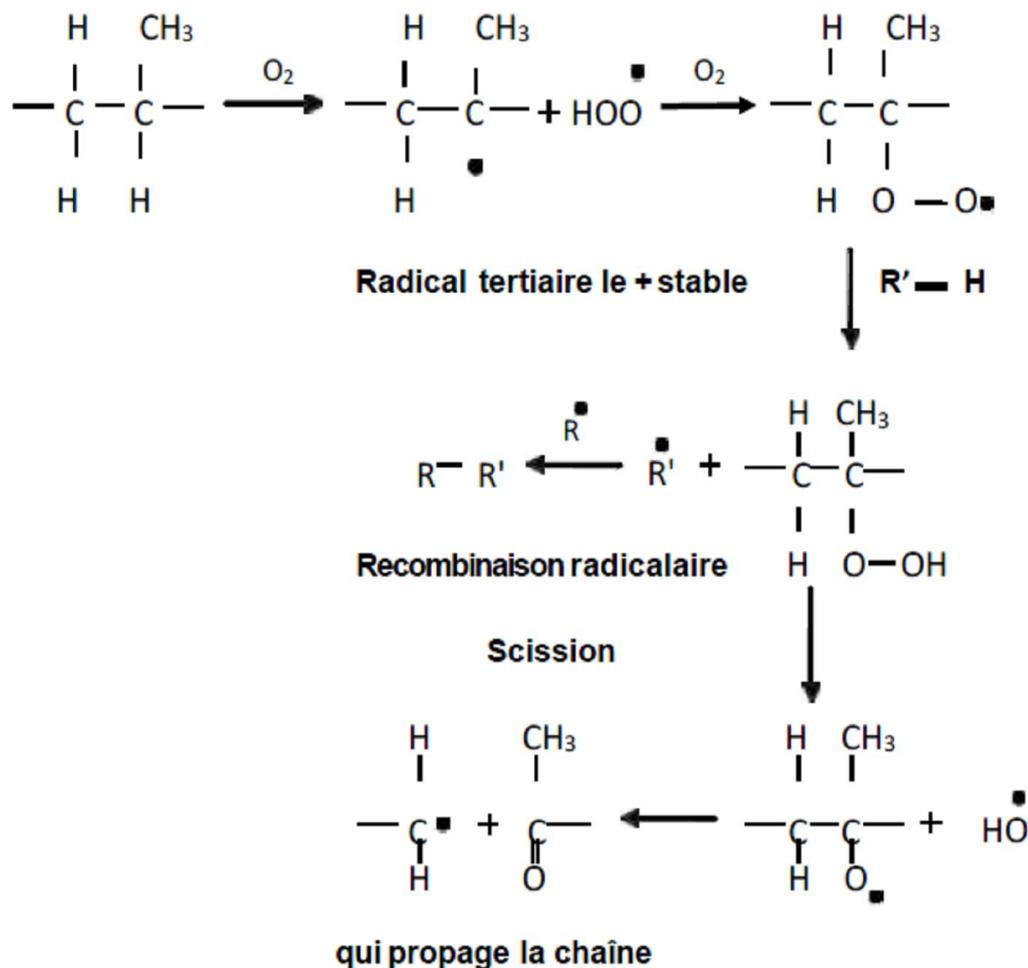


Figure III. 25 : Mécanismes de dégradation du polypropylène.

La Figure III.26 présente les tracés des masses résiduelles (courbes ATG (A)) et de leurs dérivées premières par rapport à la température (courbes DTG (B)) du PP et de la charge HDL étudiée LiAl-Cl qui constituent les matériaux de référence utilisés pour former les alliages PP/HDL-AS.

A titre de référence, Les analyses thermogravimétriques des phases HDLs précurseurs, donnent accès aux courbes tracées sur cette figure, et comme a été déjà mentionnée dans la première partie de résultats et discussions, elles présentent trois pertes de masses successives classiquement observées pour ce type de matériau [10, 16] et qui correspondent à :

- la déshydratation : cette étape correspond au départ de l'eau adsorbée à la surface des cristallites, immédiatement suivie par la perte de l'eau interlamellaire.
- la déshydroxylation : cette étape correspond à la décomposition des feuillets et à l'effondrement de la structure lamellaire
- le départ de l'anion : cette étape se produit généralement à plus haute température, se forme alors des oxydes mixtes composés des cations métalliques présents dans la structure HDL de départ ; selon la nature de l'anion celui-ci pourra être totalement volatilisé ou bien entrer dans la formation des oxydes et produits de décomposition.

Cette étude nous permet donc généralement de :

- Quantifier l'eau physi et chimisorbée.
- Connaitre la température de décomposition du réseau HDL et sa transformation dans les phases intermédiaires hautement réactives.
- Déterminer la température d'élimination des espèces anioniques intercalées.

A ce stade nous constatons que, dès le début du chauffage et jusqu'à une température proche de 180°C, une première perte de masse généralement attribuée au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de HDL mais aussi à l'élimination de l'eau située dans le domaine interfoliaire [37] et qui sont très faiblement liées à la partie cationique, leur départ est confondu avec celui des molécules d'eau absorbées, du fait essentiellement de la faible cristallinité de nos phases. L'étape de déshydroxylation (perte des hydroxyles sous forme d'eau) commence pour notre charge au delà de 200°C. La stabilité thermique des phases HDL est liée à celle des feuillets et donc à leur composition. La perte de l'anion intercalé intervient à des températures plus élevées mais présente systématiquement un recouvrement important avec la déshydroxylation, et cette dernière étape de décomposition se poursuit au-delà de 600°C.

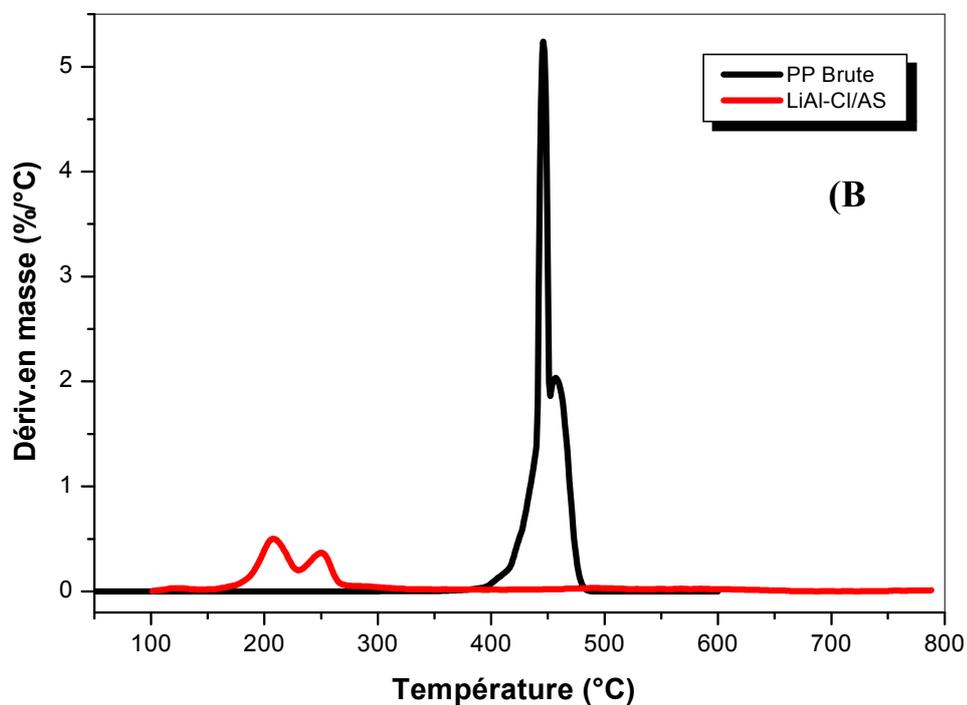
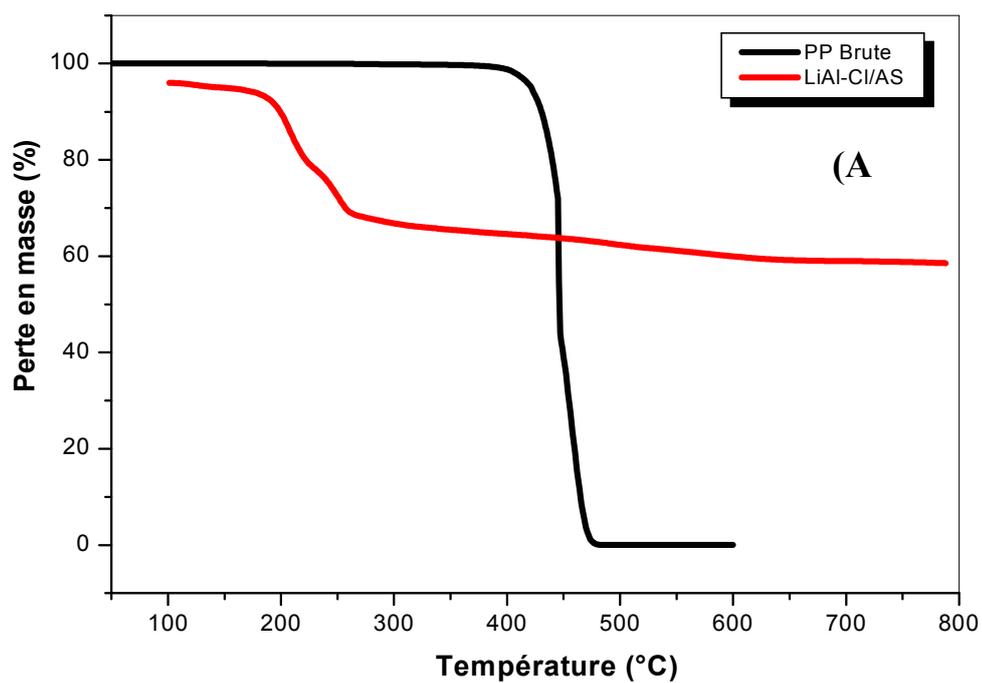


Figure III.26: La comparaison entre PP brute et la charge HDL-AS : (A) courbe d'analyse thermogravimétrique ATG et (B) DTG.

Lorsque les mécanismes de dégradation des constituants d'un mélange polymère/charge lamellaire se produisent dans des gammes de température relativement différentes, il est facile d'attribuer chaque étape de dégradation à la dégradation d'un polymère en particulier. Dans le cas de composite PP/HDL, les domaines de température dans lesquelles se mettent en place les processus de dégradation du PP vierge et du HDL sont distincts.

La Figure III. 27 présente les courbes ATG (A) et DTG (A) du mélange PP/HDL-AS. Ces courbes montrent globalement des allures similaires, ils indiquent clairement leurs très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées en les comparant avec la matrice PP vierge.

Le Tableau III.3 rassemble les données caractéristiques de dégradation du PP/HDL-AS. La dégradation thermo oxydante se déroule en une seule étape entre 330 °C et 485 °C pour un taux de charge la plus faible. La vitesse de dégradation de cette étape est maximale à 460°C. Le résidu de cette première étape de dégradation représente 95% de la masse initiale du matériau. Par contre pour un taux de charge plus élevée (10%), la dégradation thermooxydante a lieu entre 260 et 500°C. Dans cette gamme de température, la vitesse de dégradation est maximale à 462°C. Les courbes DTG indiquent un ralentissement de la dégradation de la matrice PP, en particulier au sein du mélange PP/HDL-AS pour lequel la T_{max} se décale de +15°C.

Le mélange PP/4% HDL-AS se différencie des autres échantillons par un ralentissement de la dégradation de +20°C par rapport la matrice PP brute. Cela témoigne d'une modification des mécanismes de dégradation du PP au sein de ce matériau.

Tableau III.3 : Données caractéristiques de dégradation du composite PP/HDL-AS.

PP/HDL-AS (%)	T_o (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	Δm (%) 1 ^{ère} étape
98/2	330	485	460	97
96/4	285	490	465	96
94/6	224	488	460	95
92/8	260	490	463	93
90/10	260	500	463	91
95/5	280	495	462	96
Masse résiduelle à 600°C				0

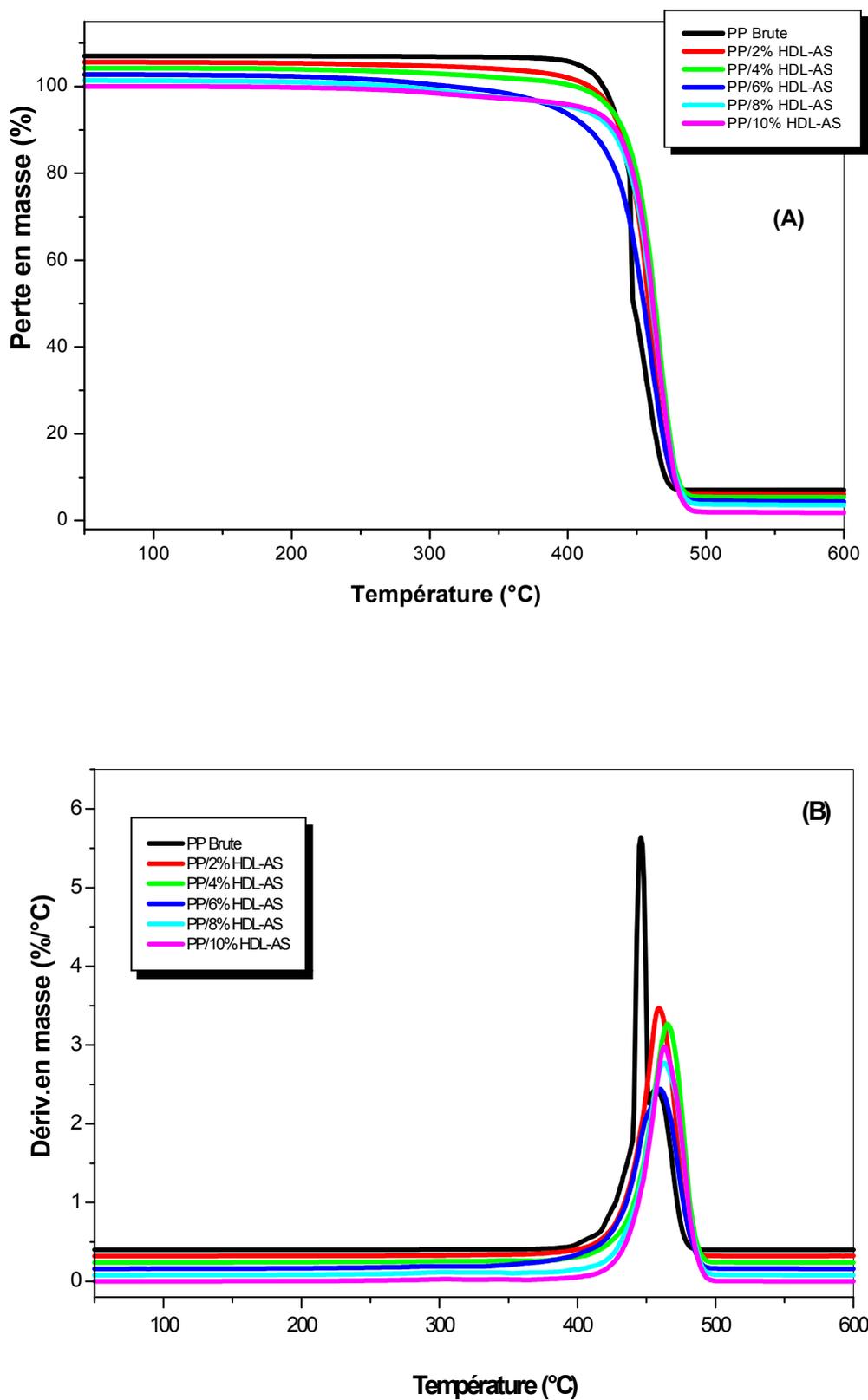


Figure III.27: Courbe d'analyse thermogravimétrique des composites PP/ différents (%) de la charge lamellaire HDL-AS: (A) ATG et (B) DTG.

La figure III.28, présente les thermogravimétriques (ATG/DTG) pour les composites PP/HDL-AP. Le profil des courbes ATG/DTG est identique à ceux obtenus pour le PP/HDL-AS.

Le Tableau III.4 rassemble les données caractéristiques récupérées à l'examen de ces courbes ATG et DTG. Comme pour le mélange PP/HDL-AS, le processus de dégradation thermooxydante de ces mélanges PP/HDL-AP se déroule en une seule étape. Les pertes de masse sont localisées entre 460°C- 500°C en générale, elles sont plus importantes dans les échantillons les plus chargés.

Dans cette gamme de température, la vitesse de dégradation est maximale à 470°C pour des taux de 10% de charge. A ce stade on constate un ralentissement de la dégradation de la matrice PP pour lequel cette température se décale de +25°C. Le résidu se dégrade totalement à une température de 505°C qui est considérée la plus haute température marquée pour toutes les formulations.

Tableau III. 4 : Données caractéristiques de dégradation du composite PP/HDL-AP.

PP/ HDL-AS (%)	T ₀ (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	Δm (%) 1 ^{ère} étape
94/6	265	493	460	95
92/8	278	500	467	92
90/10	276	505	470	91
95/5	300	490	462	95
			Masse résiduelle à 600°C	0

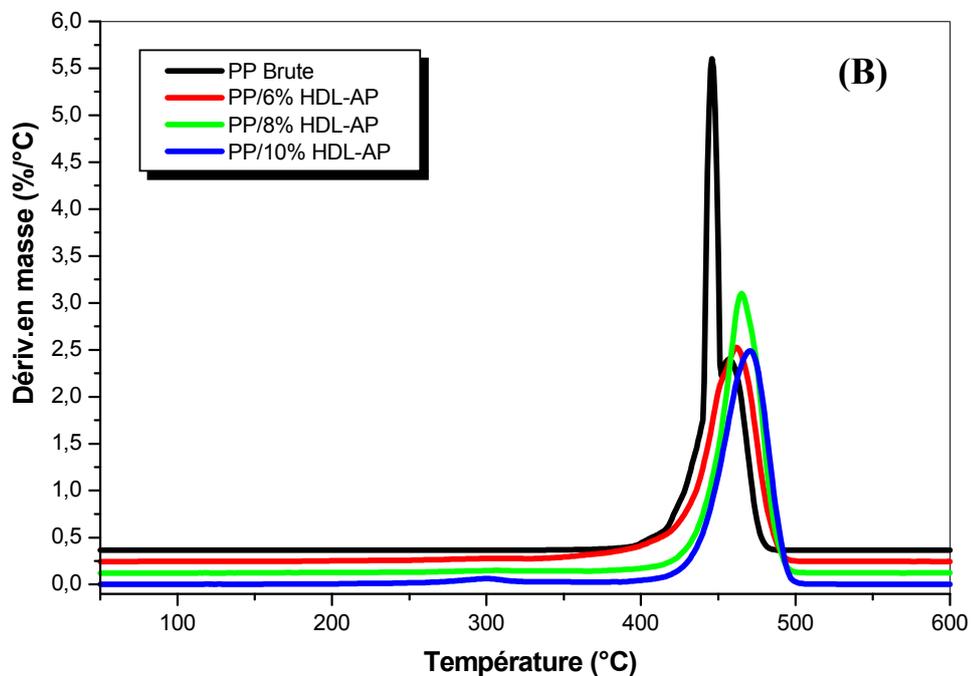
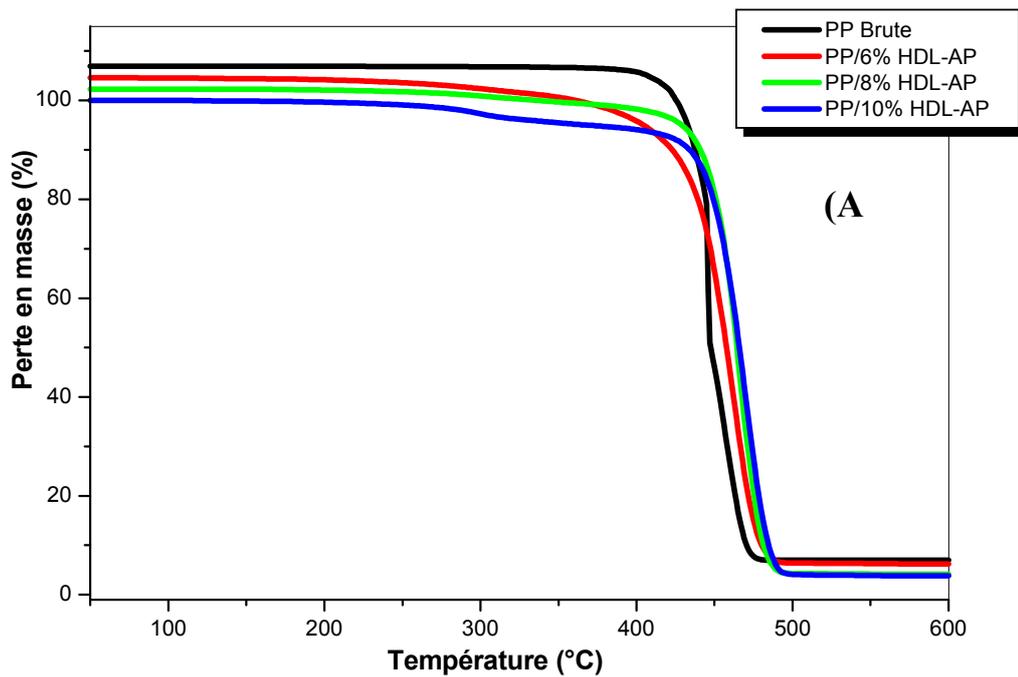


Figure III.28: Courbe d'analyse thermogravimétrique des composites PP/ différents (%) de la charge lamellaire HDL-AP : (A) ATG et (B) DTG.

Les différents résultats d'analyse thermogravimétriques (ATG/DTG) des mélanges PP avec différents taux de la charge HDL avec les deux acides gras sont représentés dans les figures (29 et 30).

Le Tableau III.5 rassemble les données caractéristiques récupérées à l'examen de ces courbes ATG et DTG. Nous allons maintenant comparer le taux de la charge ainsi que l'effet de l'incorporation de l'acide palmitique C₁₆ et l'acide stéarique C₁₈ sur la stabilité thermique du PP au sein des mélanges. En ce qui concerne la température de dégradation des composites, elle est proportionnelle à l'ajout des charges, c'est-à-dire : plus on incorpore du HDL, plus le pic de dégradation décale vers les hautes températures, donc le premier effet du renfort se manifeste par un décalage de cette température caractéristique (figure III.28).

A taux égale de 8% de la charge HDL-AP, on a enregistré un décalage important de la courbe DTG par rapport à celle du composite renforcé par le même taux de la charge HDL-AS. Cette différence est d'autant plus nette que le pourcentage de charge en masse est élevé. Nous avons enregistré également une augmentation dans la température de dégradation de +20°C pour le 8% en masse et +25°C pour un pourcentage en masse de 10% (voir figure III.29 et tableau III.5).

Tableau III. 5 : Comparaison les données caractéristiques de dégradation du PP/HDL avec les deux acides gras.

PP/HDL (%)	T ₀ (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	Δm (%) 1 ^{ère} étape
0% HDL	370	470	445	99
5%HDL-AP	300	490	462	95
5%HDL-AS	280	495	462	96
10%HDL-AP	276	505	470	91
10%HDL-AS	260	500	463	91

Généralement, ces résultats obtenus sont en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherches similaires, où les auteurs observent généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites en raison de bonnes interactions polymère/charge lamellaire, et où les plaquettes ralentissent la diffusion des produits de dégradation [38,39].

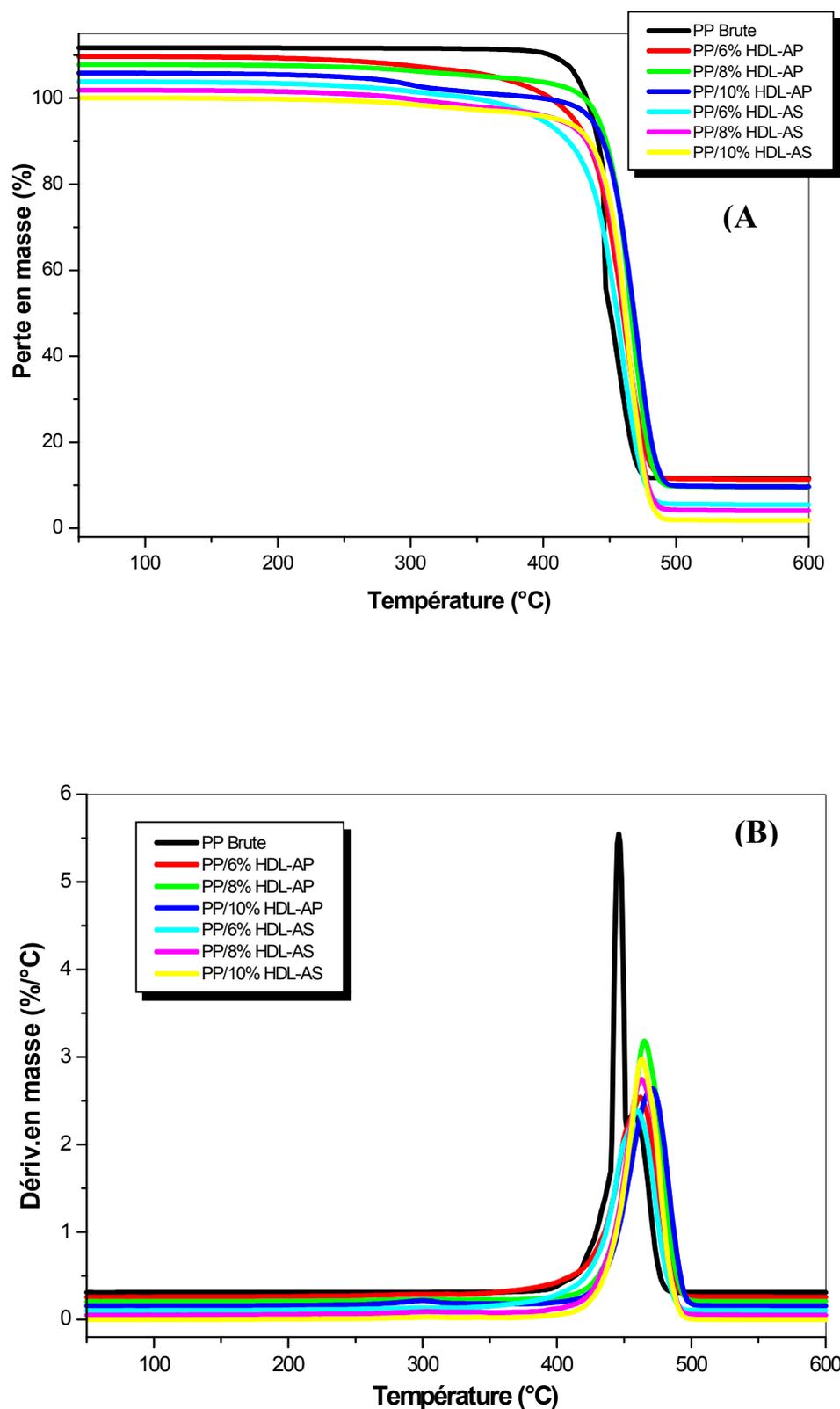


Figure III.29: Courbes comparatives d'analyse thermogravimétrique des composites PP/HDL avec différents acide gras: (A) ATG et (B) DTG.

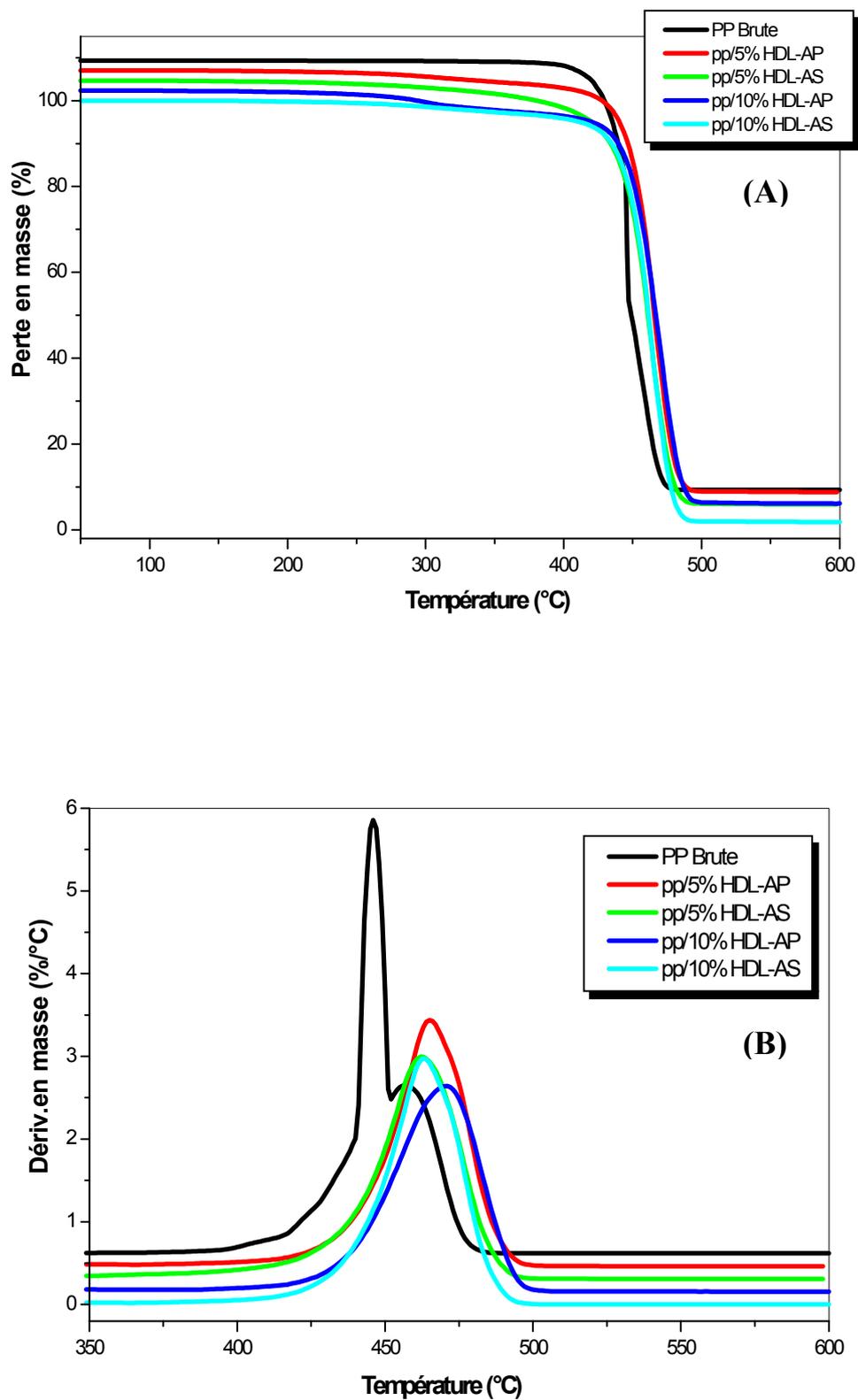


Figure III.30: Courbes comparatives d'analyse thermogravimétrique des composites PP/HDL avec différents acide gras: (A) ATG et (B) DTG.

III.2.2.4 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les HDLs sont ajoutés au polypropylène PP à des taux de 2%-10% massique au moyen d'un mélangeur interne, à la température de 180°C, en 10 min. Leur incorporation peut engendrer des changements significatifs dans la structure, mais aussi dans les propriétés initiales du polymère. Par analyse enthalpique différentielle, nous mesurons les températures de fusion et de cristallisation de ces matériaux, ainsi que d'y étudier l'évolution du taux de cristallinité.

Les figures III.31 a et III.31 b présentent les thermogrammes de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) réalisée sur les nanocomposites PP/HDLs avec différents taux de la charge lamellaire. Les courbes de DSC représentées dans cette Figure, montrent peu de différences concernant la température de fusion T_f et de cristallisation T_c entre le PP et les composites PP/HDLs. La cristallinité de la matrice polymère évolue lorsque l'HDL est ajouté. Au sein du mélange PP/HDL, le degré de cristallinité χ_i de la matrice PP augmente, passant de 43,75% pour le PP vierge à 50,20% pour le composite PP/ 10% HDL-AS. La température caractéristique de cristallisation T_c (température de cristallisation) varie légèrement de 5°C maximum par rapport PP brute.

Les propriétés thermiques du polypropylène brute ou en mélange avec la charge lamellaire sont rassemblées dans le tableau III.6 :

Tableau III. 6: Propriétés thermiques déterminées par DSC.

Matériaux	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_i (%)
PP	118,5	163.5	98,1	43,75
PP/ 2% HDL-AS	120,2	166.9	89,1	48,09
PP/ 4% HDL-AS	121,4	167.1	84,6	48,54
PP/ 6% HDL-AS	120,8	167.5	93,3	49,95
PP/ 8% HDL-AS	121,0	168.3	84,4	48,17
PP/ 10% HDL-AS	123,2	168.2	79,7	50,20
PP/ 5% HDL-AS	122.4	167.4	84.7	49.95
PP/ 5% HDL-AP	121.8	166.4	85.2	49.15
PP/ 10% HDL-AP	121.9	167.9	90.8	49.30

Avec :

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

X_c : Taux de cristallinité

ΔH_f : variation l'enthalpie de fusion.

Sur l'ensemble des thermogrammes obtenus, on observe un seul et unique pic endotherme de fusion dont il se situe entre 163°C et 168°C et il est attribué à la forme cristalline alpha (α) du polypropylène (PP) [40]. Aucun pic de fusion visible relatif à la forme cristalline bêta (β) n'apparaît. Ce résultat est confirmé par l'essai de diffraction des rayons X.

Les tracés des thermogrammes PP/HDL-AP présentent un comportement à la fusion et une cristallisation similaire à celui du PP/ HDL-AS, pour ces mélanges l'augmentation de χ_i est faible que pour les mélanges PP/HDL-AS (Figure III 32 a et b). Ce phénomène de diminution peut s'expliquer par le fait que lors du refroidissement après la mise œuvre, la croissance cristalline du polypropylène a pu être entravée par la présence de certaines lamelles d'HDL [31]. Dans notre cas (HDL-AP), la légère diminution de cristallinité s'explique par une meilleure dispersion du nanocomposites dans la matrice polymère.

Une augmentation significative de la fraction massique des charges conduit à une augmentation non négligeable [40] des grandeurs mesurées, en regard de la précision des mesures, du taux de cristallinité (Figure III.33). En effet, pour un pourcentage massique en HDL passant du 2% jusqu' au 10%, la variation du taux de cristallinité est bien prononcée.

On constate d'une façon générale (tableau III.6) que, quel que soit le pourcentage massique du HDL considéré, la cristallisation se produit à une température comprise entre 118°C et 123°C. Donc on peut dire que la vitesse de nucléation de la phase α peut être considérée comme variable (elle varie avec l'augmentation du taux de charge en HDL). La figure III.34 sur laquelle on a représenté la variation des hauteurs des pics relatifs à la fusion des cristallites de la phase α au cours de la montée en température, montre bien qu'il y a une modification au niveau de la morphologie qui s'est manifesté par une croissance au niveau des hauteurs des pics lorsqu'on augmente le taux de charge de HDL.

En conclusion, pour les thermogrammes des nanocomposites étudiés PP/HDL soit pour l'acide stéarique ou bien l'acide palmitique, l'augmentation de la température de fusion T_f et de cristallisation T_c des composites en fonction différents taux de la charge synthétisé, peut être expliquée par la charge HDL qui a réagi comme un agent de nucléation efficace pour la cristallisation. Ce comportement est attribué à la dispersion au niveau de notre matrice [29,38].

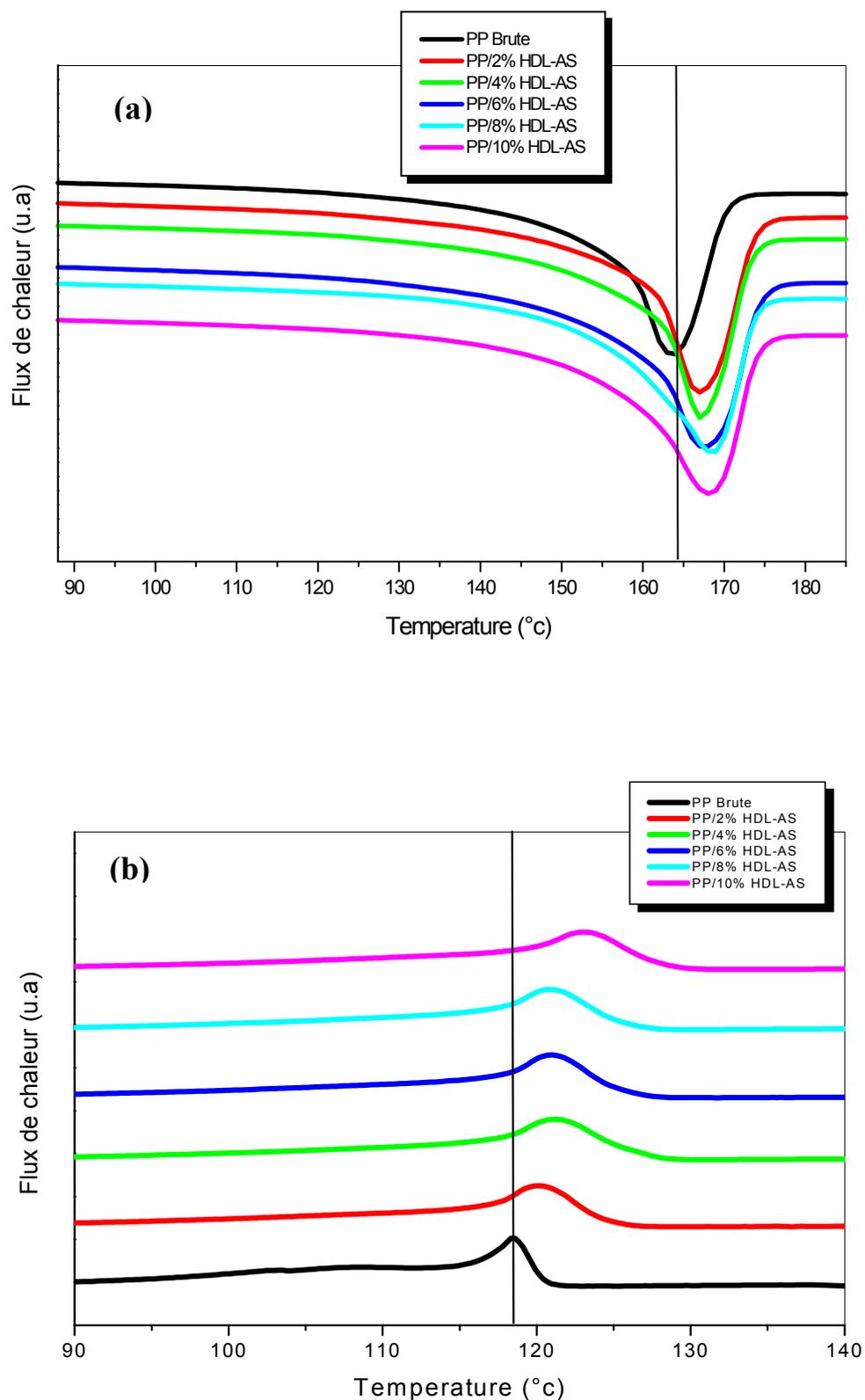


Figure III.31 : Thermogrammes de fusion (a).et de cristallisation (b): effet du taux de la charge.

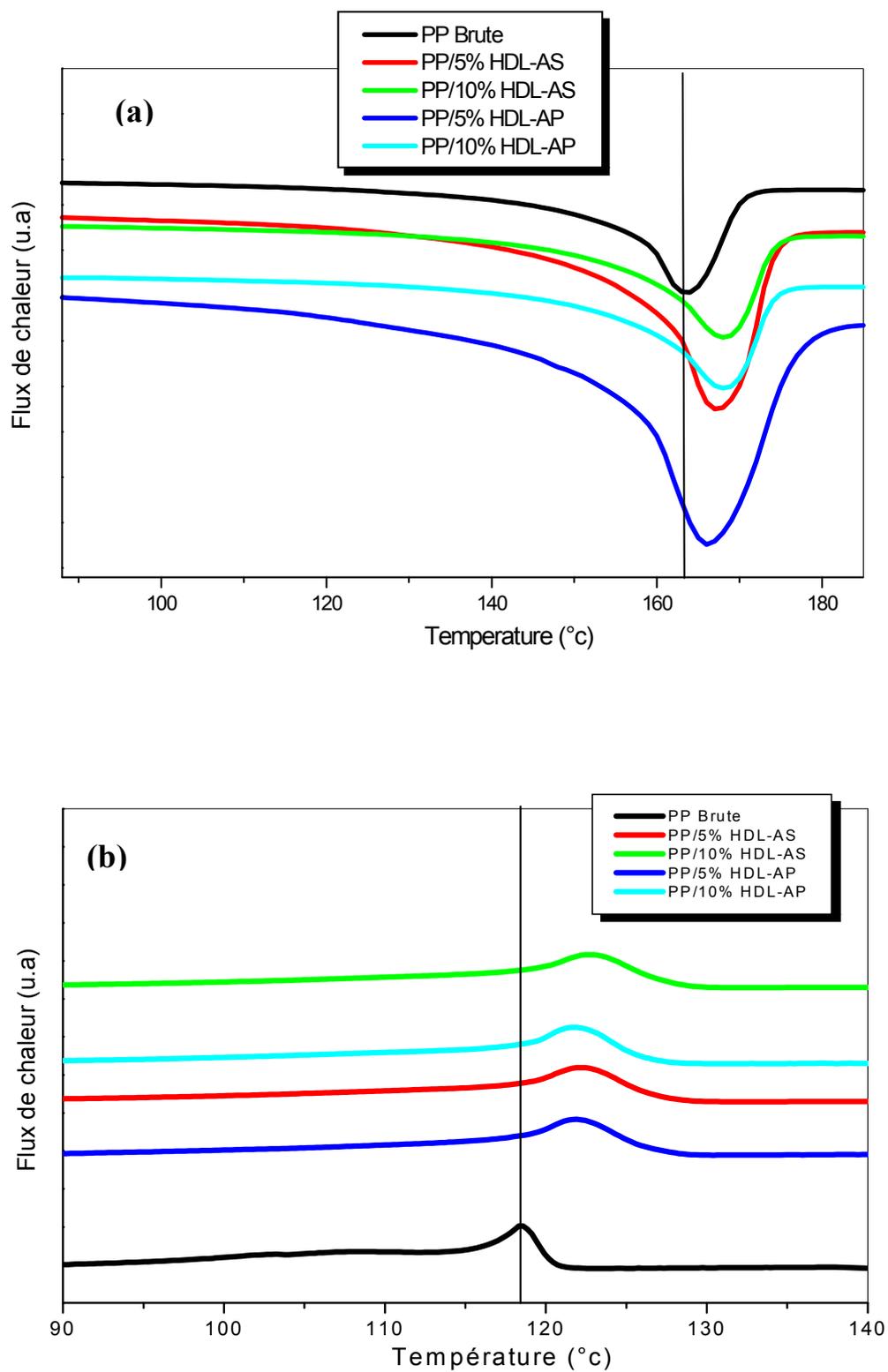


Figure III.32 : Thermogrammes de fusion (a).et de cristallisation (b): effet de l'acide gras.

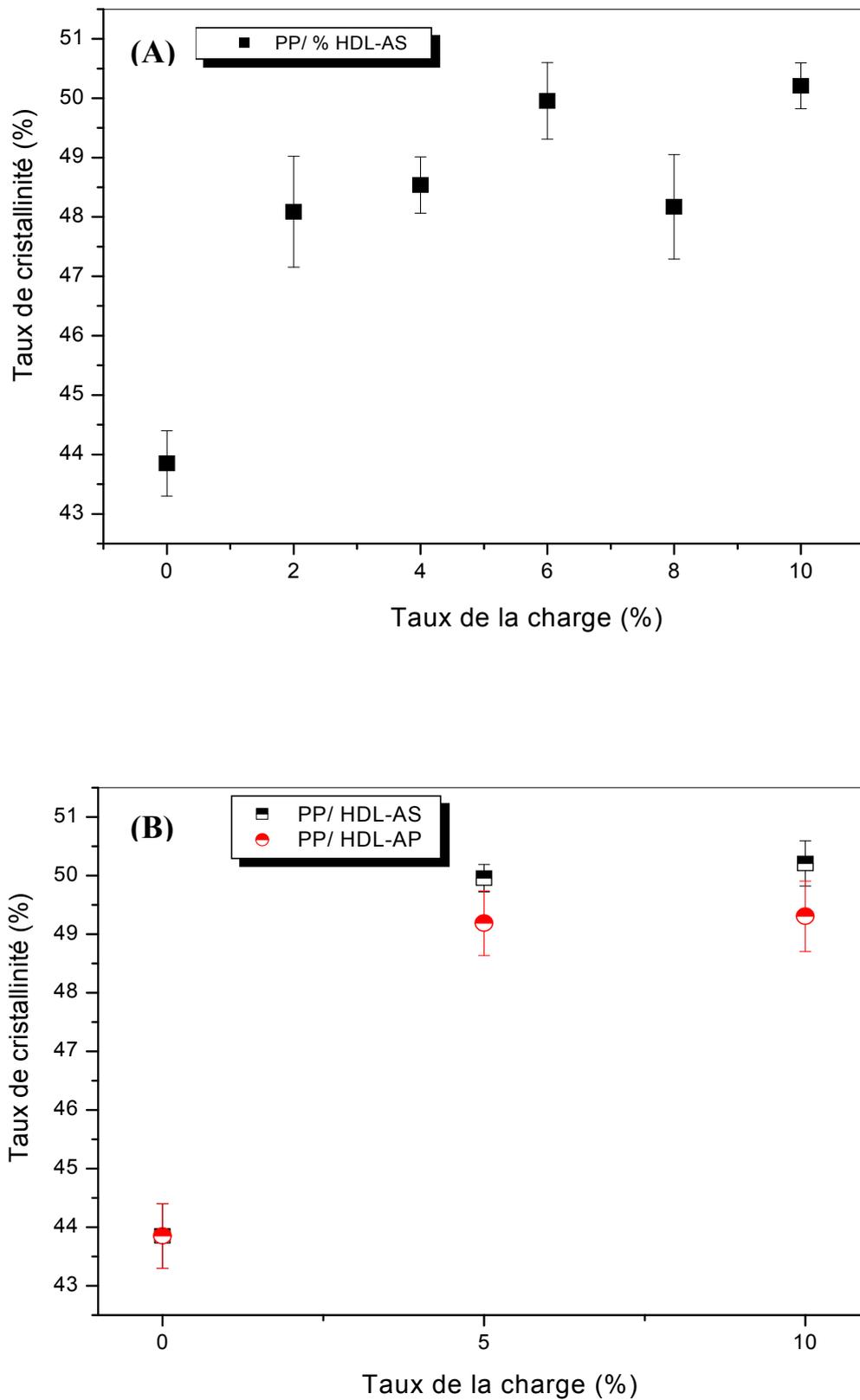


Figure III.33 : Evolution du taux de cristallinité des nanocomposites PP/HDL-AS : (A) effet du taux de la charge et (B) effet de l'acide gras.

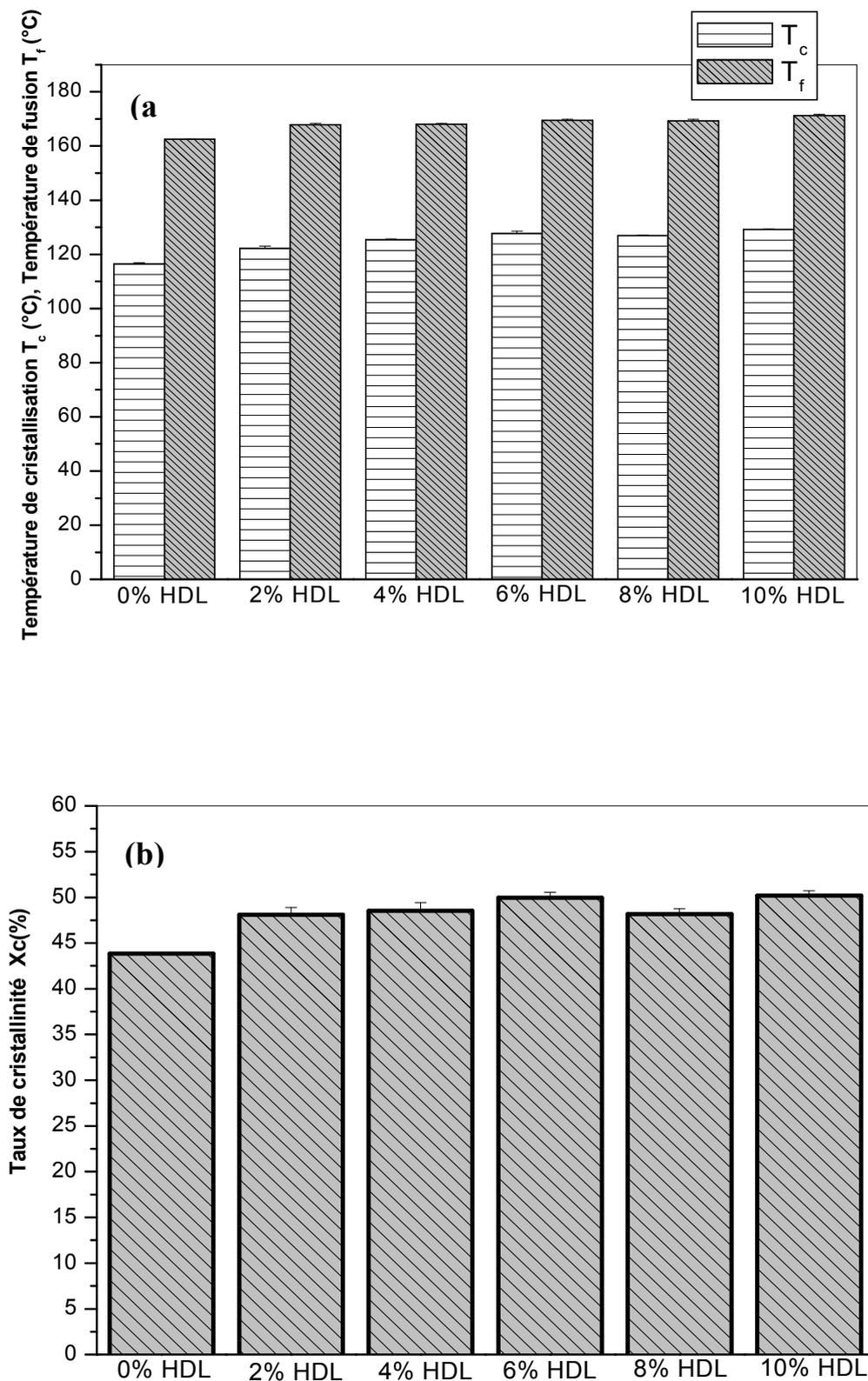


Figure III.34 : Effet du taux de la charge lamellaire sur les composites PP/HDL-AS : (a) la température de cristallisation T_c et de fusion T_f , (b) taux de cristallinité X_c .

III.2.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est utilisée pour caractériser l'état de dispersion de la charge dans le polymère. Cette méthode de caractérisation permet d'observer directement l'état de dispersion.

La figure III.35 regroupe les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les quatre composites PP/HDL avec le taux de charge différents, et par rapport aux acides gras. Cette analyse met en évidence la morphologie caractéristique des nanocomposites polymères avec des charges hydroxydes double lamellaires, et pour une cristallinité médiocre [41, 42].

Les textures des phases obtenues présentent une dispersion uniforme des nanoparticules et un bon degré de désagrégation. Les particules dispersées sous forme de gros blocs uniformes et de petites particules sphériques. En fait, nanocharges synthétisées semblaient être bien dispersées dans PP/10% HDL nanocomposites, bien que certains agrégats et agglomérats soient reconnaissables, elles sont organisées en agglomérats d'une taille déterminée, composés des cristallites beaucoup plus petites (figure III.35 a et d).

Des résultats similaires ont été déjà trouvés par K. S. Triantafyllidis et al. [43]. D'après la littérature, une diffusion des chaînes de polymères entre les plaquettes augmente les interactions et donc l'effet de renfort entre les plaquettes dispersées et la matrice polymère. Dans notre cas, la tendance analogue est observée pour PP/10% HDL avec les deux acides gras.

Ces observations par MEB sont en accord avec les résultats de DRX cités ci-dessus. Les résultats de DRX et MEB indiquent une morphologie mixte qui est principalement intercalée avec quelque fraction immiscible.

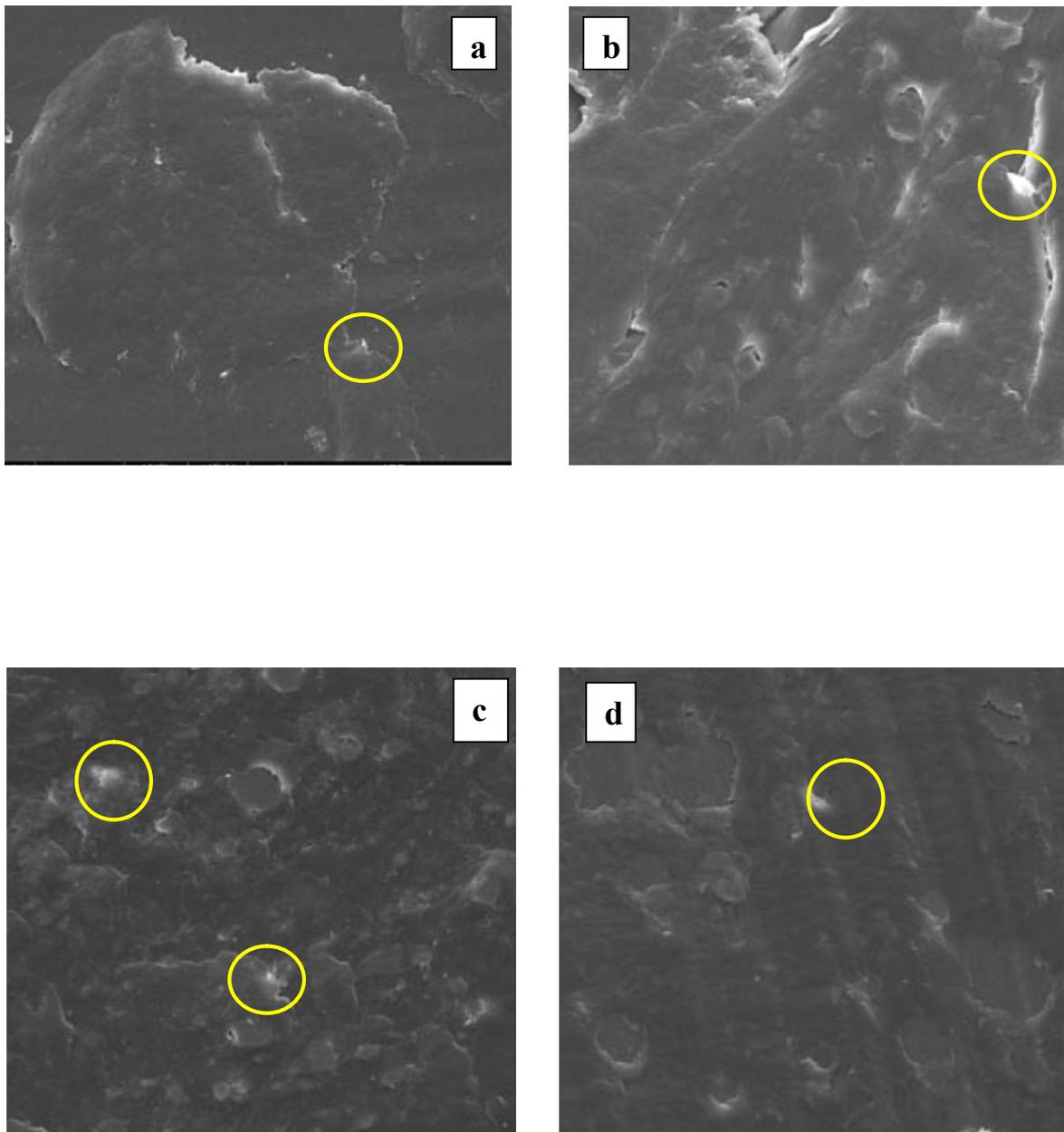


Figure III.35 : Micrographes MEB du PP/5% et 10% HDL-AS (a, b), PP/5% et 10% HDL-AP c et d respectivement.

III.2.3 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES

III.2.3.1 Analyse dynamique mécanique (DMA)

L'analyse des propriétés viscoélastiques permet de caractériser les phénomènes de relaxation et donc les transitions qui leur sont associées en fonction des températures et des vitesses de déformation.

La Figure III.36 présente l'évolution en fonction de la température du module de conservation en traction E' et du facteur de perte $\tan\delta$ du PP brute. Entre -40 et 160°C , le tracé de $\tan\delta$ du PP vierge fait apparaître deux phénomènes de relaxation. Le phénomène de relaxation principal caractérisé par un pic bien défini sur le tracé de $\tan\delta$ concerne la libération des chaînes de la phase amorphe. Elle porte le nom de transition vitreuse car les zones amorphes du PP semi cristallin passent d'un état dit vitreux, où les mouvements de chaînes sont très limités et ne concernent que quelques segments à un état dit caoutchoutique, caractérisé par la libération de « grands tronçons » de chaîne.

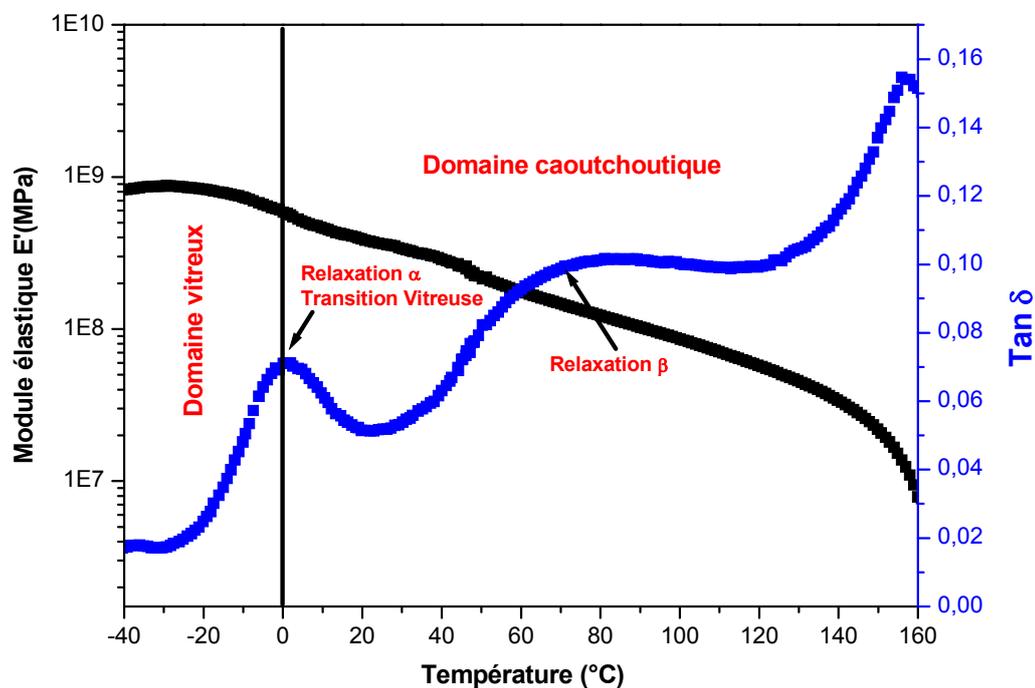


Figure III.36 : Evolution du module élastique E' et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température pour PP vierge.

Précisément, la température de transition vitreuse (T_g) du PP vierge est mesurée à 0°C par la méthode des tangentes parallèles sur le tracé de $\tan\delta$ entre -40 et 40°C comme indiqué sur Figure III. 37.

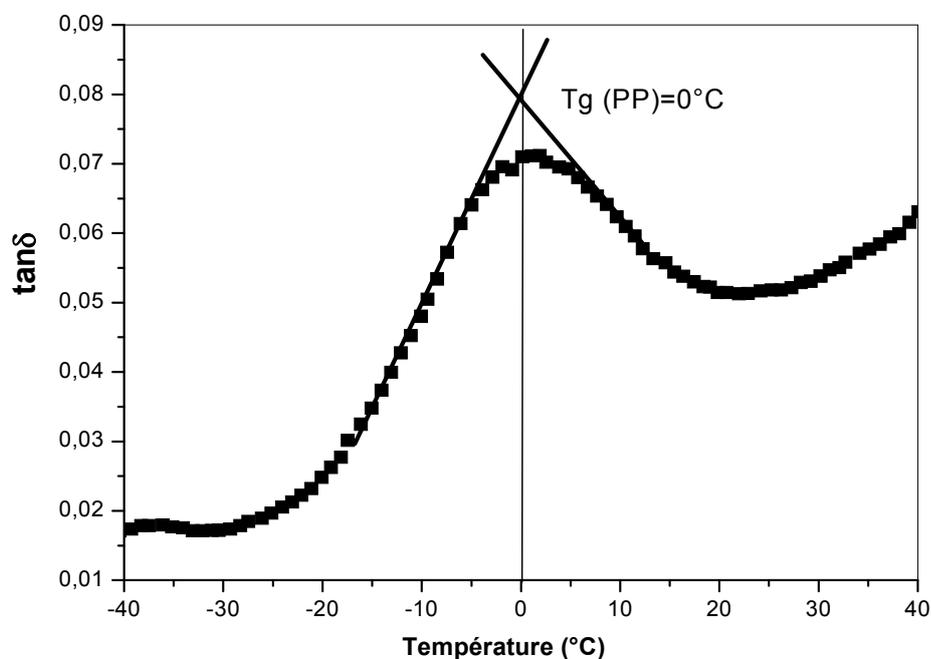


Figure III.37 : Détermination de la température de transition vitreuse T_g du PP vierge.

Les données numériques caractéristiques de matériau sont rassemblées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Propriétés thermomécaniques des matériaux de référence mesurées par DMA.

Matériau	E' (GPa)			
	T _g = 0 °C	T = -30 °C	T = 25 °C	T = 70°C
PP	5.58	8.68	3.6	1.4

Dans le domaine vitreux, pour $T < T_g$, les chaînes de PP sont donc peu mobiles, ce qui confère au matériau une rigidité importante caractérisée par un module de conservation E' qui varie peu, passant de 8.68 GPa à -30°C à 5.58 GPa à la T_g .

Dans le cas des polymères semi cristallins comme le PP isotactique, la mobilité des chaînes de la phase amorphe dans le domaine caoutchoutique (pour $T > T_g$) n'est pas complète car ces dernières sont partiellement incluses dans les cristallites [44]. A 25°C, E' chute à 3.6 GPa. Le second phénomène de relaxation est identifié par un épaulement sur la courbe de $\tan\delta$ autour de 70°C. Ce phénomène de relaxation secondaire, noté relaxation β , concerne les chaînes de la phase cristalline. Il s'agit de mouvements de rotation des chaînes dans la phase cristalline et de mécanismes de glissements lamellaires [45]. Il en résulte une forte diminution de la rigidité du matériau (E' chute à 1.4 GPa à 70°C).

La Figure III. 38 (a et b) et la Figure III.39 (a et b) présentent l'évolution à fréquence fixe (1 Hz), l'évolution du module E' (**a**) et du facteur de perte $\tan\delta$ (**b**) du nanocomposites PP/HDL à différents taux de la charge et différents acides gras, palmitique et stéarique respectivement en fonction de la température. Pour comparaison, est reportée la courbe du PP vierge qui constitue le matériau référence.

La transition vitreuse est due aux possibilités de dissipation de l'énergie dans les zones amorphes provoquées par les rotations des segments de chaînes libres lorsqu'un certain niveau énergétique à une température donnée est atteint [46]. Donc, plus il y a de liberté dans la phase amorphe, plus les possibilités de mouvement (rotations par exemple) débutent à des températures de plus en plus basses. Pour analyser les changements associés à la présence des renforts minéraux, nous utilisons la méthode des tangentes parallèles sur le tracé de $\tan\delta$ pour déterminer la T_g des chaînes de la phase amorphe comme indiqué sur la Figure III. 36 (cas de PP vierge).

Le Tableau III.8 rassemble les données caractéristiques obtenues à partir des courbes DMA des nanocomposites PP/HDL-AP et PP/HDL-AS. Pour comparaison, y sont ajoutées les données déterminées pour le PP.

Tableau III.8 : Propriétés thermomécaniques des nanocomposites PP/HDL-AP et PP/HDL-AS mesurées par DMA.

Matériau (GPa)	T _g (°C) / E'	E' (GPa)		
		T = -30 °C	T = 25 °C	T = 70 °C
PP	0/5.58	8.68	3.60	1.40
PP/2% HDL-AP	-2.05/6.2	9.08	3.78	1.46
PP/4% HDL-AP	-1.5/6.07	8.89	3.68	1.44
PP/6% HDL-AP	-2.99/6.5	9.44	3.84	1.51
PP/8% HDL-AP	-2.21/6.62	9.59	4.03	1.62
PP/10% HDL-AP	+1.5/5.6	8.81	3.62	1.48
PP/2% HDL-AS	-3.72/9.72	14.02	5.78	2.21
PP/4% HDL-AS	-2.34/9.84	13.45	5.61	2.13
PP/6% HDL-AS	-2.79/10.13	13.98	6.08	2.36
PP/8% HDL-AS	-4.15/10.99	15.55	6.65	2.60
PP/10% HDL-AS	+1.68 /9.97	16.38	7.78	2.88

Au sein des matériaux PP chargés par des charges doubles hydroxydes lamellaires, la transition vitreuse du PP apparaît à des températures inférieures à la T_g du PP vierge, ce qui témoigne d'une augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes de PP. Dans le cas du composite PP/6% HDL-AP, par exemple, la T_g du PP baisse presque 3°C. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une baisse de la masse moléculaire par scission des chaînes macromoléculaires pendant la mise en œuvre des matériaux composites. La dégradation thermomécanique du PP est due principalement à la température, mais les contraintes mécaniques appliquées au polymère fondu en accélèrent la cinétique. Les contraintes mécaniques sont d'autant plus fortes que la viscosité du polymère fondu augmente avec la teneur en charges minérales rigides qui lui sont incorporées [47]. On constate dans le cas du composite PP/8% HDL-AS, le décalage de T_g est plus de -4°C. Dans une étude qui porte sur des composites à matrice PP, Amash et al. [48] observent ce décalage de la T_g du PP en présence de PETF (fibres de PET). Ils expliquent cette baisse de la T_g par la création par les PETF d'interactions à l'interphase de la matrice PP et la charge. Ces interactions facilitent la mobilité des chaînes de PP. L'emploi du PP/HDL vise à mieux disperser les renforts minéraux dans la matrice PP. Pour valider cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier les propriétés thermomécaniques de composites PP/ charge lamellaire HDL.

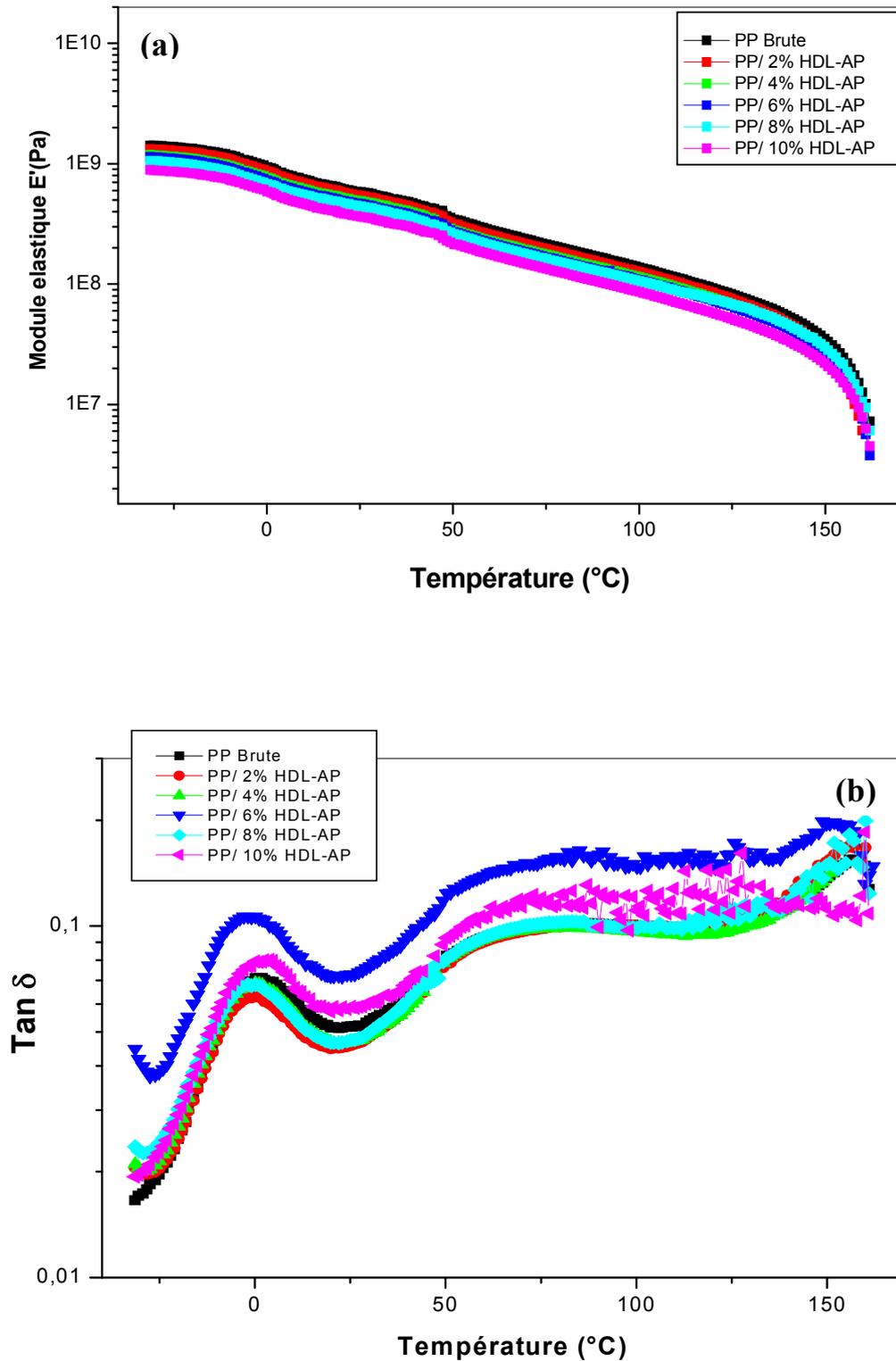


Figure III.38: Evolution du module élastique E' (a) et du facteur de perte $\tan \delta$ (b) en fonction de la température pour des nanocomposites PP/HDL-AP.

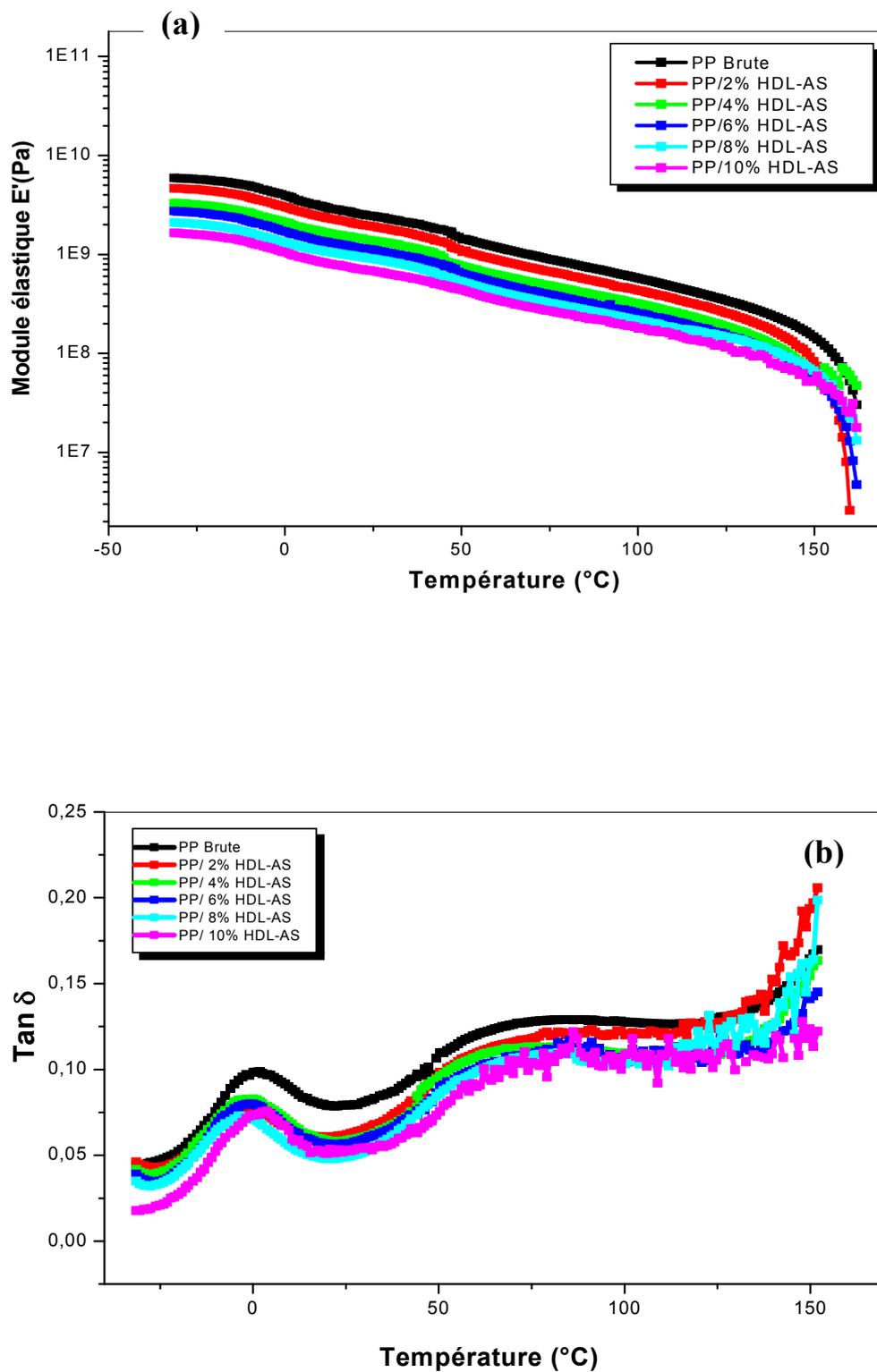


Figure III. 39 : Evolution du module élastique E' (a) et du facteur de perte $\tan\delta$ (b) en fonction de la température pour des nanocomposites PP/HDL-AS.

Dans ce cas on a établi un Tableau III.8 qui présente les valeurs de E' du PP et des matériaux PP composites mesurées à trois températures caractéristiques, c'est-à-dire -30°C dans la zone vitreuse, $+25^{\circ}\text{C}$ juste après la transition vitreuse et $+70^{\circ}\text{C}$ dans la zone caoutchoutique. Quelles que soient la nature et la teneur des renforts minéraux incorporés au PP, la rigidité des composites est supérieure à celle du PP vierge sur toute la gamme de température. Il est connu que la rigidité des composites PP/renforts dépend de la composition des matériaux, des propriétés intrinsèques des renforts (forme, taille, etc) et de l'efficacité de l'interaction entre les renforts et la matrice (adhésion interfaciale). Les charges de forme lamellaire comme le HDL ou le talc apportent les gains de rigidité les plus importants. Lors de la mise en œuvre des composites, ces renforts ont tendance à s'orienter dans le sens de l'écoulement de la matière fondue [49], ce qui améliore la rigidité des matériaux composites soumis à une sollicitation uniaxiale.

Concernant les composites PP/HDL-AS, la transition vitreuse des chaînes amorphes de PP apparaît à une température plus faible que les mélanges PP/HDL-AP (Tableau III.7). Par contre dans le cas des mélanges PP/ 10% HDL, soit pour l'acide stéarique ou palmitique, on remarque une augmentation de la température de transition vitreuse par rapport au PP (comparaison entre les deux composites voir Figure III.40). Par la présence des taux élevés de la charge, PP est fortement modifiée. Selon les auteurs [49, 50], les mouvements des segments de chaînes des zones cristallines qui deviennent moins mobiles. En conséquence, la distribution des temps de relaxation s'élargit et le phénomène est moins marqué. Ce résultat montre que le taux élevé de la charge double hydroxyde lamellaire est un facteur important qui pourrait influencer de manière significative la mobilité des chaînes de polymères. Les analyses par DSC et DRX présentées ci-dessus nous permettrons de valider ou non l'hypothèse d'une modification de la cristallinité du PP (taux de cristallinité et/ou la taille des cristallites). [51] En conclusion, lorsque la concentration en particules augmente, les particules se connectent entre elles et il y a formation de deux zones différentes: la région interface particule HDL-PP et la région de masse PP non confinée [51] d'où la présence de l'épaulement sur la courbe $\tan\delta$ de nos échantillons. Sous le flux de la chaleur, l'énergie est emmagasinée dans les interfeuillettes des nanocharges (les HDL sont des puits de chaleur) atteint son maximum et sera dissipée pour retrouver l'état d'équilibre, causant le relâchement des chaînes macromoléculaires dans la zone interfaciale d'où la diminution de T_{α} , le décalage des pics $\tan\delta$ vers les faibles températures, diminution de leur intensité et tendance à leur élargissement [52- 55].

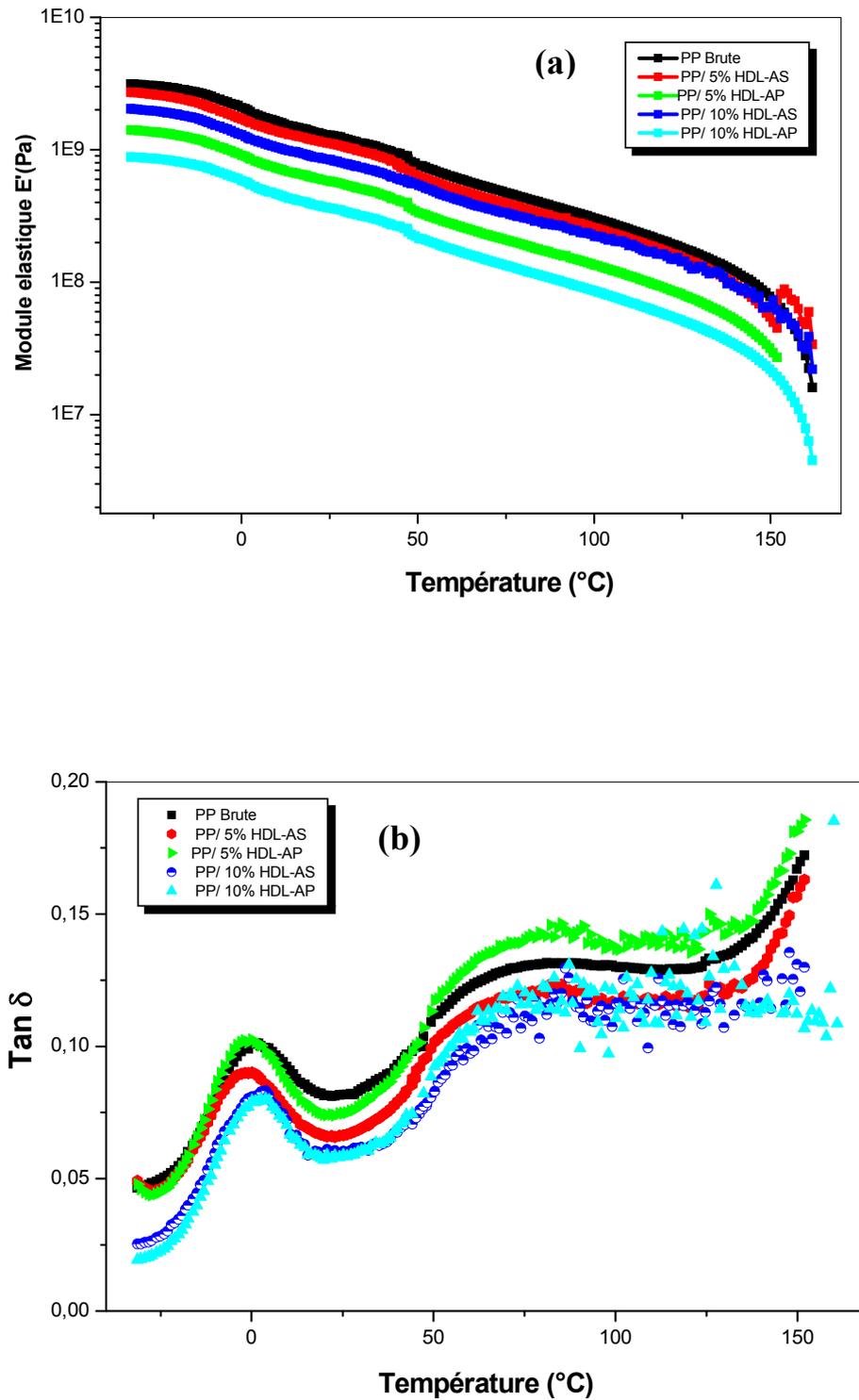


Figure III. 40: présente l'évolution du module E' (a) et du facteur de perte $\tan \delta$ (b) du composites pp/ HDL, pour les deux acides gras (titre de comparaison).

III.2.4 PROPRIETES MECANIQUES

Les propriétés mécaniques des composites représentent des parties essentielles de leurs propriétés physiques et chimiques qui sont prises en compte pour la plupart des demandes. Par conséquent, il est important de disposer d'informations de base sur les performances mécaniques des composites et sur la manière dont ces performances peuvent être modifiées par les aspects structurels qui peuvent différer dans les polymères. Il est reconnu que les propriétés mécaniques des composites polymères chargés de particules lamellaires dépendent d'une forte adhérence inter faciale et d'une dispersion de la charge [56].

Dans cette étude, gibbsite intercalée par des sels de lithium dans le but d'obtenir une charge double hydroxyde lamellaire a été introduite dans la matrice polymérique en modifiant la partie anionique par un échange avec les acides gras, afin d'augmenter la capacité de nucléation des charges et retarder le mouvement des chaînes PP. Ceci conduit à la formation de cristaux PP qui sont moins parfaits et de plus petite taille autour des particules dans la matrice et favorisent la déformation plastique de la matrice. De plus, cet incident empêche la réticulation de la matrice polymère et permet une déformation plastique importante, entraînant de grandes quantités d'énergie de fracture [54, 55 et 57].

III.2.4.1 Essais de traction

En général, les propriétés obtenues à partir du test de traction sont la contrainte à la rupture, du module d'élasticité de Young et de la contrainte au seuil d'écoulement. La détermination de la contrainte à la rupture et d'autres propriétés de traction est importante pour l'évaluation des polymères et conceptions de composants, et enfin pour déterminer les spécifications et prédire les performances d'applications des plastiques.

Afin de caractériser le comportement mécanique des différentes composites PP/HDL, on a réalisé des essais de traction statique sur des éprouvettes présentant différentes formulations de matériaux. Les figures III.41 et III.42 présentent les courbes d'évolution contrainte-déformation pour différents échantillons PP/HDLs à différents taux de la charge pour les deux acides gras : acide stéarique et acide palmitique respectivement. L'allure des courbes montre que le PP ainsi que tous ces mélanges présentent un comportement fragile. Dans ces conditions expérimentales, tous les échantillons présentent un comportement ductile. Les échantillons subissent des déchirures lors de l'étirage et dans la plupart des cas sans atteindre la rupture complète. Les déchirures commencent par des trous autour des particules doubles hydroxydes lamellaires. Un tel comportement est observé dans des études similaires [58, 59].

On remarque que la contrainte à la rupture diminue en fonction de la teneur en nanoparticules. Cette diminution est plus accentuée dans le système PP/taux élevés de la charge. Les variations de la contrainte à la traction semblent ne pas être uniquement dépendantes de la morphologie du nanocomposites (intercalé ou exfolié) mais aussi de l'état d'adhésion entre le polymère et la charge double hydroxyde lamellaire décrivant l'état de dispersion des particules lamellaire dans le matériau. Par contre pour un taux de 6% HDL, on a constaté une augmentation de la contrainte à la rupture, cela peut être dû à une bonne interaction entre la charge et la matrice.

Il est rapporté que l'interaction interfaciale peut être améliorée entre les particules et la matrice PP. On note que la présence d'une forte interaction conduit à un transfert de charge à travers l'interface nanoparticule-matrice très facilement, ce qui permet d'augmenter le module de traction. Cette observation, ce qui est conforme aux résultats rapportés par Akil et al. [60] s'explique par le fait que les charges ont une rigidité plus élevée que la matrice et sont capables d'améliorer le module du composite. Régulièrement, la capacité de l'interface composite à transmettre une déformation élastique dépend de la rigidité interfaciale et de la force d'adhérence statique. Une rigidité interfaciale plus élevée correspond à un module élevé.

On observe que la contrainte au seuil d'écoulement du composite augmente avec l'augmentation de HDL dans le mélange (figure III.43 et II.44). Les propriétés mécaniques médiocres de ces mélanges reflètent les résultats de DRX ainsi que les propriétés thermiques étudiées. Les valeurs moyennes de la contrainte à la rupture du module élastique et du seuil d'écoulement pour chaque mélange de composite PP/HDL-AS sont rassemblées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Propriétés mécaniques des composites PP/HDL.

Echantillons PP/HDL-AS (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (MPa)	Seuil d'écoulement (MPa)
100/0	38.05	7.15	41.53
98/2	35.48	9.07	47.17
96/4	29.61	7.52	39.75
94/6	40.76	9.35	42.25
92/8	20.55	7.26	39.75
90/10	27.91	8.31	37.38

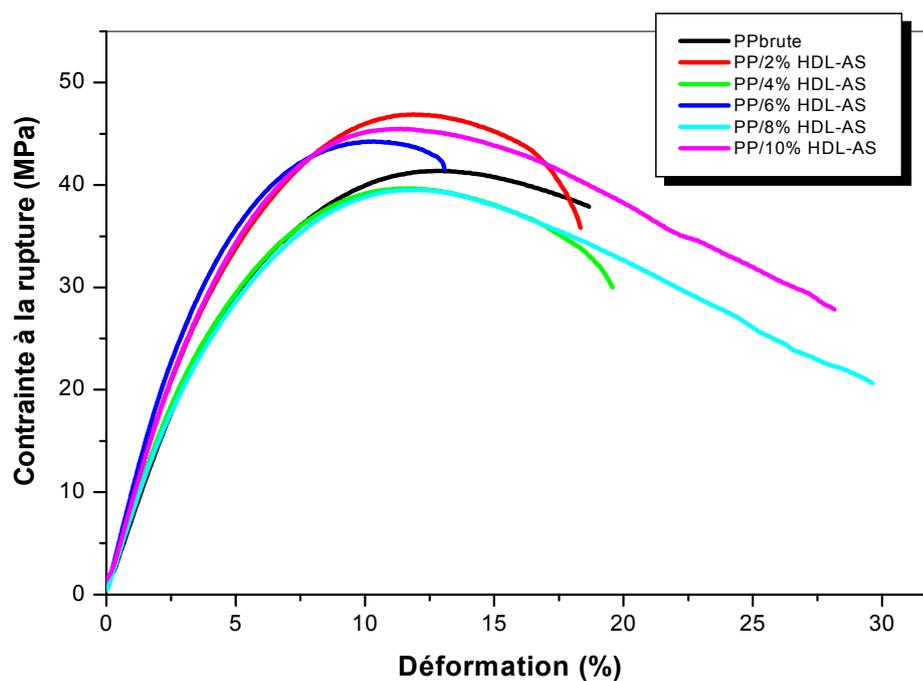


Figure III.41 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction la déformation à différentes PP/HDL-AS.

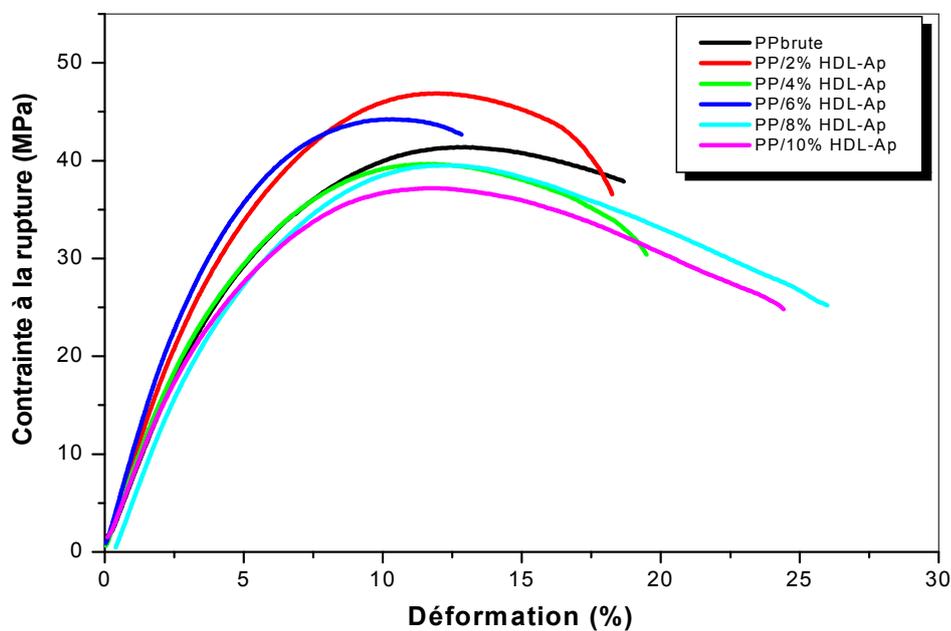


Figure III.42 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction la déformation à différentes PP/HDL-AP.

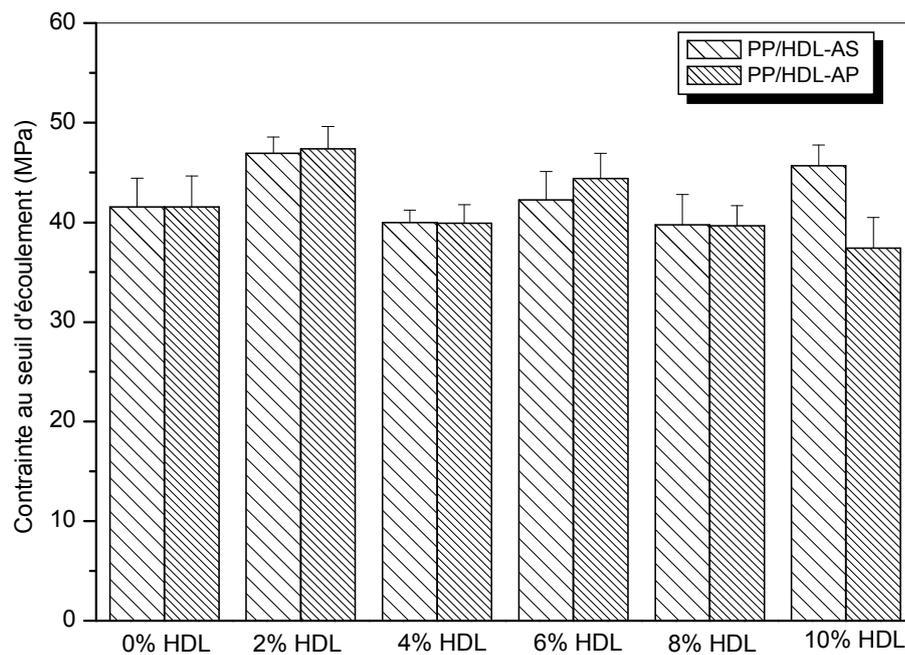


Figure III.43: La variation la contraite au seuil d'écoulement en fonction différents taux de composites PP/HDL pour les deux acides gras (AS et AP).

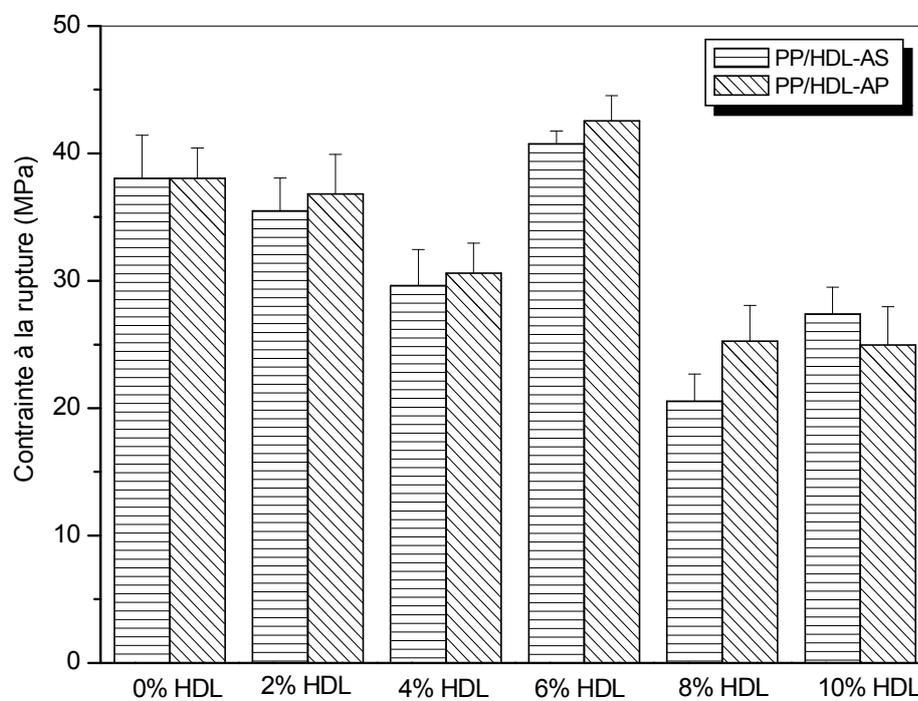


Figure III.44: La variation la contraite à la rupture en fonction différents taux de composites PP/HDL pour les deux acides gras (AS et AP).

En effet, des acides gras sur les propriétés mécaniques des composites PP/HDL sont représentées sur la figure III.45. Pour des teneurs de 5% de HDL, la contrainte à la rupture des composites PP/HDL-AP est largement importante que pour les composites PP/HDL-AS, par contre on constate une augmentation considérable pour le seuil d'écoulement dans des matrices chargées HDL-AS. Ceci est directement lié à la microstructure des nanocomposites car la taille des agrégats augmente en augmentant la teneur en nano HDL [61, 62]. À faible teneur, les nanocharges agissent comme des agents de renforcement, mais à des teneurs plus élevées, les agrégats formés agissent comme des concentrateurs de défaillance mécanique. Ainsi, les nanocomposites PP présentent leurs performances mécaniques plus élevées.

On résume que de nombreux défauts sont introduits dans la matrice polymère en raison de la difficulté de disperser de manière homogène de la charge dans la matrice par mélange à l'état fondu. Ces défauts entraînent une diminution de la résistance à la traction. Cependant, dans tous les cas, les propriétés mécaniques sont supérieures à celles du PP pur indiquant l'effet de renforcement du HDL sur la matrice PP. Ceci est cohérent avec Bikiaris et al. [63] des études dans lesquelles il est expliqué que la formation d'agglomération justifie la diminution des propriétés mécaniques notamment lorsque la taille des agrégats est augmentée en ajoutant la teneur en nanocharges.

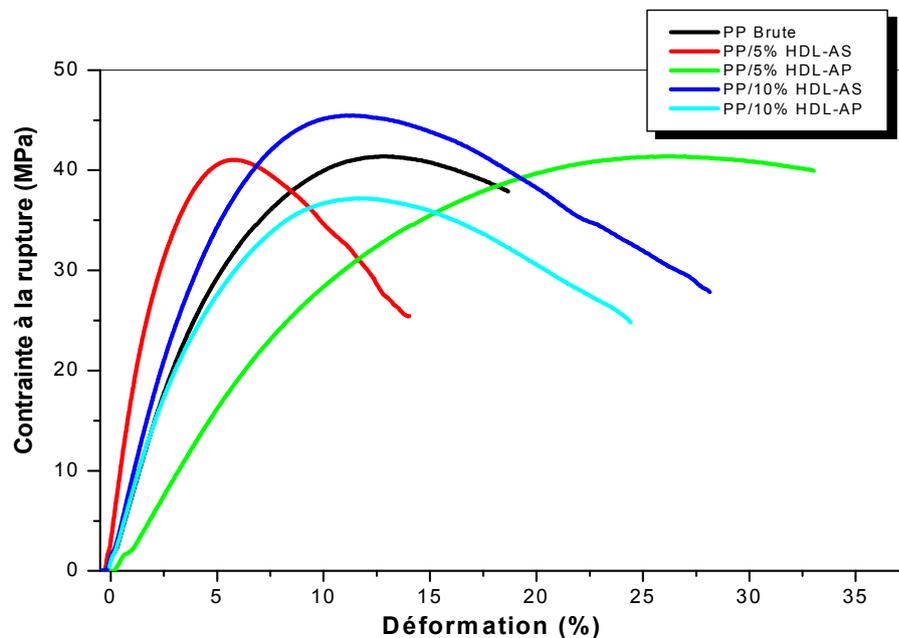


Figure III.45 : Effet de l'acide gras sur la variation de la contrainte à la rupture en fonction la déformation pour différents composites PP/HDL.

Une première constatation dans la figure III.46 montre clairement une augmentation du module de Young, pour des faibles taux de la charge, par contre on constate une nette diminution pour des teneurs élevés. La rigidité est donc fortement améliorée lorsque la dispersion de la charge se fait à l'échelle nanoscopique, c'est le cas dans les mélanges PP/HDL-AS pour un taux de charge inférieur de 5%, ou la localisation du double hydroxyde synthétisé a eu lieu à l'interface matrice/charge lamellaire. Une autre constatation est que la limite d'élasticité est légèrement affectée par la présence des acides gras. En particulier, on observe une limite élastique moyenne est augmentée de 9.36 % dans le cas de 6% HDL-AS.

On résume que le module élastique de Young semble augmenter légèrement avec l'ajout de plus de la charge HDL dans le composite. Cette augmentation est due aux forces intermoléculaires entre le PP et le HDL. Tous les mélanges de composites PP/HDL sont comparés pour leur contrainte à la rupture, contrainte au seuil d'écoulement et leur module de Young (module d'élasticité). On peut voir que pour un taux de la charge 6% le composite PP/HDL atteint le module élastique maximal quelque soit l'acide gras, on a constaté la même évolution pour les deux histogrammes.

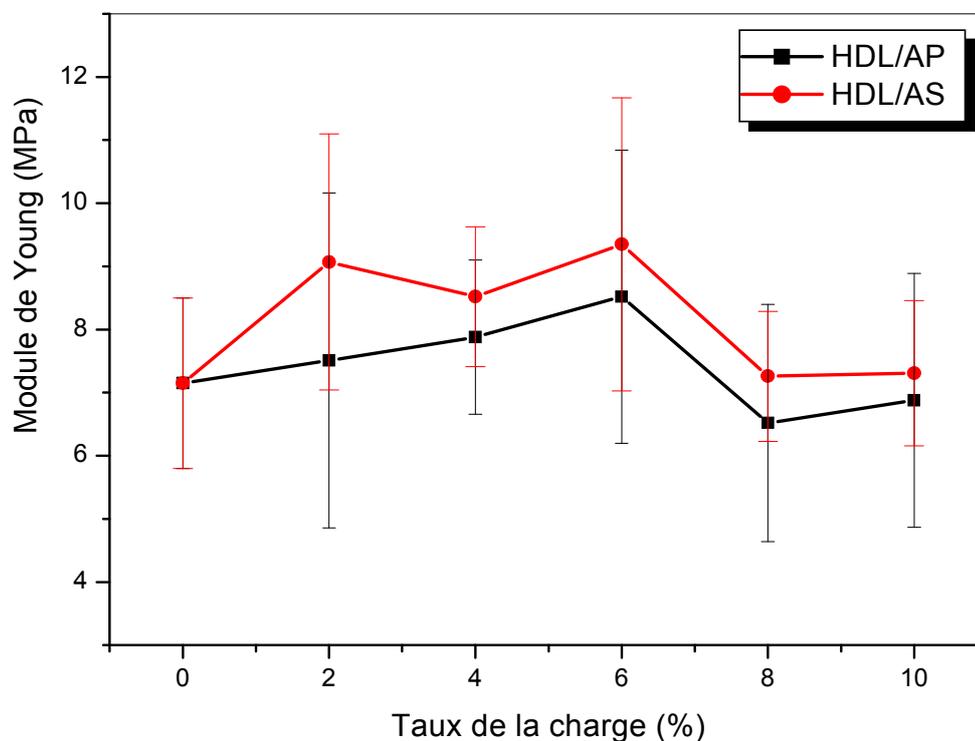


Figure III.46 : Effet de l'acide gras sur l'évolution du module de Young pour différents composites PP/HDL.

III.2.4.2 Essai de flexion en trois points

La résistance à la flexion est la capacité d'un matériau à résister aux forces de flexion appliquées perpendiculairement à son axe longitudinal [59]. La figure III.47 présente la résistance à la flexion en fonction du temps pour les nanocomposites PP/HDL-AS. On remarque que la résistance à la flexion de différentes formulations diminue avec l'augmentation de l'HDL dans le mélange, en plus le temps nécessaire pour atteindre la contrainte maximale est faible pour les composés ayant des taux plus élevées de HDL, comparativement à ceux qui en contiennent moins de taux de charge. Cela signifie que la force intermoléculaire rend les composites résistants à la flexion.

On note que la résistance à la flexion sera augmentée avec l'addition de la charge lamellaire si l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice polymère est suffisamment résistante. La force de l'interaction dépend de l'énergie de surface des composants. Rasheed et coll. [64] ont également expliqué que les propriétés de flexion sont fortement affectées par la qualité de l'interface dans les composites. La force d'adhérence statique, en plus de la rigidité interfaciale agit comme une fonction principale pour augmenter le renfort de remplissage.

La résistance à la flexion la plus élevée a été obtenue à 70.35 MPa pour un nanocomposites qui contient 6% en poids de la charge HDL. La résistance à la flexion est légèrement améliorée avec l'ajout de ce taux de charge, cela peut être du à la bonne dispersion de la charge dans la matrice, ce qui rend la force d'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice est améliorée, la rigidité des composites augmente, et donc la ductilité diminué.

Le module de flexion rapporté dans le tableau III.10 montre que les composites passent d'un matériau plastique flexible à d'autre matériau plus résistant. La figure III. 48 présente l'évolution du module de flexion en fonction du taux de la charge. Ces résultats montrent que la charge lamellaire synthétisé HDL provoquent l'augmentation du module de flexion, juste une légère diminution a été marqué pour 6% de HDL. En général, lorsque la charge dure / rigide est intégrée dans la matrice polymère, le module sera amélioré [62, 65-67].

Les valeurs numériques moyennes de la résistance à la flexion et du module de flexion de tous les mélanges sont représentées au tableau III.10.

Tableau III.10 : Les valeurs de la résistance à la flexion et du module de flexion des composites PP/%HDL-AS.

Mélanges PP/HDL (%)	Résistance à la flexion MPa	Module de flexion MPa
100/0	64.51	1807.87
98/2	52.14	1983.33
96/4	49.01	2181.67
94/6	70.35	1903.67
92/8	48.84	2313.57
90/10	46.60	2345.69

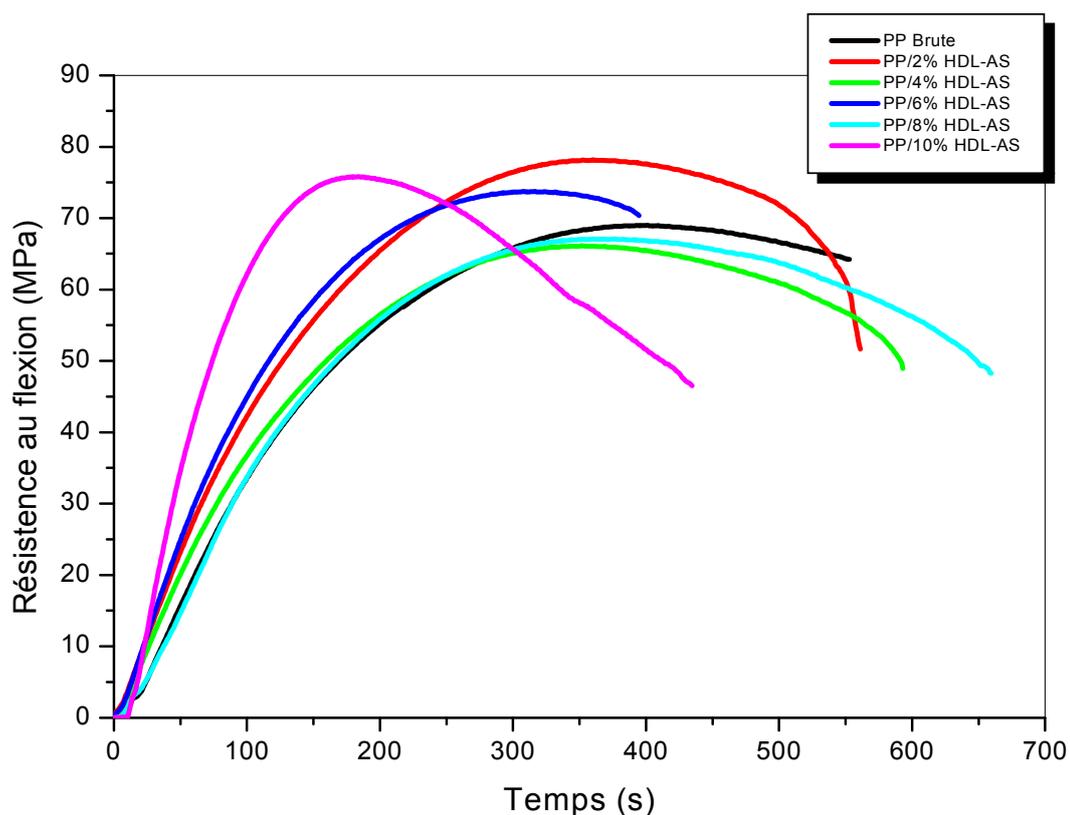


Figure III.47 : Résistance à la flexion des composites PP en fonction différents taux de la charge HDL-AS.

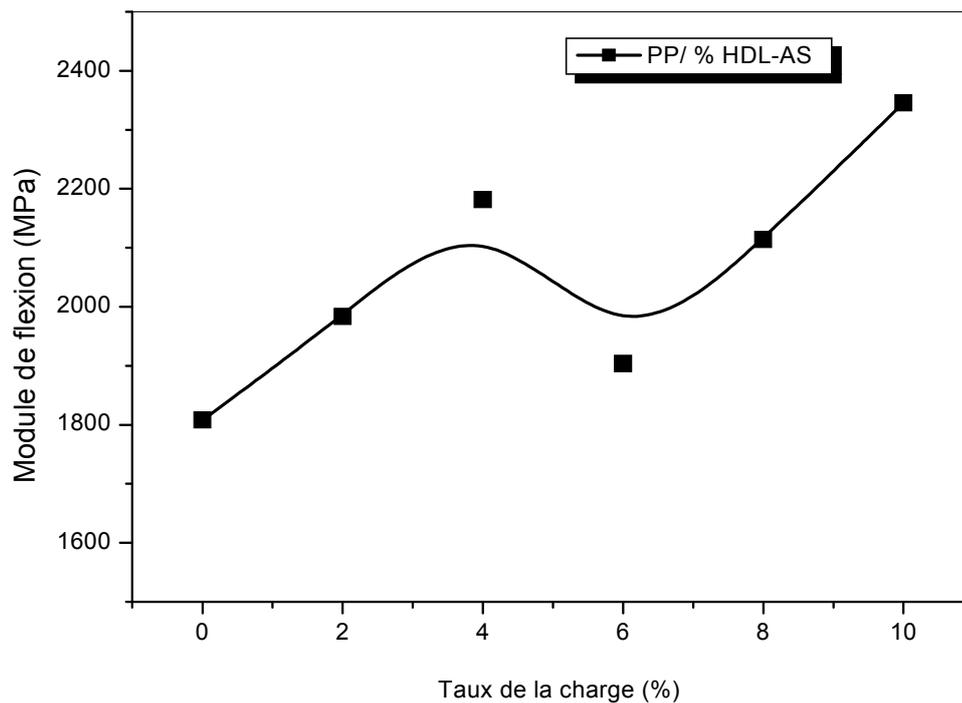


Figure III.48 : Evolution le module de flexion des composites PP en fonction différents taux de la charge HDL-AS.

La figure III.49 présente l'effet d'acide gras sur les différents composites PP/HDL. On remarque que la résistance à la flexion des composites PP/HDL-AP a la même allure que pour PP/HDL-AS. Le module de flexion diminue avec l'augmentation de HDL dans le mélange quel que soit l'acide gras. De plus, le temps nécessaire pour atteindre la contrainte maximale est faible pour les composés ayant une quantité plus élevée de HDL comparativement à ceux qui en contiennent moins. Cela signifie que la force intermoléculaire facilement dans les composites qui ont une plus grande quantité de HDL.

La figure III.50 représente la comparaison du module de flexion des composites PP/HDL/acide gras. On remarque que, quel que soit la composition PP/ HDL-AS le module de flexion est plus élevé que pour les composites PP/HDL-AP. Cela pourrait être due à la non-homogénéité de la structure des composites dans le cas d'acide palmitique, ou bien l'existence d'une interface faible entre la charge et la matrice. Par contre dans le cas de PP/HDL-AS augmentation du module, est due également à la capacité de l'interface nanocomposite à transmettre une déformation élastique qui provoque une augmentation des valeurs du module de flexion [58, 59].

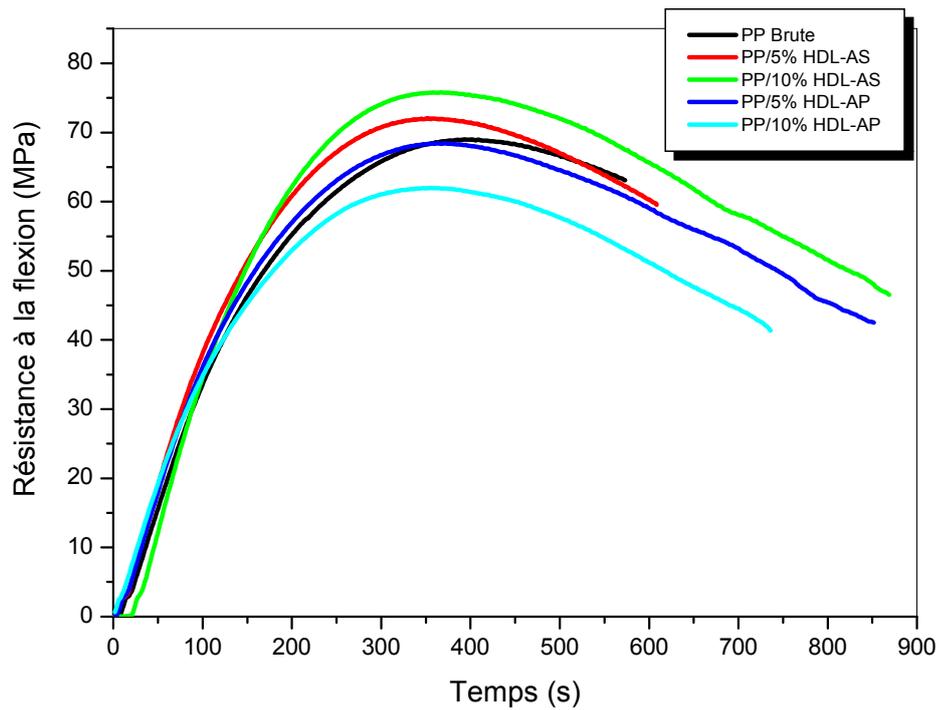


Figure III.49 : Résistance à la flexion des composites PP/HDL par rapport aux acides gras.

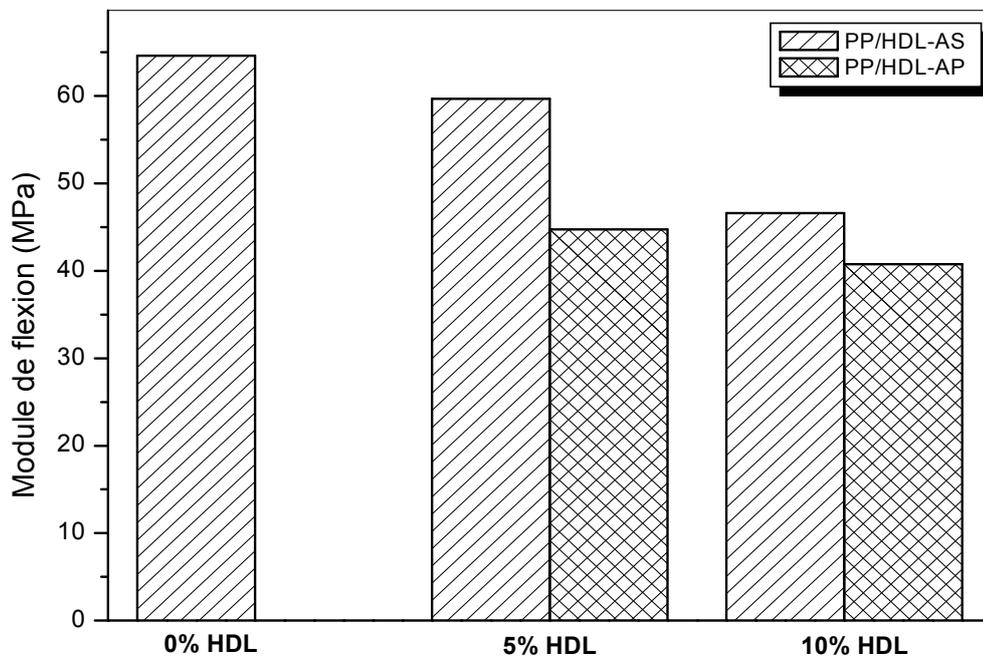


Figure III.50: Comparaison le module de flexion des composites PP/HDL pour les deux acides gras (AS, AP).

III.2.5 CONCLUSION

Des nanocomposites de polypropylène contenant 2 à 10% en poids des particules HDLs ont été préparés dans cette étude à l'aide d'un mélangeur interne Haake. Un protocole expérimental a été adapté dans le but d'avoir une bonne dispersion de la charge dans la matrice PP, et afin de minimiser les agrégats pour avoir une bonne tenue thermique et thermomécanique.

D'après cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'addition du HDL à la matrice PP améliore sensiblement leurs propriétés thermiques et thermomécaniques (cf. Tableau III.3, III.6 et III.8 page 121, 125 et 139 respectivement). En particulier, la chute du module E' liée à la relaxation du PP est fortement limitée. On sait que pour un polymère semi-cristallin, l'évolution du module E' dépend de son degré de cristallinité ϕ_i . Précisément, la relaxation α d'un polymère à taux de cristallinité élevé est moins marquée que celle d'un polymère à taux de cristallinité plus faible. La DSC montre une augmentation importante du ϕ_i du PP au sein des mélanges PP/HDL par rapport au ϕ_i du PP pur. Surtout, les valeurs des températures caractéristiques T_o et T_c augmentent, ce qui signifie que le PP/HDL initie le phénomène de cristallisation à des températures plus élevées. Le PP/HDL agit donc comme agent nucléant du PP au sein du mélange.
- Concernant les propriétés mécaniques, la charge HDL a fait augmenter le module élastique, et cette augmentation est directement proportionnelle au taux d'HDL, et elle est bien marquée pour un taux de la charge 6% HDL. Par contre l'acide gras n'a pas effet désirable, juste une légère variation a été constaté quel que soit le paramètre thermomécanique mesurée.
- L'effet d'HDL était faible sur la contrainte à la rupture des composites ayant des petits taux de la charge, cependant cet effet devient un peu plus net quand le taux d'HDL atteint 6%. Les joints des grains deviennent moins clairs quand le taux de charge atteint 10%, confirmant ainsi les changements de comportement mécanique observés pour ce taux de charge.
- La résistance et le module à la flexion des nanocomposites ont été améliorés avec l'augmentation de la charge HDL. Ces observations montrent une amélioration de la rigidité et de la dissipation énergétique des composites déformés sous contrainte. En outre, une étude MEB est nécessaire pour mieux comprendre la dispersion des nanoparticules. Avec l'augmentation de la teneur en HDL, les zones riches en nanoparticules deviennent plus grandes et ont tendance à montrer les caractéristiques de la formation des agrégats et d'avoir une homogénéité entre la charge et la matrice PP.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Prasanna SV., Kamat, PV., Anionexchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and H-Bonding interaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 6315-6320, **2009**.

[2] Qu J. et al., Synthesis of Li–Al layered double hydroxides via a mechanochemical route, *Applied Clay Science*, 120: 24–27, **2016**.

[3] Malki A., Mekhalif Z., Detriche S., Fonder G., Boumaza A. and Djelloul A., Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR, *J. Solid State Chem.*, 215: 8–15, **2014**.

[4] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar LS. and Murugan R., Lithium garnets: Synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications, *Prog. Mater. Sci.*, 88: 325–411, **2017**.

[5] Wang H., Zhong, Y., Du B., Zhao Y. And Wang M., Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process. *Hydrometallurgy*, 175: 102–108, **2018**.

[6] Lee G., Kang JY., Yan N., Suh YW. and Jung JC., Simple preparation method for Mg-Al hydrotalcites as base catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 423: 347–355, **2016**.

[7] Guo XY., Hu SF., Wang CX., Duan HH. and Xiang X., Highly efficient separation of magnesium and lithium and high-valued utilization of magnesium from salt lake brine by a reaction-coupled separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57: 6618–6626, **2018**.

[8] Sun Y., Guo XY., Hu SF., Xiang X., Highly efficient extraction of lithium from salt lake brine by LiAl-layered double hydroxides as lithium-ion-selective capturing material. *J. Energy Chem.*, 34: 80–87, **2019**.

[9] Lu G., Lu YL., Wei M., Yang L. and Li CJ., Competitive intercalation of geometric isomers of hydroxybenzoic acid into [LiAl₂(OH)₆]Cl_yH₂O layered double hydroxides, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 23: 901–906, **2007**.

[10] Tarasov KA, Isupov VP, Chupakhina LE and O'Hare D, A time resolved, in-situ X-ray diffraction study of the deintercalation of anions and lithium cations from [LiAl₂(OH)₆]nX_{aq}H₂O (X = Cl-, Br-, NO₃⁻, SO₄²⁻), *Journal of Materials Chemistry*, 14:1443-1447, **2004**.

[11] Mirjalili F., Chuah L., and Salahi E., Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Nano α -Al₂O₃ Composites, *The Scientific World Journal*, 2014: 1-12, **2014**.

[12] Fogg A. M. and O'Hare D., Study of the Intercalation of Lithium Salt in Gibbsite Using Time-Resolved in Situ X-ray Diffraction, *Chemistry of Materials*, 11: 1771–1775, **1999**.

- [13] Fogg AM., Freij AJ. and Parkinson GM., Synthesis and Anion Exchange Chemistry of Rhombohedral Li/Al Layered Double Hydroxides, *Chemistry Materials*, 14: 232-234, **2002**.
- [14] Burba JL, Crystalline Lithium Aluminates, US Patent No.4348295, Ref. Zh. Khim. 12L49P, **1983**.
- [15] Zawrah MF., El Defrawy SA., Ali OAM., Sadek, HEH. and Ghanaym EE., Recycling of LCW produced from water plants for synthesizing of nano FeO(OH), Al(OH)₃, and layered double hydroxide: Effect of heat-treatment., *Ceram. Int.*, 44: 9950–9957, **2018**.
- [16] Yanmin Y, Xiaofei Z, Yue Z, and Fazhi Z, Transformation mechanism of magnesium and aluminum precursor solution into crystallites of layered double hydroxide, *chem. mater.*, 24: 81–87, **2012**.
- [17] Bin Hussein MZ, Hjjahaya A and Lai Mee P, Dye-Interleaved nanocomposite: evan's blue in the lamella of Mg-Al-layered double hydroxide dyes and pigments, 2: 135 – 140, **2004**.
- [18] Sihombing R et al., Adsorption of Phosphate Ion in Water with Lithium-Intercalated Gibbsite, *Makara Journal of Science*, 19: 131-136, **2015**.
- [19] Dutta PK, Puri M, Anion exchange in lithium aluminate hydroxides, *Journal of Physical Chemistry*, 93:376-381, **1989**.
- [20] Rhee SW, Lee JH and Jung DY, Quantitative Analyses of Shape-Selective Intercalation of Isomeric Mixtures of Muconates into [LiAl₂(OH)₆]Cl·yH₂O Layered Double Hydroxide, *Journal of Colloid Interface Science*, 245: 349-355, **2002**.
- [21] Sundlo FB and Carty WM, Organic and Inorganic Dispersion of Alumina, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 20:151-166, **1999**.
- [22] Bruce D. W. and O'Hare D., *Inorganic Materials*, 2nd ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, **1996**.
- [23] Jacobson AJ., Intercalation Reactions of Layered Compounds, in *Solid State Chemistry*, vol.2: Compounds, Oxford, New York: Oxford University Press, Art., 182, **1992**.
- [24] Alexandre M. and Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Matr. Sci. Eng.*, 28: 1-63, **2000**.
- [25] Leaversuch R., *Nanocomposites, Plast. Technol.*, 47: 64-69, **2001**.
- [26] Nwabunna D. and Kyu T., *Polyolefin Composites*, editors: John Wiley and Son, 31, **2008**.
- [27] Kwak SB. and Nam JD., Thermo-oxidative stability study of polypropylene composites by using cone calorimetry and thermogravimetry, *Polym. Eng. Sci*, 42: 1674-1685, **2004**.

- [28] Khunova V., Liauw CM., Alexy P. and Sain MM., The role of *m*-phenylenedimaleimide in reactive processing of poly(propylene)/magnesium hydroxide composites. 1. Effect of processing temperature and composite formulation on mechanical properties, *Macromolecular materials and engineering*, 269: 78-83, **1999**.
- [29] Qu J., et al., Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review, *Appl. Clay Sci*, 28: 1678-5169, **2018**.
- [30] Belhouchet H., Élaboration et caractérisation d'un composite a dispersoides à base d'alumine et de zircon, Thèse de doctorat, Département d'optique et de mécanique de précision, Sétif, **2008**.
- [31] Lin MC., Chang FT. and Uan JY., Synthesis of Li–Al-carbonate layered double hydroxide in a metal salt-free system, *J. Mater. Chem.*, 20: 6524–6530, **2010**.
- [32] Alex TC., Kumar R., Roy SK. and Mehrotra SP., Mechanically induced reactivity of gibbsite: part 2. Attrition milling. *Powder Technol.* 264: 229—235, **2014**.
- [33] Lertwimolnun MW. and Vergnes B., Influence of compatibilizer and processing condition on the dispersion of nanoclay in polypropylene matrix, *Polymer*, 46: 3462-3471, **2005**.
- [34] Tongamp, W., Zhang, QW. and Saito F., Preparation of meixnerite (Mg—Al—OH) type layered double hydroxide by a mechanochemical route, *J. Mater. Sci.*, 42: 9210—9215, **2007**.
- [35] Newman SP, Jones W., Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions, *Journal of Solid State Chemistry*, 148: 26-40, **1999**.
- [36] Williams GR., O'Hare D., 2006. A kinetic study of the intercalation of lithium salts into, *J. Phys. Chem.*, 110: 10619–10629, **2006**.
- [37] Dijkstra PTS., Van Dijk DJ. and Huetink J., Morphological study of strained polypropylene, *PPS 18: Polymer Processing Society, Portugal*, 16-20, **2002**.
- [38] Pössel B. and Mülhaupt R, Lysine-Functionalized Gibbsite Nanoplatelet Dispersions for Nonisocyanate Polyhydroxyurethane Nanocomposites and Translucent Coatings, *Macromol. Mater. Eng.*, 305: 200-217, **2020**.
- [39] de Medeiros E. S., Tocchetto, R.S., de Carvalho L.H., Santos I.M.G. and Souza A.G.; nucleating effect and dynamic crystallization of a poly(propylene)/talc system; *journal of thermal analysis and Calorimetry*, 66: 523-531, **2001**.
- [40] Naguib H., Park C. B., Lee P. C., effect of talc content on the volume expansion ratio of PP foams, *Journal of cellular Plastics*, 39, **2003**.

[41] Li Y., Fang Q.F., Yi Z.G., Zheng K., A study of internal friction in polypropylene (PP) filled with nanometer-scale CaCO₃ particles, *Mat. Sci. Eng: A*, 370: 268-272, **2004**.

[42] Zebarjad SM., Bagheri R., Seyed Reihani SM., Forunchi M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 87: 2171-2176, **2003**.

[43] Triantafyllidis KS. et al, Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 342: 427–436, **2001**.

[44] Mc Crum NG. et al., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids / Londres: J. Wiley & sons*, **1967**.

[45] Bourbigot S., *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux polymères à propriétés retardatrices de flammes, Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille*, **1998**.

[46] Weber LWD. et Greim H., The toxicity of brominated and mixed-halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: an overview, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 50: 195-215, **1997**.

[47] LA MANTIA FP. et Tzankova DN., *Macromolecular Symposia*, 194: 277-286, **2003**.

[48] AMASH A. et Zugenmaier P., *Journal of Applied Polymer Science*, 63: 1143-1154, **1997**.

[49] LEONG YW., Abu Bakar MB., Mohd ZA, et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 91: 3315-3326, **2004**.

[50] Benaddi H., *Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de poly (styrène) et des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Thèse Doctorat en Sciences, Département De Génie Des Procèdes, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie*, **2017**.

[51] Li X., Chen L., Li Q., Zhang J. Zhang X., Zheng K. and Tian X., Structural characteristics and interfacial relaxation of nanocomposites based on polystyrene and modified layered double hydroxides. *Colloid. Polym. Sci.*, 294: 815–822, **2016**.

[52] Nathani H, Dasari A, Misra RDK., On the reduced susceptibility to stress whitening behavior of melt intercalated polybutene clay nanocomposites during tensile straining., *Acta Mater*, 52:3217, **2004**.

[53] Deshmane C, Yuan Q, Perkins RS. and Misra RDK., On striking variation in impact toughness of polyethylene-and polypropylene clay nanocomposite systems: the effect of clay-polymer interaction., *Mater Sci Eng, A*, 458:150, **2007**.

[54] Sharma AL. and Thakur AK., Polymer matrix-clay interaction mediated mechanism of electrical transport in exfoliated and intercalated polymer nanocomposites, *J. Mat. Sci.*, 46: 1916–1931, **2011**.

- [55] Sharma A. L. and Thakur A. K., Relaxation behavior in clay-reinforced polymer nanocomposites. *Ionics*, 21: 1561–1575, **2015**.
- [56] Prasanna SV. and Kamath, PV., Anionexchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and H-Bonding interaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 6315-6320, **2009**.
- [57] G'Sell C., Dahoun A., Favier V., Hiver J.M., Philippe MJ. and Canova GR., *Polym. Engng. Sci.*, 37: 1702-1711, **1997**.
- [58] Mirjalili F. and al., Mechanical Properties α -alumina/PP nano composite, *J. Applied. Sci.*, 9: 3199-3201, **2009**.
- [59] Shah AR., et al, Effect of concentration of ATH on mechanical properties of polypropylene/aluminium trihydrate (PP/ATH) composite /*Trans., Nonferrous Met. Soc. China*, 24: 81–89, **2014**.
- [60] Akil HM., Lily N., Razak J. A., Ong H. and Ahmad ZA., “Effect of various coupling agents on properties of alumina filled PP composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25: 745–759, **2006**.
- [61] Pössel B., and Mülhaupt R., Lysine-Functionalized Gibbsite Nanoplatelet Dispersions for Nonisocyanate Polyhydroxyurethane Nanocomposites and Translucent Coatings, *Macromol. Mater. Eng.*, 305: 200-217, **2020**.
- [62] Farzad R H, Hassan A, Piah MAM. and Jawaid M., Electrical and flammability properties of alumina trihydratée filled polypropylene/ethylene propylene diene monomer composites as insulators in cable applications, *J. Polym Eng Sci*, 54: 493–498, **2014**.
- [63] Bikiaris DN., Vassiliou A., Pavlidou E., and Karayannidis GP., Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing, *European Polymer Journal*, 41: 1965–1978, **2005**.
- [64] Rasheed A., Chae HG., Kumar S. and Dadmun MD., Polymer nanotube nanocomposites: correlating intermolecular interaction to ultimate properties, *Polymer*, 47: 4734–4741, **2006**.
- [65] Asemani, H. R., Mannari V., Synthesis and evaluation of non-isocyanate polyurethane polyols for heat-cured thermoset coatings, *Prog. Org. Coat.*, 131: 247-258, **2019**.
- [66] Wu Z., Tang L., Dai J. and Qu J., Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties, *J. Coat. Technol. Res.*, 16: 1233-1241, **2019**.
- [67] Doley S. and Dolui SK., Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties, *Eur. Polym. J.*, 102: 161-168, **2018**.

Conclusion Générale

CONCLUSIONS GENERALES

La littérature qui traite des systèmes PP/HDL met clairement en évidence le lien entre l'amélioration de l'interaction entre la matrice PP et la charge lamellaire ainsi que l'augmentation de leurs performances en termes de propriétés thermomécaniques et/ou stabilité thermique. En améliorant la dispersion de la charge double hydroxyde lamellaire au sein de la matrice, elle va créer des liaisons spécifiques à l'interphase entre la matrice PP et la phase dispersée, réduisant ainsi la tension interfaciale. Ce travail est consacré à l'étude des relations structures-propriétés de polymères nanocomposites. Il est divisé en deux grandes parties, La première partie est consacrée à la synthèse de la charge double hydroxyde lamellaire à base de la gibbsite intercalée par des sels de lithium. Par contre l'objectif de la seconde partie de cette étude est d'améliorer les propriétés thermomécaniques et la stabilité thermique du PP afin de pouvoir l'utiliser à plusieurs applications industrielles.

Initialement, une étude bibliographique nous a permis d'identifier une stratégie de recherche. Au laboratoire, nous avons exploré la voie plus classique des matériaux composites PP/renfort minéral. Il s'agit de la solution retenue car, d'une part, elle apporte les gains de performance les plus importants, et d'autre part, elle constitue la méthode la moins coûteuse.

Dans un premier temps, les différentes phases hybrides formées par synthèse d'un HDL LiAl sont caractérisées par DRX, IR en confirmant leur présence au sein de l'édifice lamellaire de matériaux de type HDL monophasés. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique de ces phases hybrides et l'effet du mode de synthèse sur le comportement thermique a été également examiné. Après dispersion de ces charges HDL hybrides, des nanocomposites polymères ont été préparés à différents taux de charges par mélange dans un mélangeur interne, conduisant à des structures nanocomposites intercalées.

Dans le cas idéal de nos échantillons, on observe un seul pic de $\tan \delta$ caractéristique d'une transition vitreuse unique. Lorsque le taux de la charge augmente, la T_g des composants se décale vers des températures plus élevées, l'autre vers des températures plus basses pour tendre vers une T_g unique. Les morphologies des différents matériaux PP/HDL pour les deux acides gras sont toutes identiques, quelle que soit la teneur HDL utilisé. On observe sur les clichés MEB une bonne adhésion interfaciale, celle-ci correspond à la morphologie typique d'un mélange de polymères homogène.

Les courbes DMA qui montrent une stabilisation de la T_g du PP. Néanmoins, l'addition du HDL à la matrice PP améliore sensiblement leurs propriétés thermiques et thermomécaniques. En particulier, la chute du module E' liée à la relaxation du PP est fortement limitée. On sait que pour un polymère semi-cristallin, l'évolution du module E' dépend de son degré de cristallinité ϕ_i . Précisément, la relaxation α d'un polymère à taux de cristallinité élevé est moins marquée que celle d'un polymère à taux de cristallinité plus faible. Les DSC montrent une augmentation légère du taux de cristallinité du PP au sein des mélanges PP/HDL par rapport au taux du PP pur. Surtout, les valeurs des températures caractéristiques T_o et T_c augmentent, ce qui signifie que le HDL initie le phénomène de cristallisation à des températures plus élevées, donc la charge agit donc comme agent nucléant du PP au sein du mélange.

Les propriétés mécaniques, y compris la résistance à la traction, le module élastique et la résistance à la flexion du composé PP/HDL, sont calculées à l'aide d'essais expérimentaux standard et la résistance à la rupture est calculée à l'aide de technique et des formules standard de l'ASTM. Le modèle de la résistance à la traction et à la flexion est validé à l'aide des résultats expérimentaux. On a constaté que la résistance à la traction, la résistance à la flexion et la résistance à la rupture du composite diminuent avec l'augmentation de HDL dans le mélange. D'autre part, une légère augmentation du module élastique du composite a été observée avec des taux assez élevés de HDL.

Les résultats sont extrêmement encourageants, d'autant plus qu'un taux assez élevé est incorporé. L'étude de l'application de ces composites pourrait révéler des propriétés intéressantes. En conclusion, on peut dire que les nanocomposites PP/LiAl HDL avaient un énorme potentiel à prendre en compte dans de nombreuses demandes d'ingénierie, principalement à des fins qui ont besoin d'une bonne résistance, de propriétés de rigidité élevée et d'excellence, et de bonnes caractéristiques de résistance physique et chimique.

Perspectives

Les perspectives qui peuvent être envisagées dans le cadre de ces travaux sont nombreuses. En ce qui concerne les procédés d'amélioration des propriétés thermomécaniques du PP, il serait intéressant de coupler la voie des alliages de polymères à la voie des microcomposites : c'est-à-dire de formuler des mélanges PP/HDL avec des polymères techniques contenant des charges minérales afin de combiner les avantages inhérents aux deux types de « renforts ».

Concernant les procédés d'élaboration, les limites de l'introduction d'additifs dans la masse du polymère sont nombreuses. La plus importante de ces limites concerne les taux d'incorporation trop élevés de ces composés pour obtenir les propriétés thermiques et mécaniques optimales qui ne dégradent pas l'aspect du matériau.

Par ailleurs, nous avons également envisagé une étude rhéologique en mode dynamique permettant à la fois d'étudier l'écoulement du polymère et d'élaborer un matériau accessible pour différentes applications à échelle technique et industriel.

Elaboration and Physico-Chemical Characterization of the Gibbsite $\text{Li}(\text{OH})_3$ Hybrid Material

Nour-el-Houda Belkham
Department of Chemical Engineering
LMPMP Laboratory
Ferhat Abbas Sétif I University
Sétif, Algeria
anisbelkham2002@yahoo.fr

Djafer Benachour
Department of Chemical Engineering
LMPMP Laboratory
Ferhat Abbas Sétif I University
Sétif, Algeria
bendjafer@univ-setif.dz

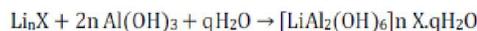
Abedaziz Mehamha
Center of Mineral Technology and
Plasturgy
Quebec, Canada
amehamha@cegeph.qc.ca

Abstract-A hybrid material can be defined as a combination of two components of different chemical nature. The combination of a mineral matrix and organic matter has multiple significance. From a chemical point of view, it allows the obtaining of bi-functional materials that combine the chemical properties of their components. The development of new materials with specific properties and nanostructured Lamellar Double Hydroxides (LDHs) has been widely investigated due to their great importance. This study focuses on the development of a hybrid material consisting of a matrix of alumina trihydrate $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite). Previous studies on the synthesis of suspension LDHs by lithium salts intercalation in a gibbsite matrix were examined, while the obtained samples were characterized by different physicochemical methods.

Keywords-alumina; inorganic compounds; gibbsite; lithium-salts intercalation; lamellar double hydroxide components

I. INTRODUCTION

Nanotechnology has been used for synthesizing various polymer nanocomposites and examining their physical and chemical properties [1-3]. The presence of nanoparticles in polymers improves their mechanical, electrical, and chemical properties as it results in bi-functional materials that combine the chemical properties of their components. Layered Double Hydroxides (LDHs) have attracted considerable interest due to their potential applications as selective sorbent medicines [4, 5], precursors for ceramics [6], and nanocomposite materials [7, 8]. Crystalline aluminum hydroxides, such as gibbsite, bayerite, and nordstrandite, exhibit properties of intercalation matrices for lithium salts [9-12]. The reaction between aluminum hydroxides and lithium salts is represented by:



The most remarkable synthetic procedure is the direct intercalation of lithium salts into crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ polymorphs [13, 14]. Intercalation of inorganic or organic ions into gibbsite matrices is used for creating Li/Al LDHs [15-17]. Gibbsite is intercalated with lithium cations obtained from various lithium salts, which dehydrate readily giving highly crystalline intercalates. These crystal structures display highly ordered lamellar phases consisting of eclipsed $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^-$ sheets with sandwichlike layers of intercalated anions [17]. Li

and Al-X can be prepared using different synthetic approaches. The products are obtained by the intercalation of lithium cations into the octahedral voids of aluminum hydroxide layers of trihydroxides, having anions and water molecules incorporated between the layers [18]. The compounds consist of layers with $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^-$. Xn-anions of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X}$ or Xn-anions and water of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ are located between the layers. Therefore a structural study of these intercalation compounds and their synthesis mechanisms is very interesting from both theoretical and practical viewpoints.

This study investigates the physicochemical properties of the intercalation of lithium cations and inorganic anions (Cl^- , NO_3^-) from $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X} \cdot q\text{H}_2\text{O}$, where $\text{X}=\text{Cl}^-$, NO_3^- , into gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, to examine the structural mechanism leading to the double hydroxide lamellar intercalated compounds. The obtained phases were examined by X-Ray Diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG/DTA), and microscopic (SEM) techniques. The results of this paper confirm that the Li-Al LDH synthesized by this protocol can be compared with the work already published in the synthesis of double lamellar hydroxides [1, 9]. In order to have a good reinforcement between the load and the matrix (already mentioned at the beginning of the introduction), this requires interactions between the organic and inorganic phases. Such results open up a new route for the synthesis of nanocomposites using polymeric entities and layered materials [3].

II. MATERIALS AND METHODS

A. Materials

The alumina trihydrate (Gibbsite) $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder was supplied by DIPROCHIM in Algeria, and its chemical composition was defined by the volumetric method. This powder consisted of 61.31% Al_2O_3 , 0.64% SiO_2 , 2.42% CaO , 0.30% MgO , 0.16% Fe_2O_3 , and up to 34% water. The average particle size of this powder was $15\mu\text{m}$, with a density of about $3.106\text{g}/\text{cm}^3$. Two fatty acids were used: palmitic acid $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ and stearic acid $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, which had molecular weights of 256.43g/mol and 284.49g/mol respectively.

Corresponding author: Nour-el-Houda Belkham

B. Synthesis of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X}_m\cdot q\text{H}_2\text{O}$

The layered double hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X}_m\cdot q\text{H}_2\text{O}$ was synthesized using the previously reported method [11, 13, 17, 19]. In a standard experiment, the intercalation was achieved by stirring a suspension of gibbsite in an aqueous solution containing a 6-fold molar excess of lithium salts (LiCl, LiBr, or LiNO_3) at 90°C for 15h, as shown in Figure 1. Samples were washed with 5-10ml of deionized water and then dried in an oven at 90°C for 1-2h to give samples of idealized composition.

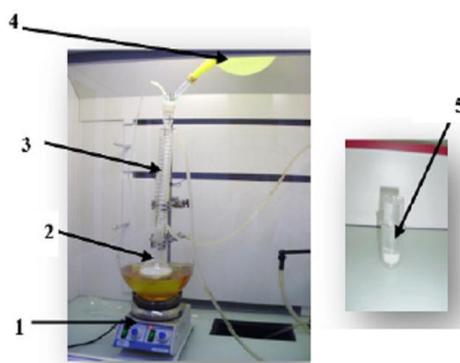


Fig. 1. Experimental setup of the gibbsite synthesis by lithium salt: 1: hotplate, 2: synthesis balloon, 3: refrigerant, 4: nitrogen gas balloon, 5: sample after filtration.

C. Anion Exchange Reactions

The intercalated fatty acids were stuffed as follows: 7 moles of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{OX}_m\cdot q\text{H}_2\text{O}$ were added to 4-fold excess of stearic or palmitic acid. The mixture was stirred for 48h at room temperature in a nitrogen atmosphere. After hustle and bustle, the product was isolated by filtration, washed with deionized water, and dried in an oven at room temperature for 48h.

D. Characterization

The layered double hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X}_m\cdot q\text{H}_2\text{O}$ was examined in a Siemens D5000 X-ray diffractometer, equipped with a graphite monochromator placed between the sample and the detector. The X-ray source was a copper anticathode ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406\text{\AA}$), while the beam divergence was limited to 0.2°. The diffractograms were recorded between 2° and 70° (90° in some cases) 2θ, using an impact of 2° for mounting in grazing incidence. The infrared spectrum was examined using a NICOLET 5700 spectrometer, employing KBr technical dilution (1.5% w/w) on a range of 400-4000cm with a resolution of 2cm. Thermogravimetric analysis was carried out on a Setaram TG - DTA 85, from 20 to 850°C with a heating rate of 5°C/min. Microscopic studies were carried out with an E3 Electroscan SEM at 10 to 30kV, which allowed a magnification up to 30,000 times.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. X-ray Diffractograms of Hybrid Materials

Figure 2 shows the intensity/angle graph for raw and calcinated materials. The raw alumina spectrum has two major peaks at 19° and 21°, corresponding to the combination of

gibbsite and bayerite phases. The other peaks correspond to structures and monohydrate forms. The calcinated at 300°C material has lower peaks. This is supposed to be the result of smaller crystallite domain sizes due to the stacking disorder of aluminum hydroxide layers. The diffractograms of the gibbsite products, which came from lithium salts intercalation, showed new reflections differing from those of the crystalline gibbsite. Figure 3 represents the X-ray diffractograms of the LiCl salt intercalation in the $\text{Al}(\text{OH})_3$ structure. The possibility for gibbsite to react with lithium salts has been shown individually [20]. The components' intercalation depended on the $\text{Al}(\text{OH})_3$ dispersion and the nature of lithium chloride, while it was also limited by the diffusion rate of a layer of the obtained lithium chloride. Among the studied lithium halides, LiCl was more reactive with $\text{Al}(\text{OH})_3$. This halide showed intercalation between LiCl and $\text{Al}(\text{OH})_3$. The peak at about 14° after 15h reaction indicates that gibbsite was transformed into LDH. These reflections of LDH were in agreement with those reported in [17, 21-22]. Lithium cations were located in the octahedral voids of the aluminum hydroxide layer.

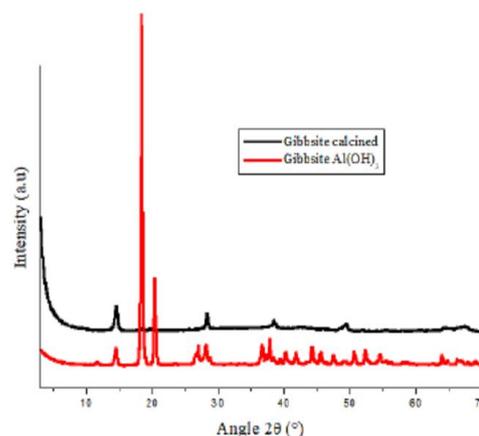


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) of crystalline gibbsite and gibbsite calcinated at 300°C.

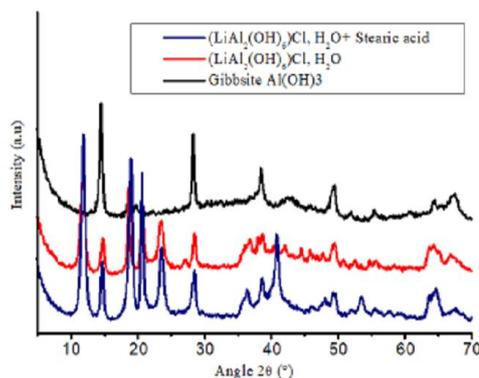


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) of crystalline gibbsite, gibbsite intercalated by LiCl, and anionic exchange precursor with fatty acids (stearic acid).

The chloride anions are opposite to lithium cations, at exactly the midway between the interlayer spaces, in such a way that they are partially lied in the holes of hydroxide ions of the layers. The X-ray diffractograms contained intense reflections with multiple interplanar distances, indicating that the structure of the products was lamellar. Analogous studies were performed for $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3$. Treatment results of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ precursors were similar to those of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$.

B. Thermogravimetric Analysis

Figure 4 shows the Differential Thermal Analysis (DTA) thermogram for a gibbsite specimen. As it can be observed, the gibbsite loses most of its structural water by thermal dehydration above 279.23°C with a weight of about 30%. Furthermore, the TG-DTA curve gradually varies with increasing temperature, indicating that the gibbsite structure changes continually upon heating. This change led to the formation of several transition alumina phases that are alumina of crystallographic structure intermediates between hydrate and alumina α [23, 24].

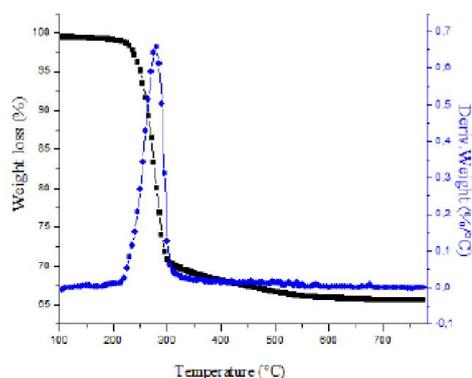


Fig. 4. TG/DTA curves of raw gibbsite.

The thermal stability of the lithium salt intercalated into gibbsite noted as compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ where $\text{X} = \{\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3\}$ was examined by TG/DTA measurements between $100\text{--}800^\circ\text{C}$, and these results are depicted in Figure 5.

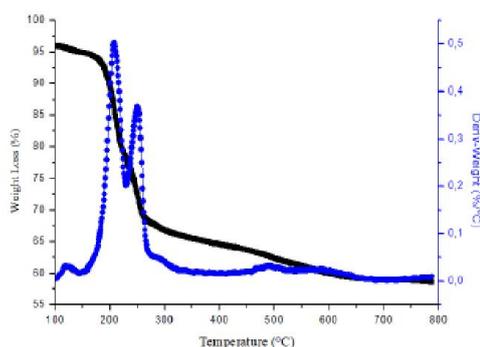


Fig. 5. TGA and DTG curves of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ precursor.

The TG/DTA curves exhibit two temperature range regions at $100\text{--}300^\circ\text{C}$ and $300\text{--}600^\circ\text{C}$. The TG curve shows that the major weight loss occurred below 300°C . A weight loss of 25% below 250°C happened probably due to the loss of water from the external surface. This weight loss is indicated by the two sharp endothermic peaks seen in the DTA curve at 207.78°C and 250.85°C respectively. The second loss of 15% in temperatures between 300 and 600°C was attributed to the interlamellar water molecule and dehydroxylation of metal hydroxide layers [25]. $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ samples showed the same trends during the thermal analysis with an almost identical weight loss rate [26].

C. Infrared Spectroscopy (FTIR)

All reactions were carried out in a closed reaction vessel with continuous N_2 purging. Under such conditions, CO_2 likely does not dissolve into the samples. The IR spectra of the $\text{LiX}/\text{Al}(\text{OH})_3$ LDH, as depicted in Figure 6, show no CO_3^{2-} characteristics at $\sim 1400\text{cm}^{-1}$, indicating no contamination by dissolved carbonate from the air during its synthesis. The IR spectra show the bands of stretching vibrations of OH groups, deformation vibrations of Al-OH and water molecules, and stretching vibrations of the Al-O bond of the $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ LDH [27]. The absorption bands that appear at the 500cm^{-1} range are attributed to Al-O bond deformation, and a wide strip of binding OH water appears at 3500cm^{-1} . Moreover, some bands, especially those observed around 1150cm^{-1} , are identifiable.

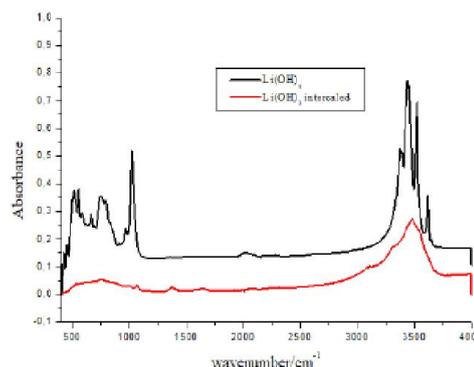


Fig. 6. IR spectra of rough gibbsite and gibbsite intercalated by LiCl salt.

Figure 7 shows a band between 3550cm^{-1} and 3300cm^{-1} , which is attributed to the OH bond elongation. A band appearing at 1650cm^{-1} corresponds to the OH bond deformation, and the one at 750cm^{-1} corresponds to the Al-OH bond deformation. Figure 8 shows the IR spectra of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, and the LDHs exchanged by fatty acids, which were similar. In these spectra, the difference in the intensity decreases. Further bands were found at 2920cm^{-1} corresponding to the C—H bond with asymmetric elongation, at 2850cm^{-1} corresponding to the C—H symmetric stretching bond, and at 1720cm^{-1} and 1190cm^{-1} corresponding to the C=O and the C-O bonds. This analysis revealed the presence of all the characteristic vibration modes

of the double lamellar hydroxide. Furthermore, the absorption bands observed at 3500cm^{-1} and 1600cm^{-1} were attributed to hydroxylated layers of the [Li-Al-Cl] LDH vibration modes in the IR spectrum of intercalated LDH, confirming the LiX intercalation into the gibbsite.

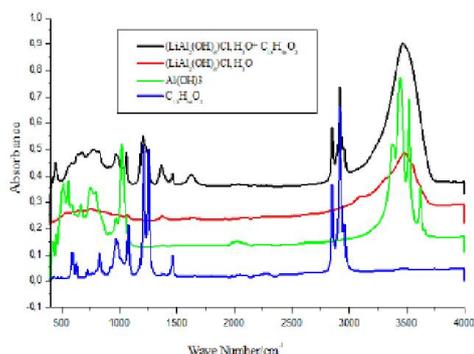


Fig. 7. IR spectra of gibbsite intercalated by salt and exchanged by stearic acid.

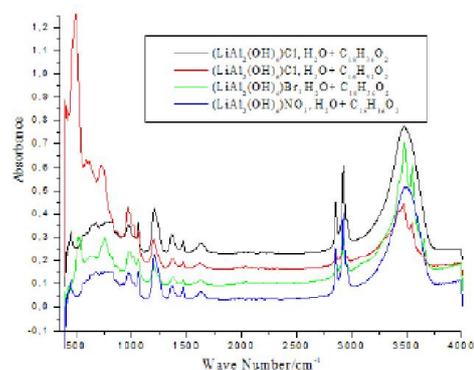


Fig. 8. IR spectra of gibbsite intercalated by Br, NO₃ salts and exchanged by stearic and palmitic acid.

D. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Figure 9 shows images obtained by SEM for various raw and synthesized materials to obtain an HDL gibbsite, revealing a difference in their particle morphology. The second loss of 15% in temperatures between $300\text{-}600^\circ\text{C}$ is attributed to the interlamellar water molecule and dehydroxylation of metal hydroxide layers [25]. $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ samples showed the same trends during the thermal analysis with an almost identical weight loss rate [26].

IV. CONCLUSION

This study aimed at the synthesis and the characterization of a gibbsite based double lamellar hydroxide filler, using several characterization techniques (XRD, ATG/ATD, FTIR, and SEM). The FTIR spectra confirmed the penetration of molecules within these matrices. New absorption bands appeared for the investigated materials, including synthesized

and exchanged samples, following the disappearance of the characteristic bands, and a decrease in the absorbance of the corresponding peaks. Moreover, the thermogravimetric analysis (TG/DTA) proved the high thermal stability of all materials. Their calcination at high temperatures resulted only in their dehydration, thus creating several transition phases. The gibbsite seems to intercalate certain lithium salts, while halogen anions intercalate within the gibbsite structure. The crystalline structure indicated that these materials showed lamellar intercalation of $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$ cations. The main contribution of the current research is the elaboration of a mineral ceramic by incorporating a fatty acid between its layers, thus facilitating the ceramic-polymer interaction.

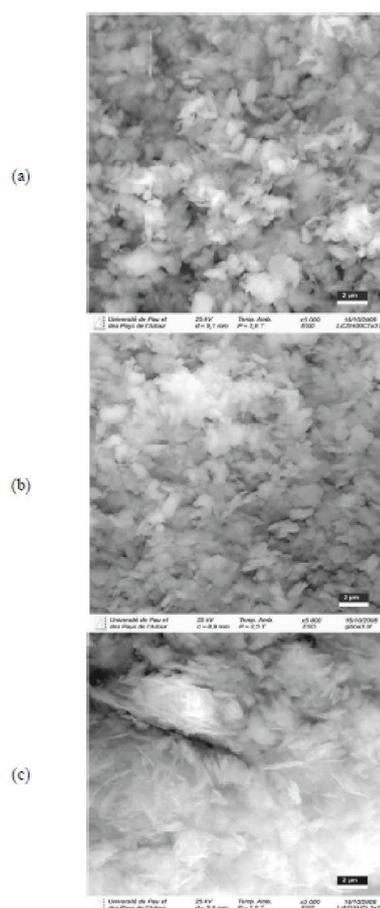


Fig. 9. SEM images of (a) gibbsite $\text{Li}(\text{OH})_3$, (b) intercalation of the lithium salt into gibbsite, and (c) precursor+stearic acid.

REFERENCES

- [1] L. Madani, K. S. Belkhat, and S. Belkhat, "Experimental Study of Electric and Dielectric Behavior of PVC Composites," *Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 10, no. 1, pp. 5233-5236, Feb. 2020, <https://doi.org/10.48084/etasr.3246>.
- [2] B. Uzbas and A. C. Aydin, "Microstructural Analysis of Silica Fume Concrete with Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction."

- Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 10, no. 3, pp. 5845–5850, Jun. 2020, <https://doi.org/10.48084/etasr.3288>.
- [3] N. Zaman, S. Ahmed, M. Sanaulah, A. U. Rehman, A. R. Shar, and M. R. Luluh, "Fabrication and Characterization of Organoclay Reinforced Polyester Based Hybrid Nanocomposite Materials," *Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 8, no. 3, pp. 3038–3040, Jun. 2018, <https://doi.org/10.48084/etasr.1977>.
- [4] T. A. Zamoshchina, A. S. Saratikov, V. P. Isupov, and L. E. Chupakhina, "Synthesis and psychotropic activity of new long-acting lithium compounds," *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol. 27, no. 3, pp. 185–187, Mar. 1993, <https://doi.org/10.1007/BF00772994>.
- [5] R. Salomão, L. M. Milena, M. H. Wakamatsu, and V. C. Pandolfelli, "Hydroxalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors," *Ceramics International*, vol. 37, no. 8, pp. 3063–3070, Dec. 2011, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.034>.
- [6] L. Lei, F. Millange, R. I. Walton, and D. O'Hare, "Efficient separation of pyridinedicarboxylates by preferential anion exchange intercalation in [LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 1881–1886, Jan. 2000, <https://doi.org/10.1039/B002719G>.
- [7] M. Nayak, T. R. N. Kutty, V. Jayaraman, and G. Periaswamy, "Preparation of the layered double hydroxide (LDH) LiAl₂(OH)₇·2H₂O, by gel to crystallite conversion and a hydrothermal method, and its conversion to lithium aluminates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, no. 10, pp. 2131–2137, 1997, <https://doi.org/10.1039/A702063A>.
- [8] N. F. Uvarov, B. B. Bokhonov, V. P. Isupov, and E. F. Hairtadinov, "Nanocomposite ionic conductors in the Li₂SO₄□Al₂O₃ system," *Solid State Ionics*, vol. 74, no. 1, pp. 15–27, Dec. 1994, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90432-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90432-4).
- [9] R. Sihombing, Y. K. Krisnandi, R. Widya, S. Z. Luthfiyah, and R. T. Yunarti, "Adsorption of Phosphate Ion in Water with Lithium-Intercalated Gibbsite," *Jurnal Internasional*, vol. 19, no. 4, pp. 131–136, Mar. 2017.
- [10] K. A. Tarasov *et al.*, "Formation of Nanosized Metal Particles of Cobalt, Nickel, and Copper in the Matrix of Layered Double Hydroxide," *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 8, no. 1, pp. 21–27, Jan. 2000, <https://doi.org/10.1023/A:1009417626848>.
- [11] L. Huang *et al.*, "Synthesis of LiAl₂-layered double hydroxides for CO₂ capture over a wide temperature range," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 43, pp. 18454–18462, Oct. 2014, <https://doi.org/10.1039/C4TA04065A>.
- [12] V. P. Isupov, "Intercalation compounds of aluminum hydroxide," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 40, no. 5, pp. 672–685, Sep. 1999, <https://doi.org/10.1007/BF02903444>.
- [13] A. M. Fogg, J. S. Dunn, S.-G. Shyu, D. R. Cary, and D. O'Hare, "Selective Ion-Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide [LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 351–355, Jan. 1998, <https://doi.org/10.1021/cm9705202>.
- [14] A. P. Nemudry, V. P. Isupov, N. P. Kotsupalo, and V. V. Boldyrev, "Reaction of crystalline aluminium hydroxide with aqueous solutions of lithium salts," *Reactivity of Solids*, vol. 1, no. 3, pp. 221–226, May 1986, [https://doi.org/10.1016/0168-7336\(86\)80002-X](https://doi.org/10.1016/0168-7336(86)80002-X).
- [15] S. G. Kozlova, S. P. Gabuda, V. P. Isupov, and L. É. Chupakhina, "Structural Effects of Intercalation in [LiAl₂(OH)₆]Cl·xH₂O_s (1H, 7Li, 27Al NMR)," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 42, no. 2, pp. 189–192, Mar. 2001, <https://doi.org/10.1023/A:1010490629431>.
- [16] K. R. Poeppelmeier and S. J. Hwu, "Synthesis of lithium dialuminate by salt imbibition," *Inorganic Chemistry*, vol. 26, no. 20, pp. 3297–3302, Oct. 1987, <https://doi.org/10.1021/ic00267a017>.
- [17] A. M. Fogg and D. O'Hare, "Study of the Intercalation of Lithium Salt in Gibbsite Using Time-Resolved in Situ X-ray Diffraction," *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 7, pp. 1771–1775, Jul. 1999, <https://doi.org/10.1021/cm981151s>.
- [18] J. Twu and P. K. Dutta, "Structure and reactivity of oxovanadate anions in layered lithium aluminate materials," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 23, pp. 7863–7868, Nov. 1989, <https://doi.org/10.1021/j100360a028>.
- [19] A. V. Besserguenev and al., "Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds [LiAl₂(OH)₆]X (X = Cl, Br, NO₃) and [LiAl₂(OH)₆]X·nH₂O using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction", *Chemistry of Materials*, Vol. 9, No. 1, pp. 241–247, 1997. doi:10.1021/cm960316z.
- [20] K. A. Tarasov, V. P. Isupov, L. E. Chupakhina, and D. O'Hare, "A time resolved, in-situ X-ray diffraction study of the de-intercalation of anions and lithium cations from [LiAl₂(OH)₆]nX·qH₂O (X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 9, pp. 1443–1447, Apr. 2004, <https://doi.org/10.1039/B314473A>.
- [21] A. M. Fogg, A. J. Freij, and G. M. Parkinson, "Synthesis and Anion Exchange Chemistry of Rhombohedral Li/Al Layered Double Hydroxides," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 1, pp. 232–234, Jan. 2002, <https://doi.org/10.1021/cm0105099>.
- [22] J. L. Burba III, "Crystalline lithium aluminates," US4348295A, Sep. 07, 1982.
- [23] P. K. Dutta and M. Puri, "Anion exchange in lithium aluminate hydroxides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 1, pp. 376–381, Jan. 1989, <https://doi.org/10.1021/j100338a072>.
- [24] S. W. Rhee, J. H. Lee, and D.-Y. Jung, "Quantitative Analyses of Shape-Selective Intercalation of Isomeric Mixtures of Muconates into [LiAl₂(OH)₆]Cl·yH₂O Layered Double Hydroxide," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 245, no. 2, pp. 349–355, Jan. 2002, <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8034>.
- [25] B. R. Sundlof and W. M. Cary, "Organic and Inorganic Dispersion of Alumina," in *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 1999, pp. 151–166.
- [26] D. W. Bruce and D. O'Hare, *Inorganic Materials*, 2nd ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1996.
- [27] A. J. Jacobson, "Intercalation Reactions of Layered Compounds," in *Solid State Chemistry*, vol. 2: Compounds, Oxford, New York: Oxford University Press, 1992, Art. no. 182.

Résumé

Ce travail de recherche consiste en l'étude et la valorisation d'un matériau hybride constitué d'une matrice polypropylène au sein de laquelle est incorporée une charge double hydroxyde lamellaire LiAl-HDL. Cette étude est divisée en deux grandes parties, la première est consacrée à la synthèse d'un double hydroxyde lamellaire à base d'alumine trihydratée $Al(OH)_3$, intercalée par différents sels de lithium et d'étudier leurs propriétés physicochimiques. Le second volet de la thèse traite des propriétés mécaniques et thermiques de ces composites. Des études préalables de synthèse des suspensions de HDL par coprécipitation ont été effectuées, différentes formulations ont été élaborées afin d'envisager l'influence de la composition du nanocomposites sur la dispersion de la charge lamellaire. En général cette étude nous a permis :

(1) De mettre au point un Protocole de synthèse d'un double hydroxyde lamellaire et l'élaboration des différents matériaux hybrides PP/HDL.

(2) Détailler la relation entre l'élaboration, la microstructure, le comportement thermique et mécanique des nanocomposites PP/HDL.

Mots clés: alumine ; double hydroxyde lamellaire ; sel de lithium ; intercalation ; des nanocomposites ; matériau hybride ; polypropylène.

Abstract

This research work consists of the study and development of a hybrid material consisting of a polypropylene matrix in which a LiAl-HDL lamellar double hydroxide load is incorporated. This study is divided into two main sections, the first is devoted to the synthesis of a double lamellar hydroxide with trihydrated alumina $Al(OH)_3$, interlaced by different lithium salts and to study their physicochemical properties. The second part of the thesis deals with the thermal and mechanical properties of these composites. Pre-studies for the synthesis of HDL suspension by coprecipitation have been carried out; various formulas have been developed to consider the influence of nanocomposite composition on lamellar load dispersion. In general, this study allowed us to:

(1) To develop a Protocol for the synthesis of a double lamellar hydroxide and to develop various hybrid PP/HDL materials.

(2) Detail the relationship between the developments, microstructure, thermal and mechanical behavior of PP/HDL nanocomposites.

Keywords: alumina; double lamellar hydroxide; lithium salt; intercalation; hybrid material; nanocomposites; polypropylene.

ملخص

يشمل هذا البحث على دراسة واستخلاص خلائط مزدوجة من المادة الأساسية البولي بروبيلين و هيدروكسيد لاميار HDL. وقد قسمت هذه الدراسة إلى جزأين رئيسيين: الأول هو مفاعلة هيدروكسيد الخزف ثلاثي هيدروكسيد من ألومين (ثلاثي هيدرات) $Al(OH)_3$ الذي تم مفاعلاته مع عدة أملاح من الليثيوم ثم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية. ويتناول الجزء الثاني من البحث الخواص الميكانيكية والحرارية لهذه المركبات. وقد أجريت دراسات سابقة للتفاعلات HDL عن طريق الترسيب وتم وضع صيغ مختلفة للنظر في تأثير تركيبات النانو الناتجة على تشتت شحنة النانو. وقد مكنتنا هذه الدراسة استخلاص مايلي:

(1) وضع بروتوكول تفاعل هيدروكسيد لاميلين ثنائي هيدروكسيد وإعداد مواد هجينة مختلفة HDL/PP .

(2) توضيح العلاقة بين تطوير البنية الدقيقة وخواص الحرارية والميكانيكية لمركبات النانو HDL/PP .

كلمات البحث: الخزف الألومينا؛ هيدروكسيد مزدوج ؛ ملح الليثيوم؛ مفاعلة ؛ نانوكومبوست ، المواد الهجين ، البوليبروبيلين.