

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} cycle

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

M^{elle} MALLEM Oum Keltoum

THÈME

Effets des nanocharges sur l'amélioration des propriétés du PVC : Elaboration et caractérisation des nanocomposites PVC/Nanocharges (Talc et kaolin)

Soutenue le / /2022 devant le Jury:

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BENABID Fatma Zohra	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
HELLATI Abdelhak	M.C.A.	Univ. M. E. El-Ibrahimi B.B.A	Examineur
BELHANECHÉ-Bensamra Naima	Professeur	ENP. El Harrache-Alger	Examineur
ZOUAI Foued	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre invité

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP) ; Département de génie des procédés ; Faculté de technologie ; Université Ferhat ABBAS Sétif-1, sous la direction du Pr. D. Benachour.

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

*J'exprime mes sincères remerciements, à mon encadreur le **Professeur Djafer BENACHOUR** pour son aide et ses conseils. Mes sincères remerciements s'adressent également à mon co-encadreur **Dr. Fatma Zohra BENABID** qui m'a apporté une aide précieuse au cours de ce travail et bien évidemment et pour tout ce qu'elle a fait pour moi. Vos encouragements m'ont été particulièrement précieux et surtout après avoir perdu ma chère mère.*

*Mes remerciements s'adressent également au **Dr. Foued ZOUAI** pour son aide déterminante, son soutien et sa gentillesse.*

Je voudrais adresser mes vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail:

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le **Professeur Mohamed Tahar BENANIBA** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury dans ce travail.*

*J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur le **Dr. Abdelhak HELLATI**, je suis très honorée de sa présence à ce jury.*

*Je tiens également à remercier fortement Madame le **Professeur Naima BELHANECH-BENSEMRA** qui a accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr. A. BENMEKIDECH** et **Mr. M. KHITAS** pour leur aide précieuse et leur disponibilité tout au long de ce travail.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur le **Professeur Omer Yunus GUMUS**, Professeur à l'université de Bursa-Turquie, pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux pendant mon séjour à Bursa. Je remercie également **Madame le professeur Ayse Celik BEDELOGLU** de la même université ainsi que les deux doctorants **Recep** et **Fatma** pour leur aide.*

Un grand merci pour ma famille (ma mère, mon père et mes frères) qui m'ont toujours soutenue et cru en moi.

DÉDICACES

*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce travail à l'homme de ma vie, ma source de joie et de bonheur, celui qui a toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te récompense en t'offrant comme future demeure son immense paradis, à toi **mon père**.*

*A la mémoire de la flamme de mon cœur, la lumière de mes jours, mon exemple éternel, mon soutien moral et la source de mes efforts, que dieu l'accueille dans son vaste paradis, **maman** que j'adore.*

Aux personnes que j'aurai bien aimé qu'ils soient présents à mes côtés dans ce jour,

*à qui je souhaite un succès dans toute leur vie, à mes frères **Aissa** et **Abdelkhalek** et mon adorable et unique sœur **Maroua** et sa chère amie **Nada**.*

*A mon cher ami et frère **Bennari Abbas** et sa mère **Zoubida** que j'aime beaucoup.*

A toute ma famille, à mes oncles et mes tantes.

A tous mes ami(e)s

Aux personnes qui m'ont toujours aidée et encouragée, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon cursus d'études supérieures.

Oum Keltoum

Liste des abréviations

Å : Angströms

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

°C : Degré Celsius

cm : Centimètre

CVM : Chlorure de vinyle monomère

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

FND : Farine des noyaux de dattes

FTIR : Infrarouge a transformée de Fourier

FTIR-ATR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée

GPa : Gigapascal

HDL : Charges d'argile

K : Kaolin calciné

KAc : Acétate de potassium

Kcal : kilocalories

Kd : Kaolin calciné délaminé

KS : Kaolin calciné enrobé par l'acide stéarique

KU : Kaolin calciné intercalé par l'urée

kV : kilovolt

LMM : Modificateur macromoléculaire liquide LMM

MEB : Microscopie électronique à balayage

MK : Métakaolin

MMT : Montmorillonite

MPa : Mégapascal

Pcr : Partie pour 100 parties en masse de résine

PEBD : Polyéthylène basse densité
PET : Polyéthylène téréphtalate
PP : Polypropylène
PVC : Poly (chlorure de vinyle)
R% : Pourcentage de la masse résiduelle
RMS : Moyenne quadratique (root mean square)
T : Talc
T_C : Température de cristallisation
T_{dd} : Température du début de dégradation
T_f : Température de fusion
T_g : Température de transition vitreuse
TKS : Mélange (Talc/kaolin calciné) traité par l'acide stéarique
T_{max} : Température de maximum de perte de masse
tr/min : Tour par minute
TS : Talc enrobé par l'acide stéarique
USA : États-Unis d'Amérique
UV : Rayonnement ultraviolet
nm : nanomètre(s)
µm : micromètre(s)

Liste des figures

Figure I.1. Réaction de polymérisation du PVC à partir du CVM.....	6
Figure I.2. Le mécanisme de stabilisation des composés métalliques	7
Figure II.1. Les différentes morphologies des composites polymère /argile (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée/exfoliée et (d) exfoliée	20
Figure III.1. Structure de la Kaolinite.....	31
Figure III.2. Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) d'une kaolinite	33
Figure III.3. Structure du kaolin calciné 500–800 °C (métakaolin)	34
Figure III.4. Structure du talc	36
Figure IV.1. Structure de l'urée	46
Figure IV.2. Méthodologie expérimentale de l'étape 1	47
Figure IV.3. Méthodologie expérimentale de l'étape 2	48
Figure IV.4. Schéma illustrant les étapes du co-broyage à sec ainsi que la préparation des nanocomposites à base du PVC	49
Figure V.1. Variation de la transmittance IR du kaolin calciné, de l'urée, du kaolin calciné intercalé par l'urée et du kaolin calciné délaminé en fonction des nombres d'ondes	57
Figure V.2. Formes anioniques dans la molécule d'urée	58
Figure V.3. Variation de la transmittance IR (%) du kaolin calciné (K), acide stéarique (S), kaolin calciné traité par l'acide stéarique (KS) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})	59
Figure V.4. Variation de la transmittance IR (%) du talc non traité (T), de l'acide stéarique (S), du talc traité par l'acide stéarique (TS) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})	60
Figure V.5. Spectres FTIR-ATR de PVC (P) et des composites PTK2 et PTKS2	61
Figure V.6. Images MEB du kaolin calciné K (a) et kaolin calciné intercalé par l'urée KU (b)	62
Figure V.7. Images MEB du PVC (a), du Kaolin calciné (b) et du composite PK4 (c)	63
Figure V.8. Images MEB du PVC (a), du Talc (b) et du composite PT4 (c)	63
Figure V.9. Images MEB du composite PK4 (a) et du composite PKd4 (b)	64

Figure V.10. Images MEB du talc (a), du kaolin calciné (b), du mélange talc/kaolin calciné traité (c) et du composite PTKS4 (d)	65
Figure V.11. Variation du couple de malaxage en fonction du temps des formulations PT2, PTS2.....	66
Figure V.12. Variations de couple de fusion des différentes formulations PVC (Après 7 min)	68
Figure V.13. Variation du module d'élasticité du PVC et ses composites avec une teneur en charge de 2 % (a) et 4% (b).....	69
Figure V.14. Variation de la résistance à la traction du PVC et ses composites avec une teneur en charge de 2 % (a) et 4% (b)	70
Figure V.15. Variation de l'allongement à la rupture du PVC et ses composites avec une teneur en charge de 2 % (a) et 4% (b)	71
Figure V.16. Thermogrammes DSC du PVC et ses composites	75
Figure V.17. Courbes thermogravimétriques du PVC, des composite PKd2, PKd4, PTKd4 et PTKS4	77
Figure V.18. Courbes thermogravimétriques du PVC et des composite PKd4 et PTKd4	78
Figure V.19. Courbes thermogravimétriques des composite PTKd4 et PTKS4	79
Figure V.20. Diffractogrammes du kaolin calciné (K), du talc (T) et de leur mélange traité par l'acide stéarique (TKS)	80
Figure V.21. Diffractogrammes du PVC (P), du talc (T), du composite PT4 et du composite PTKS4	81
Figure V.22. Diffractogrammes du PVC (P) et du composite PKd4	82
Figure V.23. Thermogramme DSC du composite PKd4.....	83

Liste des Tableaux

Tableau IV.1. Composition chimique du kaolin calciné BURGESS ICEBERG	45
Tableau IV.2. Les différentes compositions PVC/charges	51
Tableau V.1. Temps de fusion des différentes compositions à base du PVC rigide.....	67
Tableau V.2. Propriétés mécaniques du PVC rigide et ses composites	73
Tableau V.3. Paramètres DSC du PVC et ses composites	76
Tableau V.4. Propriétés thermiques du PVC, Composite PKd2, PKd4, PTKd4 et PTKS4 ...	77

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
Sommaire	viii
Introduction générale.....	1

La partie bibliographique

Chapitre I : Le PVC rigide et ses composites

I.1. Le poly(chlorure de vinyle)	6
I.1.1. Formulation du PVC et Additifs	7
I.1.1.1. Stabilisants	7
I.1.1.2. Lubrifiants	8
I.1.2. L'importance du PVC rigide	8
I.1.3. Les inconvénients de PVC rigide	9
I.2. Les composites à base de poly(chlorure de vinyle)	10
I.2.1. Composites PVC / fibres végétales	10
I.2.2. Composites PVC/Charges minérales	11
Conclusion.....	12
Références bibliographiques	13

Chapitre II : Les Composites Polymère/Argile

Introduction	16
--------------------	----

II.1. Les argiles.....	16
II.1.1. Structure cristallographique des argiles	17
II.1.1.1. Feuillet élémentaire	17
II.1.1.2. Particule primaire	17
II.1.1.3. Agrégat	17
II.1.2. Surface spécifique des argiles	17
II.2. Fabrication des composites Polymère/Argile	17
II.2.1. Techniques de traitements de surface des argiles	18
II.2.1.1. Traitement physique	18
II.2.1.2. Traitement de la surface par la formation des liaisons physiques.....	18
II.2.1.3. Traitement de la surface par la formation de liaisons chimiques.....	19
II.2.1.4. Traitement d’intercalation suivie par l’exfoliation.....	19
II.2.2. Elaboration des composites à base d’argile	19
II.2.2.1. Mise en oeuvre par voie fondue	19
II.3. Morphologie des composites polymère/Argile.....	20
II.4. Effet de l’argile traitée sur les propriétés des composites polymère/argile.....	21
II.4.1. Les propriétés mécaniques	21
II.4.2. La stabilité thermique	21
II.4.3. Les propriétés de retard au feu	22
II.4.4. Les propriétés barrière aux gaz	22
II.5. Choix des argiles pour cette étude	22
Conclusion.....	24
Références bibliographiques	26

Chapitre III : Généralités sur le kaolin calciné, le talc et leur modification

Introduction	30
III.1. Kaolin.....	30

III.2. Kaolin calciné.....	31
III.2.1. Intérêts et applications du Kaolin calciné.....	32
III.2.2. Transformation Kaolinite – Métakaolin (déshydroxylation).....	33
III.2.3. Structure chimique.....	34
III.3. Le Talc.....	35
III.3.1. Structure du Talc	35
III.3.2. Surface du Talc	36
III.4. Traitements de surface du talc et du kaolin calciné	37
III.4.1. Traitement chimique.....	37
III.4.1.1. Cas du kaolin calciné	37
III.4.1.2. Cas du talc.....	38
III.4.1.3. Cas du mélange Talc/Kaolin calciné.....	38
III.4.2. Traitement mécanique	38
Conclusion.....	39
Références bibliographiques	40

La partie expérimentale

Chapitre IV : Matériaux et méthodes expérimentales

Introduction	44
IV.1. Matériaux utilisés.....	44
IV.1.1. Poly(chlorure de vinyle) (PVC)	44
IV.1.1.1. Stabilisant thermique	44
IV.1.1.2. Lubrifiant	45
IV.1.2. Renforts	45
IV.1.2.1. Kaolin calciné	45
IV.1.2.2. Talc	46

IV.1.3. Agents de traitement de surface	46
IV.1.3.1. Acide stéarique	46
IV.1.3.2. Urée.....	46
IV.2. Préparation des microcomposites et des nanocomposites.....	46
IV.2.1. Traitement de surface des charges (étape 1)	49
IV.2.1.1. Traitement mécanique des charges	49
IV.2.1.2. Traitement chimique du Kaolin calciné	50
IV.2.2. Elaboration des nanocomposites polymère/charge (Etape 2)	50
IV.3. Préparation des films pour caractérisation	52
IV.4. Techniques de caractérisation expérimentale	52
IV.4.1. Etude de la transformabilité par plastographe.....	52
IV.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR).....	52
IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
IV.4.4. Essais de traction	53
IV.4.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	54
IV.4.6. Analyse thermogravimétrique (TGA)	54
IV.4.7. Diffraction des rayons X (DRX)	54
Références bibliographique.....	55

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Analyse spectroscopique	56
V.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR.....	56
V.1.1.1. Kaolin calciné (traitement chimique).....	56
V.1.1.2. Kaolin calciné (traitement mécanique)	58
V.1.1.3. Talc (traitement mécanique)	59
V.1.1.4. PVC et ses composites	60
V.2. Analyse morphologique	62

V.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	62
V.2.1.1. Kaolin calciné traité (traitement chimique)	62
V.2.1.2. Composites PVC/kaolin calciné (PK4) et PVC/talc (PT4).....	62
V.2.1.3. Composite PVC/kaolin calciné (PK4) et PVC/Kaolin calciné délaminé (PKd4)	64
V.2.1.4. Talc et Kaolin calciné traité (traitement mécanique)	64
V.3. Analyse rhéologique	66
V.4. Propriétés mécaniques	68
V.5. Propriétés thermiques	74
V.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	74
V.5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	76
V.6. Etude microstructurale par DRX	79
Références bibliographiques	84
Conclusion générale et perspectives	88

Introduction générale

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est l'un des polymères thermoplastiques les plus utilisés dans le monde. Ce polymère qui n'a cessé d'évoluer et de s'adapter aux divers besoins et applications est connu pour sa résistance chimique élevée, sa faible inflammabilité, ses propriétés barrières et surtout sa polyvalence de formulation et son faible coût [1, 2]. En raison de ces bonnes propriétés physiques et chimiques la consommation mondiale de poly(chlorure de vinyle) était d'environ 51 millions de tonnes en 2021 [3]. Le PVC rigide qui a une nature extrêmement durable et légère, est disponible et économique, ce qui en fait un matériau attrayant pour la construction, la plomberie et d'autres applications industrielles. Cependant, l'application du PVC rigide a été limitée en raison de ses faibles propriétés mécaniques (fragilité) et de sa faible résistance thermique et sa difficulté de processabilité à cause de sa viscosité élevée. Il est relativement instable à la lumière et à la chaleur, il se décompose en dégageant le chlorure d'hydrogène attaquant ainsi les parois métalliques des machines de transformation et mène à une mauvaise stabilité thermique. Pour remédier à ce problème, l'ajout des charges minérales ou organiques s'avère la meilleure solution pour l'élaboration des composites à base de PVC [4, 5].

Les argiles sont fréquemment utilisées dans la préparation des composites à base des polymères en raison de leur abondance dans la nature, de leur bon prix et leurs bonnes propriétés. Les nanocomposites polymère/argile ont suscité un intérêt remarquable ces dernières années. En effet, l'incorporation des nanoparticules dans les polymères permet de modifier remarquablement les propriétés des matériaux de base et attire l'attention des chercheurs scientifique et des industriels [6]. L'objectif, étant d'améliorer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PVC.

Pour les charges minérales, l'axe a été mis sur deux argiles blanches à savoir le kaolin calciné, le talc et leur mélange. Plusieurs auteurs [7-9], ont constaté que la résistance mécanique augmente en incorporant le kaolin calciné (métakaolin) et la diffusivité d'agents agressifs comme les chlorures diminue, et par conséquent la stabilité thermique du PVC a tendance à s'améliorer. D'autre part, le talc peut être utilisé pour conférer au composite élaboré une bonne résistance à la traction [10]. Dans ce travail, le talc est mélangé avec le kaolin calciné pour améliorer certaines propriétés pour d'éventuelles applications.

Le kaolin calciné est un silicate d'aluminium anhydre obtenu par chauffage de la kaolinite naturelle ultrafine à des températures élevées. Les propriétés des argiles calcinées

sont des facteurs clés dans la fabrication des composites à matrices polymériques [11, 12]. Le talc est un silicate de magnésium hydraté, utilisé comme charge minérale dans diverses industries pour réduire les coûts de production et / ou obtenir de nouvelles propriétés. La forme lamellaire des particules de talc peut augmenter la rigidité du polymère. Il peut également améliorer la résistance à la déformation et à l'abrasion des polymères et réduire leur retrait [13-15].

Les charges minérales ont souvent des groupes polaires sur la surface qui les rendent attractives pour l'eau mais pas pour le polymère organique. D'autre part, les particules de charge ont tendance à former des agglomérats difficiles à disperser au sein de la matrice polymérique. Afin d'éviter ce problème et d'améliorer la dispersion, les surfaces des charges sont fréquemment modifiées [16].

Certaines recherches [16, 17] ont été menées afin d'améliorer la compatibilité des charges avec les polymères. Les modifications mécaniques et chimiques de la surface des charges sont efficaces pour atteindre une dispersion parfaite dans la matrice polymérique. Les auteurs ont utilisé l'acide stéarique comme agent de traitement mécanique afin d'améliorer la qualité des interfaces polymère / charge en assurant la compatibilité.

En raison du caractère hydrophobe du polymère, la modification du kaolin calciné est nécessaire. Une bonne méthode de modification de la surface conduit à une meilleure intercalation entre le kaolin calciné et le polymère. Par conséquent, les couches des argiles sont souvent séparées par des agents d'intercalation tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'urée. Ces derniers provoquent une séparation des couches de l'argile en entraînant une réduction de la taille des particules et une augmentation de la surface spécifique conduisant ainsi à une meilleure dispersion [18, 19]. La modification de surface du kaolin calciné est une méthode de traitement très importante car c'est un moyen efficace pour l'amélioration de la qualité des polymères [12].

Le but de ce travail est le développement des matériaux composites/nanocomposites dotés de propriétés améliorées en utilisant une combinaison de talc et de kaolin calciné comme charge afin de remédier aux différents inconvénients du PVC rigide d'une part en utilisant deux méthodes de traitement mécanique par l'acide stéarique et chimique par l'urée (agent intercalant). L'objectif est l'obtention d'un produit avec un faible coût, une facilité de mise en œuvre (processabilité améliorée), une bonne stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques.

La particularité de ce travail de recherche réside dans le développement de nouveaux matériaux nanocomposites et/ou composites PVC rigide/talc, PVC rigide/kaolin calciné et PVC rigide/talc/kaolin calciné en choisissant une technique simple, non couteux, saine (absence de solvants) et surtout facilement transposable à l'échelle industrielle.

Ce manuscrit est divisé en deux grandes parties. La première partie est consacrée à la bibliographie générale, elle comprend trois chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur le PVC, ses inconvénients ainsi que les différents travaux de recherche concernant les composites à base du PVC. Le deuxième chapitre, porte sur une description générale des composites à base d'argiles lamellaires et des méthodes de modification ainsi que les propriétés et intérêts industriels. Les travaux de recherche correspondants sont présentés pour expliquer le choix du talc et du kaolin calciné comme charges utilisées dans cette étude. Le troisième chapitre, décrit le kaolin calciné et le talc, leurs structures, leurs surfaces spécifique ainsi que l'intercalation et la modification de la surface.

La deuxième partie concerne le protocole expérimental regroupant les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des composites ainsi que les méthodes de traitement de surfaces du talc et du kaolin calciné. Cette partie présente également les différentes techniques de caractérisation à savoir l'analyse de la structure chimique (FTIR), la caractérisation morphologique (MEB), l'analyse thermique (DSC, ATG) ainsi que les propriétés mécaniques (traction) et une étude microstructurale par diffraction des rayons X (DRX). Une dernière partie est réservée à l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenus. Cette étude se termine, enfin, par une conclusion générale ainsi que différentes perspectives.

Références bibliographiques

- [1] S. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhang, C. Zhang, Effect of CaCO₃/LiCO₃ on the HCl generation of PVC during combustion, *Polymer Testing*, **2**, 539-543, (2003).
- [2] F. Gong, M. Feng, Ch. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, **84**, 289-294, (2004).
- [3] Statista homepage, <https://www.statista.com/statistics/1170567/global-polyvinyl-chloride-consumption>, consulté le 05 Juin 2021.
- [4] S. A. Savrik, B. C. Erdogan, D. Balkose, S. Ulku, Statistical thermal stability of PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, **116(3)**, 1811-1822, (2010).
- [5] M. Pan, X. Shi, X. Li, H. Hu, L. Zhang, Morphology and Properties of PVC/clay Nanocomposites via in Situ Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 277-286, (2004).
- [6] F. Zouai, Préparation et fabrication de nouveaux types de fibres et filaments polymères/Argile non traitée par la méthode RXR réversible crosslinking réaction et la technique extrusion réactive, thèse de doctorat, université Ferhat ABBAS Sétif-1, Algérie, (2015).
- [7] D. Laouchedi, B. Bezzazi, C. Aribi, Elaboration and characterization of composite material based on epoxy resin and clay fillers, *Journal of Applied Research and Technology*, **15**, 190-204, (2017).
- [8] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Research*, **23**, 441-454, (2001).
- [9] L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, R. Degeimbre, Durability of mortars modified with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, **33**, 1473-1479, (2003).
- [10] K. Liu, W. Stadlbauer, G. Zitzenbacher, C. Paulik and C. Burgstaller, Effects of Surface Modification of Talc on Mechanical Properties of Polypropylene/Talc Composites, *AIP Conf. Proc.* **1713**, 120008-1–120008-5; doi: 10.1063/1.4942323, (2016).
- [11] G.J. Price, D.M. Ansari, An inverse gas chromatography study of calcination and surface modification of kaolinite clays, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 5552–5557, (2003).

- [12] J.A.F. Gamelas, E. Ferraz, F. Rocha, An insight into the surface properties of calcined kaolinitic clays: The grinding effect, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **455**, 49–57, (2014).
- [13] G.E. Morris, D. Fornasiero, J. Ralston, Polymer depressants at the talc–water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies, *International Journal of Mineral Processing*, **67**, 211–227, (2002).
- [14] S. Sakthivel, B. Pitchumani, Production of Nano Talc Material and Its Applicability as Filler in Polymeric Nanocomposites, *Particulate Science and Technology*, **29**, 441–449, (2011).
- [15] M. Claverie, A. Dumas, C. Carême, M. Poirier, C. Le roux, P. Micoud, F. Martin, C. Aymonier, Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications, *Chemistry - A European Journal*, Wiley-VCH, **24 (3)**, 519-542, hal-01686526, (2018).
- [16] F.Z. Benabid, N. Kharchi, F. Zouai, A.I. Mourad, D. Benachour, Impact of co-mixing technique and surface modification of ZnO nanoparticles using stearic acid on their dispersion into HDPE to produce HDPE/ZnO nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*, **27(7)**, 389–399, (2019).
- [17] F.Z. Benabid, O.K. Mallem, F. Zouai, M. E. Cagiao, D. Benachour, Effect of the Mechanical Treatment of Alumina on Thermal, Morphological and Dielectric Properties of LDPE/Al₂O₃ Composites, *South African Journal of Chemistry.*, **71**, 150–154, (2018).
- [18] Y. Turhan, M. Dogan, M. Alkan, Poly(vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties, *Industrial and engineering chemistry research.*, **49**, 1503-1513, (2010).
- [19] J. Zykova, A. Kalendova, V. Matejka, P. Zadraba, J. Malac, Influence of kaolinite modification on the PVC composites properties, 3rd WSEAS International Conference ADVANCES in SENSORS, SIGNALS and MATERIALS: Material Science, University of Algarve, Faro, Portugal, ISBN: 978-960-474-248-6, ISSN: 1792-6238/1792-6211, 30–34, (2010).

Chapitre I

Le PVC rigide et ses composites

I.1. Le poly(chlorure de vinyle)

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est une matière thermoplastique de synthèse composé de carbone et hydrogène (proviennent du pétrole (43 %)) et du chlore (provient du sel (57 %)) [1].

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que localement, sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais avec un taux de cristallinité très faible (environ 5 %) [2].

Le PVC est produit par polymérisation en chaîne du chlorure de vinyle monomère (CVM). Ce dernier possède des liaisons π capables de se rompre et de se lier avec d'autres monomères pour former une chaîne plus longue qui se répète [3].

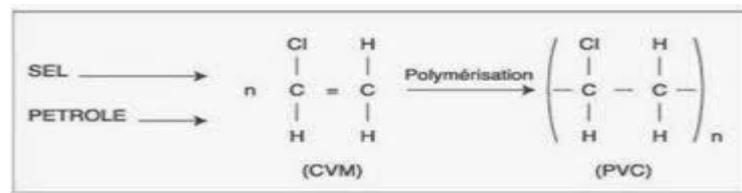


Figure I.1. Réaction de polymérisation du PVC à partir du CVM [1]

La polymérisation est normalement terminée à des taux de conversion de 80 à 90 % [4]. Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC : en masse, en suspension, en microsuspension, en émulsion et en solution. La polymérisation en suspension est le procédé de fabrication le plus employé.

Le PVC, poudre blanche inodore dont la taille des particules varie selon le procédé de polymérisation de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, est caractérisé par sa masse molaire ou par la grandeur K-Wert. La masse molaire du PVC est représentée par la valeur K. La valeur K-Wert peut être calculée à partir de la viscosité déterminée par un viscosimètre capillaire qui varie comme celle-ci. Un K-Wert trop élevé correspond à un PVC de masse molaire moyenne élevée et caractérise un PVC très rigide généralement difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige des apports énergétiques plus importants.

L'indice K-Wert des PVC les plus commercialisés varie de 50 à 80, soit une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 20000 et 35000 g.mol⁻¹ [5].

I.1.1. Formulation du PVC et Additifs

Les résines de PVC ne sont donc jamais utilisées seules car leur stabilité thermique à la température de transformation est trop faible. C'est à dire que suite à l'action de la chaleur, il se dégrade. Il est donc nécessaire de leur adjoindre des stabilisants thermiques.

Lors de la polymérisation, des défauts de structure apparaissent généralement. Ils engendrent l'apparition de chlores labiles, en position allylique par exemple, point de départ du phénomène de déshydrochloruration [6].

Dans le processus de dégradation thermique du PVC (déshydrochloruration), la perte du chlore labile entraîne, en plus du dégagement de chlorure d'hydrogène (HCl), l'apparition d'une double liaison. Sans l'ajout de stabilisants thermiques appropriés se forment de nouveaux défauts dans la chaîne PVC et l'élimination du HCl continue. Plusieurs doubles liaisons conjuguées se forment et la dégradation du PVC peut être reconnue par une coloration jaune. Comme la longueur des doubles liaisons conjuguées continue de croître, la décoloration suit la séquence caractéristique jaune-orange-brun- noir [7].

D'autre part, le PVC a tendance à adhérer aux surfaces métalliques chaudes des machines de transformation. Il est donc nécessaire de lui adjoindre des lubrifiants qui éviteront ce collage [8].

Pour faciliter la mise en œuvre du PVC, des stabilisants et des lubrifiants doivent être essentiellement ajoutés.

I.1.1.1. Stabilisants

Le rôle de la stabilisation est double :

- Le blocage des chlores labiles (empêcher la formation de HCl et de double liaison et globalement ralentir la déshydrochloruration) ;
- L'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la déshydrochloruration [9].

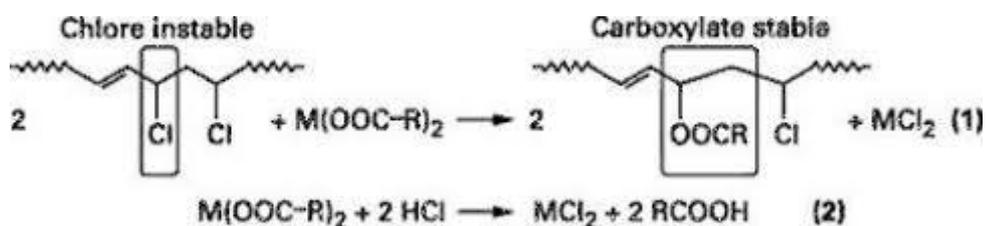


Figure I.2. Le mécanisme de stabilisation des composés métalliques [10].

Les stabilisants les plus efficaces pour capter le chlorure d'hydrogène sont des composés métalliques.

Exemples : Les sels de plomb (Pb), les sels d'étain (Sn), le mélange [baryum – Cadmium], le mélange [baryum – zinc], le mélange [calcium – zinc].

I.1.1.2. Lubrifiants

Dans les applications de PVC rigide, les lubrifiants sont les additifs les plus importants après les stabilisants thermiques. Il n'est guère possible de parler de la formulation du PVC sans parler des lubrifiants [7]. Il existe deux types de lubrifiants, externes et internes et selon la nature de leur action, ils peuvent :

- Soit empêcher le polymère de coller aux pièces métalliques chaudes (lubrifiants externes) ; on utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène.
- Soit diminuer la friction interne et faciliter l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité (lubrifiants internes). Ces lubrifiants, compatibles avec le PVC pour éviter toute migration hors du polymère, sont des dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique.

Néanmoins, la plupart des lubrifiants ont à la fois un rôle interne et un rôle externe [11, 12]. Dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du PVC et de minimiser le coût de production, d'autres additifs peuvent être ajoutés comme les plastifiants, les charges...

Le PVC se présente sous deux formes de base : rigide et flexible. La forme rigide du PVC (PVC rigide) peut être rendue plus flexible par l'ajout de plastifiants (PVC plastifié)

➤ Dans cette étude, nous nous intéresserons tout particulièrement au PVC rigide.

I.1.2. L'importance du PVC rigide

En raison des applications récentes du PVC, ce dernier est largement utilisé dans la rénovation de la boiserie des anciennes bâtisses. Le PVC remplace souvent les matériaux traditionnels tels que les métaux et le bois vu ses propriétés physiques et chimiques. Les profilés en PVC sont faciles à recycler et le processus de production consomme nettement moins d'énergie. De cette façon, les coûts d'énergie et de chauffage sont les plus bas possible. Les fenêtres en PVC offrent généralement le potentiel d'économie d'énergie le plus élevé.

En plus, les profilés en PVC ont une plus longue durée de vie, car ils résistent très bien à la corrosion et à l'usure. Sa résistance aux produits chimiques (inertie) et à l'abrasion est excellente. Ce polymère est donc le plus adapté aux applications extérieures car il peut être aussi coupé, façonné, soudé et assemblé facilement.

Les profilés en PVC sont en moyenne 20 à 30 % moins chers que les fenêtres en bois ou en aluminium et ne requièrent aussi qu'un entretien minimal. Malgré de moindres coûts, les propriétés physiques et techniques du PVC offrent d'excellentes performances en termes de qualité, durabilité et longévité [8].

- La légèreté et la ténacité sont des avantages clés pour son utilisation dans le bâtiment. Dans une installation type, les produits en PVC permettent d'économiser jusqu'aux deux tiers de la main d'œuvre par rapport aux produits métalliques. Le PVC est facile à utiliser, il peut être coupé et assemblé sans se servir des étaux à tuyaux, des coupe-tubes, du matériel de filetage et des alésoirs habituellement nécessaires dans le cas des conduits métalliques [7, 13].

I.1.3. Inconvénients du PVC rigide

La mise en œuvre de formules insuffisamment stabilisées cause deux phénomènes qui se manifestent simultanément lors d'un choc thermique :

- Le développement d'une coloration qui s'accroît très rapidement.
- L'émission de l'acide chlorhydrique (HCl) chaud.

- La viscosité élevée du PVC rigide peut engendrer une surchauffe locale suivie par une dégradation et d'un dégagement de vapeurs acides.

- L'émission d'HCl se traduit par l'apparition de « fumées blanches », corrosives et toxiques, dues au caractère hygroscopique de l'acide qui condense la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

L'action de la chaleur sur le PVC peut mener à la production de l'acide chlorhydrique. La perte en HCl résulte de la formation de liaisons doubles dans la chaîne carbonée, ce qui active un atome de chlore adjacent et entraîne une déhydrochloruration. Les séquences polyènes obtenues par ce procédé sont colorées et le changement de couleur s'accroît au fur et à mesure que les polyènes sont plus nombreux. Les polyènes peuvent par la suite être oxydés par l'oxygène atmosphérique, ce qui entraîne une rupture de la chaîne carbonée et la perte des propriétés mécaniques. Ceci nécessite une stabilisation appropriée, non seulement lors de la transformation mais aussi pour garantir la durée de vie des produits en PVC [9, 14].

En plus de la faible résistance à la chaleur, ce matériau est également connu pour sa grande fragilité, ce qui limite son utilisation dans de nombreuses applications. Pour y remédier à ces problèmes, l'ajout des charges minérales ou organiques est une solution.

Un composite est un matériau qui combine les propriétés de ses composants (un polymère et un renfort) dans le but d'améliorer certaines propriétés. Un matériau composite est un matériau résultant de l'association de deux matériaux de natures différentes (polymère/charge). La finalité est d'obtenir un matériau présentant des caractéristiques que les deux matériaux utilisés n'avaient pas seuls [15].

I.2. Composites à base de poly(chlorure de vinyle)

Le but de l'élaboration des matériaux composites réside dans les propriétés que possède cette catégorie de matériaux et que ne peuvent pas offrir d'autres matériaux traditionnels (métaux, céramiques et polymères). Les composites trouvent toujours une application dans différents domaines tels que l'industrie aérospatiale, la construction automobile, la fabrication d'appareils de plongée ou d'objets sportifs, ou des matériaux de construction légers, robustes, rigides et capables de résister aux chocs, à l'abrasion et à la corrosion [15].

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur les composites à base de PVC afin d'étudier le comportement de ce matériau et par conséquent élargir son domaine d'application.

I.2.1. Composites PVC / fibres végétales

Les composites polymères/fibres végétales remplacent de plus en plus les matériaux traditionnels vus les propriétés voisines de ces derniers. Plusieurs travaux de recherche ont été menés afin d'investiguer l'effet de la charge sur les propriétés de polymère utilisé.

Bahari et al. [16] ont élaboré et caractérisé des composites PVC/bambou, dans leur étude, ils ont utilisé le refroidissement long et brusque. Les résultats ont montré que l'incorporation de 30 % du bambou améliorerait le module de flexion du composite, cette même constatation a également été confirmée par l'analyse mécanique-thermique dynamique à 70°C.

D'autre part, **Sahi et al. [17]**, ont développé un nouveau matériau composite à base de PVC renforcée par des noyaux de dattes (FND) avec des taux de charge allant de 10 à 40 %. Les résultats de cette étude ont montré que la résistance à la traction diminue avec l'augmentation de la teneur en FND tandis que la rigidité augmente. L'analyse par microscopie électronique à

balayage (MEB) montre une meilleure dispersion pour une faible teneur en FND. Pour la perméabilité d'eau, une faible absorption de ce dernier a été enregistrée.

Augier [18], a également mené une étude sur les composites PVC/bois, il a constaté que le renfort végétal augmente la sensibilité aux rayonnements UV et à l'eau en provoquant un changement de couleur en surface et une perte des propriétés mécaniques. Ce résultat engendre une limite de ce composites dans les applications extérieures.

I.2.2. Composites PVC/Charges minérales

La charge minérale la plus utilisée pour le PVC est le carbonate de calcium (CaCO_3). D'après l'étude menée par **Patil et al. [19]**, les résultats de l'analyse thermique ont montré une nette amélioration de la stabilité thermique des composites PVC/ CaCO_3 à charge traitée par rapport à la charge non traitée et du PVC vierge. Cependant, la résistance à la traction a diminué de manière significative avec l'augmentation du taux de charge traitée (CaCO_3), tandis que la température de transition vitreuse a augmenté d'une manière significative.

D'autres travaux de recherche **[20]** ont montré que le CaCO_3 augmente la conductivité thermique du polymère, ce qui accélère son chauffage et son refroidissement. Chose qui est vraiment indésirable pour les cadres de fenêtres et de portes à base de PVC rigide.

L'incorporation des charges minérales comme le CaCO_3 peut également entraîner une augmentation, parfois importante, de la viscosité lors de transformation à l'état fondu ce qui engendre une consommation importante d'énergie.

Grace à leurs propriétés, les oxydes métalliques sont également ajoutés au PVC afin d'améliorer ses propriétés électriques et optiques. D'après l'étude menée par **Al-Ramadhana et al. [21]**, Les résultats expérimentaux ont montré que l'incorporation d'alumine (Al_2O_3) a considérablement amélioré la conductivité électrique du PVC. D'autre part, Les résultats obtenus par **Al-Shawabkeh et al. [22]**, ont montré que l'incorporation du ZnO a amélioré les propriétés optiques du PVC.

Les argiles possèdent des propriétés très intéressantes qui peuvent améliorer les propriétés du PVC. **Wang et Zhang [23]**, ont étudié l'effet des charges d'argile comme l'hydrotalcite (HDL) sur la décomposition du PVC et ont constaté que la stabilité thermique du PVC a été améliorée de façon remarquable en présence d'un complexe de l'hydrotalcite et des stabilisateurs organostannique et organoétain. Un tel effet de stabilisation thermique significativement positif est attribué à l'interaction électrostatique générée entre le nuage

d'électrons des atomes de chlore de la chaîne PVC et la charge positive de la couche de l'hydrotalcite, et a entraîné une diminution de la densité du nuage électronique des atomes de chlore. Ce phénomène a affaibli l'activité des atomes de chlorure et a limité l'initiation de la déshydrochloration.

Dans leur étude, **Wang et al. [24]** décrivent une méthode de fabrication des matériaux composites PVC / géopolymère à base de métakaolin. L'incorporation de la charge argileuse a nettement amélioré les propriétés mécaniques des composites. La stabilité thermique a également été améliorée par inhibition et absorption du HCl libéré par le PVC.

Li et al. [25] ont étudié l'inflammabilité, la morphologie et la rhéologie des composites PVC/montmorillonites traités par les silanes et PVC/ montmorillonites traités par Cu^{2+} .

Les résultats ont indiqué que les MMT traitées par les silanes facilitent la mise en œuvre, tandis que les MMT traitées par les silanes- Cu^{2+} prolongent le temps de plastification des composites. La résistance à la traction et la résistance à la rupture des composites ont également été améliorées.

Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une description du PVC rigide et ses composites ainsi que sa formulation et ses additifs (stabilisants et lubrifiants). D'autant plus, les avantages et les inconvénients du PVC ainsi que les composites PVC/fibres végétales et PVC /charges minérales ont été présentés.

D'après les travaux de recherches cités, dans ce chapitre, il a été montré que les propriétés mécanique et thermique du PVC rigide peuvent être améliorées par l'incorporation des argiles plus que d'autres charges minérales. En se basant sur les résultats de la littérature, l'axe a été mis sur le développement des micro et nano composites PVC/argiles et par conséquent élargir leur champ d'application.

Références bibliographiques

- [1] G. Odian, Principles of polymerization, *Polytechnica*, Paris, **823**, (1994).
- [2] M. Carrega et al, matériaux polymères, 2^{ème} Edition, Dunod, Paris, (2007).
- [3] S.A. Durosinmi, Mechanical and Structural Changes of PVC when Subjected to Heat, Thèse de doctorat: Plastics Technology, Arcada University Of Applied Science, Finlande, (2015).
- [4] M. Gilbert, S. Patrick, Chapter 13 – Poly(Vinyl Chloride), in Brydson's Plastics Materials, 8^{ème} Edition, Butterworth-Heinemann, (2017).
- [5] A. Royaux, Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés, Thèse de doctorat, Université Paris-Seine, Cergy-Pontoise, France, (2017).
- [6] A. Chabrol, S. Girois, Modèle théorique de la dégradation du PVC, Stabilisation du PVC, Techniques de l'ingénieur, AM3233, (2013).
- [7] H. Petersen, Plasticized PVC nanocomposites- The effect of montmorillonite treatment and processing conditions on material properties, Thèse de doctorat, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, (2017).
- [8] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physicochimie des polymères, Dunod, Paris, (2002).
- [9] S. Girois, Stabilisation du PVC, Stabilisation thermique du PVC, Techniques de l'ingénieur, AM3233, (2004)
- [10] W.V. Titow, PVC Plastics - Properties, Processing, and Applications, Springer Netherlands, Elsevier Science Publishers Ltd, XXVIII, 902, (1990).
- [11] R. Farhi, C. Morel, J. Cheron, Matières plastiques & adjuvants hygiène et sécurité, L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS), ED638, (2006).
- [12] Z. Hruska, P. Guesnet, C. Salin, J. J. Couchoud, Poly(chlorure de vinyle) ou PVC, Techniques d'ingénieurs, AM 3 325, 1-14, (2007).
- [13] G. Wypych, PVC Formulary, 2^{ème}, ChemTec Publishing, (2014).
- [14] B. Lassas, Influence du vieillissement thermique et chimique sur les propriétés du PVC utilise dans un mélange de gainage pour câbles électriques, Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2002).

- [15] S. Chaoui, Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale, Thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1 (2011).
- [16] S. A. Bahari, W.J. Grigsby, A. Krause, Flexural Properties of PVC/Bamboo Composites under Static and Dynamic-Thermal Conditions: Effects of Composition and Water Absorption, *International Journal of Polymer Science*, Article ID 2717848, 1-8, (2017), <https://doi.org/10.1155/2017/2717848>.
- [17] S. Sahi, H. Djidjelli, S. Touazi, A. Boukerrou, Valorisation des déchets ligno-cellulosiques pour la préparation d'un nouveau matériau composite PVC/farine des noyaux de dattes, *Matériaux & Techniques*, **109** (1), 1-10, (2021).
- [18] M.L. Augier, Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, École doctorale : TYFEP, France, (2007).
- [19] C.B. Patil, U.R. Kapadi, D.G. Hundiwale, P. Mahulikar, Preparation and characterization of poly(vinyl chloride) calcium carbonate nanocomposites via melt intercalation, *Journal of Materials Science*, **44**(12), 3118-3124, (2009).
- [20] Turkchem, Mineral Fillers Used in Plastics and Applications, disponible sur : <https://www.turkchem.net/mineral-fillers-used-in-plastics-and-applications.html>, consulté le 23 novembre 2021.
- [21] Z. Al Ramadhana, A. J. Kadham Algidsawib, A. Hashim, The Electrical Properties Of (PVC-Al₂O₃) Composites, *AIP Conference Proceedings*, **1400** (1), (2011), <https://doi.org/10.1063/1.3663109>.
- [22] A.F. Al-Shawabkeh, Z.M. Elimat, K.N. Abushgair, Effect of non-annealed and annealed ZnO on the optical properties of PVC/ZnO nanocomposite films, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, (2021), <https://doi.org/10.1177/08927057211038631>.
- [23] X. Wang, Q. Zhang, Effect of hydrotalcite on the thermal stability, mechanical properties, rheology and flame retardance of poly(vinyl chloride), *Polym. Int.*, **53**, 698-707, (2004).
- [24] K.T. Wang, Y. He, X.L. Song, X.M. Cu, Effects of the metakaolin-based geopolymer on high-temperature performances of geopolymer/PVC composite materials, *Applied Clay Science*, **114**, 586-592, (2015).

[25] B. Li, Z. Yang, An Investigation of the Flammability, Morphology and Torque Rheology of Poly(Vinyl Chloride) with Silanes and Cu²⁺ Modified Montmorillonites, *Polymers and Polymer Composites*, **17(5)**, 291-301, (2009).

Chapitre II

Composites Polymère/Argile

Introduction

Les composites polymères/argiles ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans leurs propriétés par rapport aux polymères purs grâce aux caractéristiques intrinsèques exceptionnelles des argiles (facteur de forme, surface spécifique, exfoliation...). En plus, les argiles sont abondantes, ressources naturelles (faciles à extraire) distribuées dans le monde entier et trouvent de nombreuses applications dans divers domaines. La bonne dispersion des particules d'argile dans la matrice polymérique, conduit à des matériaux avec une amélioration globale des propriétés comme la résistance à la chaleur et aux UV, les propriétés mécaniques, les propriétés barrières, la stabilité dimensionnelle... ou confèrent au matériau de nouvelles propriétés [1, 2].

II.1. Argiles

Les argiles sont des matériaux de forme de plaques/lamelles/feuillet appartenant à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates). Ils sont généralement définis comme des matériaux naturels (minéraux) présentant une granulométrie fine. Les nanoparticules d'argiles sont constituées de couches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre.

Les phyllosilicates, également appelées silicates lamellaires, sont construites selon un empilement de feuillets composés de couches tétraédriques (T) de SiO_4 et octaédriques (O) de cations (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ...) [1, 3].

Les argiles peuvent être classées selon l'agencement des couches constituant les feuillets. Leur structure est décrite ci-dessous :

Type 1:1 : Le feuillet est constitué d'une couche (O) reliée à une couche (T), comme le Kaolin.

Type 2:1 : Le feuillet est formé d'une couche octaédrique (couche d'ions aluminium) entourée de deux couches (T), comme le Talc.

Type 2:1:1: Le feuillet est constitué de trois couches TOT et d'une couche O isolée. Dans ce cas, la structure est de type 2:1 avec une couche additionnelle. Cette catégorie se compose du groupe des chlorites [4-7].

II.1.1. Structure cristallographique des argiles

La structure cristallographique du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement joint de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat.

II.1.1.1. Feuillet élémentaire

Le feuillet est la particule unitaire de l'argile, il se forme de plaquettes, de dimensions latérales variant de 500 à 700 nm et d'une épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 m²/gramme. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante, qui rend ce matériau intéressant comme renfort [8].

II.1.1.2. Particule primaire

La particule primaire est constituée de l'empilement des feuillets élémentaires (entre 5 et 10) ayant des dimensions comprises entre 8 et 10 nm. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs [9, 10].

II.1.1.3. Agrégat

Les agrégats sont formés du regroupement de quelques particules primaires qui peuvent avoir des dimensions entre 0,1 et 10 µm [3].

II.1.2. Surface spécifique des argiles

La surface totale des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules argileuses et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire [1].

II.2. Fabrication des composites Polymère/Argile

La fabrication des composites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères.

De nombreuses études montrent, en effet, que la préparation des composites polymère/argile se base sur les interactions interfaciales entre les particules argileuses et les chaînes du polymère à l'échelle nanométrique.

Cette étape augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

- Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère :

Le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au composite final [1-3, 11].

II.2.1. Techniques de traitement de surface des argiles

La modification de la surface et des propriétés des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des composites polymère/argile. En effet, la plupart des argiles présentent une grande affinité pour l'eau. La séparation des feuillets d'argile en le dispersant dans un polymère fondu est donc très difficile. Elle nécessite une modification de surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple, l'enrobage, l'échange cationique, le greffage, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères blocs [3, 12].

La plupart de ces traitements sont basés sur l'utilisation des molécules organiques, agents cationiques ou anioniques, dans le but de les intercaler dans l'espace interfoliaire (surface interne) ou enrober la surface externe d'argile. Ces traitements conduisent à une meilleure dispersion de la charge minérale au sein de la matrice polymérique [13].

II.2.1.1. Traitement physique

Il consiste en un traitement par l'application d'une force physique (mécanique), un mouvement rotationnel par un micro-broyeur (broyage).

II.2.1.2. Traitement de la surface par la formation des liaisons physiques

Ce type de traitement mène à la formation de liaisons physiques (interaction de faibles intensité) entre des molécules organiques et la surface d'argile par l'utilisation des agents de surface qui possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui ayant une affinité pour l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées. Deux stratégies sont souvent utilisées [14] :

a) La première consiste à traiter directement la charge minérale, sous forme de poudre, par voie sèche. **Benabid et al.** [15] se sont intéressés au traitement de l'alumine par cette technique, ils ont utilisé l'acide stéarique. Le mode opératoire consiste à mélanger cet agent avec l'alumine à sec (co-broyage), avant de l'incorporer dans la matrice polymère (PEBD et PP). Ce qui favorise la bonne dispersion de ces particules minérales au sein de la matrice polymérique.

b) La deuxième approche consiste à traiter les particules par voie humide, en suspension aqueuse ou dans un solvant organique. En milieu aqueux, des dispersants peuvent être utilisés

pour neutraliser les charges positives des surfaces latérales d'argile. D'après **A. Ariffin et al. [16]**, les interactions entre l'agent traitant et la charge sont de nature physique.

II.2.1.3. Traitement de la surface par formation de liaisons chimiques

Pour améliorer l'interaction entre la surface d'argile et les matrices polymères, les traitements les plus utilisés ces dernières années sont basés sur la modification chimique à l'aide de l'organo-fonctionnalisation des composés comme les organosilanes. Le traitement repose sur la présence des groupements Al-OH et Si-OH à la surface d'argile qui peuvent réagir avec les fonctions silanols des agents de greffage.

II.2.1.4. Traitement d'intercalation suivie par l'exfoliation

Il est généralement admis qu'avant toute modification chimique des argiles, il est primordial de procéder d'abord à une intercalation. Ces argiles exfoliées sont largement utilisées comme renforts pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou barrière des composites polymères. Cette amélioration des propriétés des polymères est due à la haute surface spécifique obtenue après exfoliation, par rapport aux argiles non exfoliées **[14]**.

Beaucoup de travaux de recherches ont mis en évidence des protocoles pour intercaler l'argile. Les plus intéressants connus pour la kaolinite sont des traitants fortement polaires tels que : le formamide, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'urée **[13]**.

II.2.2. Elaboration des composites à base d'argile

En plus de la méthode de modification des argiles (interaction polymère/argile), les propriétés des composites dépendent largement du procédé de la mise en œuvre utilisé.

La polymérisation in-situ (en présence de nanofeuillets), et la voie directe en solution et la mise en œuvre par voie fondue, peuvent être utilisées pour préparer des composites à base d'argiles modifiées.

II.2.2.1. Mise en œuvre par voie fondue

L'élaboration des composites polymère/argile par voie fondue est très intéressante du point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre et l'absence des solvants organiques **[17]**. Dans ce cas, la dispersion et l'exfoliation sont obtenues par un travail mécanique de cisaillement : le polymère à l'état fondu s'intercale entre les feuillets de l'argile traitée par interdiffusion dans les espaces interfoliaires et permet alors la séparation des feuillets de particules d'argiles en nanocharges en formant ce qu'on appelle un nanocomposite **[3]**. Notre travail est basé sur cette méthode utilisant un mélangeur interne ou plastographe.

Un nanocomposite est un matériau multiphasique dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres. Ce matériau est généralement la combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques [4, 18].

Les composites conventionnels polymères/charge contiennent souvent des agrégats et présentent une rigidité améliorée mais de faibles propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance aux chocs), alors que les nanocomposites sont obtenus par l'incorporation de faibles taux de nanocharges (< 5 % en poids) et présentent des propriétés meilleures [3, 11]. Le choix du mode d'élaboration des nanocomposites s'effectue selon plusieurs critères à savoir la nature du polymère, la nature de la charge, l'affinité polymère/charge et les applications finales du matériau [19].

II.3. Morphologie des composites polymère/argile

Selon les techniques de préparation (traitement de surface/méthode d'élaboration), on peut obtenir différents états de dispersion de l'argile lamellaire au sein de la matrice polymérique (Figure II.1).

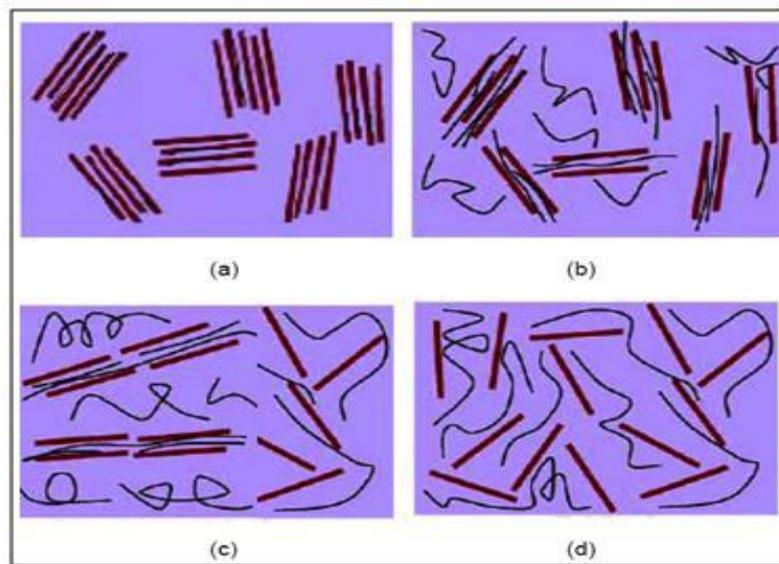


Figure II.1. Les différentes morphologies des composites polymère /argile
(a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée/exfoliée et (d) exfoliée [1]

Les lignes droites : représentent les couches de silicate,

Les lignes minces aléatoires : représentent les chaînes du polymère.

a) Microcomposite : Dans ce cas, le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, dans lesquelles les feuillets demeurent sous forme d'agrégats agglomérés de l'ordre du micron et sont dispersés dans le polymère et les deux phases sont séparées et non miscibles [3].

b) Nanocomposite intercalé : Dans lequel quelques chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets avec une légère augmentation de la distance interfoliaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Angströms (de 20 à 30 Angströms) [1, 3].

(c) Nanocomposite intercalé/exfolié : Certains auteurs indiquent qu'il y a une structure intercalée désordonnée qui peut être intercalée/exfoliée. Cet état intermédiaire est souvent observé, où les feuillets sont intercalés sur de grandes distances et ont perdu leur organisation [20].

(d) Nanocomposites exfoliés ou "dé laminés" : Dans ce cas les nanofeuillets sont dispersés individuellement et leur dispersion est totale et homogène. Les interactions polymères/argile sont maximales avec une augmentation considérable de la surface de contact [1, 3].

II.4. Effet de l'argile traitée sur les propriétés des composites polymère/argile

Les argiles traitées permettent d'améliorer significativement les propriétés du polymère dans lequel elles sont dispersées telles que les propriétés suivantes :

II.4.1. Les propriétés mécaniques

L'ajout de nanoparticules d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module de Young, la contrainte et l'allongement à la rupture car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes [21].

II.4.2. La stabilité thermique

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. Généralement, l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés dans une matrice polymère retarde sa dégradation et donc permet également d'améliorer la stabilité thermique des polymères. D'après Zhu et al. [22], la température de dégradation des polymères est nettement améliorée après exfoliation des renforts à l'échelle nanométrique au sein de ces

matrices polymériques. L'amélioration de cette propriété, permet l'utilisation des polymères à des températures plus élevées [22].

II.4.3. Les propriétés de retard au feu

Une amélioration de la tenue au feu est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile. Cette propriété est un paramètre clé dans l'application des polymères et, plus particulièrement, dans le domaine du bâtiment. La tenue au feu est une caractéristique importante pour les installations électriques [3, 23].

II.4.4. Les propriété barrière aux gaz

Cette propriété est particulièrement intéressante dans le domaine de l'emballage alimentaire, pour lequel les normes en matière de perméabilité aux gaz et aux arômes ne permettent pas l'utilisation de polymères sans passer par des matériaux multicouches [21]. L'amélioration de cette propriété est due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère.

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout des nanocharges, telles l'augmentation de la biodégradabilité, de la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs [24]. Ce gain global est obtenu par une dispersion parfaite des nanofeuillets dans la matrice polymérique et par l'obtention d'une surface interfaciale entre la matrice organique et les nanocharges inorganiques maximale.

Ces propriétés particulières vont élargir le domaine d'applications des composites polymère / argile dans différents secteurs industriels : automobile, construction, aérospatiale (panneaux ignifuges), électricité et électronique (composants électriques et cartes de circuits imprimés), emballage alimentaire (contenants et pellicules) [1, 25, 26].

II.5. Choix des argiles utilisées dans cette étude

L'optimisation du choix des argiles en fonction des propriétés requises pour cette étude dans le but d'améliorer les propriétés du PVC, nécessite une recherche approfondie de leurs caractéristiques. Les travaux présentés ci-dessous s'inscrivent dans cette optique.

Li et al. [27], ont étudié l'effet du kaolin sur les propriétés du PVC. Des nanocomposites ont été préparé en utilisant un kaolin dont la taille des particules est inférieure à 200 nm. Il a été constaté une nette amélioration des propriétés mécaniques. Les résultats ont montré que l'allongement à la rupture du nanocomposite contenant 4 % de la charge était 484,2% plus

élevé que celui du PVC et la résistance à la traction et la résilience de l'éprouvette entaillée ont augmenté de 16,29% et 32,4%, respectivement.

L'étude des nanocomposites PET / kaolin calciné a été réalisée par **Shahverdi-Shahraki [28]**. Différents traitements chimiques et/ou mécaniques ont été utilisés afin d'améliorer la dispersion des particules au sein de la matrice polymérique. L'acétate de potassium (KAc) et le diméthyl sulfoxyde (DMSO) ont été choisis pour le traitement chimique en raison de leur grande stabilité thermique et de leur capacité à intercaler les particules de kaolin. Les résultats ont montré que le broyage (traitement mécanique) a modifié la taille des particules de kaolin et a changé sa structure cristalline.

L'auteur a mentionné que l'incorporation de particules de kaolin calciné a amélioré les propriétés finales du PET. Une amélioration d'environ 40 % et 20 % du module d'élasticité a été observée et que cette amélioration a été plus prononcée pour les éprouvettes étirées au-dessus de la température de transition vitreuse.

D'autre part, **Laouchedi et al. [29]**, ont élaboré et caractérisé un matériau composite à base de résine époxyde et de charges argileuses. Les auteurs ont constaté que le kaolin calciné confère aux résines époxy de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

L'étude et la comparaison des propriétés mécaniques des composites PVC/CaCO₃ et PVC/talc ont été menées par **Tuen et al. [30]**. Les auteurs ont constaté que les composites à base de talc présentaient une bonne résistance à la flexion mais une faible résistance aux chocs. Par conséquent, la résistance aux chocs des composites PVC/CaCO₃ augmentait progressivement avec la teneur en CaCO₃, tandis que la résistance à la flexion et à la traction ont diminué.

Dans une autre étude **[31]**, les mêmes auteurs ont investigué les propriétés thermiques des composites PVC/talc. Les résultats ont montré que l'incorporation du talc au sein de la matrice polymérique a amélioré de manière insignifiante la stabilité thermique du PVC.

D'autre part, **Liu et al. [32]**, ont étudié les effets de la modification de la surface du talc sur les propriétés mécaniques des composites PP/Talc. Différents agents de couplage silane (3 aminopropyl triéthoxysilane, 3 glycidoxy propyl triméthoxysilane et 3 méthacryloxypropyl triméthoxy silane) ont été utilisés pour améliorer l'adhésion de la surface du talc. Les résultats ont montré une nette amélioration de la résistance au choc Charpy des composites polypropylène/talc.

Les effets de la taille des particules de talc sur les propriétés et le coefficient de dilatation thermique des composites PVC / talc ont été étudiés par **Deng et al. [33]**. Les auteurs ont constaté que l'ajout du talc peut entraîner une diminution du coefficient de dilatation

thermique des composites PVC / talc. Les résultats ont montré que plus la taille des particules de talc est petite, plus le coefficient de dilatation thermique des composites PVC / talc est faible.

Emira [34] a préparé une nouvelle charge inorganique écologique, basée sur le traitement thermique du kaolin dans le but de l'utiliser comme peinture anticorrosive. Ce travail a étudié la protection contre la corrosion de peintures alkydes modifiées par une huile moyenne à base de kaolin traité thermiquement à différentes températures. Les propriétés physico-chimiques du kaolin ont été évaluées à différentes températures. Les résultats ont révélé que le kaolin traité thermiquement à 400 ° C était le meilleur pour protéger les substrats en acier contre la corrosion.

Les ions chlorures d'origine externe constituent un risque prépondérant pour le béton armé, car ils pénètrent dans le béton et peuvent provoquer la corrosion des armatures. Plusieurs travaux de recherche [35, 36] ont montré que le métakaolin ou le kaolin calciné semble diminuer le coefficient de diffusion des chlorures, et donc augmente la résistance des bétons armés face à cette attaque. Le risque de corrosion des armatures, induit par diffusion des chlorures, sera diminué dans un béton chargé de métakaolin. Nous pouvons donc conclure, d'après les auteurs, que le kaolin calciné peut absorber partiellement le chlore labile du HCl pour éviter la déshydrochloration autocatalytique du PVC. Le kaolin calciné peut ainsi, d'une part augmenter la résistance thermique du PVC et, d'autre part, protéger les parois métalliques de la machine de transformation contre l'attaque induite par la diffusion des chlorure et / ou du HCl.

Dans son étude, **Liu et al. [37]** ont mentionné que l'utilisation du kaolin enrobé d'un modificateur macromoléculaire liquide (LMM) a amélioré la transformation du PVC, tout en diminuant sa viscosité et en limitant la dégradation des matériaux PVC.

Conclusion

Ce deuxième chapitre a été consacré aux composites polymères/argiles, les différents types d'argiles et leurs structures cristallographiques ainsi que les techniques d'élaboration de ces composites et la modification de la surface de la charge utilisée.

Dans ce chapitre, l'effet de l'argile traitée sur les propriétés des composites polymère/argile a également été détaillé en s'inspirant de la littérature. D'après les travaux de recherches citées, il a été montré que la résistance thermique et les propriétés mécaniques du polymère s'améliorent avec l'incorporation du kaolin calciné et du talc.

En s'appuyant sur ces arguments, le kaolin calciné et le talc ont été sélectionnés pour l'élaboration des composites à base du PVC. La particularité de ce travail réside dans la combinaison des deux charges à savoir le kaolin calciné et le talc dans le cas du PVC pour le développement de nanocomposites PVC /kaolin calciné/talc avec des propriétés nettement améliorées.

Références bibliographiques

- [1] F. Assassi Fatima, Synthèse et caractérisation des nanocomposites Polypyrrole/Montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «Mohammed Boudiaf», Algérie, (2010).
- [2] F. Zoukrami, N. Haddaoui, C. Vanzeveren, M. Sclavons, J. Devaux, Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in a polypropylene matrix, *Polym. Int.*, **57(5)**, 756–763, (2008).
- [3] F. Zouai, Préparation et fabrication de nouveaux types de fibres et filaments Polymères/Argile non traitée par la méthode RXR réversible crosslinking réaction et la technique extrusion réactive, Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS Sétif-1, Algérie, (2015).
- [4] M. Alexander, P. Dubois, polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing, *prog. Polym.Sci*, **28**, 1517-1592, (2003).
- [5] J. Gaombalet, Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, France, (2004).
- [6] M. Hernandez, Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2007).
- [7] M. Alexandre, P.Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1-63, (2000).
- [8] T.D. Fornes, D.R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, **44**, 4993-5013, (2003).
- [9] S. Hibon, Elaboration de formulation Polyuréthane / nanocharges minérales : influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2006).
- [10] F. Chivrac, Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles, thèse de doctorat, Université de Strasbourg (UdS), France, (2009).
- [11] Y. Nouar, Elaboration et caractérisation des nanocomposites : polymère isolant/ polymère conducteur (la polyaniline), Mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, (2008).

- [12] M. Wiboon, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, (2006).
- [13] M. Batistella, Modification de kaolinites submicroniques en vue de leur incorporation dans des matrices polymères, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France, (2013).
- [14] L. Otmani, Gestion des mécanismes d'interaction à l'interface particule de talc-matrice polymère : impact sur les propriétés finales des composites, mémoire de Master, Université Ferhat ABBAS Sétif- 1, Algérie, (2015).
- [15] F.Z. Benabid, O.K. Mallem, F. Zouai, M.E. Cagiao, D. Benachour, Effect of the Mechanical Treatment of Alumina on Thermal, Morphological and Dielectric Properties of LDPE/Al₂O₃ Composites, *S. Afr. J. Chem.*, **71**, 150–154, (2018).
- [16] A. Ariffin, A.S. Mansor, S.S. Jikan, Z.A.M. Ishak, Mechanical, morphological, and thermal properties of polypropylene/kaolin composite: the effects of surface-treated kaolin and processing enhancement », *Journal of Applied Polymer Science*, 3901–3916, (2008).
- [17] H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster, Nanocomposites from polymers and layered minerals, *Acta Polym*, **50**, 122-126, (1999).
- [18] S. Chaoui. Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale, Thèse de doctorat en science, Université Ferhat ABBAS Sétif-1, Algérie, (2011).
- [19] L.A. Utracki, G.Z.H. Shi, Compounding polymer blends, *Kluwer academic publishers, Boston, USA*, 577 – 651, (2002).
- [20] B.K. Kim, J.W. Seo, H.M. Jeong, Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites, *European Polymer Journal*, **39**, 85-91, (2003).
- [21] K. Bouarouri, Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo inorganiques nanostructurés, Application dans le domaine des nanocomposites, Mémoire de magister, Génie chimique, Université Ferhat ABBAS Sétif-1, Algérie, (2010).
- [22] Z.K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X.Y. Wang, Y.C. Ke, Z. Qi, Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyamide hybrid materials, *J. Appl. Polym. Sci*, **73**, 2063-2068, (1999).
- [23] C. Vovelle, J.L. Delfau, Experimental and numerical study of thermal degradation of PMMA. *Combustion Science and Technology*, **53**, 187-201, (1987).

- [24] B. Sylvain, Développement de formulations polyoléfines/ silicates, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2004).
- [25] S. Ray, S.Y. Quek, A. Easteal, X.D. Chen, The Potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, *International Journal of Food Engineering*, **2**, 4-5, (2006).
- [26] T. Yu, J. Lin, J. Xu, T. Chen, S. Lin, X. Tian, Novel polyacrylonitrile/Na MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix, *China Composites Science and Technology*, **67**, 3219–3225, (2007).
- [27] K.S. Li, Y.H. Chen, H.M. Niu, J.J. Chen, Preparation of PVC/Kaolin Nanocomposites through Solid State Shear Compounding Based on Pan-milling, *Materials Science Forum Online: ISSN: 1662-9752*, **694**, 350-354, (2011).
- [28] K. Shahverdi-Shahraki, Development of PET/Kaolin nanocomposites with improved mechanical properties, Thèse de doctorat, université de Montréal, (2014).
- [29] D. Laouchedi, B. Bezzazi, C. Aribi, Elaboration and characterization of composite material based on epoxy resin and clay fillers, *Journal of Applied Research and Technology*, **15**, 190-204, (2017).
- [30] B.S. Tuen, A. Hassan, A. Abu Bakar, Mechanical properties of talc- and (calcium carbonate)-filled poly (vinyl chloride) hybrid composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **18(2)**, 76-86, (2012).
- [31] B.S. Tuen, A. Hassan, A. Abu Bakar, Thermal properties and processability of talc- and calcium carbonate-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **18(2)**, 87-94, (2012).
- [32] K. Liu, W. Stadlbauer, G. Zitzenbacher, C. Paulik, C. Burgstaller, Effects of Surface Modification of Talc on Mechanical Properties of Polypropylene/Talc Composites, *AIP Conf. Proc.* **1713**, 120008-1–120008-5; doi: 10.1063/1.4942323, (2016).
- [33] Z.W. Deng, L. Xiong, J.L. Li, G.S. Chen, S.Y. Guo, Effects of talc particle size on properties and coefficient of thermal expansion of PVC/Talc composites, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **25(4)**, 77-80, (2009).
- [34] H.S.A. Emira, High performance alkyd paints based on platy kaolin for corrosion protection of steel, *J. Coat. Technol. Res.*, **10 (2)**, 199-208, (2013).
- [35] B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Research*, **23**, 441-454, (2001).

- [36] L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, R. Degeimbre, Durability of mortars modified with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, **33**, 1473-1479, (2003).
- [37] H. Liu, J. Wang, S. Wen, C. L. Gong, G. W. Zheng, C. X. Xiong, Processability, Thermal and Mechanical Properties of Rigid PVC/Kaolin Coated with Liquid Macromolecular Modifier Composites, *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society*, **30(2)**, 256-264, (2015).

Chapitre III

Généralités sur le kaolin calciné, le talc et leur modification

Introduction

D'après les recherches bibliographiques citées dans le chapitre précédent, les caractéristiques du PVC peuvent être améliorées en incorporant des charges micrométriques ou nanométriques telles que le talc, la kaolinite et le kaolin calciné. Pour la réalisation de ce travail, les deux argiles blanches à savoir le kaolin calciné, le talc et leur mélange ont été sélectionnés pour les combiner avec le PVC.

III.1. Kaolin

Le kaolin est l'un des matériaux riches de minéraux argileux. Ce terme a été utilisé, depuis longtemps, pour désigner l'argile chinoise extraite du village « Kauling » [1]. Il s'agit d'une roche de composition argileuse constituée principalement de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et qui contient théoriquement 39,5% Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 et jusqu'à 14 % H_2O . Elle se présente en petits cristaux lamellaires de forme pseudo-hexagonale. Le kaolin présente généralement des caractéristiques différentes dans un même gisement. Pour pouvoir le commercialiser, il lui faut toute une série de traitements. Un kaolin commercialisé, satisfait généralement les conditions suivantes : Rester blanc après cuisson à 1400°C , présenter un diamètre maximum des grains (généralement de $20\ \mu\text{m}$) et contenir au moins 80% en poids de kaolinite.

Le premier pays producteur de kaolin reste les États-Unis. Des gisements importants existent aussi au Brésil, en Ukraine, en Chine, en Grande-Bretagne et en France [2].

La kaolinite est une espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ du groupe des silicates, sous-groupe des phyllosilicates.

Cette argile a une structure en couches lamellaires de type 1: 1 constituée d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse SiO_4 en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. Les couches résultantes sont maintenues ensemble par des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de surface du côté octaédrique et les atomes d'oxygène basal du côté tétraédrique formant un espace distinct entre les feuillets (un feuillet de kaolinite (1 T + 1 O + Espace interfoliaire $\approx 7\text{Å}$). En raison des propriétés hydrophiles de la kaolinite et du caractère hydrophobe du polymère, la

modification de la kaolinite est nécessaire. Par conséquent, les couches de kaolinite sont souvent séparées par des agents d'intercalation tels que le diméthylsulfoxyde ou l'urée. La séparation de la kaolinite entraîne une réduction de la taille des particules et une augmentation de la surface spécifique. La bonne modification de la kaolinite se traduit par une meilleure intercalation charge-polymère. La kaolinite a de nombreuses applications ; il est utilisé dans les industries du papier, de la peinture, du caoutchouc, des plastiques et de la céramique [3-6].

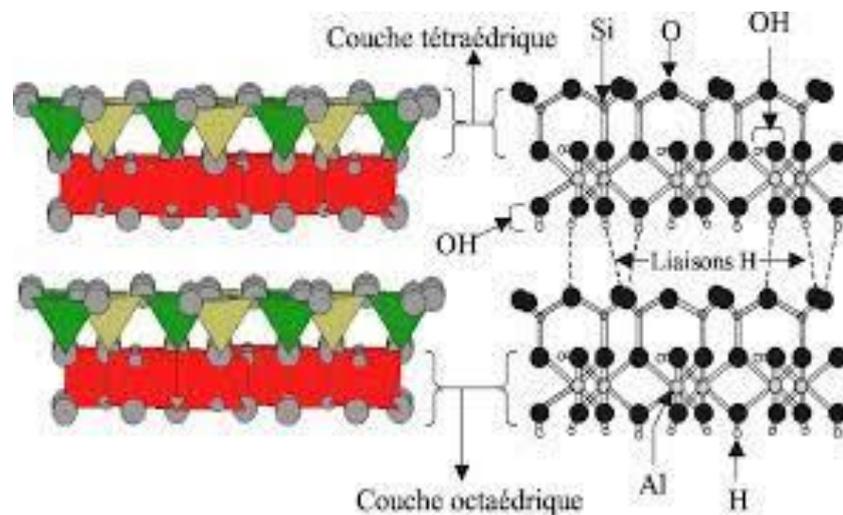


Figure III.1. Structure de la Kaolinite [7]

III.2. Kaolin calciné

Le kaolin calciné est un silicate d'aluminium anhydre obtenu en chauffant le kaolin naturel à des températures élevées dans le but d'améliorer les propriétés physico- chimiques. Le processus de calcination à des températures allant de ~ 450 °C à ~ 750 °C, favorise l'élimination de l'eau structurale (déshydroxylation) dans la kaolinite $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ et sa transformation en métakaolinite (kaolin calciné) $[Al_2Si_2O_7]$ qui est un aluminosilicate amorphe. La calcination à une température plus élevée (> 950 °C) entraîne la formation de phases cristallines, telles que le silicium-spinelle ou la mullite $[Al_2SiO_5]$. Le processus de calcination augmente la blancheur et la dureté, améliore les propriétés électriques et modifie la taille et la forme des particules de kaolin. Les propriétés physico-chimiques de surface des argiles calcinées ont un grand impact dans la production de composites à matrices polymériques, ou dans des processus d'échange cationique ou même dans des réactions pouzzolaniques [8-10].

III.2.1. Intérêts et applications du Kaolin calciné

Le kaolin calciné est un produit très intéressant possédant une excellente résistance à la corrosion, une résistance aux solvants, aux acides et aux alcalins, il est utilisé dans les industries des céramiques et des peintures. Il est utilisé aussi comme charge dans le caoutchouc et les plastiques pour améliorer la résistance à la traction. Il confère également une résistance aux UV, dans le cas des films de serre et de la menuiserie. Le kaolin calciné a un usage inattendu, comme pesticide, en empêchant les parasites de pénétrer dans les fruits et en même temps, il reflète le soleil et agit comme un écran solaire. Il a d'autres applications importantes comme son utilisation en médecine et produits pharmaceutiques, dans le couchage du papier et dans les catalyseurs pétrochimiques [11, 12].

L'inconvénient du Kaolin calciné est le coût du processus de la calcination et le broyage ultérieur des particules calcinées dures qui nécessitent beaucoup d'énergie. Ce qui rend le kaolin calciné environ trois fois plus cher que le kaolin hydraté. Pour remédier à ce problème, mélanger le kaolin calciné avec d'autres minéraux (talc dans notre étude) est nécessaire.

Le kaolin calciné utilisé dans ce travail est le Métakaolin (MK) obtenu par calcination de la kaolinite à une température entre 500 °C et 800 °C (Figure III.2). Ce traitement provoque une déshydroxylation et modifie la structure du matériau.

La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) d'une kaolinite met en évidence 3 phénomènes [11, 13] :

- **La déshydratation** : (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C)

Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ qui ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

- **La déshydroxylation** : (pic endothermique de grande amplitude)

Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolin.

- **La recristallisation** : (pic exothermique)

Le métakaolin subit un réarrangement structural : il se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

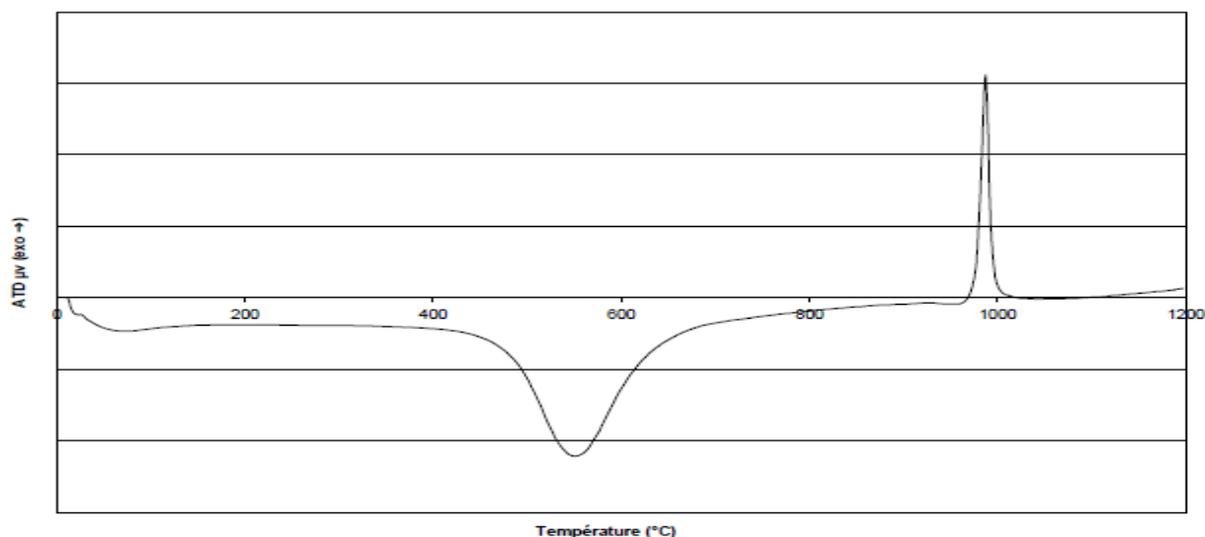


Figure III.2. Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) d'une kaolinite [11]

III.2.2. Transformation Kaolinite – Métakaolin (déshydroxylation)

Dans le domaine des basses températures de la réaction de calcination (500–800 °C), la transformation de la kaolinite en métakaolinite est caractérisée par l'élimination de l'eau chimiquement liée et la rupture des liaisons hydroxyles [11]. Par conséquent, la transformation kaolinite-métakaolin se produit selon la réaction suivante :



Pendant ce processus de calcination c'est-à-dire la déshydroxylation, l'argile (kaolin) perd son eau structurale, sous forme de vapeur, la structure calcinée est alors appelée méta-kaolin. Elle peut également se décomposer en plusieurs étapes. La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation de molécules d'eau. Premièrement, un groupement hydroxyle se dissocie en proton et en ion oxygène, ensuite le proton se combine avec un autre hydroxyle pour former une molécule d'eau. Ces deux réactions ont lieu simultanément. Certains auteurs [14] pensent qu'elles se déroulent à partir de deux hydroxyles adjacents. La réaction est homogène, les molécules d'eau sont produites à l'intérieur de la structure et migrent à travers le réseau cristallin. La déshydroxylation se propage de la surface au centre de la particule [10]. Après dissociation du proton, l'anion O⁻ attaque la liaison hydroxyle la plus proche et forme un pont oxygène.

Les propriétés du kaolin peuvent être améliorées par le procédé de déshydroxylation thermique car l'élimination du groupement -OH de la couche de kaolinite améliore la

réactivité du métakaolin [9, 11]. Selon **M. Murat et al.** [15], le métakaolin est la phase la plus réactive de la série de transformations thermiques de la kaolinite.

III.2.3. Structure chimique

La déshydroxylation est une réaction de décomposition des cristaux de la kaolinite en une structure désordonnée (Métakaolin). Les paramètres de structure calculés par **Gualtieri et al.** [16], montrent que le réseau ne s'effondre pas et garde de fortes similitudes avec la structure de la kaolinite initiale. **Brindley et Nakahira** [10] ont proposé une structure pour cette phase amorphe grâce à ses observations en diffraction aux rayons X. En effet, même si le métakaolin est globalement amorphe, il existe une subsistance d'un certain ordre structural.

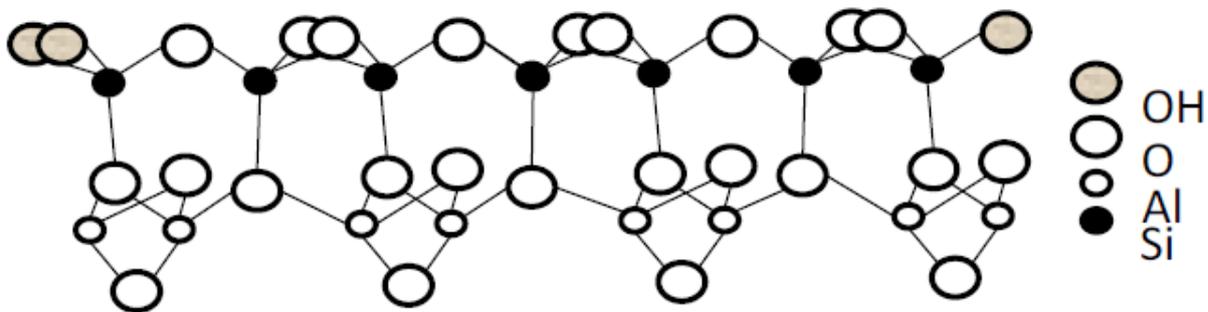


Figure III.3. Structure du kaolin calciné 500–800 °C (métakaolin) [10]

La métakaolinite ne donne pas de pics en diffraction X, mais un dôme très large centré vers 3.8 Å ce qui suppose une absence de structure à longue distance, il s'agit donc d'une structure amorphe. La diffraction d'électrons montre cependant qu'il reste encore quelques caractéristiques de la cristallinité : un ordre à courte distance est conservé [17].

La déshydroxylation perturbe le feuillet Al (O, OH) octaédrique mais, n'a pas d'effet sur le feuillet SiO₄ tétraédrique. 10% des hydroxyles persistent même à 920°C dans la métakaolinite [18, 19], correspondant aux hydroxyles internes de la couche tétraédrique [17].

Quant à la morphologie des métakaolins, elle se présente sous la forme de feuillets hexagonaux réunis les uns aux autres et d'une épaisseur de quelques Angströms. Lors de la transformation de la kaolinite en métakaolin, les feuillets s'écartent en libérant l'eau libre de l'interfeuille [11, 20]. La distance interfeuille de la métakaolinite est inférieure à celle de la kaolinite. Le traitement de déshydroxylation n'entraîne pas seulement une modification structurale dont la principale conséquence est de désorganiser le feuillet élémentaire de la kaolinite mais le mode d'empilement des feuillets est conservé : l'unité de base d'une

métakaolinite a toujours la forme d'une plaquette. Le métakaolin est amorphe, Cependant, la structure en feuillet est toujours présente [10, 11].

III.3. Talc

Le talc est une argile blanche de faible dureté, non-inflammable, de masse volumique de 2,7 à 2,8 g/cm³. Sa température de fusion est d'environ 1400 °C. Il est hydrophobe et inerte chimiquement (insoluble dans l'eau, dans les acides et les bases faibles). Le talc possède une affinité marquée pour les substances organiques. Au-dessus de 900 °C, le talc perd progressivement ses groupes hydroxyles, et au-dessus de 1050 °C, il recristallise sous différentes formes [21].

L'industrie mondiale du talc et des minéraux similaires (pyrophyllite et chlorite) est en pleine évolution. Dans l'industrie des peintures et grâce à ces propriétés hydrophobes, le talc est utilisé pour éliminer les impuretés organiques. En tant que charge, le talc est utilisé dans les matériaux composites, généralement le polypropylène dans l'industrie des plastiques. La forme lamellaire des particules de talc peut augmenter la rigidité du polymère [22]. Il peut également améliorer la résistance mécanique, la dureté et la résistance à l'abrasion des polymères [23-25] ainsi que la stabilité thermique et la température de déformation. La pureté et la blancheur du talc en font un composant de choix dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [21].

III.3.1. Structure du Talc

Le talc est un minéral phyllosilicate trioctaédrique, de silicate de magnésium hydraté possédant une structure en couche de type 2: 1 avec une composition chimique de Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂. Un feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique [MgO₄(OH)₂] (" O ") prise en sandwich entre deux couches tétraédriques de silice (" T "), donnant une structure en couches appelée «T-O-T». Les deux couches sont maintenues ensemble par des liaisons ioniques, formant une couche d'une épaisseur de 6,6 Å. Au sein de la structure en couches, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Les feuillets élémentaires sont électriquement neutres et ne sont reliés entre eux que par des interactions de Van der Waals (2,8 Å). L'équidistance d'empilement est de 9,36 Å (1 feuillet élémentaire = T-O-T + espace interfoliaire). Ce type d'interactions, faibles forces de liaison entre les couches de talc est à l'origine de sa douceur et de sa faible dureté. La charge de la couche est nulle ou très faible,

car il n'y a pas d'ions présents entre les couches [21, 23-25]. La Figure III. 4 illustre la structure du talc.

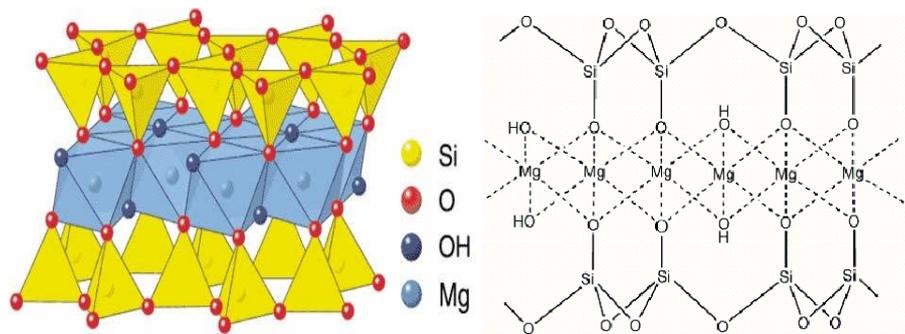


Figure III.4. Structure du talc [26, 27]

III.3.2. Surface du Talc

Les faces basales des couches du talc représentent 90% de la surface totale et ne contiennent pas de groupements hydroxyles ou d'ions actifs contrairement aux faces latérales qui contiennent peu de groupements -SiOH et -MgOH .

En cas de rupture, il se forme deux surfaces hydrophobe et hydrophile en raison du clivage facile des couches (clivage de face basal) et la rupture des liaisons ioniques / covalentes au sein des couches. Chaque face est constituée de groupes siloxane électriquement neutres, non polaires dans l'eau et, par conséquent, hydrophobes. Les bords se composent de groupes SiOH et MgOH dépendant du pH, qui sont de nature polaire ou hydrophile. Ces surfaces sont appelées surfaces à liaisons brisées ou surfaces de bord. Ces deux types de surfaces induisent de nombreuses propriétés [28, 29].

Ces fonctions dépendent de l'hétérogénéité de la surface du talc en présence de surfaces latérales et basales, de telle sorte que le talc présente un caractère hydrophobe (surfaces basales) / hydrophile (surfaces latérales). Les surfaces basales sont majoritaires, autrement dit, le talc à l'état naturel possède un caractère hydrophobe [21].

La surface latérale est plus réactive, elle présente une acidité de Brønsted-Lowry. Ces surfaces présentent des fonctions silanols Si-OH , dont un hydrogène est labile. De plus, le talc présente des sites superficiels susceptibles de former des liaisons hydrogène, ce qui lui confère une forte acidité alors que la surface basale du talc, constituée de liaisons siloxane SiO-Si , présente un faible caractère de basicité de Lewis. Dans cette configuration, l'oxygène contient deux paires d'électrons libres. Selon la définition de Lewis, une base est une espèce qui peut

offrir une paire d'électrons à une autre espèce chimique. Une base de Lewis est donc un donneur d'électrons donc, la tendance globale du talc est basique [30, 31] ou la basicité ne peut provenir que des surfaces basales.

Du fait de la géométrie lamellaire, la prédominance des surfaces basales hydrophobes explique la dispersion difficile d'un talc naturel en milieu aqueux [22].

Concernant les argiles, seul le talc présente des propriétés de surface hydrophobes avantageuses pour les interactions avec les milieux organiques [32].

Les mécanismes d'interaction possibles entre les polymères et la surface du talc impliquent une ou plusieurs contributions de liaisons chimiques, électrostatiques, hydrogène et hydrophobes. Ces différents types de mécanismes d'interaction reflètent la nature hétérogène de la surface du talc [23, 33].

III.4. Traitements de surface du talc et du kaolin calciné

L'interface matrice/charge est un facteur important dans l'élaboration des matériaux composites. La surface polaire des argiles, en présence d'hydroxydes, leur confère un caractère hydrophile ce qui engendre une séparation de phases entre le polymère et la charge incorporée. Le problème posé est l'agrégation de cette charge au sein de la matrice polymérique donc l'absence d'interactions. Dans cette étude, on remédie à ce problème en effectuant deux types de traitements : mécanique et chimique. Un traitement adéquat est celui qui facilite la dispersion de la charge au sein de la matrice et induit de fortes interactions polymère /charge.

III.4.1. Traitement chimique

III.4.1.1. Cas du kaolin calciné

Plusieurs méthodes ont été proposées pour augmenter l'adhérence et remédier au manque d'affinité charge / polymère, dans cette étude un système d'intercalation suivie par une exfoliation a été effectué.

Le kaolin calciné a subi un traitement chimique visant la séparation de ses feuillets et l'augmentation de la surface spécifique et par conséquent avoir une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice polymérique.

Pour assurer l'intercalation des feuillets du kaolin calciné, l'urée a été utilisée pour la première fois en formant des réactions directes à la surface de la couche intermédiaire.

III.4.1.2. Cas du talc

Contrairement à la kaolinite, les faces basales des feuillets de talc représentent 90% de la surface totale et ne contiennent pas de groupements hydroxyles ou d'ions actifs : ils sont électriquement neutres. Le talc est un minéral lamellaire est un solide hétérogène dont la composante hydrophobe majoritaire est attribuée aux surfaces basales, les surfaces latérales hautement énergétiques étant hydrophiles.

D'après **J. F. Alcover et R. F. Giese [34]**, le gonflement des phyllosilicates est obtenu par l'introduction de nouveaux constituants dans l'espace interlamellaire. Dans le cas du talc, et en raison de l'absence d'un cation interlamellaire capable de s'hydrater, il y a toujours une difficulté d'exfoliation et de dispersion en milieu aqueux, ce qui rend l'exfoliation très difficile et c'est la raison pour laquelle le talc n'a pas été modifié chimiquement.

Par contre, il y a une forte possibilité de déplacer les feuillets les uns par rapport aux autres, car l'énergie nécessaire est relativement faible (de l'ordre de 4 Kcal/mol), ainsi, le broyage sévère une meilleure solution pour augmenter l'aire spécifique du minéral et amorphiser sa structure [33].

III.4.1.3. Cas du mélange Talc/Kaolin calciné

Certains chercheurs [35] ont expliqué que les interactions polymère / talc impliquent des liaisons hydrophobes et / ou hydrogènes. En raison de l'hétérogénéité de la surface du talc, les auteurs ont proposé une combinaison de ces deux types d'interactions, il en résulte que le polymère s'adsorbe d'abord sur les parties hydrophobes du talc, par une liaison hydrophobe, puis sur les parties hydrophiles, par une liaison hydrogène.

Dans une première étape de ce travail, le talc a été broyé plusieurs fois car le nombre de groupes –OH présents à la surface latérale des particules de talc (bords) et à sa surface basale hydrophobe (importante) augmente avec la diminution de la taille des particules [35]. Ensuite, le talc broyé a été mélangé avec le kaolin calciné traité chimiquement avant d'être incorporé dans la matrice polymérique (PVC).

III.4.2. Traitement mécanique

Dans les composites polymère/talc, les mécanismes d'interaction diffèrent selon la structure du polymère en raison de la nature hétérogène de la surface du talc. Ces mécanismes résultent soit à partir des liaisons chimiques charges/ polymères portant des groupements fonctionnels, soit à partir des forces secondaires telles que la liaison électrostatique et hydrogène concernant les polymères ayant des groupes polaires.

L'activité chimique de la surface dépend de la concentration et de la distribution des groupes silanols accessibles [23, 33]. Cependant, il est nécessaire de rendre la surface du talc organophile avant son incorporation dans une matrice polymère pour l'homogénéité de la distribution des particules.

Afin de réduire la taille des particules de talc et de rendre leur surface organophile, la méthode développée par **F.Z. Benabid et al.** [36] a été utilisée. Le procédé d'enrobage en voie sèche a été utilisé afin d'enrober le talc avec l'acide stéarique. L'association de particules par enrobage à sec est causée par les interactions entre les particules de la charge et de l'acide gras par action mécanique.

Le kaolin calciné ne se disperse pas correctement dans le polymère et a tendance à s'agglomérer : les particules peuvent s'agréger en raison de l'interaction électrostatique entre les charges opposées sur les bords et sur la face basale [37]. Pour conférer un caractère organophile (hydrophobe), le même traitement mécanique a été utilisé pour le kaolin calciné.

Les charges minérales ont souvent des groupes polaires qui les rendent hydrophiles et elles ont tendance à s'agréger au sein de la matrice polymérique. Afin d'éviter ce problème et d'améliorer la stabilité de la dispersion, on fait appel au traitement de surface en utilisant un acide gras comme l'acide stéarique par exemple [38].

Pour le mélange des deux charges, le même traitement mécanique a été effectué.

Conclusion

Ce troisième chapitre a été consacré à une description des charges utilisées à savoir le kaolin calciné et le talc ainsi que les modifications de surface soit en tant que traitement chimique en utilisant l'urée ou le traitement mécanique en utilisant l'acide stéarique et le cobroyage. Cette technique écologique, économique et surtout efficace est sans risque car elle ne nécessite pas de solvants et n'a aucun effet néfaste sur l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] P.Y. Chen, M.L. Lin, Z. Zheng, On the origin of the name kaolin and kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, *Applied Clay Science*, **12**, 125, (1997).
- [2] H.H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite : a general overview, *Applied Clay Science*, **17**, 207-221, (2000).
- [3] T.A. Elbokl, C. H. Detellier, Intercalation of cyclic imides in kaolinite, *Jurnal of Colloid and Interface Science*, **323**, 338-348, (2008).
- [4] Y. Turhan, M. Dogan, M. Alkan, Poly(vinyl chloride)/Kaolininte Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties, *Ind. Eng. Chem. Res*, **49**, 1503-1513, (2010).
- [5] L. Domka, A. Malicka, N. Stachowiak, Production and Structural Investigation of Polyethylene Composites with Modified Kaolin, *Acta Physica Polonoca A*, **114(2)**, (2008).
- [6] S.J. Der Gaast, M. Zbik, J.T. Kloprogge, G.N. Paroz, Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate/an XRD, SEM and Raman spectroscopic study, *Applied Clay Science*, **20**, 177-187, (2002).
- [7] M.R. Boudchicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite, Thèse de doctorat, Université El-Hadj Lakhdar–BATNA, Algérie, (2010).
- [8] G.J. Price, D.M. Ansari, An inverse gas chromatography study of calcination and surface modification of kaolinite clays, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5552–5557, (2003).
- [9] J.A.F. Gamelas, E. Ferraz, F. Rocha, An insight into the surface properties of calcined kaolinitic clays: Thegrinding effect, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **455**, 49–57, (2014).
- [10] G.W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase, *Journal of American Ceramic Society*, **42**, 311-324, (1959).
- [11] S. Belmenaouar, Recherche bibliographique sur la valorisation de métakaolin dans les matériaux de construction, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, Algérie, (2015).
- [12] N. Charles, S. Colin, T. Gutierrez, G. Lefebvre, Kaolin et argiles kaoliniques – Mémento, Rapport final, Rapport BRGM/RP-67334-FR, 1-93, (2018).

- [13] I. Horvath, G. Kranz, A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements, *Silikaty*, **24**, 149-156, (1980).
- [14] G.W. Brindley, J.H. Sharp, J.H. Patterson, A. Narahari, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, *American Mineralogy*, **52**, 201-211, (1967).
- [15] M. Murat, A. Bachiorrini, Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin), *Bulletin de Minéralogie*, **105**, 543-555, (1982).
- [16] A. Gualtieri, M. Bellotto, Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments, *Physics and Chemistry of Minerals*, **25**, 442 – 452, (1998).
- [17] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de Doctorat, en cotutelle entre l'université de Bejaia (Algérie) et l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2012).
- [18] K.J.D. Makenzie, Outstanding Problems in the Kaolinite Mullite Reaction Sequence Investigated by ^{29}Si et ^{27}Al Solid State NMR: I Metakaolinite, *Journal of American Ceramic Society*, **68**, 293-297. (1985).
- [19] J. Rocha, J. Klinowski, ^{29}Si and ^{27}Al Magic Angle Spinning NMR Studies of Thermal Transformation of Kaolinite, *Physics of Chemistry of Minerals*, **17**, 179-186, (1990).
- [20] M. Cyr, Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires, Thèse de Doctorat, Cotutelle entre l'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (France) et l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada), (1999).
- [21] C. Goalard, Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2005).
- [22] G.B. Kaggwa, L. Huynh, J. Ralston, K. Bremmell, The Influence of Polymer Structure and Morphology on Talc Wettability, *Langmuir*, **22**, 3221-3227, (2006).
- [23] G.E. Morris, D. Fornasiero, J. Ralston, Polymer depressants at the talc–water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies, *Int. J. Miner. Process.*, **67**, 211–227, (2002).
- [24] S. Sakthivel, B. Pitchumani, Production of Nano Talc Material and Its Applicability as Filler in Polymeric Nanocomposites, *Particulate Science and Technology*, **29**, 441–449, (2011).

- [25] M. Claverie, A. Dumas, C. Carême, M. Poirier, C. Le roux, P. Micoud, F. Martin, C. Aymonier, Synthetic talc and talc-like structures: preparation, features and applications, *Chemistry - A European Journal*, Wiley-VCH Verlag, **24 (3)**, 519-542, (2018).
- [26] V. Wallqvist, P. M. Claesson, A. Swerin, P. A. C. Gane, Cathy Ridgway³and Joachim Schoelkopf, Fluid transport in compacted porous talc blocks, *Fluid Dynamics and Materials Processing*, **4(2)**, 85-98, (2008).
- [27] K. Chala, Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de Polyéthylène basse densité recyclé chargé par le Talc, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, (2016).
- [28] M.C. Fuerstenau, A. Lopez-Valdivieso, D.W. Fuerstenau, Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc, *Int. J. Miner. Process.*, **23 (1)**, 161-170, (1988).
- [29] G. Malhammar, Determination of some surface properties of talc, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **44 (1)**, 61-69, (1990).
- [30] M.P. Comard, Caractérisation de surfaces solides hétérogènes. Thèse de Doctorat, Génie des procédés : Institut national polytechnique de Lorraine, (2001).
- [31] L.J. Michot, Propriétés Physico-chimiques superficielles du talc et du chlorite, Thèse de doctorat en Géoscience et matières premières, Institut National Polytechnique de Nancy, (1990).
- [32] P. Bacchin, J.P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate, *Colloids and surface A: physicochemical and engineering aspects*, **272**, 211-219, (2006).
- [33] G. Lefebvre, Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec) : influence sur leurs propriétés physicochimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Toulouse, France, 60-67, (2010).
- [34] J.F. Alcover, R.F. Giese, Energie de liaison des feuillets de talc, pyrophyllite, muscovite et phlogopite, *Clay Minerals*, USA, 159-169, (1986).
- [35] C.P. Tripp, M.L. Hair, An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica, *Langmuir*, **8**, 1120–1126, (1992).
- [36] F.Z. Benabid, O.K. Mallem, F. Zouai, M.E. Cagiao, and D. Benachour, Effect of the Mechanical Treatment of Alumina on Thermal, Morphological and Dielectric Properties of LDPE/Al₂O₃ Composites, *S. Afr. J. Chem.*, **71**, 150–154, (2018).

[37] S.A. Shakrani , A. Ayob , M.A Ab Rahim, S. Alias, Stability of kaolin particles subjected to elevated temperatures using various dispersing agents, *Journal of Physics: Conference Series* 1529, 042099 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1529/4/042099, (2020).

[38] F.Z. Benabid, N. Kharchi, F. Zouai, A.I. Mourad, D. Benachour, Impact of co-mixing technique and surface modification of ZnO nanoparticles using stearic acid on their dispersion into HDPE to produce HDPE/ZnO nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*, **27(7)**, 389–399, (2018).

Chapitre IV

Matériaux et méthodes expérimentales

Introduction

Dans un premier volet de cette étude, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux composites à base de PVC rigide avec des propriétés améliorées. Ensuite, nous nous sommes attachés à la modification des charges en utilisant l'acide stéarique et l'urée (agent d'intercalation) comme méthodes rapides, inoffensives et peu coûteuses. Ces méthodes permettent d'éviter l'agglomération des charges et d'améliorer leur compatibilité avec la matrice polymérique pour une dispersion uniforme. Le deuxième volet de cette étude est dédié à la préparation du mélange binaire des charges co-broyées talc/kaolin calciné et des nanocomposites.

IV.1. Matériaux utilisés

IV.1.1. Poly (chlorure de vinyle) (PVC)

Le poly(chlorure de vinyle) est un homopolymère de chlorure de vinyle amorphe ou faiblement cristallin, de la famille chloropolymères. Le PVC utilisé dans cette étude est une poudre blanche, d'une densité apparente de $0,55 \text{ g/cm}^3$ et d'une valeur « K » (mesurée selon la norme DIN 53726) d'environ 65.

Il est fabriqué par la société Oxy Vinyls, LP, une filiale de la société « Occidental Petroleum Corporation » Dallas-Texas/États-Unis

IV.1.1.1. Stabilisant thermique

Le stabilisant thermique utilisé dans cette étude est l'AKROPAN 11084-1 FX, c'est un composé à base de plomb, sous forme de flocons blancs, commercialisé par la société « Akdeniz Kimya » de Izmir/Turquie. Ces produits sont connus par leur stabilité thermique élevée pour les applications en PVC rigide (en particulier les tuyaux), ils sont largement utilisés dans les portes et les fenêtres en PVC, les tubes, les raccords de tuyauterie, les panneaux décoratifs, les feuilles et autres produits rigides.

IV.1.1.2. Lubrifiant

L'acide stéarique est utilisé comme lubrifiant interne/externe pour le PVC et aussi comme agent de traitement de surface des charges. Il est produit par Merck, Taufkirchen en Allemagne.

L'acide stéarique utilisé dans cette étude est un acide gras à chaîne longue dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Nom : Acide octadécanoïque;
- Formule chimique : $\text{CH}_3\text{-[CH}_2\text{]}_{16}\text{-COOH}$;
- Etat et couleur : solide blanc ;
- Température de fusion : 68 – 70 °C.
- Densité apparente : 400 à 500 kg/m³.

IV.1.2. Renforts

IV.1.2.1. Kaolin calciné

Le kaolin calciné utilisé dans cette étude est procuré de l'ENAP, souk-ahras en Algérie. Il s'agit d'une poudre de silicate d'aluminium anhydre (ICEBERG) avec une taille de particule moyenne de 1,4 µm, un indice de réfraction de 1,62 µm et une blancheur de 92 % est fabriquée par BURGESS Pigment Company. Sa formule chimique est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (métakaolin). La composition chimique du kaolin calciné est présentée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Composition chimique du kaolin calciné BURGESS ICEBERG :

Composition chimique du kaolin calciné (ICEBERG)	
Perte à l'allumage	0.8 %
Silice (SiO_2)	51.0 – 52.4 %
Alumine (Al_2O_3)	42.1 – 44.3 %
Oxyde de Fer (Fe_2O_3)	Traces
Dioxyde de Titane (TiO_2)	1.56 – 2.50 %

IV.1.2.2. Talc

Le talc utilisé est également fourni par l'ENAP, Souk-Ahras en Algérie avec une granulométrie (d80) d'environ 38 μm et une blancheur de 85 %.

IV.1.3. Agents de traitement de surface

IV.1.3.1. Acide stéarique

IV.1.3.2. Urée

L'urée chimiquement carbonyl diamide ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) est une molécule organique et non toxique. Fournie par Merck, elle a été utilisée pour le traitement chimique du kaolin calciné. Ce composé est sous forme de cristaux blancs hautement soluble dans l'eau, avec un point de fusion de 133 $^\circ\text{C}$ et une masse volumique apparente de 720 - 760 kg/m^3 .

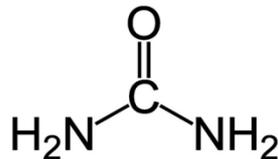


Figure IV.1. Structure de l'urée [1]

IV.2. Préparation des microcomposites et des nanocomposites

Dans ce travail, deux étapes ont été effectuées:

- ✓ **Etape 1** : Traitement de surface des charges ;
- ✓ **Etape 2** : Elaboration des mélanges Polymère/charges.

Les figures IV.2 et IV.3 ont représenté les méthodologies expérimentales des deux étapes

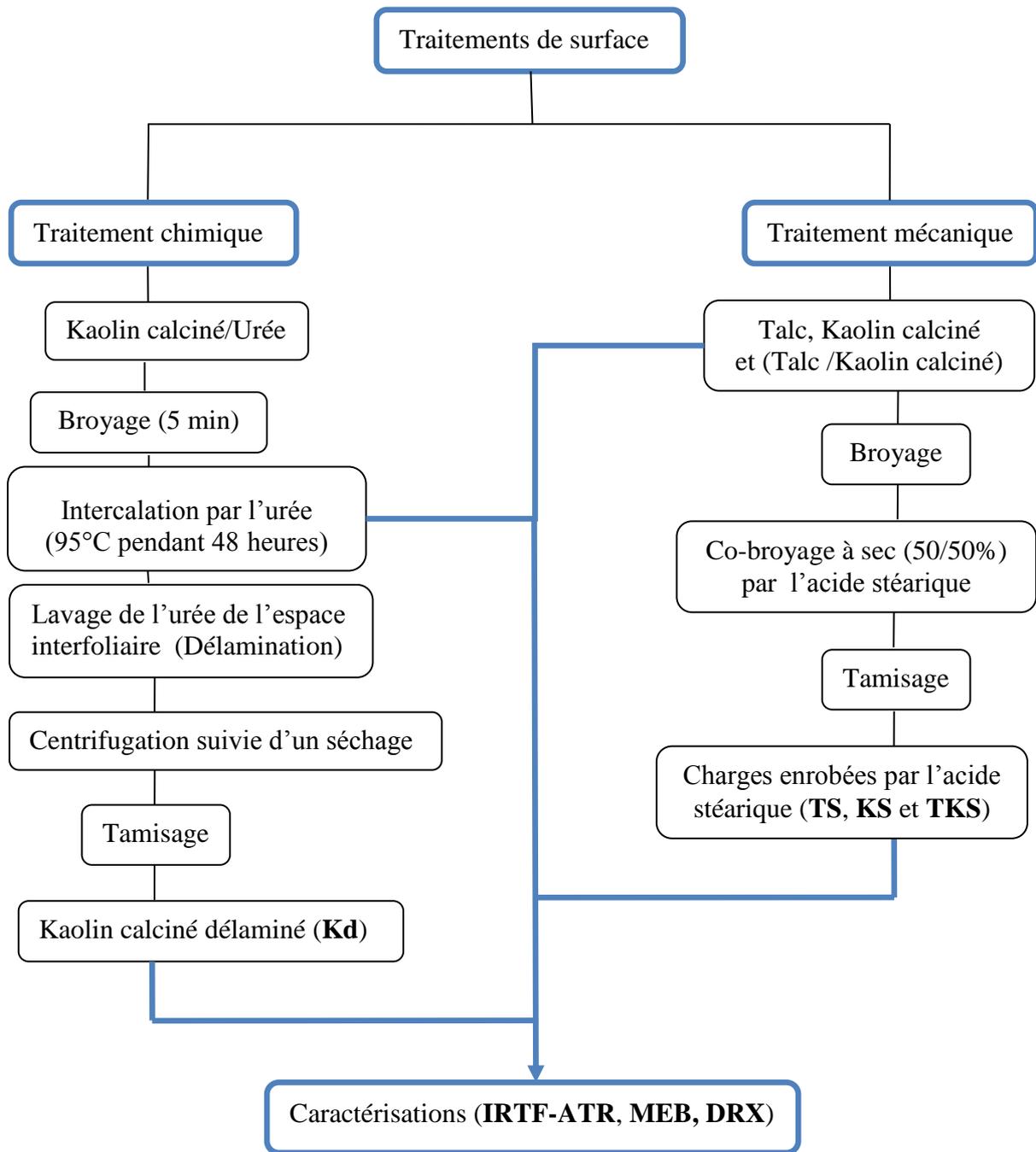


Figure IV.2. Méthodologie expérimentale de l'étape 1

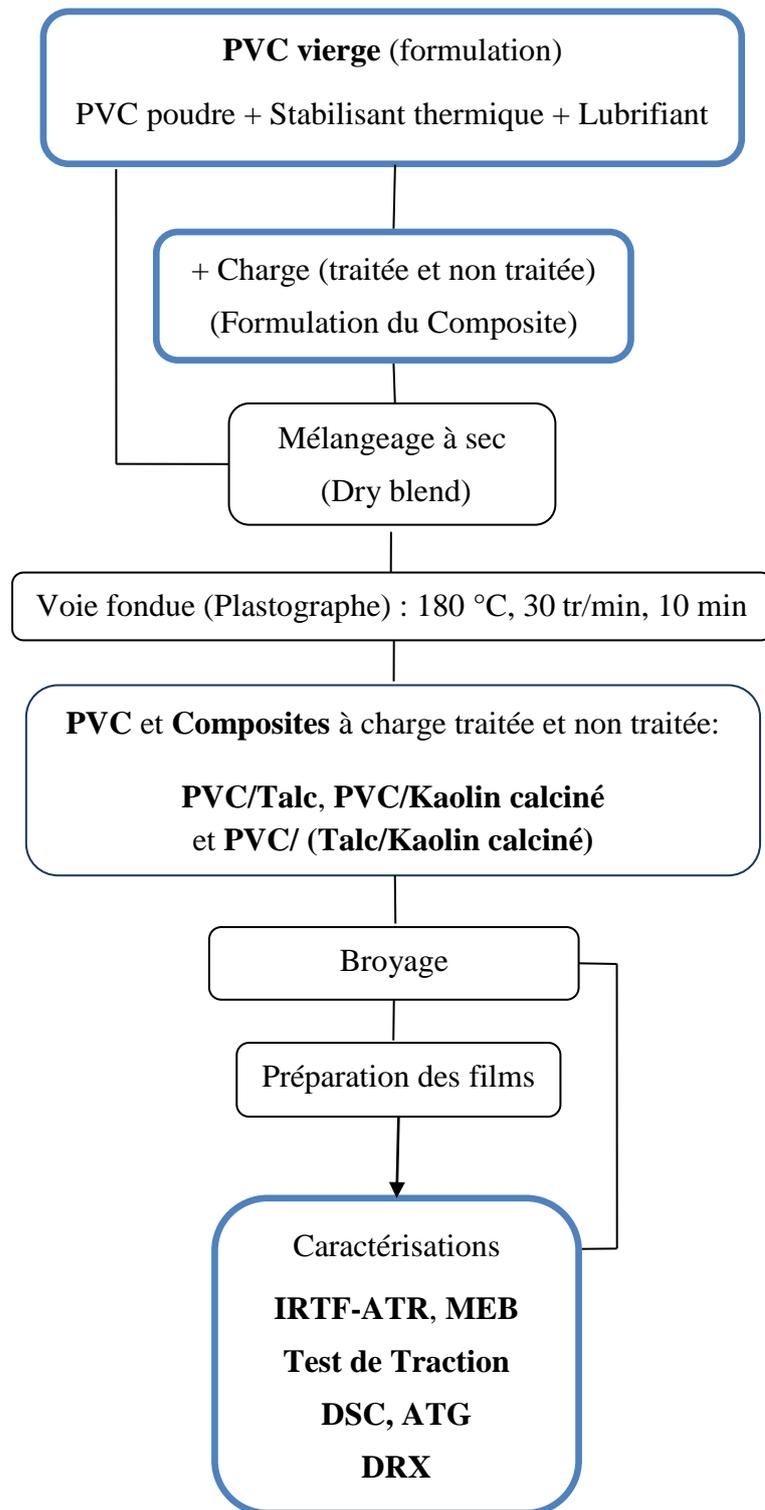


Figure IV.3. Méthodologie expérimentale de l'étape 2

IV.2.1. Traitement de surface des charges (étape 1)

IV.2.1.1. Traitement mécanique des charges

Le traitement mécanique de la surface des charges minérales par l'acide stéarique est un excellent choix. Son effet peut être décrit tout simplement par l'enrobage des particules de la charge par l'acide gras pour assurer leur dispersion au sein de la matrice polymérique.

Ainsi les charges utilisées ont été co- broyées en utilisant l'acide stéarique. Le talc, le kaolin calciné (K) et leur mélange talc/kaolin calciné ont d'abord été broyés pendant 10 min à l'aide d'un moulin à café pour réduire leurs tailles en poudres fines. L'acide stéarique a ensuite été ajouté (50/50 % en poids) en tant qu'agent de traitement surface et en utilisant la méthode de co-broyage à sec (Figure IV.4). La chaleur générée par les hélices broyeuses du moulin à café ($\geq 69,5$ °C) favorise la fusion de l'acide stéarique et par conséquent l'enrobage de toutes les particules des charges.

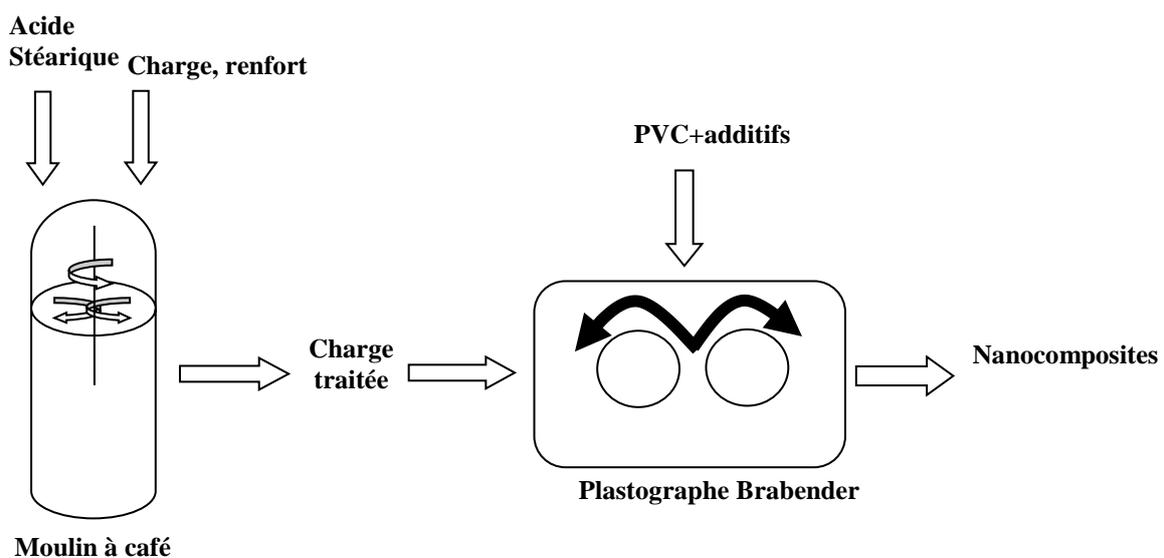


Figure IV.4. Schéma illustrant les étapes du co-broyage à sec ainsi que la préparation des nanocomposites à base du PVC

IV.2.1.2. Traitement chimique du Kaolin calciné

Parmi les méthodes de modification de l'argile, celle que nous avons utilisé dans ce travail et il s'agit d'une intercalation suivie par une délamination (séparation des feuillets) pour permettre l'intercalation des chaînes du PVC à l'intérieur des galeries formées par les feuillets.

Tout d'abord, le kaolin calciné (K) a été broyé à sec à l'aide d'un moulin à café pendant 10 min afin de réduire sa taille. Ensuite, l'urée a été utilisée pour l'intercalation selon la procédure détaillée par M. Valášková et al. [2] et A. Kalendova et al. [3].

Le principe de cette modification consiste à mélanger 500 g de Kaolin calciné et 330 g d'urée en utilisant un broyeur à billes pendant 5 min. Ensuite, le mélange homogénéisé a été maintenu à 95°C pendant 48 heures pour réaliser l'intercalation de l'urée dans la couche intermédiaire de kaolin. De cette manière, le kaolin calciné intercalé par l'urée a été obtenu (KU). Une délamination supplémentaire de la charge a été réalisée par lavage de l'urée de l'espace interfoliaire avec de l'eau distillée à raison de trois litres pour 100 g d'intercalation sous ultrasonication pendant 5 heures. La poudre récupérée par sédimentation, a été ensuite séchée à 60 °C. De cette manière, le produit obtenu est un kaolin calciné délaminé (Kd).

Le talc broyé a également été mélangé avec du kaolin calciné traité chimiquement (Kd) pour préparer les nanocomposites PVC/talc/kaolincalciné (PTKd).

IV.2.2. Elaboration des nanocomposites polymère/charge (Etape 2)

La résine du PVC et les additifs (4 % stabilisant thermique, 0,4 % lubrifiant et la charge) ont été d'abord mélangés jusqu'à homogénéisation totale.

Les nanocomposites PVC/charge traitée et non traitée ont été élaborés en utilisant différentes fractions massiques de chaque type de charges à savoir 2 et 4 %.

Les différentes formulations ont été malaxées par voie fondue à 180 °C en utilisant un plastographe de type Brabender avec une vitesse de rotation de 30 tr/min pendant 10 minutes. Les différents composites, ainsi obtenus, à savoir : PVC/talc, PVC/kaolin calciné et PVC/talc/kaolin calciné sont présentés et référencés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Les différentes compositions PVC/charges

Composite (Pcr)	PVC	Lubrifiant (Acide stéarique)	Stabilisant thermique (Akropan)	Taux de charge	Charge incorporée
P (PVC)	100	0.4	4	–	–
PT	100	0.4	4	2 et 4	Talc
PK	100	0.4	4	2 et 4	Kaolin calciné
PTK	100	0.4	4	2 et 4	Mélange (Talc/ kaolin calciné) (50/50 %)
PTS	100	0.4	4	2 et 4	Talc traité par l'acide stéarique
PKS	100	0.4	4	2 et 4	Kaolin calciné traité par l'acide stéarique
PTKS	100	0.4	4	2 et 4	Mélange (Talc/kaolin calciné) traité par l'acide stéarique (50/50 %)
PKd	100	0.4	4	2 et 4	Kaolin calciné délaminé
PTKd	100	0.4	4	2 et 4	Mélange (Talc broyé/kaolin calciné délaminé) (50/50 %)

IV.3. Préparation des films

Les composites ainsi obtenus (tableau IV.2) ont été broyés en utilisant un broyeur mécanique de type DREHER Brabender puis moulés par compression en films minces à une température de 195 °C à l'aide d'une presse à compression automatique de type Carver sous une pression de 10 tonnes selon les conditions de travail suivantes :

- Température des plateaux : 195 ± 2 °C ;
- Temps de préchauffage : 2 min ;
- Temps de compression : 1 min ;
- Dégazage : 30 s
- Refroidissement à l'air libre.

IV.4. Techniques de caractérisation expérimentale

IV.4.1. Etude de la transformabilité par plastographe

Les propriétés de transformation des polymères sont caractérisées par le temps de plastification et la facilité d'écoulement. Les forces de cisaillement peuvent être évaluées par mesure du couple de rotation qui traduit, sur un plastogramme, la variation du torque. Ce dernier reflète le comportement rhéologiques des polymères et en particulier leur viscosité. Le plastographe est un mélangeur interne qui permet de suivre le couple en fonction du temps. On obtient généralement une courbe, sur laquelle on peut déterminer le temps de fusion du matériau, le couple maximal lors de l'incorporation du matériau solide et le couple minimal (fusion totale) suivie d'un plateau de stabilité qui a une indication directe de la viscosité réelle de polymère.

Le couple de malaxage en fonction du temps enregistré lors de la préparation des formulations (couple BRABENDER) est utilisé dans cette étude afin d'étudier l'effet des charges traitées sur l'amélioration de la processabilité.

IV.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR)

La spectroscopie IRTF est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des groupements existants dans les molécules à partir de leurs propriétés vibrationnelles et qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes.

Un spectromètre IRTF Thermo Scientific Nicolet iS50 (États-Unis) avec réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance) a été utilisé avec une plage

spectrale de 4000-400 cm^{-1} et un mode de transmission de 1 cm^{-1} . La spectroscopie ATR-FTIR a été utilisée pour confirmer la modification de la surface des charges et évaluer son influence sur les propriétés des nanocomposites.

La réflectance totale atténuée (ATR) est une technique en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), basée sur le principe optique de la réflectance (phénomène optique bien connue). La lumière infrarouge traverse un cristal d'un certain matériau (diamant, ZnSe ou germanium) et interagit avec l'échantillon, qui est pressé sur ce cristal.

IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage repose sur l'interaction des électrons avec la matière, ce qui permet d'ailleurs expliquer son fort pouvoir de résolution. Il permet d'obtenir des informations sur la composition et sur la topographie des échantillons analysés en se basant sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. 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 [4].

Cette technique a été utilisée afin de nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille et la distribution des charges au sein du polymère. Les images SEM ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage TESCAN VEGA 3 avec une tension d'accélération de 20,0 kV. La surface des spécimens a été recouverte d'une fine couche d'or pulvérisé.

IV.4.4. Essais de traction

Les propriétés mécaniques des nanocomposites ont été évaluées par des mesures de la résistance à la traction. Les propriétés de traction ont été mesurées à l'aide d'une machine SHIMADZU-AGS-X à une vitesse de traverse de 3 mm/min, L'épaisseur de l'échantillon était inférieure à 1 mm ($0,2 \pm 0,02$ mm) et la largeur était de 10 mm. Chaque test a été répété au moins cinq fois et la valeur moyenne a été rapportée afin d'assurer la bonne reproductibilité des mesures. Le module de Young, la contrainte maximale (résistance à la traction à la limite d'élasticité) et l'allongement à la rupture ont été déterminés à partir des courbes contrainte-déformation selon les spécifications ASTM D 882-02.

Cette méthode d'essai couvre la détermination des propriétés de traction d'échantillons de plastiques sous forme de feuilles minces, y compris un film moins de 1,0 mm d'épaisseur et en particulier des polymères sensibles à la chaleur.

IV.4.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui détermine les différentes transitions thermiques du matériau. Elle quantifie également les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent le changement physique du polymère, comme elle permet de déterminer les transitions de phase : la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et la température de cristallisation (T_c) ainsi que les enthalpies de réaction.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un appareil TA Instruments DSC25 (USA). L'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon sur une gamme de température allant de 30°C jusqu'à 200°C à une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous un flux d'azote constant de 50 ml/min.

IV.4.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la détermination de la perte de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Ces pertes de masses sont enregistrées en fonction de la température dans un intervalle approprié. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur un instrument Hitachi Hi-Tech STA7200 (Japon), travaillant dans une atmosphère d'azote (inerte). Les tests ont été effectués à une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans l'intervalle de température de 30 à 800 °C.

Les différentes caractérisations ont été effectuées au niveau de laboratoire de «Fiber and Polymer Engineering» à l'université de «Bursa Technical University», Turquie.

IV.4.7. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique permettant de mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau.

Dans cette étude, les analyses par DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre BRUKER D8 avec une source de radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,58 \text{ \AA}$). Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de 2.5 ° min⁻¹.

Cette technique a été employée dans le but d'étudier l'effet des traitements de surface des charges utilisées et de confirmer l'efficacité et la fiabilité de la méthode utilisée dans les composites résultants.

Références bibliographiques

- [1] L'Urée, Histoire d'une molécule qui a plus d'un tour dans son sac, disponible sur : <https://www.regard-sur-les-cosmetiques.fr/nos-regards/l-uree-histoire-d-une-molecule-qui-a-plus-d-un-tour-dans-son-sac-744/>, consulté le 06 Août 2021.
- [2] M. Valášková, M. Rieder, V. Matějka, P. Čapková, A. Slíva, Exfoliation/ Delamination of Kaolinite by Low-Temperature Washing of Kaolinite–Urea Intercalates, *Applied Clay Science*, **35**, 108–118, (2007).
- [3] A. Kalendova, J. Zykova, V. Matejka, M. Machovsky and J. Malac, PVC Inorganic Hybrids Based on Kaolinite/Urea Intercalates, ICQNM : The Fifth International Conference on Quantum, Nano and Micro Technologies, ISBN : 978-1-61208-151-9, 109-113, (2011).
- [4] M. W. Lertwimolnun, Réalisation de nanocomposites polypropylène /argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France, (2006).

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1. Analyse spectroscopique

V.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR

La spectroscopie infrarouge permet d'évaluer les différents phénomènes qui peuvent se produire. Les différentes compositions ont été caractérisées par IRTF en mode ATR afin d'étudier les interactions chimiques ainsi que les changements dans la structure suite au traitement de surface des charges.

V.1.1.1. Kaolin calciné (traitement chimique)

La figure V.1 représente les spectres IRTF du kaolin calciné (K), l'urée, kaolin calciné intercalé à l'urée (KU) et du kaolin calciné délaminé (Kd) dans l'intervalle 4000 - 400 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges sont divisés en deux principales zones : la première correspond aux bandes de fréquences élevées situées entre 3500 - 3100 cm^{-1} , la deuxième correspond aux fréquences plus faibles situées dans la zone des 1700 - 400 cm^{-1} .

Le Kaolin calciné (K) a montré un pic caractéristique à 1068 cm^{-1} correspondant aux liaisons Si-O dans le SiO_2 amorphe [1]. La bande à 790 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation Al-O dans le tétraédrique AlO_4 , cette bande est liée au changement d'une coordination octaédrique d' Al^{3+} dans la kaolinite à une coordination tétraédrique dans la métakaolinite. L'absorption à 544 cm^{-1} est attribuée au groupement Si-O-Al [2] et les bandes d'absorption à 445 cm^{-1} sont attribuées à la déformation du groupement Si-O-Si. Les bandes des groupes hydroxyles de la kaolinite brute dans l'intervalle 3695-3620 cm^{-1} ne sont pas présentes dans ce cas, ce qui prouve que la calcination du kaolin en kaolin calciné était complète.

Le spectre de l'urée est également illustré dans la figure V.1, il présente des pics entre 3500 et 3100 cm^{-1} et à 1588 cm^{-1} attribués aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques des liaisons N-H. Le pic à 1675 cm^{-1} présente les vibrations C=O et celui à 1456 cm^{-1} caractérise l'élongation de la liaison C-N. Selon **M. Manivannan et al.** [3] la fréquence d'élongation C=O apparaît à 1677 cm^{-1} . Les pics à 3455 cm^{-1} et 1625 cm^{-1} appartiennent respectivement aux fréquences d'étirement et de la déformation N-H et celui à 1453 cm^{-1} présente la fréquence d'élongation C-N.

Dans les spectres FT-IR du kaolin calciné intercalé par l'urée (KU) et selon **R. L. Ledoux et al. [4]**, la nouvelle bande détectée à 3429 cm^{-1} et qui apparaît dans les résultats d'intercalation kaolin calciné/urée est attribuée à la formation de H- liaison entre les groupements NH_2 de l'urée et les groupements O-Si-O du kaolin calciné.

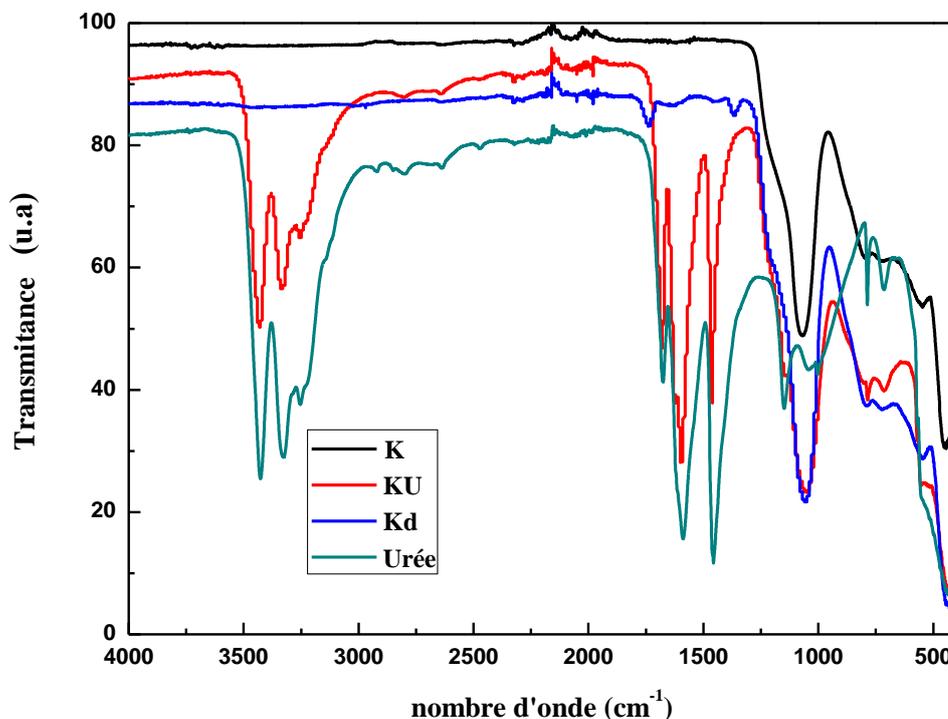


Figure V.1. Variation de la transmittance IR du kaolin calciné, de l'urée, du kaolin calciné intercalé par l'urée et du kaolin calciné délaminé en fonction des nombres d'ondes

Mak'o et al. [5] ont mentionné que la vibration d'élongation des groupements C=O de l'urée à 1673 cm^{-1} passe à 1683 cm^{-1} dans le complexe kaolinite/urée. Ce décalage indique qu'il n'y a plus de conjugaison entre les groupements C=O et NH et qu'une vibration C=O libre se produit. Il est à noter que de nouvelles liaisons hydrogène se sont formées entre les atomes d'oxygène de la couche du siloxane et les groupements NH_2 . Un décalage a également été observé de 1675 cm^{-1} à 1680 cm^{-1} ainsi que l'apparition d'un nouveau pic à 1734 cm^{-1} après lavage de l'urée.

La fréquence d'élongation de l'urée C-N qui apparaît à 1453 cm^{-1} est décalée à 1464 cm^{-1} dans le kaolin calciné intercalé à l'urée et à 1365 cm^{-1} après lavage de l'urée. Selon **Hussein et al. [6]**, l'urée, dans ce système, existe alors sous deux formes anionique et complexe (ion dipole) (figure V.2). D'autre part, **Zhang et al. [7]** ont attribué la bande, relativement large,

à 3500 cm^{-1} à la liaison H entre le groupement -NH_2 des molécules de l'urée et les oxygènes sur les surfaces alumine/siloxane de la kaolinite.

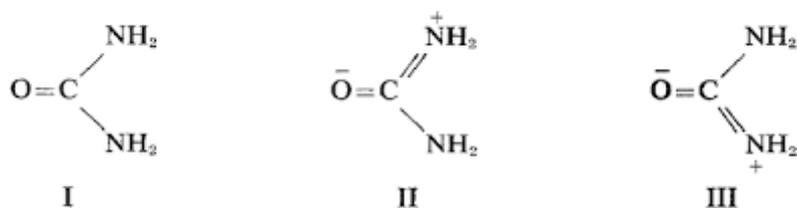


Figure V.2. Formes mésomères limites dans la molécule d'urée [8]

Concernant les nouvelles bandes de vibration à 1734 et 1365 cm^{-1} à faibles intensités dans les spectres du kaolin calciné délaminé (Kd), il est à noter que la partie liée à l'agent d'intercalation persiste dans la structure argileuse après lavage de l'urée [9]. Ceci suggère que l'agent d'intercalation de l'urée est capable de réagir avec le kaolin calciné par réactions directes à la surface de la couche intermédiaire (Liaison H entre le groupement -NH_2 des molécules d'urée et les oxygènes sur les surfaces de siloxane et/ou les oxygènes sur les surfaces d'alumine du kaolin calciné).

V.1.1.2. Kaolin calciné (traitement mécanique)

Les spectres infrarouges de l'acide stéarique (S) sont présentés sur la figure V.3. Les pics à 2914 et 2847 cm^{-1} sont attribués aux groupements CH_2 (vibrations d'élongation asymétriques et symétriques, respectivement). Le pic d'absorption à 1697 cm^{-1} est attribué au groupement C=O (élongation du carbonyle de l'acide stéarique) [10] et la bande à 935 cm^{-1} est attribuée à la bande O-H [11].

Les spectres infrarouges du kaolin calciné traité par l'acide stéarique (KS) sont également présentés sur la figure V.3. La présence des pics correspondant à l'acide stéarique dans le kaolin traité prouve que les particules du kaolin calciné ont été bien enrobées d'acide stéarique

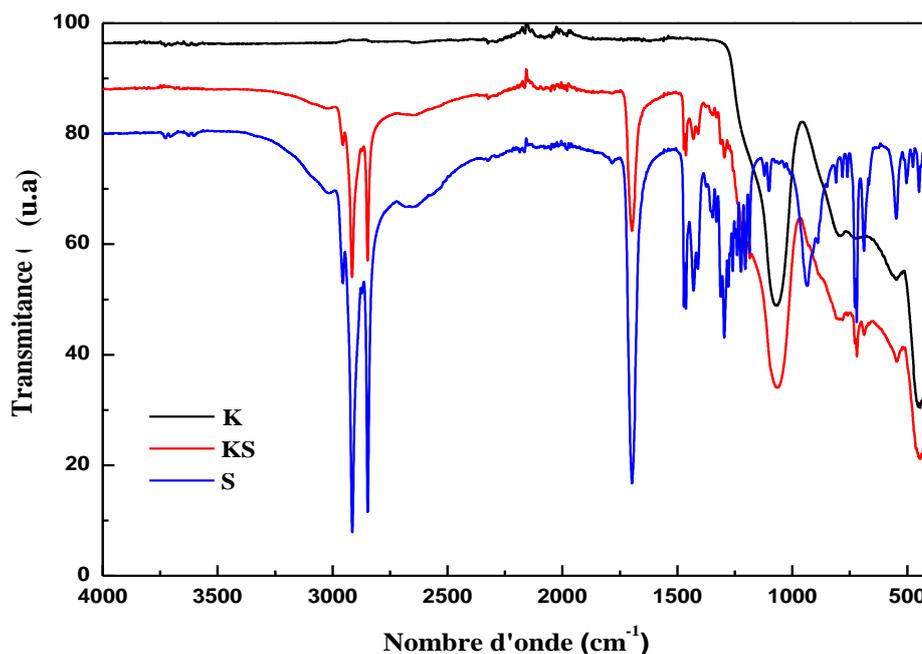


Figure V.3. Variation de la transmittance IR (%) du kaolin calciné (K), acide stéarique (S), kaolin calciné traité par l'acide stéarique (KS) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})

V.1.1.3. Talc (traitement mécanique)

La figure V.4 représente les spectres IRTF de l'acide stéarique, du talc brut et du talc traité par acide stéarique dans la région $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Pour le talc non traité, les bandes d'absorption s'étendant entre $3690\text{ et }3100\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux groupements hydroxyles, y compris les silanols Si-OH et Mg-OH [12].

La bande d'étirement à 966 cm^{-1} est attribuée à la couche tétraédrique Si-O et celle à $3674, 664\text{ et }549\text{ cm}^{-1}$ à la couche octaédrique MgO/MgOH, par contre, les bandes à $459, 443\text{ et }421\text{ cm}^{-1}$ ont été attribués à la flexion des groupements Si-O-Si et Mg-O-Si [13, 14]. Après traitement par l'acide stéarique, une bande caractéristique du groupement Si-O et qui apparaissait à 966 cm^{-1} a été décalée à 1000 cm^{-1} . Une nouvelle bande a également apparue à 951 cm^{-1} et qui peut être due aux liaisons hydrogène pouvant s'établir entre les silanols et l'acide stéarique. D'après **J.M. Barbas et al. [15]**, un complexe de ponts hydrogène comme $\text{COOH}\dots\text{O-H}$ est alors susceptible de se former.

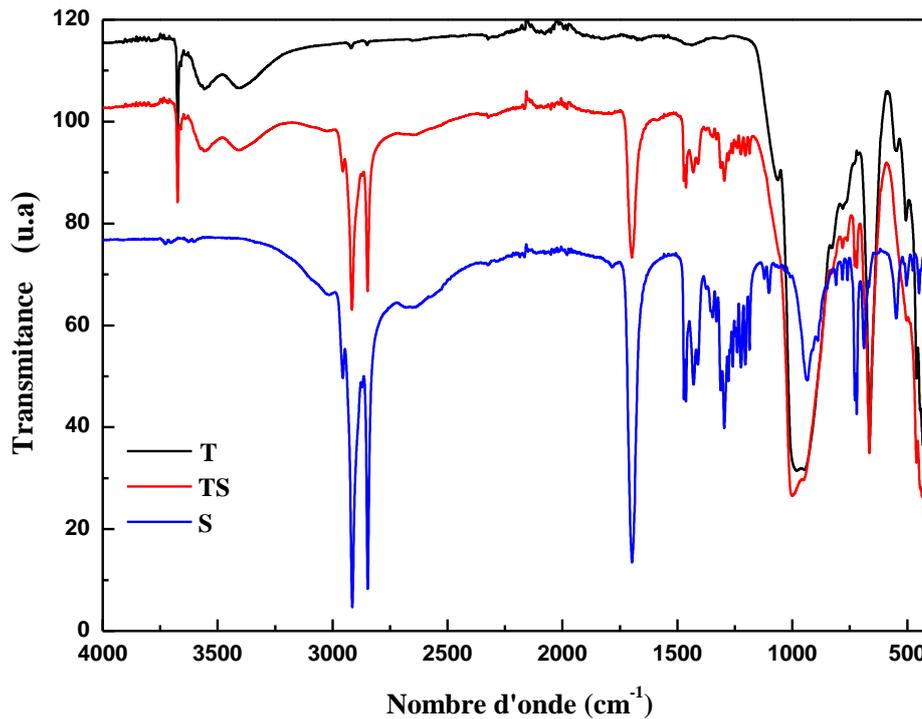


Figure V.4. Variation de la transmittance IR (%) du talc non traité (T), de l'acide stéarique (S), du talc traité par l'acide stéarique (TS) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})

V.1.1.4. PVC et ses composites

La figure V.5 représente les spectres IRTF du PVC (P) et des composites PVC/talc/métakaolin (PTK2) et PVC/talc/métakaolin traité (PTKS2).

La présence de la bande d'absorption de $2849\text{-}2964\text{ cm}^{-1}$ dans tous les spectres correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H aliphatique. Le pic intense à 1425 cm^{-1} présente la vibration de valence de la liaison CH_2 .

Les pics à 1328 cm^{-1} et 1252 cm^{-1} sont attribués à la liaison C-H associée au groupement CHCl . La vibration d'élongation à 1095 cm^{-1} est celle de la liaison C-C de la chaîne principale du PVC et la vibration de déformation de CH_2 est assignée à 958 cm^{-1} . Enfin, les pics entre 600 et 650 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation C-Cl [16, 17].

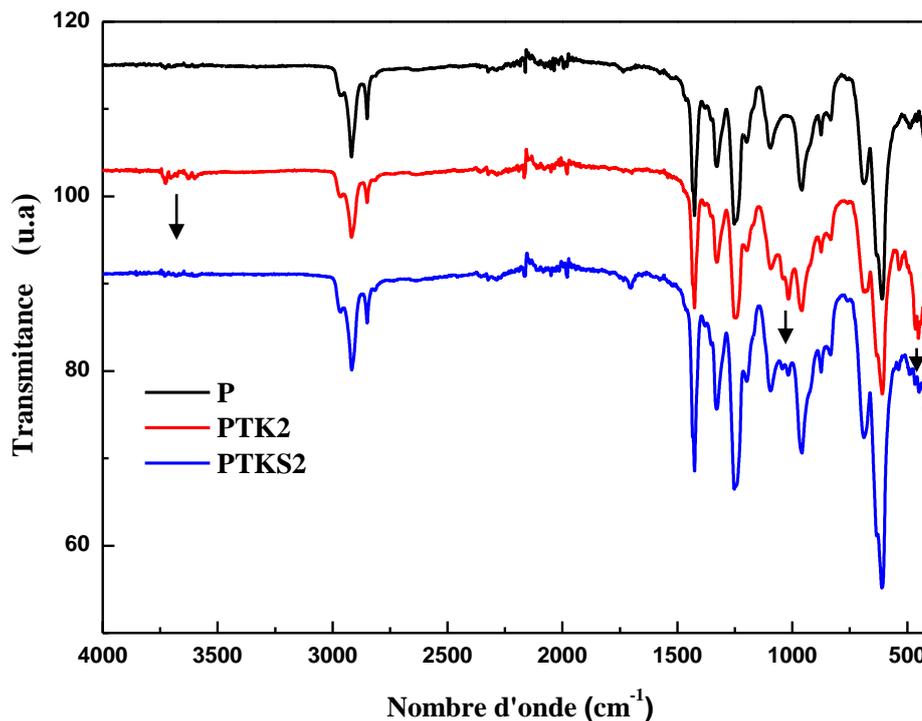


Figure V.5. Spectres FTIR-ATR de PVC (P) et des composites PTK2 et PTKS2

Pour les spectres de composite PTK2 (PVC/Talc/Métakaolin non traité) et en comparaison avec le spectre PVC, on constate la présence de nouvelles bandes attribuées à la substance minérale présente dans le composite. La bande d'absorption s'étendant entre 3750 et 3570 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxyles du talc comme les silanols Si-OH et Mg-OH [18]. Les bandes positionnées à 1016 et 1039 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations (Si-O) du métakaolin et du talc [12]. Par contre, les bandes à 464, 451 et 423 cm^{-1} , sont attribuées au Si-O-Si du talc et/ou du métakaolin et au Mg-O-Si du talc [13, 14].

Les spectres FTIR-ATR des composites PTKS2 après traitement des deux charges par l'acide stéarique, illustrent l'apparition d'un nouveau pic de faible intensité à 1701 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle de l'acide stéarique, ce qui prouve sa présence à la surface de la charge traitée. Une diminution de l'intensité et un léger déplacement des pics caractéristiques du minéral ont été détectés dans la région 550-420 cm^{-1} ainsi que des liaisons Si-O à 1016 cm^{-1} avec une disparition quasiment totale du pic caractéristique des groupements hydroxyles OH.

Ces résultats montrent que l'acide stéarique confère aux charges un caractère organophile avec l'amélioration de l'adhésion interfaciale charge/matrice PVC.

V.2. Analyse morphologique

V.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument très utilisé pour évaluer l'état de dispersion, la taille ainsi que la distribution des charges au sein de la matrice.

V.2.1.1. Kaolin calciné traité (traitement chimique)

Les micrographies du kaolin calciné (a) et du kaolin calciné intercalé par l'urée (b) sont présentées dans la figure V.6.

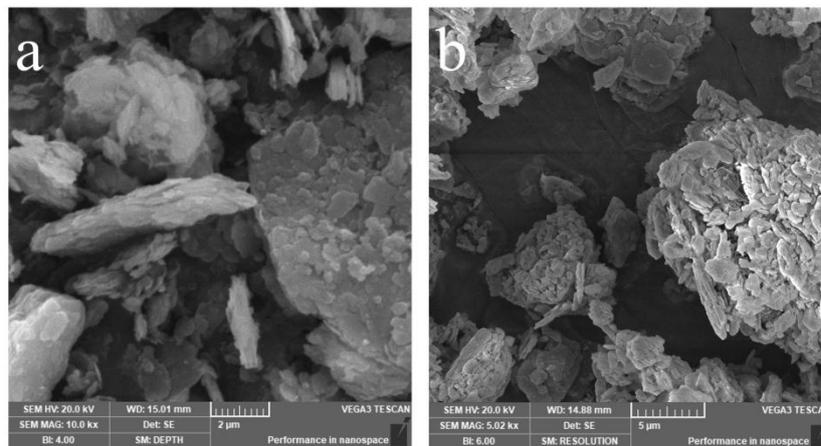


Figure V.6. Images MEB du kaolin calciné K (a) et kaolin calciné intercalé par l'urée KU (b)

D'après la figure V.6, on remarque que le kaolin calciné est principalement composé des particules en forme de feuille et d'empilements typiques de mailles pseudo-hexagonales regroupées en amas, conservant ainsi de fortes similitudes avec la morphologie de la kaolinite initiale. La figure V.6b, montre la morphologie du kaolin calciné intercalé (KU) et qui diffère de celle du kaolin calciné (K). On remarque des particules bien gonflées et des empilements soigneusement espacés suite au processus d'intercalation. Ces résultats confirment ceux de l'analyse IRTF.

V.2.1.2. Composites PVC/kaolin calciné (PK4) et PVC/talc (PT4)

A titre comparatif, la morphologie du composite PK4 (figure V.7) et du composite PT4 (figure V.8) a également été examinée par microscopie MEB. Les micrographies du PVC (a) du kaolin calciné (b) et du composite PK4 (c) sont illustrées dans la figure V.7.

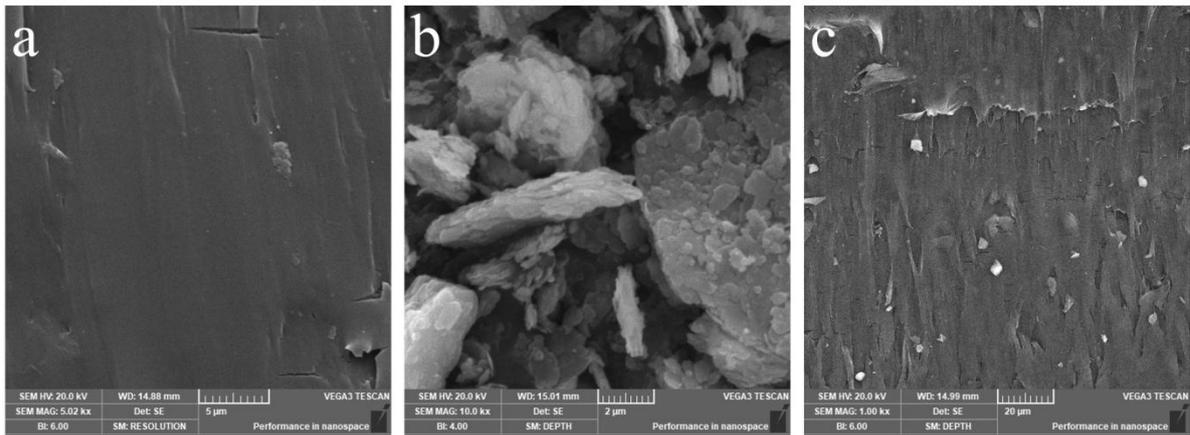


Figure V.7. Images MEB du PVC (a), du Kaolin calciné (b) et du composite PK4 (c)

A partir de la figure V.7, on remarque pour l'échantillon PK4 (du PVC/kaolin calciné), la dispersion du kaolin calciné au sein du PVC est sous forme d'agrégats de taille micrométrique parfaitement dispersés et aucune agglomération n'a été observée.

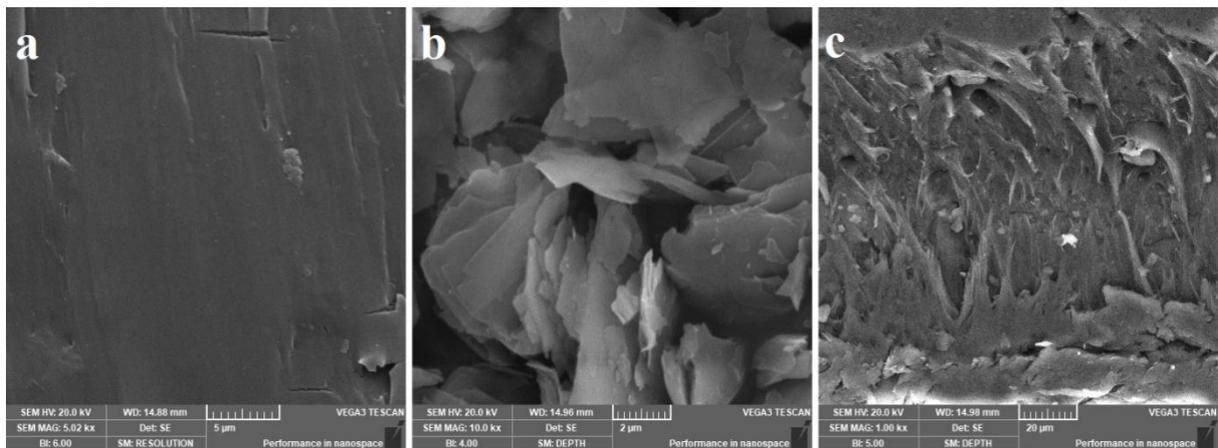


Figure V.8. Images MEB du PVC (a), du Talc (b) et du composite PT4 (c)

Selon la figure V.8, la forme de base et la structure lamellaire des cristaux de talc sont clairement détectées. La morphologie du PVC/talc (c) est présentée dans la figure V.8 : les particules du talc sont bien dispersées dans la matrice PVC (c). L'espace entre les particules est plus important par rapport au kaolin calciné. Une telle dispersion de charge dans la matrice polymérique reflète une faible interaction particule/particule ainsi que de fortes interactions développées entre le talc et le PVC grâce aux propriétés hydrophobes de la surface du talc.

V.2.1.3. Composite PVC/kaolin calciné (PK4) et PVC/Kaolin calciné délaminé (PKd4)

La figure V.9 représente les images MEB du composite PVC/kaolin calciné (a) et du composite PVC/kaolin calciné délaminé (b). On remarque plus d'homogénéité et aucune agglomération n'a été observée pour le composite PKd4 (b), ce qui confirme que le kaolin calciné après lavage de l'urée présente une meilleure dispersion au sein du polymère (intercalé/exfolié), d'où une grande surface spécifique.

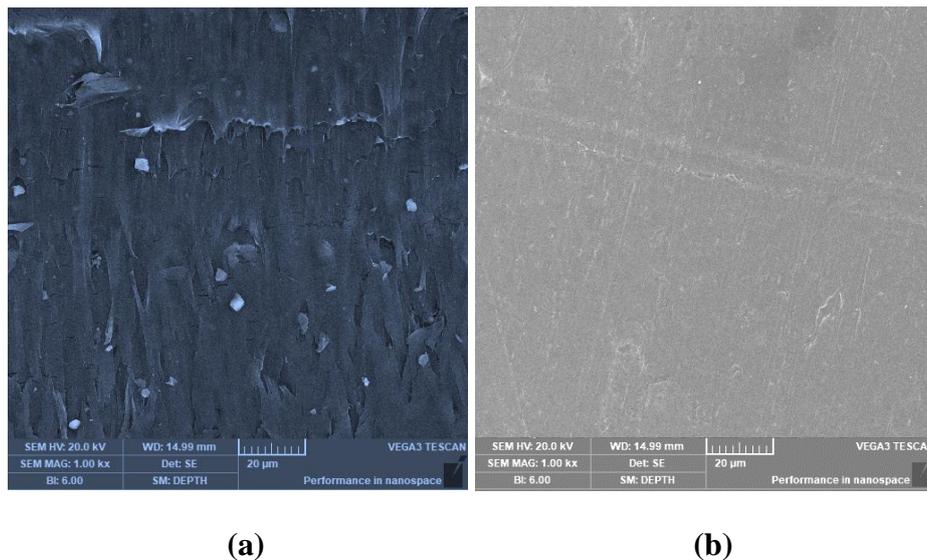


Figure V.9. Images MEB du composite PK4 (a) et du composite PKd4 (b)

V.2.1.4. Talc et Kaolin calciné traité (traitement mécanique)

Les résultats des observations au microscope électronique à balayage du talc non traité (a), du kaolin calciné (b), du mélange talc/kaolin calciné après traitement mécanique (c) et du composite PTKS4 à base du mélange traité talc/kaolin calciné (d) sont résumés dans la figure V.10.

La figure V.10 prouve l'efficacité de la technique utilisée pour le traitement du talc et le kaolin calciné. L'acide stéarique a atteint son point de fusion, enrobant les particules des charges et leur permettant de bien se disperser dans la matrice PVC.

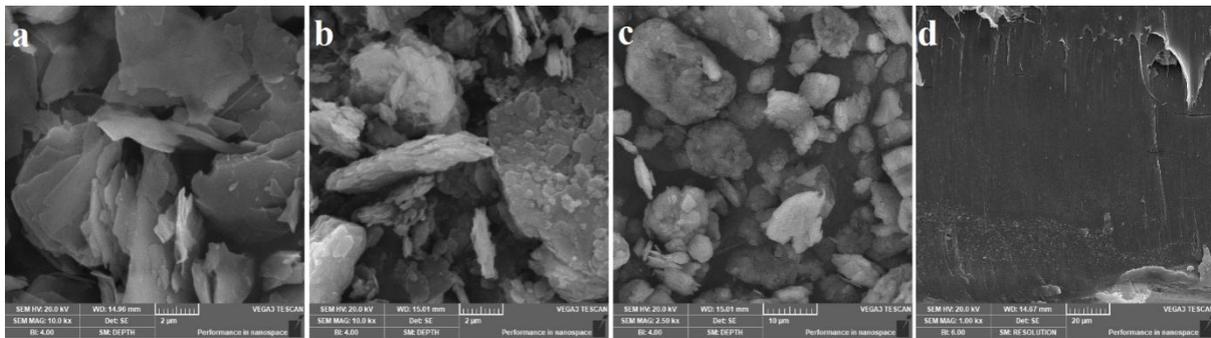


Figure V.10. Images MEB du talc (a), du kaolin calciné (b), du mélange talc/kaolin calciné traité (c) et du composite PTKS4 (d)

Les observations morphologiques montrent que l'échantillon de talc se présente sous forme de plaquettes bien empilées (a). Pour la morphologie du kaolin calciné (b), nous remarquons la forme feuilletée des plaquettes regroupées en amas avec une surface non régulière. En raison de l'énergie de surface élevée, les charges non traitées ont tendance à s'agglomérer (a) et (b).

L'image morphologique du mélange talc/kaolin calciné après traitement mécanique est également représentée sur la même figure. L'efficacité du traitement mécanique est prouvée (c). L'observation de leur microstructure a montré que les particules de charges enrobées par l'acide stéarique montre un changement significatif de la forme des plaquettes d'argile. Le mélange de charges traitées se présente sous forme de plaquettes très fines regroupées en amas feuilletés de petite taille avec des surfaces paraissent plus ou moins régulières.

La morphologie par microscope électronique à balayage (MEB) a révélé que l'acide stéarique a empêché l'agglomération des charges dans la matrice PVC (d). La plupart des particules de charge sont bien dispersées au sein de la matrice de PVC.

D'après **Bacchin et al. [19]**, l'agrégation des particules est empêchée par l'acide stéarique adsorbé induisant ainsi une répulsion électrostatique entre les différentes particules de la charge. Selon **Benabid et al. [20]**, les particules de la charge recouvertes d'acide stéarique assurent une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice. Les mêmes observations ont été rapportées par **Mallem et al. [21]**, qui ont observé que la valeur de la moyenne quadratique (RMS) de l'analyse AFM a diminué pour les particules traitées.

Un tel procédé pourrait alors sensiblement améliorer la dispersion des charges au sein des polymères et ouvrir des perspectives intéressantes dans les procédés d'ingénierie pour le talc et le kaolin calciné.

V.3. Analyse rhéologique

- Effet des charges traitées sur les propriétés de fusion des composites

La figure V.11 représente les variations du couple de malaxage des compositions PT2 et PTS2 en fonction du temps. Au départ, une augmentation notable du couple de malaxage est notée, ceci est dû à la résistance du mélange qui n'a pas encore atteint l'état de fusion. Ensuite, le couple commence à diminuer puis on assiste à une stabilité du palier où le couple devient constant (fusion totale du polymère).

Il est à noter que le traitement du talc par l'acide stéarique mène à une diminution du temps de fusion du composite PTS2 en comparaison avec le composite à base du talc non traité PT2. Ce résultat signifie que le traitement mécanique des charges conduit à une plastification précoce.

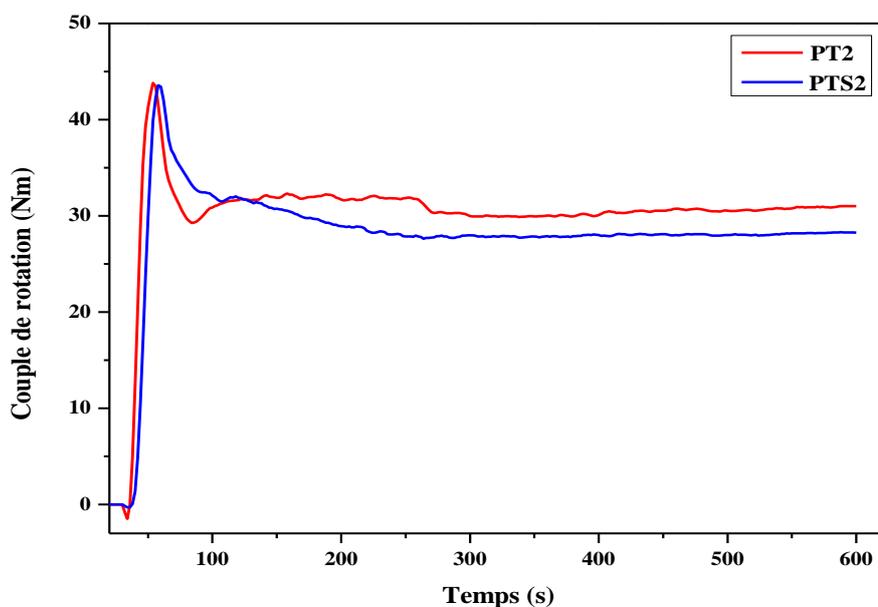


Figure V.11. Variation du couple de malaxage en fonction du temps des formulations PT2, PTS2

Le tableau V.1 illustre le temps de fusion du PVC et ses composites, une fusion précoce a été observée pour les composites PKS, PTS et PKd. Où l'incorporation du talc et du kaolin calciné traité par l'acide stéarique a diminué le temps de fusion par rapport au kaolin calciné délaminé. L'insertion des particules des charges enrobées de l'acide stéarique réduit remarquablement les forces de Van Der Waals entre les chaînes polymères (interactions polymère-polymère), ce qui facilite le mouvement des chaînes du polymère et par conséquent diminue le temps de fusion.

Le tableau V.1 montre également que le composite PT2 a un temps de fusion plus court que le composite PK2. Ce comportement est dû au caractère hydrophobe du talc qui favorise la compatibilité avec les chaînes du PVC dans les régions amorphes en développant ainsi de fortes interactions PVC-Talc. Ceci a été également confirmé par l'étude menée par Tuen et al. [22] sur le poly (chlorure de vinyle) chargé de talc et de carbonate de calcium.

Tableau V.1. Temps de fusion des différentes compositions à base du PVC rigide

Formulation	Temps de Fusion (s)
P	249.57
PT2	219.24
PK2	302.17
PTS2	87.9
PKS2	124.91
PKd2	180

La figure V.12 illustre les variations de couple à la stabilité (couple de fusion) des différentes compositions à base de PVC. On remarque que les meilleurs résultats sont ceux des compositions traitées, grâce à l'incorporation des charges traitées par l'acide stéarique, le couple a diminué. Ces charges confèrent de la souplesse aux chaînes polymériques, ce qui diminue remarquablement la résistance du composite aux cisaillements (viscosité diminué) et par conséquent facilite le malaxage.

Le composite PVC/ talc/métakaolin traité (PTKS) a présenté une réduction considérable du couple, due à sa faible viscosité, ce qui facilite la dispersion des charges.

Il est à noter qu'en plus des conditions opératoires, la processabilité des composites à base du PVC rigide dépend également de la nature de la charge incorporée, du traitement de surface effectué donc de la compatibilité et de la taille des particules des charges.

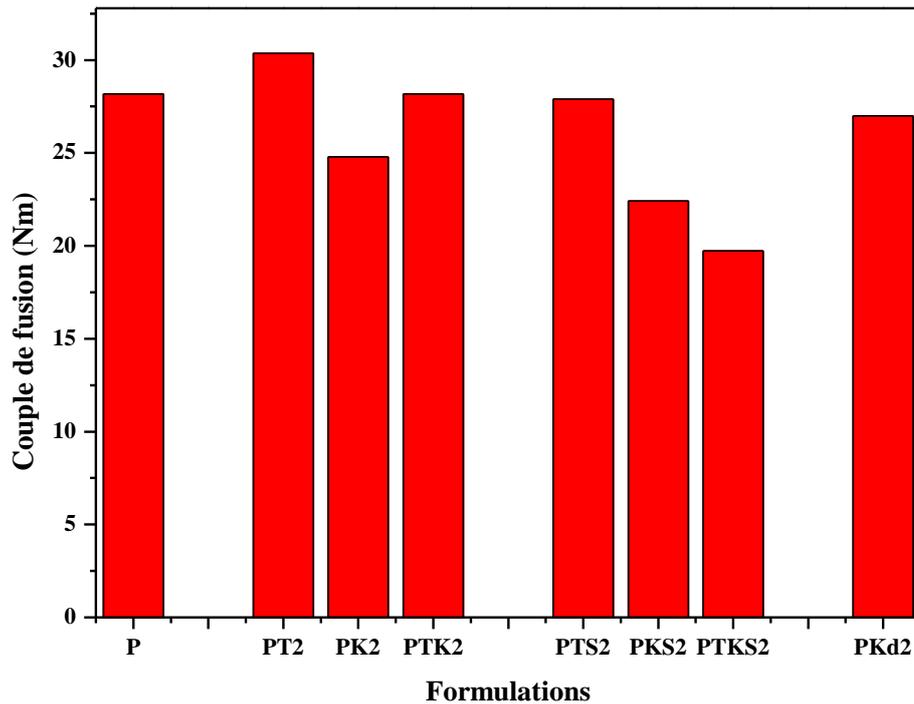


Figure V.12. Variations du couple de fusion des différentes formulations PVC (Après 7 min)

V.4. Propriétés mécaniques

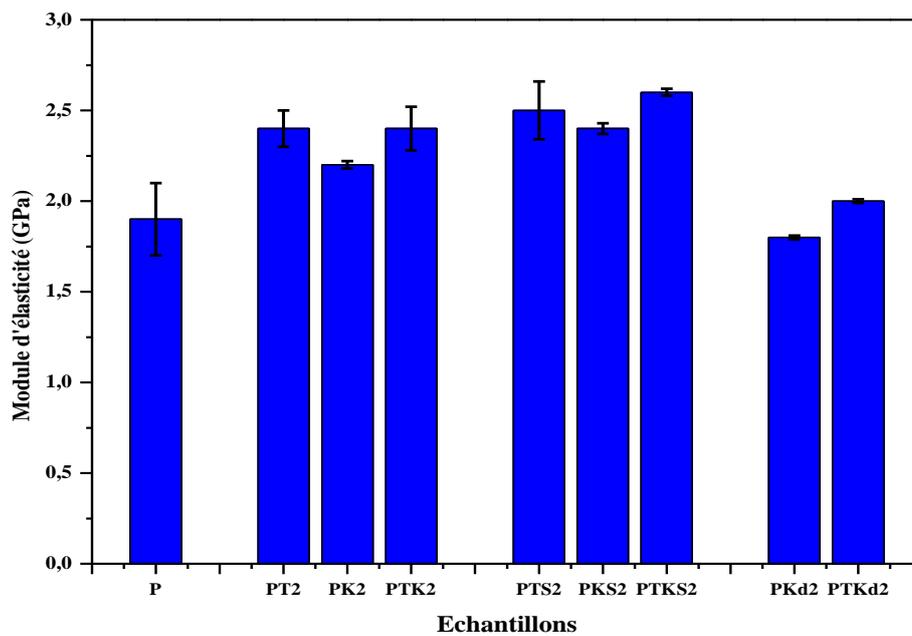
- Effet des traitements de surface des charges sur l'amélioration des propriétés mécaniques des composites PVC rigide/charge

Les figures V.13, V.14 et V.15 représentent les variations des caractéristiques en traction à savoir le module d'élasticité, la résistance à la traction ainsi que l'allongement à la rupture des différentes compositions respectivement.

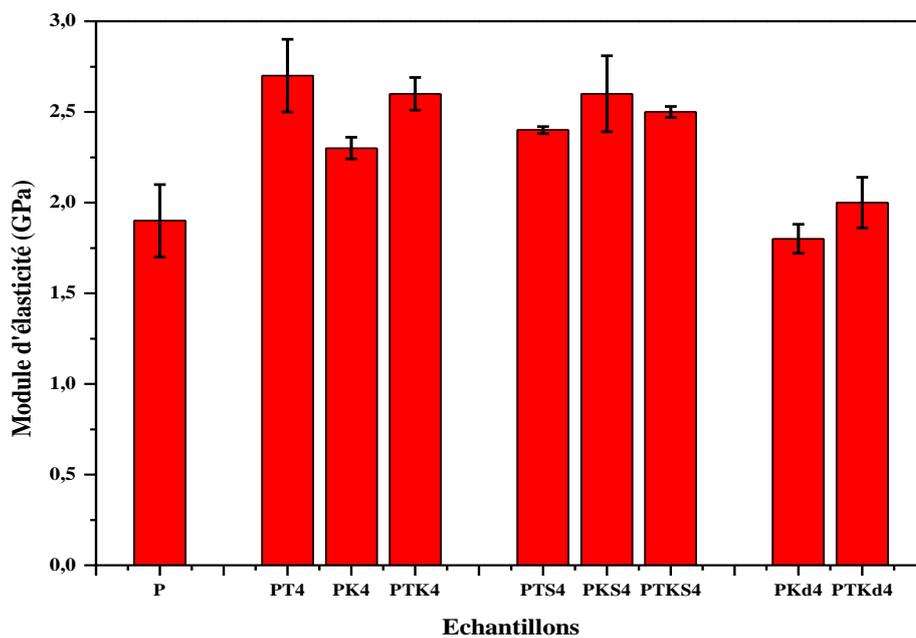
A partir des résultats obtenus (voir tableau V.2.), on remarque que l'incorporation des charges (talc, kaolin calciné et leurs mélanges) dans la matrice PVC a considérablement affecté ses propriétés de traction.

Par rapport aux composites PVC/charge non traitée, presque toutes les propriétés mécaniques des composites après traitement mécanique des charges ont été améliorées.

L'incorporation de charges traitées par l'acide stéarique et leur mélange a augmenté la valeur du module d'élasticité, ceci est dû à l'adhérence interfaciale entre le PVC et les charges après traitement mécanique.

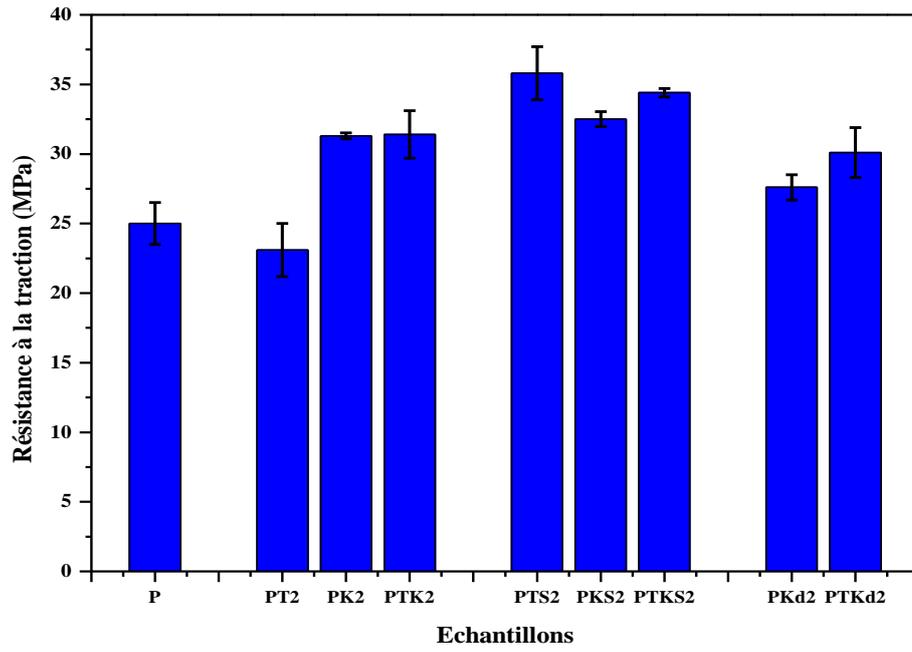


(a)

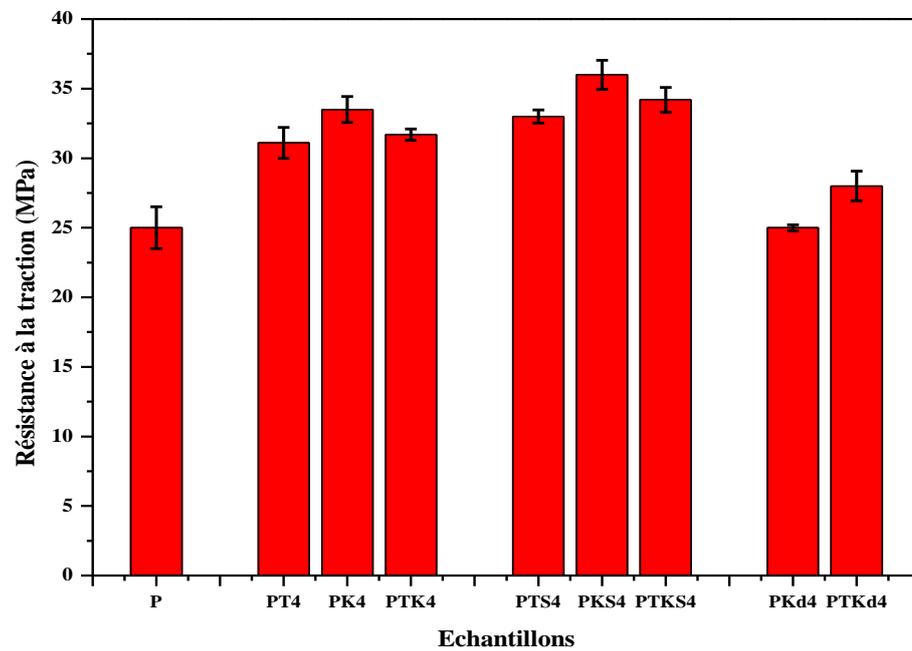


(b)

Figure V.13. Variation du module d'élasticité du PVC et ses composites avec une teneur en charge de 2 % (a) et 4% (b)

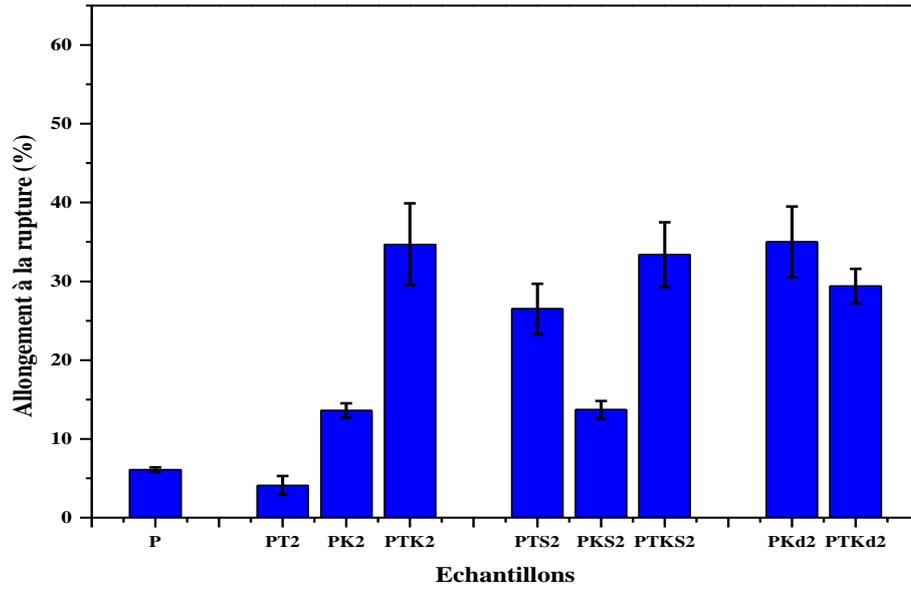


(a)

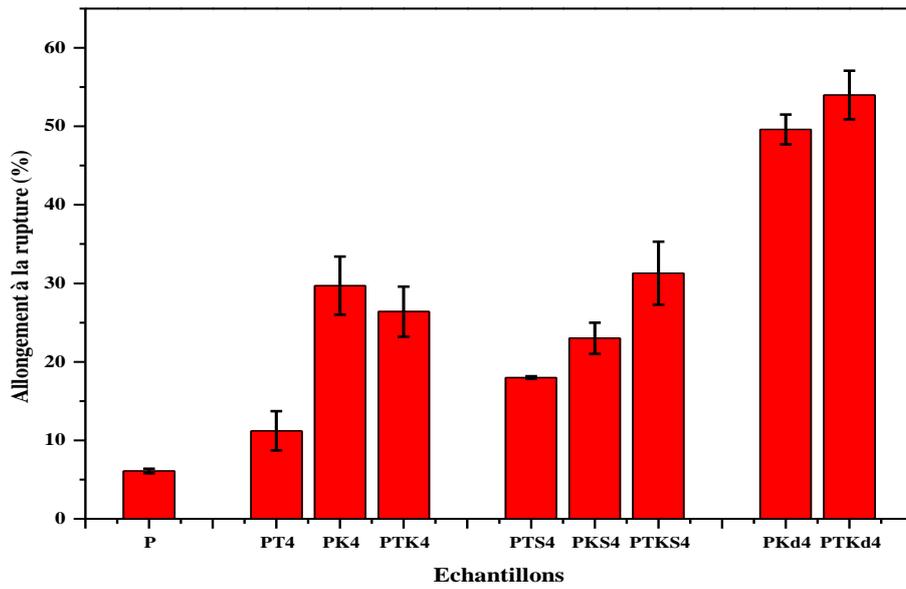


(b)

Figure V.14. Variation de la résistance à la traction du PVC et ses composites avec une teneur en charge de 2 % (a) et 4% (b)



(a)



(b)

Figure V.15. Variation de l'allongement à la rupture du PVC et ses composites avec une teneur en charge de 2 % (a) et 4% (b)

On constate que l'incorporation de ces charges dans la matrice PVC améliore la résistance à la traction, ce résultat s'explique par la force interfaciale entre la matrice PVC rigide et les charges traitées. Une augmentation de l'allongement à la rupture a également été constatée, cette amélioration est due à la granulométrie fine des charges cobroyées à sec conduisant ainsi à une augmentation de leur surface et à leur bonne dispersion [23]. Selon **Tuen et al.** [24], la bonne dispersion et l'adhérence interfaciale polymère/charge joue un rôle crucial dans l'amélioration des propriétés mécaniques.

Un synergisme concernant l'allongement à la rupture a été observé pour le composite PTK2 par rapport aux deux composites PK2 et PT2 (figure V.15 (a)), ceci est dû à l'efficacité du broyage qui a engendré plus d'interactions polymère/charge [18].

Le traitement mécanique des charges à l'acide stéarique a mené à une amélioration remarquable des propriétés mécaniques des compositions traitées à savoir PKS2, PTS2 et PTKS2 (tableau V.2.).

Le tableau V.2 présente les résultats de la résistance à la traction, du module d'élasticité et de l'allongement à la rupture. On constate une amélioration de différentes propriétés mécaniques. En outre la plus faible valeur de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction sont ceux du composite PT2.

On a également constaté que la valeur la plus élevée du module d'élasticité E (2.7 GPa) a été observée pour le composite PT4 contenant 4% du talc avec une amélioration de 42 %. Par contre la valeur la plus élevée de la résistance à la traction a été observée pour le composite PKS4 (36MPa) avec une amélioration de 44% et une amélioration du module d'élasticité de 36 %.

Les meilleurs résultats sont ceux de l'allongement à la rupture observés pour les composites PKd4 et PTKd4 contenant du kaolin délaminé (Kd) avec une amélioration de 713% et 785% respectivement par rapport au PVC rigide.

Pour le composite PTKS2, une amélioration de 36%, 37% et 431% du module d'élasticité, de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture a été observée pour respectivement.

Tableau V.2. Propriétés mécaniques du PVC rigide et ses composites

Echantillon	Module d'élasticité (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
P (PVC non chargé)	1.9 ± 0.2	25 ± 1.5	6.1 ± 0.3
PT2	2.4 ± 0.10	23.1 ± 1.9	4.1 ± 1.2
PK2	2.2 ± 0.02	31.3 ± 0.21	13.6 ± 0.9
PTK2	2.4 ± 0.12	31.4 ± 1.7	33.7 ± 5.2
PT4	2.7 ± 0.20	31.1 ± 1.11	11.2 ± 2.5
PK4	2.3 ± 0.06	33.5 ± 0.94	29.7 ± 3.7
PTK4	2.6 ± 0.09	31.7 ± 0.40	26.4 ± 3.2
PTS2	2.5 ± 0.16	35.8 ± 1.9	26.5 ± 3.2
PKS2	2.4 ± 0.03	32.5 ± 0.54	13.7 ± 1.1
PTKS2	2.6 ± 0.02	34.4 ± 0.30	32.4 ± 4.1
PTS4	2.4 ± 0.02	33 ± 0.47	18 ± 0.16
PKS4	2.6 ± 0.21	36 ± 1.04	23 ± 2
PTKS4	2.5 ± 0.03	34.2 ± 0.88	31.3 ± 4
PKd2	1.8 ± 0.01	27.6 ± 0.9	35 ± 4.5
PTKd2	2.0 ± 0.01	30.1 ± 1.8	29.4 ± 2.2
PKd4	1.8 ± 0.08	25 ± 0.21	49.6 ± 1.9
PTKd4	2.0 ± 0.14	28 ± 1.07	54 ± 3.1

Le composite PT4 a la valeur de module d'élasticité la plus élevée (2,7 GPa) dû à la rigidité que confère le talc [22].

Cependant, il est important de noter que les composites traités chimiquement à savoir PKd2 et PKd4 ont montré la valeur la plus faible du module d'élasticité (1,8 GPa) mais la valeur la plus élevée de l'allongement à la rupture de (49,6 %). Cette amélioration est due à la granulométrie fine obtenue suite à la délamination du kaolin calciné (couches séparées) conduisant ainsi à une grande surface spécifique et à une interface importante [23, 25].

Les résultats obtenus montrent également que, le traitement chimique par l'urée confère une certaine ductilité au PVC rigide. Ceci est peut être dû à la diminution de la rigidité des charges dispersées après délamination (séparation des feuillets). **Wang et al. [26]** ont confirmé que l'argile modifiée peut diminuer la rigidité du PVC tout en jouant le rôle d'un plastifiant. Concernant le traitement mécanique par l'acide stéarique, l'obtention de valeurs vraiment élevées de l'allongement à la rupture est attribuée à la diminution de la taille des particules et à leur bonne dispersion au sein du PVC.

Il est à noter que pour le talc, le kaolin et leur mélange en utilisant des traitements chimique et mécanique, les facteurs clés qui ont contribué à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à base du PVC sont la bonne dispersion des charges et les interactions polymère / charge. Une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice et une forte interaction matrice-charge assure l'amélioration de la majorité des propriétés du polymère.

L'ensemble des résultats a montré que les composites PVC/talc/kaolin calciné et ceux à base de charges binaires (PTK, PTKS et PTKd) ont combiné les bonnes propriétés (synergisme).

V.5. Propriétés thermiques

V.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage

Afin d'identifier les transitions thermiques induites par l'incorporation de deux charges et leur mélange en utilisant des traitements chimique et mécanique, une analyse DSC a été réalisée sur le PVC et ses composites.

La figure V.16 présente les thermogrammes DSC correspondant au deuxième chauffage des compositions traitées et non traitées à base de PVC. L'évaluation des propriétés thermiques du PVC, des composites PVC/talc et des composites PVC/kaolin calciné ainsi que leur mélange a été faite à partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température.

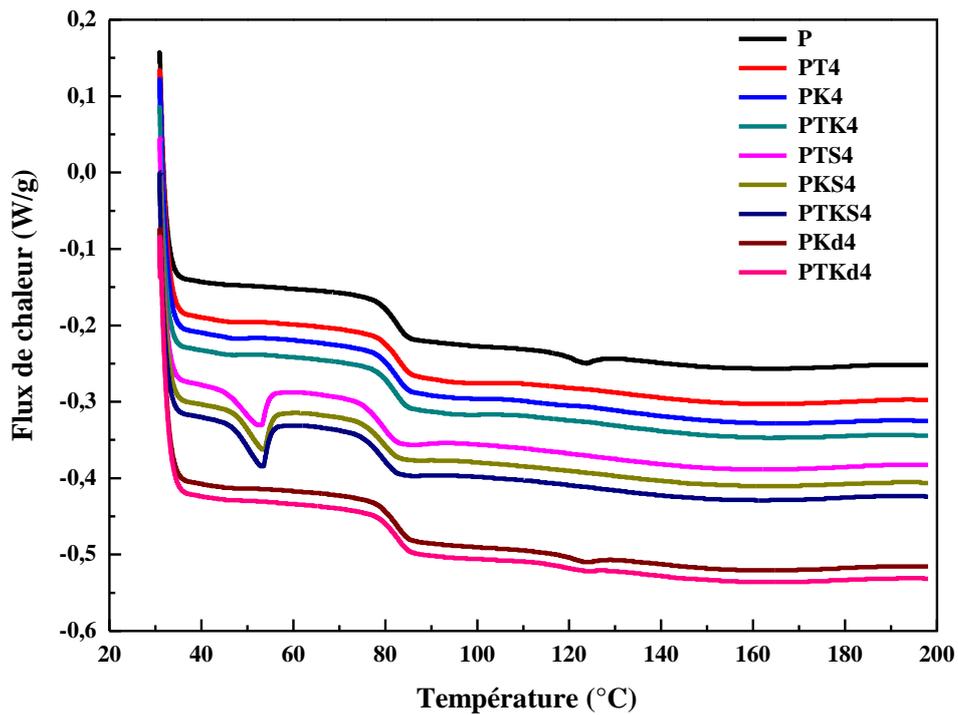


Figure V.16. Thermogrammes DSC du PVC et ses composites

Le tableau V.3 représente les valeurs de la température de transition vitreuse T_g du PVC et ses composites entre 78 et 82,5 °C. La température de transition vitreuse (T_g) du PVC rigide est de 81,7 °C. Pour les composites PVC/talc et PVC /kaolin calciné et leur mélange à 4 % du taux de charge, la valeur est presque constante. En revanche, pour les composites PKd4 et PTKd4, on peut déduire que le traitement chimique n'a pas affecté significativement la température de transition vitreuse.

Par contre, pour les compositions traitées par l'acide stéarique (PTS, PKS et PTKS), On peut dire que ce traitement a amélioré la souplesse et la mobilité des chaînes du PVC par diminution de la température de transition vitreuse T_g .

Tableau V.3. Paramètres DSC du PVC et ses composites

Echantillons	Température de transition vitreuse Tg (°C)
P	81.7
PT4	82.5
PK4	81.9
PTK4	81.5
PTS4	78
PKS4	79.5
PTKS4	78.9
PKd4	81.7
PTKd4	82

V.5.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée afin d'étudier la stabilité thermique des différentes compositions.

La figure V.17 présente l'évolution de la masse du PVC et ses composites en fonction de la température. Les caractéristiques de la dégradation thermique sont illustrées dans le tableau V.4.

D'après l'analyse des thermogrammes, on remarque que la dégradation du PVC se produit entre 219 et 449 °C avec une masse résiduelle (R%) de 16,1 %. La première étape de la dégradation correspond aux réactions séquentielles de déshydrochloruration du PVC formant ainsi de séquences polyéniques. Par contre, la deuxième étape et qui s'effectue à des températures plus élevées, correspond au craquage et à la décomposition thermiques des polyènes conjugués.

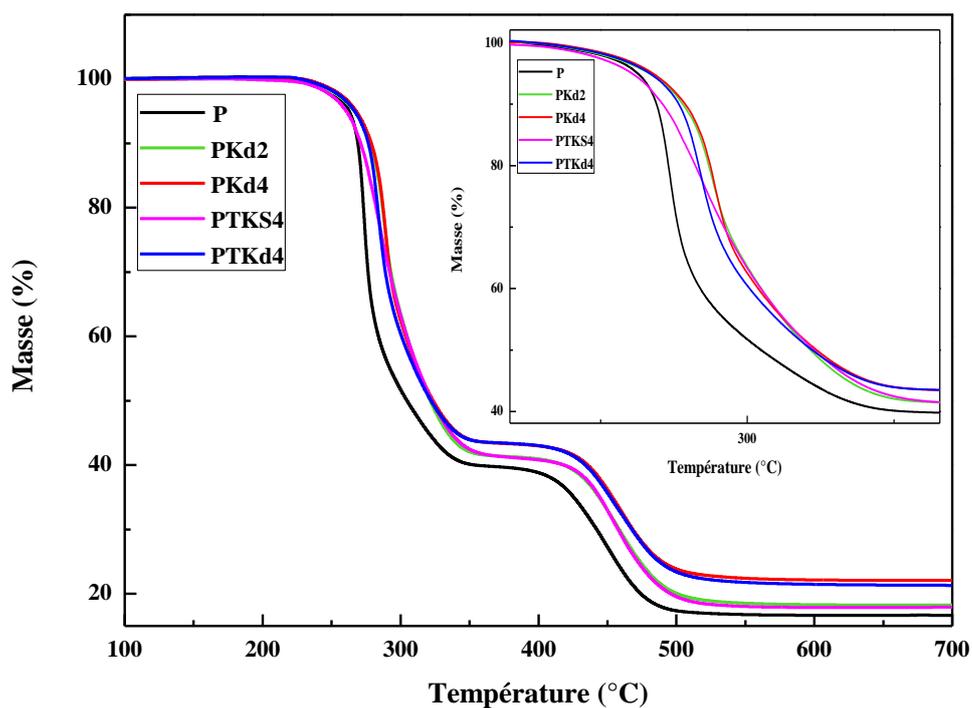


Figure V.17. Courbes thermogravimétriques du PVC, des composite PKd2, PKd4, PTKd4 et PTKS4

Tableau V.4. Propriétés thermiques du PVC, Composites PKd2, PKd4, PTKd4 et PTKS4

Echantillon	T _{dd} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	R%
P	219	274	449	16.1
PKd2	222	288	458	18
PKd4	227	289	459	21.9
PTKd4	221	284	459	21
PTKS4	221	285	455	17.9

A partir de la figure V.17 et du tableau V.4, on peut conclure que l'ajout de petites quantités de charges traitées peut améliorer la stabilité thermique du PVC rigide. Ce résultat est dû à l'adhérence interfaciale et aux liaisons intermoléculaires entre les charges utilisées et le PVC rigide.

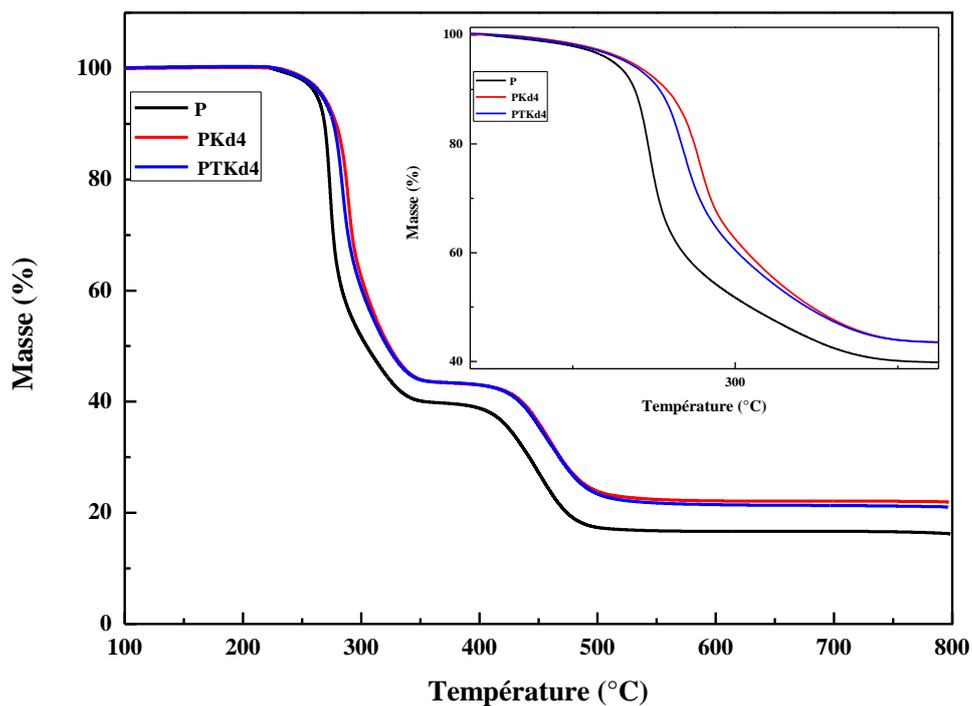


Figure V.18. Courbes thermogravimétriques du PVC et des composite PKd4 et PTKd4

D'après la figure V.18, on peut constater que l'incorporation du kaolin calciné traité chimiquement (Kd) et du mélange binaire du talc broyé et du kaolin délaminé ont amélioré la stabilité thermique des deux compositions par rapport au PVC.

Les résultats montrent que la valeur des températures (T_{dd}) et (T_{max1}) du composite PKd4 sont supérieures à celle du composite PTKd4 et PTKS4, indiquant ainsi que l'ajout du kaolin calciné traité chimiquement (délaminé) a amélioré la stabilité thermique du PVC par rapport à celle des composites traités par l'acide stéarique.

D'autre part, et d'après les thermogrammes présentés dans la figure V.19, on remarque que le traitement mécanique des charges améliore plus la stabilité thermique du PVC en comparant les résultats des deux composites PTKd4 et PTKS4.

Il est à noter que la meilleure valeur de la stabilité thermique est celle du composite PKd4 en comparaison avec les différentes compositions. Ce résultat a été confirmé par l'étude menée par **Sabir et al.** [27] et celle de **Courard et al.** [28] qui ont montré que le kaolin calciné (Métakaolin) peut absorber partiellement les chlores labiles et par conséquent prévenir la formation de l'HCl en évitant la déshydrochloration autocatalytique du PVC.

Zhu et al. [29], ont également mentionné que la température de dégradation des polymères s'améliore après délamination et exfoliation de l'argile à l'échelle nanométrique au sein du polymère.

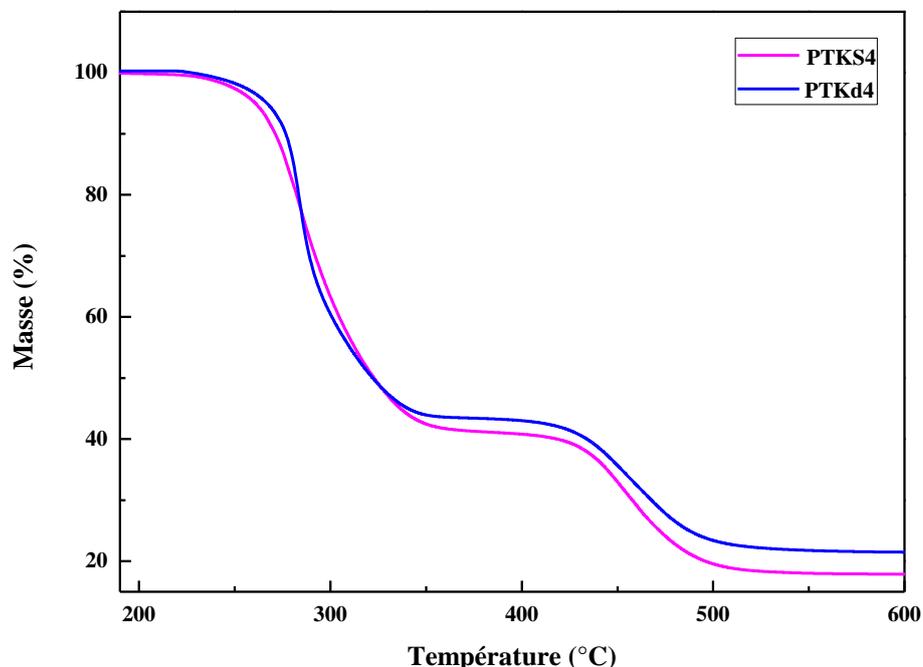


Figure V.19. Courbes thermogravimétriques des composite PTKd4 et PTKS4

V.6. Etude microstructurale par DRX

- Effet des traitements de la surface sur la microstructure des charges et des composites PVC :

Les diffractogrammes du kaolin calciné, du talc et de leur mélange traité par l'acide stéarique sont représentés sur la figure V.20. Pour le kaolin calciné, on remarque l'apparition d'un dôme entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 30^\circ$ indiquant la présence d'une phase amorphe [30]. Le talc présente une structure cristalline caractérisée par l'apparition de deux pics de haute intensité aux angles de diffraction $2\theta = 9,59^\circ$ et $28,65^\circ$ [14]. Pour le mélange des deux charges traitées par l'acide stéarique, on remarque deux nouveaux pics à $2\theta = 21,52^\circ$ et à $2\theta = 23,69^\circ$ correspondant à l'acide stéarique [31]. Leur présence est due au fait que toutes les surfaces des charges sont enrobées par l'acide stéarique.

L'intensité des pics du talc ont diminué dans le mélange des charges traitées par l'acide stéarique, indiquant une réduction de la cristallinité. Ceci est dû à l'effet du traitement

mécanique par broyage. **Lefebvre [32]** a mentionné qu'une diminution progressive de la cristallinité est due au broyage sévère qui peut même mener à une structure amorphe du talc. D'autre part **Alcover et Giese [33]** ont affirmé qu'il y a une forte possibilité de déplacement des feuillets du talc.

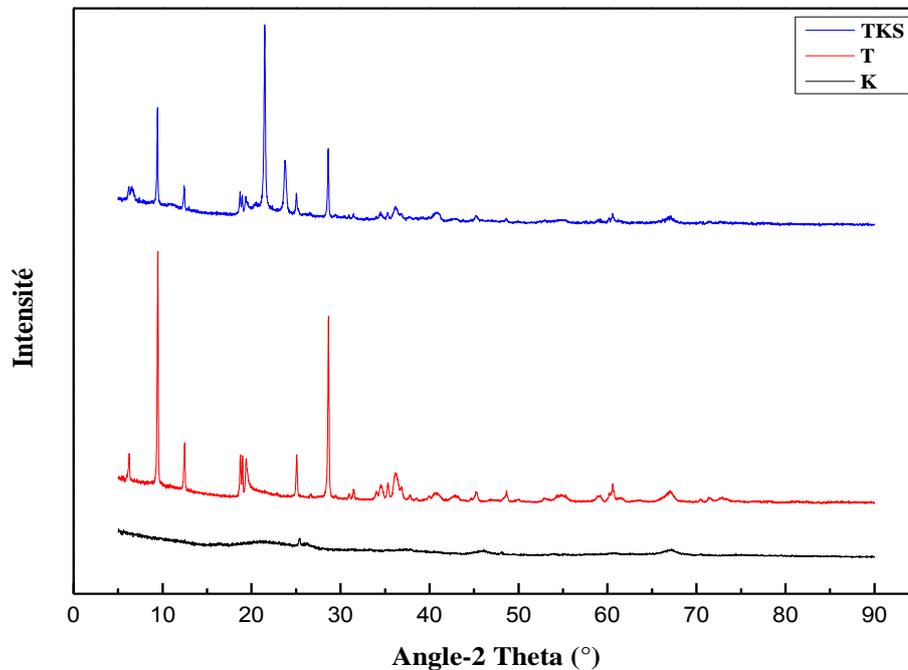


Figure V.20. Diffractogrammes du kaolin calciné (K), du talc (T) et de leur mélange traité par l'acide stéarique (TKS)

Les diffractogrammes du PVC et ses composites PVC/Talc à 4% (PT4) et du PVC/mélange talc/kaolin calciné (PTKS4) traité par l'acide stéarique sont représentés sur la figure V.21. Comme le PVC est un thermoplastique amorphe, il n'a pas de pic à haute intensité sauf deux très petits pics à $2\theta = 22.46^\circ$ et 29° qui témoignent d'une très faible cristallinité de ce polymère. Les diffractogrammes du composite PT4 ont montré des pics caractéristiques du talc à $9,12^\circ$ et $28,25^\circ$. Ces derniers ont diminué suite aux interactions PVC-talc [18].

Concernant le composite PTKS4, on remarque une disparition quasi totale des différents pics caractéristiques du talc (phase minérale). La disparition des pics est due au broyage. Après un long traitement mécanique, les réflexions de base disparaissent complètement.

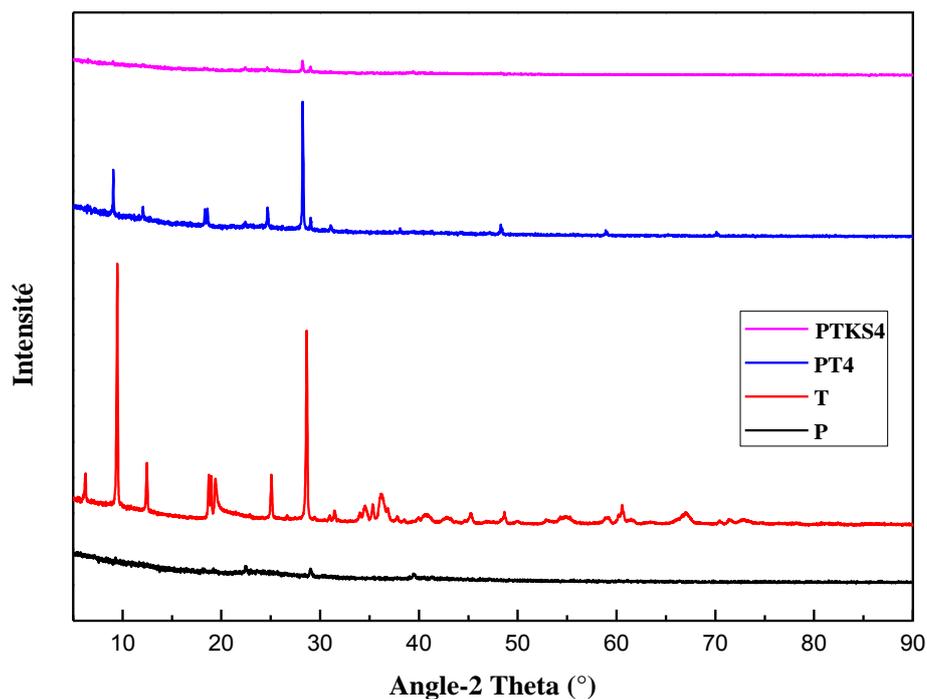


Figure V.21. Diffractogrammes du PVC (P), du talc (T), du composite PT4 et du composite PTKS4

Le cisaillement lors de la mise en œuvre a aussi un effet sur le désordre de la structure du talc et sur sa bonne dispersion au sein de la matrice PVC, ainsi **Shao et al. [34]** et **Risite [35]**, ont reporté que le broyage sévère et le cisaillement pendant la mise en œuvre, font que les particules de talc pourraient être partiellement exfoliées. D'après **Shao et al. [34]**, ces résultats sont dus à la bonne dispersion du talc dans le polymère et à l'existence de la structure intercalée/exfoliée du talc.

En conclusion, on peut dire que selon **Alcover et Giese [33]** il y a une forte possibilité de déplacement de feuillets du talc les uns par rapport aux autres car l'énergie nécessaire est relativement faible. Le broyage sévère ainsi que le cisaillement lors de la mise en œuvre, font que le PVC s'intercale entre les feuillets du talc et grâce à la surface basale hydrophobe de ce dernier. De fortes interactions PVC-talc auront lieu grâce à l'effet couvrant de l'acide stéarique en favorisant l'obtention des nanocomposite PVC/ (talc-kaolin calciné), ce qui confirme les résultats obtenus par l'analyse IRTF et MEB.

La figure V.22 présente les diffractogrammes du PVC et du composite PVC/Kaolin calciné délaminé à 4% du taux de charge (PKd4). Une légère augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de PVC à $2\theta = 22,46^\circ$ et 29° a été observée pour le composite traité indiquant ainsi que la cristallinité du PVC a légèrement augmenté avec l'incorporation de 4% de kaolin calciné délaminé.

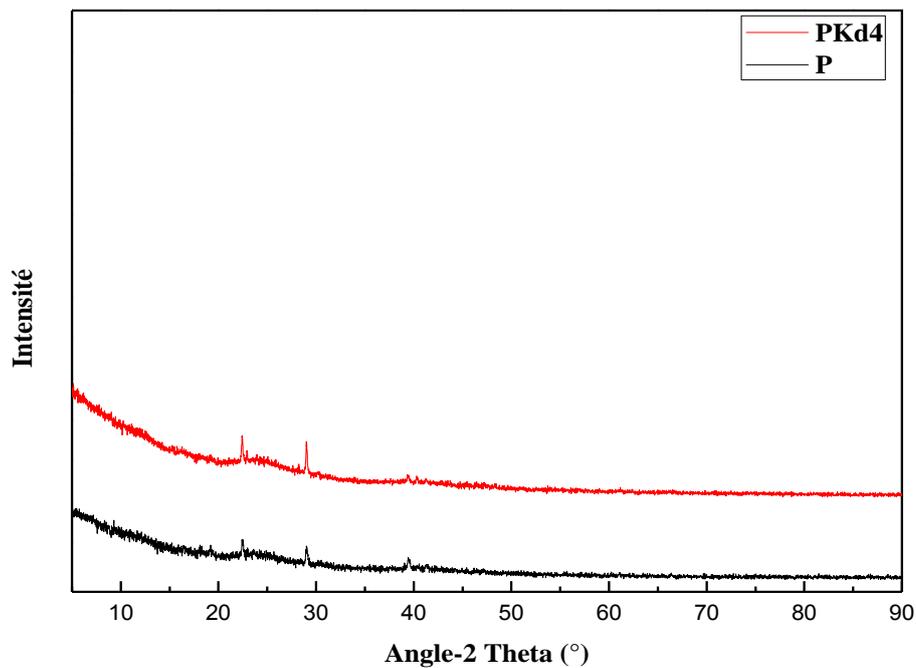


Figure V.22. Diffractogrammes du PVC (P) et du composite PKd4

Ce résultat a été confirmé par la courbe DSC du premier chauffage où deux faibles pics endothermiques ont apparu à $184,33^\circ\text{C}$ et $191,96^\circ\text{C}$ (figure V.23). L'apparition de ces deux pics est peut être due à la fusion de ces faibles zones cristallines. D'ailleurs, c'est le seul échantillon qui a présenté ce genre de pic entre 180°C et 200°C dans le thermogramme DSC du premier chauffage et qui peut être considéré comme une nucléation favorisant la cristallisation du PVC.

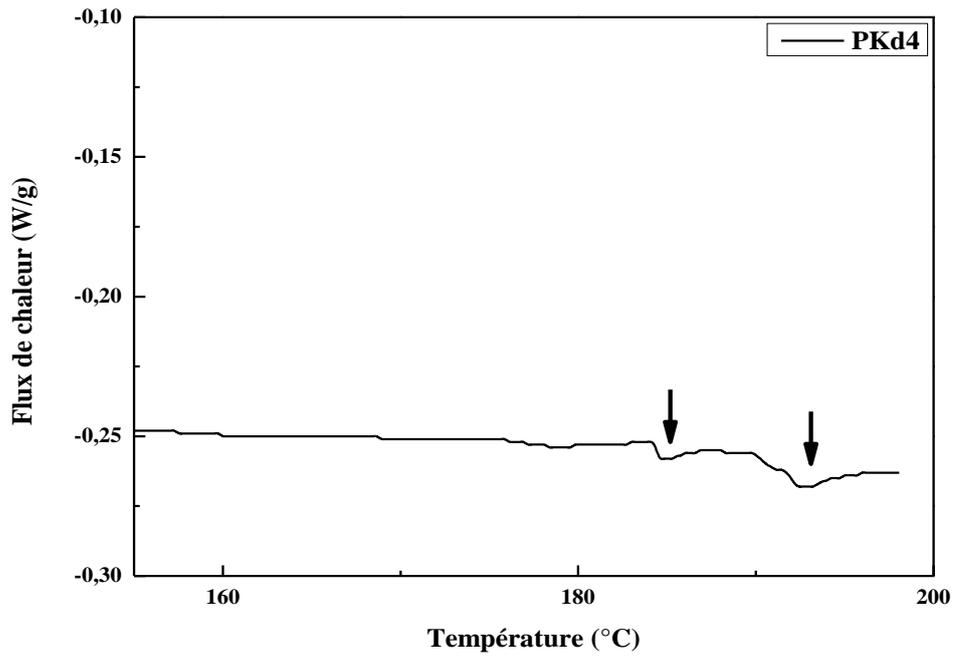


Figure V.23. Thermogramme DSC du composite PKd4

Le traitement des charges par broyage à sec (broyage sévère) suivi d'un malaxage à l'état fondu, est une nouvelle approche pour préparer un nanocomposite polymère/charge inorganique stratifiée qui présente de bonnes propriétés. Un tel processus est simple et ne nécessite pas de solvants, et est facilement transposable à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- [1] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, *Construction and Building Materials, Elsevier*, **30**, 794–802, (2012).
- [2] B.R. Ilic, A.A. Mitrović, L.R. Miličić, Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, *Hemijaska Industrija*, **64 (4)**, 351–356 (2010).
- [3] M. Manivannan, S. Rajendran, Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water, *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, **3(11)**, 8048-8060, (2011).
- [4] R. L. Ledoux, J. L. White, Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea, *Journal of Colloid And Interface Science*, **21 (2)**, 127–152, (1966).
- [5] E. Makó, J. Kristóf, E. Horváth, and V. Vágvölgyi, Kaolinite urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques-A comparative study, *Journal of Colloid and Interface Science*, **330 (2)**, 367–373, (2009).
- [6] S. M. Hussein, O. H. Shihab, S. S. Ibrahim, N. M. Ahmed, Interaction between Kaolin and Urea in Organoclay and Its Impact on Removing Methylene Blue from Aqueous Solution, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **5**, 1-9, (2015).
- [7] S. Zhang, Q. Liu, F. Gao, X. Li, C. Liu, H. Li, S. A. Boyd, C. T. Johnston, B. Teppen, Mechanism associated with kaolinite intercalation with urea: combination of infrared spectroscopy and molecular dynamics simulation studies, *Journal of Physical Chemistry C*, **121 (1)**, 402–409, (2017).
- [8] S.S. Ibrahim, S.M. Hussein, O.H. Shihab, Interaction between Kaolin and Urea (organoclay) (FTIR, XRD and thermodynamic studies), *Journal of University of Anbar for pure science*, **8(2)**, (2014).
- [9] J. Zykova, A. Kalendova, V. Matejka, P. Zadraba, J. Malac, Influence of kaolinite modification on the PVC composites properties, 3rd WSEAS International Conference ADVANCES in SENSORS, SIGNALS and MATERIALS: Material Science, University of Algarve, Faro, Portugal, ISBN: 978-960-474-248-6, ISSN: 1792-6238/1792-6211, 30–34, (2010).

- [10] F. Adam, J. H. Chua, The adsorption of palmytic acid on rice husk ash chemically modified with Al(III) ion using the sol–gel technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 55-61, (2004).
- [11] S. Luo, D. Yang, J. Feng, K. Ming Ng, Synthesis and application of non-agglomerated ITO nanocrystals via pyrolysis of indiumtin stearate without using additional organic solvents, *Journal of Nanoparticle Research*, DOI: 10.1007/s11051-014-2561-5, **16**, (2014).
- [12] L. Lagdic, M. K. Mitchell, B.D. Payne, Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay, *Environmental Science and Technology*, **35**, 84-90, (2001).
- [13] P. A. Schroeder, Infrared spectroscopy in clay science, in: CMS Workshop Lectures, *Teaching Clay Science*, (Eds: A. Rule, S. Guggenheim), The Clay Mineral Society, Aurora, United States, **11**, 181-206, (2002).
- [14] P. Marzbani, H. Resalati, A. Ghasemian, A. Shakeri, Surface modification of talc particles with Phthalimide: Study of composite structure and consequences on physical, mechanical, and optical properties of Deinked Pulp, *BioResources*, **11(4)**, 8720-8738, (2016).
- [15] J. M. Barbas, A. V. Machado, J. A. Covas, In-line near-infrared spectroscopy for the characterization of dispersion in polymer-clay nanocomposites, Ed. ELSEVIER, *Polymer Testing*, **31**, 527–536, (2012).
- [16] N.S. Alghunaim, Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing CoCl₂, *ELSevier : Results in Physics*, **5**, 331–336, (2015).
- [17] B. Cao, Y. Sun, J. Guo, S. Wang, J. Yuan, S. Esakkimuthu, B. B.Uzoejinwa, C. Yuan, A. Abomohra, L. Qian, L. Liu, B. Li, Z. He, Q. Wang, Synergistic effects of co-pyrolysis of macroalgae and polyvinyl chloride on bio-oil/bio-char properties and transferring regularity of chlorine, *ELSevier : Fuel*, **246**, 319-329, (2019).
- [18] O.K. Mallem, F. Zouai, O. Y. Gumus, F. Z. Benabid, A. C. Bedeloglu, D. Benachour, Synergistic effect of Talc/Calcined kaolin binary fillers on rigid PVC: Improved Properties of PVC Composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **27 (4)**, 881-893, (2021).
- [19] P. Bacchin, J.P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate, *Colloids and surface A: physicochemical and engineering aspects*, **272**, 211-219, (2006).

- [20] F.Z. Benabid, O.K. Mallem, F. Zouai, M.E. Cagiao, D. Benachour, Effect of the Mechanical Treatment of Alumina on Thermal, Morphological and Dielectric Properties of LDPE/Al₂O₃ Composites, *South African Journal of Chemistry*, **71**, 150-154, (2018).
- [21] O.K. Mallem, Etude des propriétés physico-chimiques des composites PP/Al₂O₃ et PEBD/Al₂O₃, Mémoire de Master, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, Algérie, (2015).
- [22] B.S. Tuen, A. Hassan, A. Abu Bakar, Thermal properties and processability of talc- and calcium carbonate-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **18(2)**, 87-94, (2012).
- [23] D.N. Bikiaris, A.Vassiliou, E. Pavlidou, G. P. Karayannidis, Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing, *European Polymer Journal*, **41**, 1965–1978, (2005).
- [24] B.S. Tuen, A. Hassan, A. Abu Bakar, Mechanical properties of talc- and (calcium carbonate)-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **18 (2)**, 76-86, (2012).
- [25] F. Zoukrami, N. Haddaoui, C. Vanzeveren, M. Sclavons, J. Devaux, Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in a polypropylene matrix, *Polymer International*, **57(5)**, 756–763, (2008).
- [26] D. Wang, D. Parlow, Q. Yao, C.A. Wilkie, PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **7(4)**, 203-213, (2001).
- [27] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and Concrete Research*, **23**, 441-454, (2001).
- [28] L. Courard, A. Darimont, M. Schouterden, F. Ferauche, X. Willem, R. Degeimbre, Durability of mortars modified with metakaolin, *Cement and Concrete Research*, **33**, 1473-1479, (2003).
- [29] Z.K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X.Y. Wang, Y.C. Ke, Z. Qi, Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 2063-2068, (1999).
- [30] G.W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase, *Journal of American Ceramic Society*, **42**, 311-324, (1959).

- [31] Y. Chen, X. Zhang, B. Wang, M. Lv, Y. Zhua, J. Gao, Fabrication and characterization of novel shapestabilized stearic acid composite phase change materials with tannic-acid-templated mesoporous silica nanoparticles for thermal energy storage, *RSC Advances* **7**, 15625–15631, (2017).
- [32] G. Lefebvre, Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec) : influence sur leurs propriétés physicochimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Toulouse, France, (2010).
- [33] J.F. Alcover, R.F. Giese, Energie de liaison des feuillets de talc, pyrophyllite, muscovite et phlogopite, *Clay Minerals*, USA, 159-169, (1986).
- [34] W. Shao, Q. Wang, K. Li, Intercalation and exfoliation of talc by solid-state shear compounding (S^3C) using pan-mill equipment, *Polymer Engineering and Science*, **45** (4), 451-457, (2005).
- [35] H. Risite, Matériaux polymères nanocomposites: structure, physico-chimie et mécanique Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Thèse de doctorat, Université MOHAMMED V, Rabat, Maroc, (2015).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Cette étude a permis de contribuer au développement et à la compréhension des différents phénomènes liés à l'interface et aux propriétés des matériaux nanocomposites polymère/argile, allant de l'élaboration, passant par la caractérisation et enfin par la discussion des différents résultats obtenus.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du développement de nouveaux composites à base du PVC ayant des propriétés améliorées en utilisant un mélange de co-charge talc/kaolin calciné (bénéfices réunis) afin d'éviter les inconvénients liés au PVC rigide comme ses faibles propriétés mécaniques, sa faible stabilité thermique et les difficultés de processabilité à cause de sa viscosité élevée. D'autre part, et dans le but d'atteindre une bonne dispersion des charges au sein de la matrice PVC, l'acide stéarique et l'urée ont été utilisés comme traitement mécanique et chimique, respectivement.

Au début, nous avons validé le choix de type de charges à incorporer car en plus de leurs disponibilités et d'après la littérature, le kaolin calciné et le talc possèdent des propriétés essentielles pour l'amélioration des propriétés du PVC rigide.

Le kaolin calciné, le talc et leur mélange avec et sans traitement de surfaces ont été incorporés par voie fondue dans la matrice du PVC rigide. Les composites préparés ont été caractérisés par IRTF-ATR, MEB, test de couple de rotation, DSC, ATG, test de traction et DRX pour évaluer les propriétés structurales, morphologiques, rhéologiques, thermiques et mécaniques.

Les résultats de la présente étude ont prouvé qu'une bonne dispersion de la charge peut être obtenue en utilisant deux composants non toxiques à savoir l'acide stéarique et l'urée comme traitement mécanique et chimique, respectivement. L'analyse IRTF-ATR du talc et du kaolin calciné a montré que la présence majeure de pics d'acide stéarique dans les charges traitées a été considérée comme une preuve que toutes les particules des deux charges ont été bien enrobées d'acide stéarique. D'autre part, la présence de nouvelles bandes après intercalation du kaolin calciné par l'urée ainsi que deux nouvelles vibrations de faible intensité ont apparu après délamination à 1734 et 1365 cm^{-1} . Ceci est une preuve de l'efficacité du traitement chimique où l'urée a réussi à s'insérer dans les couches intermédiaires du kaolin calciné pour faciliter sa délamination. Le groupement $-\text{NH}_2$ de l'urée réagit par la formation des liaisons hydrogène à la fois avec les surfaces siloxane et avec l'alumine du kaolin calciné.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que l'acide stéarique atteint son point de fusion grâce aux frottements induits par le co-broyage à sec et enrobe les particules de charges assurant ainsi une bonne dispersion et une amélioration de la compatibilité interfaciale charge traitées-PVC. Les mêmes résultats ont également montré une bonne intercalation de l'urée et une diminution de la granulométrie du kaolin calciné après délamination.

En comparant les compositions avec et sans traitement, on constate que les composites PVC/charge traitée ont montré un temps de fusion précoce et une viscosité plus faible d'où une amélioration de la processabilité et une facilité de la mise en œuvre.

Le traitement par l'acide stéarique a diminué la viscosité et la température de transition vitreuse (T_g) du PVC rigide, ce qui a signifié qu'il a amélioré la souplesse et la mobilité des chaînes du PVC.

Par ailleurs, nous avons observé que l'effet du traitement mécanique est plus prononcé. Les composites ont présenté une résistance à la traction et un module d'élasticité élevés, ce qui peut être expliqué comme une conséquence de l'amélioration de l'adhérence interfaciale due à une meilleure dispersion de la charge au sein du polymère.

Par contre, le traitement chimique du kaolin calciné a conféré une certaine ductilité au PVC rigide du moment qu'une augmentation significative de l'allongement à la rupture a été observée. La dispersion uniforme et la bonne adhérence à l'interface expliquent l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à base du PVC rigide et l'efficacité des traitements de surfaces réalisés.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme que le traitement mécanique a un effet significatif sur la dispersion des particules des charges et prouve que le kaolin calciné délaminé peut favoriser une légère cristallisation du PVC.

L'étude du comportement thermique par ATG a montré une stabilité thermique plus élevée pour les compositions traitées à base du kaolin calciné par rapport au PVC rigide et retarde sa dégradation d'une part, et d'autre part il protège les parois métalliques des machines face à l'attaque induit par diffusion des chlorures et/ou HCl lors de la mise en œuvre.

De plus, il a été constaté que le mélange des deux charges combine les meilleures propriétés (avantages rassemblés, effet synergique). Les composites PVC/Talc/Kaolin calciné à charges traitées doivent être choisis comme étant les meilleures formulations pour les travaux ultérieurs.

Les résultats des analyses mécanique et thermique se concordent parfaitement avec les résultats morphologiques par microscopie MEB et ceux de l'infrarouge et du DRX et confirment que les composites traités PVC/talc/kaolin calciné présentent une bonne dispersion des particules de charges dans le polymère. Il a été également constaté que le broyage sévère des charges binaires talc/kaolin calciné favorise la bonne dispersion et par conséquent l'amélioration de l'ensemble des propriétés.

Cette recherche fournit des connaissances totalement innovantes et considérablement accrues concernant de nouvelles solutions pour les inconvénients du PVC rigide afin d'améliorer ses propriétés lors de la mise en œuvre et au cours de l'application. En plus les traitements de surface utilisés, et qui sont basés plus sur le co-broyage à sec, sont des méthodes rapides, pas coûteuses, non nocives et surtout efficaces. Les composites PVC/Talc/Kaolin calciné aux propriétés thermiques et mécaniques fortement améliorées ont des applications prometteuses dans les domaines où la performance thermique est exigée ainsi que dans le domaine de construction.

Perspectives

Cette thèse a abouti à de nombreux résultats prometteurs pour le développement d'une formulation du PVC rigide ayant des propriétés mécaniques, thermique et processabilité nettement améliorées tout en protégeant les machines de transformation des chlorures dégagées. Pour une meilleure poursuite de ce travail, la voie est largement ouverte à plusieurs perspectives à savoir :

- Afin d'améliorer encore plus les propriétés mécaniques à savoir la résistance à la traction et le module d'élasticité, un composite talc broyé/kaolin calciné délaminé à 70/30 % doit être élaboré au lieu de 50/50 %.
- Quant aux propriétés mécaniques et thermiques, un composite à base d'une charge traitée par l'acide stéarique/kaolin calciné délaminé à 50/50 % doit être élaboré.
- Il est aussi recommandé d'utiliser d'autres types de charge en appliquant les mêmes traitements de surfaces.
- La réalisation d'un tel processus pourra être envisagée à l'échelle industrielle.

Summary

Rigid PVC has some disadvantages such as poor mechanical properties, low thermal stability and difficult processing. In order to improve its properties, the present study aims to develop a PVC-based composite using a combination of talc and calcined kaolin as filler. For comparison, PVC/talc and PVC/calcined kaolin composites have also been prepared and studied. The calcined kaolin was modified with urea to increase its surface area by intercalation/delamination (chemical treatment), while the surface of both fillers was coated with stearic acid for good compatibility with PVC (mechanical treatment). The composites were prepared by melt mixing using a Brabender plastograph. From the Brabender couple, a reduction in viscosity and melt time was detected by adding the treated fillers, thus ensuring improved processability of the rigid PVC composites. The results showed that the surface treatments promote the dispersion of talc and calcined kaolin particles uniformly in the PVC matrix and proved the improvement of thermal stability and mechanical properties of rigid PVC. Binary filler-based composites combined the good properties of both (synergism).

Keywords: Nanocomposites, rigid PVC, Talc, calcined Kaolin, Urea, stearic acid.

Résumé

Le PVC Rigide présente certains inconvénients tels que de faibles propriétés mécaniques, une faible stabilité thermique et une difficulté de mise en œuvre. Afin d'améliorer ses propriétés, la présente étude vise à développer un composite à base du PVC en utilisant une combinaison de talc et de kaolin calciné comme charge. A titre de comparaison, des composites PVC/talc et PVC/kaolin calciné ont également été préparés et étudiés. Le kaolin calciné a été modifié avec l'urée pour augmenter sa surface par intercalation/délamination (traitement chimique), tandis que la surface des deux charges a été enrobée par l'acide stéarique pour une bonne compatibilité avec le PVC (traitement mécanique). Les composites ont été préparés par mélange à l'état fondu à l'aide d'un plastographe de type Brabender. À partir du couple Brabender, une réduction de la viscosité et du temps de fusion a été détectée en ajoutant les charges traitées, assurant ainsi une amélioration de la processabilité des composites du PVC rigide. Les résultats ont montré que les traitements de surface favorisent la dispersion des particules de talc et de kaolin calciné uniformément dans la matrice du PVC et ont prouvé l'amélioration de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques du PVC rigide. Les composites à base de charges binaires ont combiné les bonnes propriétés des deux (synergisme).

Mots-clés : Nanocomposites, PVC rigide, Talc, Kaolin calciné, Urée, acide stéarique.

ملخص

للبولي فينيل كلورايد الصلب بعض العيوب مثل الخواص الميكانيكية الضعيفة والاستقرار الحراري المنخفض وصعوبة المعالجة. من أجل تحسين خصائصه، تهدف الدراسة الحالية إلى تطوير مركب البوليفينيل كلورايد باستخدام مزيج من التلك والكاولين المكلس كمواد للحشو للمقارنة، تم تحضير وفحص مركبات البوليفينيل كلورايد / التلك والبوليفينيل كلورايد / الكاولين المكلس. تم تعديل الكاولين المكلس باليوريا لزيادة مساحة سطحه عن طريق الإقحام / التفريغ (معالجة كيميائية)، بينما تم طلاء سطح كلا مواد الحشو بحمض دهني من أجل توافق جيد مع البوليفينيل كلورايد (معالجة ميكانيكية). تم تحضير المركبات عن طريق الخلط الذائب باستخدام بلاستوجراف برابندر. من عزم دوران البرابندر، تم اكتشاف انخفاض في اللزوجة ووقت الذوبان عن طريق إضافة الحشوات المعالجة، وبالتالي ضمان تعزيز قابلية المعالجة لمركبات البوليفينيل كلورايد الصلبة. أظهرت النتائج أن المعالجات السطحية تعزز تشتت التلك وجزئيات الكاولين المكلس بشكل موحد في مصفوفة البوليفينيل كلورايد وأثبتت تحسن الاستقرار الحراري والخصائص الميكانيكية للبوليفينيل كلورايد الصلب. جمعت مركبات الحشو الثنائية بين الخصائص الجيدة لكليهما (التأثير التآزري).

الكلمات المفتاحية: المركبات النانوية، البوليفينيل كلورايد الصلب، التلك، الكاولين المكلس، اليوريا، حامض دهني.