

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

THESE

Présentée au Département de Génie des polymères

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie des polymères

Par

MOHAMMEDI Nadia

THÈME

Elaboration et caractérisation des composites et nanocomposites à matrice polyoléfinique : Effet de la taille des particules de la charge et des agents compatibilisants.

Soutenue le 06/03/2022 devant le Jury:			
M. GUESSOUM	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Présidente
F. ZOUKRAMI	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
N. HADDAOUI	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
A. HELLATI	MCA	Univ. B. I. B.B.A	Examineur
A. REFFAS	Professeur	Univ. M'sila	Examineur
T. BAOUZ	MCA	Univ. Bejaia	Examineur

REMERCIEMENTS

Au moment d'exposer le résultat de plusieurs années de travail, il m'est particulièrement agréable d'adresser ici, mes remerciements à tous ceux et celles qui y ont contribué d'une façon ou d'une autre.

L'étude présentée dans ce manuscrit de thèse a été réalisée au laboratoire de physico-chimie des hauts polymères (LPCHP), et aussi à l'unité de recherche des matériaux émergents (URMES) de l'université de Sétif-1- sous la direction du professeur F. ZOUKRAMI.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma très sincère gratitude envers ma directrice de thèse madame F. ZOUKRAMI, pour sa disponibilité pour ses encouragements incessants et de sa confiance tout le long de ces années de travail.

Mes remerciements vont au professeur N. HADDAOUI pour sa codirection précieuse dans mon travail. Je tiens à le remercier vivement pour ces conseils éclairés pendant cette période.

Je suis très reconnaissante à l'ensemble des membres de jury. Mes sincères remerciements vont au professeur à l'université de Sétif-1 M. GUESSOUM, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je suis très reconnaissante envers le docteur de l'université de Bejaia T BAOUZ, le professeur A. REFAS, de l'université de M'sila et le professeur A. HELLATI de l'université de Sétif-1- pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de ma thèse. Leurs remarques et suggestions m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de mon rapport.

Un grand merci va à tout le personnel du département du Génie des procédés de l'université de Sétif, en particulier: I Sarroub qui a su m'accorder du temps pour les analyses de l'IR, A.Benmekideche, M.Khitas, L.Latrech, Meriem, Ryad de l'unité des couches minces (UCM) Sétif, ils ont eu toujours la gentillesse de m'accorder le temps, tous les doctorants que j'ai pu côtoyer et qui m'ont aidée à mener à bien mes travaux de recherches.

Je suis très reconnaissante à la précieuse et sans limite aide de Z.Jetwi enseignante à l'université de Skikda, S .Benmesli. I. Debbah Je dis merci aux enseignantes S. Chaoui et N.EL.H Belkham de l'université de Sétif-1-. Je n'en garderai que d'excellents souvenirs.

Peut-être qu'il y a d'autres personnes que j'ai croisé pendant cette période, qui ne me revienne pas en mémoire, je leur dis aussi un grand merci.

Aussi, au personnel du département de l'institut des sciences vétérinaires et des sciences agronomiques de l'université de Batna

Aussi, je remercie le Docteur D-G.LOPEZ et M. FERNANDEZ d'Instituto de Ciencia et Technologia de Polymeros (Espagne) de m'avoir accueilli dans leur laboratoire ainsi que pour leur grande disponibilité qu'ils ont manifesté en permanence.

Enfin, j'aurai une pensée particulière pour ma famille pour son soutien et les encouragements dont ils m'ont fait bénéficier pendant toute cette période.

« Là où il y a une volonté, il y a un chemin ».

Dédicace

A mon défunt père dont le mérite, les sacrifices et les qualités
humaines m'ont permis de vivre ce jour
À mon fils.

A TOUTE MA FAMILLE

SOMMAIRE

Dédicace

REMERCIEMENTS

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I</i>	4
<i>Bibliographie</i>	4
I.1 Généralités sur les charges et les nanoparticules minérales.	6
I.1.1 Dispersion des nanocharges dans les mélanges de polymères	6
I.2 Les composites.....	7
I.2.1 Les composites à base d'argile minérale	7
I.2.2 Les composites à base de nanocharges de carbone	8
I.2.3 Les composites à base de nanoparticules inorganiques.....	8
I.3 L'argile bentonite.....	11
I.3.1 Applications de la bentonite	13
I.3.2 Utilisation de la bentonite dans les polymères	14
I.3.3 Traitement des déchets	14
I.4 Le polypropylène	15
I.4.1 Propriétés et structure de PP	17
I.4.2 Cristallinité du PP pur.....	19
I.5 Agents de couplage.....	19
I.5.1 Le polypropylène greffé à l'anhydride maléique	20
I.5.2 L'acide stéarique.....	21
I.5.3 L-Leucine	22
I.6 Interface et interphase	22
I.6.1 Interface polymère/charge	22
I.6.2 Interface optimale	23
I.7 Structure des argiles.....	23
I.7.1 Principales argiles.....	24
I.7.2 Classification d'une argile	25
I.7.3 Surface spécifique et capacité de fixation	26

I.7.4 La montmorillonite- Généralités	27
I.7.5 Propriétés du gonflement, rôle du cation compensateur.....	28
I.7.6 Capacité d'échange cationique CEC	28
I.7.7 Modifications de la Montmorillonite.....	31
I.8 Autres methodes de modification d'argile.....	34
I.8.1 Greffage d'organosilanes	34
I.8. 2 Utilisation de polymères polaires	34
I.8.3 Utilisation de copolymères à blocs	34
I.9 Comment intercaler/exfolier l'argile	37
I.9.1 La polymérisation in situ	37
I.9.2 L'utilisation de solvants.....	38
I.9.3 L'intercalation à l'état fondu	39
I.10 Diffractogrammes des rayons x des differentes morphologies:(intercalees et exfoliees)[92].....	40
I.11 Interactions entre les surfaces des feuillets d'argile	40
I.11.1 Interactions électrostatiques	40
I.11.2 Forces de Van der Waals	41
I.12 Résultats trouves sur les proprietes mecaniques avec les agents de couplage utilises.....	44
I.13 Résultats trouves concernant l'analyse drx.....	50
I.14 Résultats trouves sur l'etat de dispersion.....	51
I.15 Résultats trouves sur la rheologie	53
I.16 Résultats trouves sur les proprietes thermiques	56
<i>Chapitre II</i>	<i>62</i>
<i>Matériaux et Techniques de Caractérisation.....</i>	<i>62</i>
II.1. Matériaux.....	63
II.1.1. Polypropylène.....	63
II.1.2. Agents de couplage utilisés	63
II.1.3. Bentonite	63
II.2. Elaboration des mélanges à l'état fondu.....	64
II.2.1. Préparation de l'argile	64
II.2.2. Préparation des composites	64
II.3. Techniques de caractérisation utilisée	65
II.3.1. Analyse de diffraction des rayons X(DRX)	65
II.3.3 Microscopie électronique	67

II.3.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	68
II.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	68
II.3.6. Rhéologie à l'état fondu.	69
II.3.7. Les tests de tractions uniaxiales	70
<i>Chapitre III</i>	72
<i>Résultats & discussions</i>	72
III.1. Caractérisation des deux types de bentonites.....	73
III.2. Granulometrie par Laser	73
III.3. Analyse du comportement rhéologique	75
III.3.1 Etude des plastogrammes.....	75
III.4. Caractérisation morphologique (Structurale).....	77
III.4.1 Diffraction de rayons X (DRX)	77
III.4.2. Caractérisation par IRTF.....	78
III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	82
III.5. Propriétés rhéologiques dynamique	87
III.6. Résultats des propriétés mécaniques.....	93
III.7 Propriétés thermiques.....	96
III.7. 1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	96
III.7.2 Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG)	97
<i>Conclusions</i>	101
<i>Références Bibliographiques</i>	103

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Evolution du nombre de publications scientifiques sur le thème des nanocomposites	5
Figure I.2	Schéma décrivant la différence entre interphase et interface	6
Figure I.3	Classification de l'argile naturelle	11
Figure I.4	Structure de la bentonite	12
Figure I.5	(A) Molécules du monomère de PP et du polymère de PP (B) différentes chaînes des stéréo-isomères de PP.	17
Figure I.6	Structure moléculaire de PP-MA.	19
Figure I.7	Mécanisme de greffage d'anhydride maléique sur une chaîne de PP proposés par Heinen et coll dans la thèse de Boucard.	19
Figure I.8	Structure moléculaire de l'acide stéarique.	20
Figure I.9	Schéma de la formation d'une monoglycéride par réaction entre le glycérol et un acide gras.	20
Figure I.10	Isomères des monoglycérides dans les huiles végétales naturelles.	21
Figure I.11	Structure moléculaire de L-Leucine.	21
Figure I.12	Représentation schématique de l'organisation texturale d'une argile.	24
Figure I.13	Structure de la montmorillonite.	25
Figure I.14	Forme des particules argileuses: flocons, lattes et aiguilles.	26
Figure I.15	Quelques alkylammoniums commerciaux utilisés avec l'argile.	29
Figure. I.16	Sels importants à base d'imidazolium et de phosphonium utilisés comme intercalant pour la modification de la montmorillonite.	30
Figure I.17	Modification d'une argile native par un échange d'ion sur M^{n+} , cation métallique avec un cation organique.	31
Figure I.18	Spectres DRX d'une montmorillonite non traitée, légèrement gonflée et fortement gonflée..	32
Figure I.19	Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicate [69-70]. a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo-trimoléculaires, d) paraffiniques.	33
Figure I.20	Intercalation avec polymérisation in situ.	36

Figure I.21	Intercalation de polymère en solution.	37
Figure I.22	Intercalation par voie fondue.	38
Figure I.23	Différentes microstructures des nanocomposites [92]	39
Figure I.24	Mécanisme de renfort en matériaux composites[1]	44
Figure I.25	DRX de nanocomposites PEBD/MMT a)[110]	50
Figure I.26	DRX de nanocomposites PEBD/MMTb)[110]	50
Figure I.27	(a) Micrographie des composites PP/NCC.(b) Micrographie de PP/TNCC, (c) Micrographie de PP/TNCCAS à 2,5 % de nanoparticules de CaCO ₃	52
Figure I.28	Comparaison de la viscosité complexe (η^*) des composites de PP chargé à 2,5 % de bentonite en fonction de la fréquence avec les différents traitements.	54
Figure I.29	Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le bloc 1 de NC.	55
Figure I.30	Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le bloc 2 de NC	55
Figure I.31	Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le bloc 3 de NC.	55
Figure II.1	schéma du montage expérimental de DRX.	65
Figure II .2	Eprouvette de tractions obtenues sur un film.	70
Figure III.1	Distribution granulométrique des particules de la Bent-m.	73
Figure III.2	Distribution granulométrique des particules de la Bent-M.	74
Figure III.3	Variation du couple en fonction du temps des composites PP/bent-m sans agent de couplage et couplés avec PP-MA, AS et AA.	75
Figure III.4	Variation du couple en fonction du temps des composites PP/bent-M sans agent de couplage et couplés avec PP-MA, AS et AA.	76
Figure III.5	Spectre de diffraction X du polypropylène pur et les différents composites PP/bent-m.	77
Figure III.6	Spectre de bentonite de Maghniabent-m(a) et bentonite de Mostaganem bent- M(b.)	78
Figure III.7	Spectre IRTF de PP pur (a), AA (b), PP/bent-m/AA et PP/bent-M/AA	79

Figure III.8	Spectre IRTF de PP pur (a), PP-MA (b), PP/bent-m/PP-MA (c) et PP/bent-M/PP-MA.	80
Figure III.9	Spectre de PP pur, AS (b), PP/bent-m/AS (c) et PP/bent-M/AS	80
Figure III.10-a	Micrographie du composite PP/bent-m.	82
Figure III.10-b	Micrographie du composite PP/ bent-m/ PP-MA	82
Figure III.10-c	Micrographie du composite PP/ bent-m/ AS	83
Figure III.10-d	Micrographie du composite PP/ bent-m/AA.	83
Figure III.10-e	Micrographie du composite bent-M/PP	84
Figure III.10-f	Micrographie du composite PP/ bent-M/ PP-MA	84
Figure III.10-g	Micrographie du composite PP/ bent-M/AS	85
Figure III.10-h	Micrographie du composite PP/ bent-M/AA	85
Figure III.11	Module de conservation en fonction de la fréquence des composites PP/bent-m compatibles avec PP-MA, AS et AA.	86
Figure III.12	Module de perte en fonction de la fréquence des composites PP/bent-m compatibles avec PP-MA, AS et AA	
Figure III.13	Module de conservation en fonction de la fréquence des composites PP/bent-M compatibles avec PP-MA, AS et AA.	87
Figure III.14	Module de perte en fonction de la fréquence des composites PP/bent-M compatibles avec PP-MA, AS et AA.	
Figure III.15-a	Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-m compatibles avec PP-MA, AS et AA à faible fréquence.	88
Figure III.15-b	Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-m compatibles avec PP-MA, AS et AA à haute fréquence.	89
Figure III.16-a	Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-M compatibles avec PP-MA, AS et AA à faible fréquence.	90
Figure III.16-b	Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-M compatibles avec PP-MA, AS et AA à haute fréquence.	90
Figure III.17	Courbes ATG des composites PP/bent-m.	95
Figure III.18	Courbes ATG des composites PP/bent-M.	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	les différents composites et leurs applications dans les différents domaines [20].	10
Tableau I.2	Exemples de quelques montmorillonites naturelles commerciales modifiées organiquement par échange cationique.	35
Tableau I.3	Energie d'intercalation entre deux lamelles d'argile en fonction de la distance interlamellaire l , en comparaison avec l'énergie de la liaison covalente carbone-carbone (Ec-c).	42
Tableau I. 4	propriétés thermiques des NC préparés [126].	59
Tableau I. 5	Propriétés mécaniques des systèmes de PP/BraWB contenant différentes concentrations de bentonite [127].	60
Tableau II.1	Caractéristiques du polypropylène.	62
Tableau II.2	Les différentes formulations préparées.	64
Tableau III.1	analyse physico-chimique de la bent-m et de la bent-M	72
Tableau III.2	Le diamètre (D) de la bentonite de Maghnia et de la bentonite de Mostaganem	73
Tableau III.3	Propriétés mécaniques des composites avec les différents taux en argile	92
Tableau III.4	Propriétés thermiques obtenues par DSC du PP et de ses composites..	93
Tableau III.5	Paramètres thermogravimétrique des différents composites à l'air.	95

LISTE DES ABREVIATIONS

PP	Polypropylène
PEHD	Polyéthylène haute densité
PP-MA	Polypropylène greffé par l'anhydride maléique
AM	Anhydride maléique
AA	Acideaminé
AS	Acidestéarique
Bent-m	Bentonite de Maghnia
Bent-M	Bentonite de Mostaganem
NC	Nanocomposite
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
MEB	Microscopie électronique à balayage
ATG	Analyse thermogravimétrique
HDAA	PE greffé par l'acide acrylique
HDMA	PE greffé par l'anhydride maléique
IRTF	infrarouge à transformée de Fourier
OG	l'oxyde de graphène
NG	feuilles de graphène
MMT	Montmorillonite
PP/NCC	Polypropylène chargé de carbonate de calcium nanométrique traité
PP/TNCC	Polypropylène chargé de carbonate de calcium nanométrique traité
PP/NCCAS	Polypropylène chargé de carbonate de calcium nanométrique traité de l'acide stéarique
PP-i	Polypropylène isotactique
PP-a	Polypropylène atactique
PP-s	Polypropylène syndiotactique
PA 6	Polyamide 6

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction

Un matériau composite/ nanocomposite (NC) est constitué d'une résine et d'un renfort, dont l'objectif est d'améliorer les caractéristiques de la résine tout en réduisant le coût de production. D'un point de vue mécanique, le système charge-résine se comporte comme un matériau homogène. La matrice forme une phase continue dans laquelle le renfort est dispersé autour d'elle, un composite est formé aussi d'une autre phase appelée interphase qui est une nouvelle phase formée par la combinaison de la matrice et le renfort. La performance du composite est déterminée par le degré de l'étendue des forces chimiques et physiques agissant entre les composants du composite pour stabiliser tout le système multiphasique [2].

Un matériau nanocomposite se compose de plusieurs phases dont au moins une, de ces phases est de l'ordre du nanomètre (10^{-9} m). Mise à l'échelle pourrait être utile : une pièce de monnaie est de l'ordre de 1-2 mm, ou 10^{-3} m, une fibre de carbone couramment utilisé dans les articles de sport a environ un diamètre de 7 μ m ou 10^{-6} m, un autre exemple une liaison chimique carbone-carbone, l'unité de base de la vie humaine, est de l'ordre de 1.5 Å ou 10^{-10} m [3]. A ce niveau, il y a création d'interfaces qui est très importantes pour l'amélioration des propriétés des matériaux. Le rapport entre la surface et le volume du matériau renforcé lors de la préparation des nanocomposites exprime la relation structure-propriété. Les nanocomposites offrent des opportunités à grandes échelles et permettent de résoudre des problèmes liés à l'industrie médicale, pharmaceutique, l'emballage alimentaire, l'électronique et l'industrie de l'énergie. Le défi et l'intérêt pour le développement des nanocomposites est de trouver des moyens de créer des composants macroscopiques qui bénéficient des propriétés physiques et mécaniques uniques des très petits objets en leur sein [4].

Le renfort apporte au matériau composite une plus grande performance mécanique alors que le rôle de la matrice est de transmettre à la charge la charge mécanique externe et de protéger les charges contre les attaques externes. Le type d'association de la matrice d'armature dépend des contraintes imposées par le concepteur: caractéristiques mécaniques élevées, bonne stabilité thermique, coût, résistance à la corrosion, etc.....

Il existe un large éventail de nanocharges, telles que les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone, les silices colloïdales etc. Les argiles prennent le devant car elles sont facilement exploitables et les ressources naturelles sont très importantes. Les argiles possèdent la structure de feuillet dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre avec une

dimension latérale de plusieurs dizaines de nanomètre à quelques microns. Cette structure en plaquettes augmente les propriétés barrières aux gaz (CO₂ et O₂) et aussi la résistance au feu, ces propriétés sont spécifiques uniquement aux polymères NC à base d'argile lamellaire. Plusieurs méthode de préparation des nanocomposites existent, nous citons les plus importantes : la polymérisation in situ, la polymérisation en solution et l'intercalation à l'état fondu.

L'objectif de cette thèse est l'obtention d'un matériau aux propriétés thermiques, mécaniques par le contrôle de sa morphologie et l'ajout de la bentonite pure. Une étude des caractéristiques morphologiques, ainsi que des propriétés thermiques, rhéologiques, mécaniques des mélanges composites élaborés a été réalisée, dans le but de comprendre les effets des charges et des agents de couplage et de comparer les propriétés optimales. Un objectif complémentaire est également d'évaluer les performances des mélanges préparés.

L'idée est de mieux cerner la contribution des trois agents comptabilisant passant de l'acide stéarique qui une chaîne longue avec une tête polaire, aller vers L-Leucine qui est une chaîne moyenne assez polaire et les comparer au PP-MA. En parallèle une caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par diffraction des rayons X (DRX) seront faites.

Cette thèse est divisée en 3 chapitres:

Chapitre I: Ce chapitre comporte une synthèse bibliographique réalisée sur les systèmes nanocomposites à base de polypropylène et de bentonites. Les applications de la bentonite, les différents agents de couplage et les procédés de transformation des nanocomposites

Chapitre II: Ce chapitre décrit les différents matériaux employés ainsi que le détail des protocoles utilisés pour les mettre en œuvre et les caractériser, l'impact des différents agents de couplage ayant conduits à des améliorations des propriétés mécaniques, rhéologiques, même si les charges sont utilisées à l'état brut.

Chapitre III: le dernier chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux. Une comparaison a été faite avec les matériaux ainsi préparés avec l'association des agents de couplage, la bentonite et la matrice chargée non couplée. Ces résultats sont ensuite analysés et comparés avec des travaux similaires de la littérature

Enfin on termine la thèse par des conclusions générales et des recommandations pour une éventuelle continuation de ce travail.

Chapitre I
Bibliographie

Le thème des nanocomposites a commencé à la fin des années 1980, avec les publications d'une équipe de chercheurs de l'entreprise Toyota [5] en explorant la diversité des matrices polymères (thermoplastiques, élastomères et thermodurcissables) et de nanocharges (les argiles modifiées et les nanotubes de carbone). Une importante croissance du nombre de publications scientifiques qui traitent le sujet des nanocomposites depuis les années 2000 jusqu'à nos jours, a été constaté, comme l'indique la figure I.1. En effet, des compagnies investies des billions de dollars par année pour développer de nouveaux matériaux composites polymère /nanoclay. La production globale des plastiques a augmenté de sept fois, de 50 tonnes métriques (Tm) dans les années 1976 à 322 Tm en 2015 dans les années 2018, la production globale est plus de 360 Tm [6]. Dans la même année la production de l'Europe est de 62 Tm, elle fournit près de 1.6 million de postes de travail à plus de 60000 compagnies, le chiffre d'affaire de ces entreprises est plus de 360 billion d'euros.

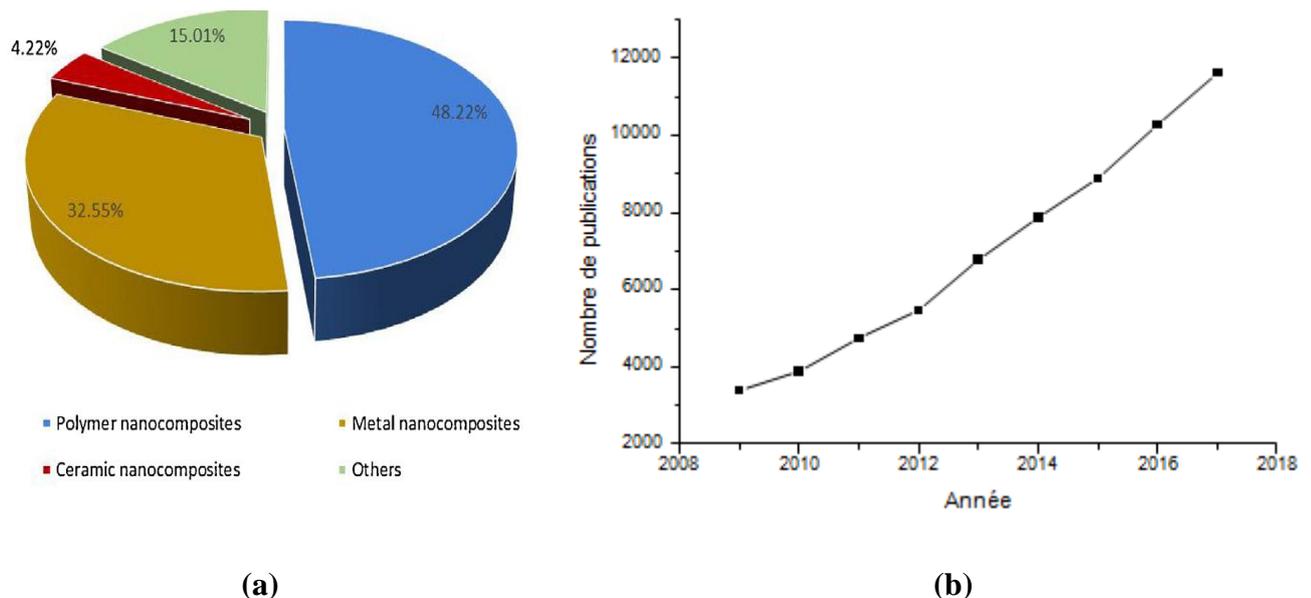


Figure I.1: Evolution du nombre de publications scientifiques sur le thème des nanocomposites : a),b)[7].

Le but de ce chapitre bibliographique est de faire un rappel des connaissances concernant les différents thèmes qui vont être abordés dans ces travaux. Nous nous intéressons, dans un premier temps, aux charges minérales et plus particulièrement aux argiles en rappelant leur historique, leur modification et leurs propriétés physiques.

I.1 Généralités sur les charges et les nanoparticules minérales

I.1.1 Dispersion des nanocharges dans les mélanges de polymères

Le nom donné à la charge englobe toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier ses propriétés physiques (mécaniques, électriques, thermiques...), avec un prix de revient réduit. Les charges sont classées selon plusieurs critères,

- Leur morphologie, qui est de quatre types : cubique, sphérique, lamellaire et fibrillaire.
- Leur facteur de forme, c'est le rapport entre la longueur et l'épaisseur. Les charges lamellaires possèdent un haut rapport de forme ou une grande surface, qui pourrait créer de nombreuses d'interaction qui pourront entrer en contact avec la matrice polymérique.
- Leur échelle, qui peut être micrométrique ou nanométrique. Une nanoparticule possède une de ses dimensions qui est inférieure à 100 nm.

Elaborer un nanocomposite, c'est incorporer des nanoparticules dans la matrice polymériques. Ces matériaux, sont désignés ainsi car ils comportent des particules nanométriques et présentent des nanostructures qui leur confèrent des propriétés meilleurs que celles des macro- ou microcomposites. Cela n'étant pas possible si la dispersion des nanoparticules n'est pas adéquate (absence d'agrégats) une plus grande interface est crée et peut générée des interphases favorables. L'interphase est définie comme une zone tridimensionnelle entre deux phases, différente de l'interface, la limite bidimensionnelle entre deux surfaces (figure I.2)[8].

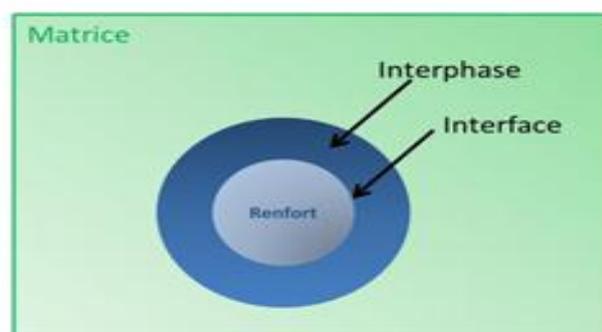


Figure I.2: Schéma décrivant la différence entre interphase et interface[8].

I.2 Les composites

Les composites peuvent être classés sur la base du matériau de la matrice, de la forme de la phase dispersée et du type de renfort. Selon le matériau de la matrice des composites on a : [2].

- Les composites métalliques.
- Les composites polymères.
- Les composites non métalliques.

Sur la base du renfort, on peut constater trois catégories de nanocomposites[9].

- Les composites à base de d'argile minérale.
- Les composites à base de nanoparticules inorganiques.
- Les composites à base de fibres de carbone.

Les NC de nature polymère-matrice ont des propriétés supérieures à celle de NC de nature céramique ou métallique en termes de propriétés de traction mécanique, de conductivité thermique, de résistance à la chaleur et aussi de réponse physique [10].

I.2.1 Les composites à base d'argile minérale

L'argile fait partie des charges les plus importantes pour préparer les NC de PP, en particulier avec la montmorillonite (MMT) organiquement modifiée. La MMT est le phyllosilicate probablement le plus utilisé comme additif dans la technologie des polymères composites. Des nanocomposites renforcés par la cloisite^R 15A et l'agent de couplage PP-MA ont été employés pour former des NC de PP-i-MMT. Une amélioration importante des propriétés mécaniques et thermiques ont été notées avec un faible chargement massique (0.25-0.5wt%) [11]. D'autres NC renforcés par trois types de nanofibres la cloisite 15A, la Dellite 67 G et l'hydrotalcite synthétique modifiées par les acides gras en utilisant toujours le PP-MA comme agent de couplage ont été étudiés. Il a été mentionné une amélioration de la stabilité thermique tandis que la tension à la rupture était similaire à celle du PP pur malgré le taux de la charge élevé[12].

I.2.2 Les composites à base de nanocharges de carbone

Deux critères affectent la synthèse des composites ou NC en utilisant les nanocharges de carbone ce sont les propriétés et le degré de dispersion. La découverte des nanocharges de carbone comprenant les nanotubes de carbone, les fullerenes, le noir de carbone, les fibres de carbone, les graphenes, ont amélioré les propriétés du polymère pur. Le nombre de publication ne cesse d'augmenter d'une année à une autre, les scientifiques focalisent leur recherche des composites de carbone sur deux caractéristiques pour évaluer la performance des composites: les propriétés mécaniques et les propriétés électriques. Parmi toutes les charges, le graphène attire la plus grande attention des chercheurs car ce dernier possède d'excellentes propriétés dans de applications variées. Le graphène est hexagonal et hybridé sp^2 constitué de mono-couche de carbone, de l'autre côté l'oxyde de graphène (OG) et l'oxyde de graphite sont des formes graphitiques modifiées. L'oxyde de graphène est constitué de mono-, bi- ou plusieurs couches de feuillets de graphène tandis que l'oxyde de graphite de multicouches. L'OG offre de grande potentialité dans de large applications à cause de ces quelques couches dans sa structure, cela réduit l'agglomération au cours du cisaillement du mélange [13].

L'addition de GN comme nanocharges dans le polymère PP améliore la performance du NC obtenu. La même observation a été faite par **Mistretta et al**[14], où le taux de GN ajouté engendrait 64 % et 54 % d'augmentation du module de Young et de résistance à la traction par rapport au polymère pur respectivement. En augmentant le taux de la charge de NG de 3% le module de Young et la résistance à la traction ont atteints des augmentations de 100% et 81 % respectivement. Au contraire, l'élongation à la rupture montre une réduction importante à faible chargement allant de 0.2-0.5 % en masse. Le grand rapport de forme, les fortes interactions développées, l'amélioration des propriétés mécaniques de NG sont des facteurs qui améliorent le transfert de la contrainte dans l'espace interfoliaire en limitant le mouvement des chaînes de polymère [15].

I.2.3 Les composites à base de nanoparticules inorganiques

Les matériaux polymère chargés de nanoparticules métalliques (or, bronze, fer, et cuivre) ont reçu une attention importante à cause de leurs propriétés uniques comme

l'optoelectronique, magnétique, catalytique, et antibactérienne leur permettant des applications dans divers domaines (par exemple, optoélectronique, les capteurs, la catalyse,

protection de l'environnement, etc...) [16]. Les nanoparticules d'oxyde de métal (comme le TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4) sont des exemples de nanocharges incorporés à la matrice pour retarder les flammes, utilisées dans la photo-catalytique. Ces nanocharges

possèdent aussi des propriétés anti-bactériennes [17]. Des nanocomposites de polyamide 6 (PA 6) renforcées par 2 % de nanoparticules de bronze présentent d'excellentes propriétés antibactériennes sur un large spectre de bactéries (incluant les bactéries gram-négative et gram-positives) comparé au PA-6 pur [18]. Les nanoparticules de ZnO sont efficaces dans la catalyse et sont suggérées dans la polymérisation de l'acide lactique (LA) dans le poly (acide lactique) (PLA). En outre, le traitement de ces nanoparticules par l'éthoxycaprylylsilane retient les caractéristiques intrinsèques de PLA [19]. Aussi le traitement de la surface des nanoparticules de TiO_2 en présence de l'acide lactique peut améliorer leur dispersion dans la matrice polymérique. Le tableau I.1 illustre les différents composites et leurs applications dans les différents domaines [20].

Tableau I. 1: Les différents composites et leurs applications dans les différents domaines [20]

I.3 L'argile bentonite

Matrices	Groupes industriels	Nanocharges	Propriétés	Applications
Polyamide, principalement PA 6	Toyota, AlliedSignal, UBE, Nanocor, Unitica, Showa Denko, Bayer, SolutiaDow	Silicates exfoliés, 1-3 % Na-montmorillonite	En comparaison du PA : densité et transparence équivalente ; HDT supérieure de 70 °C ; module de traction : 70 % supérieur ; module de flexion ; 130 % supérieur ; perméabilité à l'oxygène : 50 % inférieure ; inflammabilité : 70 % inférieure.	Automobile, équipements de jardin, télécommunications, aérospatiale, propriétés barrière, etc.
Polyoléfines, principalement PP et ses copolymères	Basell, GM, Southern Clay Product Inc., Toyota, Ford, Dow Plastics, Magna International	Smectites exfoliées 5% en masse ; un compatibilisant est nécessaire, comme le PP-anhydride maléique	Faible densité (0,91 g/mL) avec une rigidité équivalente à un microcomposite contenant 35 % en masse de talc ; stabilité dimensionnelle ; faible température de transition fragile - ductile ; inflammabilité inférieure de 75 %, excellent état de surface	Automobile : planches de bord, panneaux de porte, garnitures intérieures, etc.
Polystyrène (PS) et mélanges	Toyota	Argiles traitées en surface, 4,8 % en masse	Résistance améliorée ; module d'Young supérieur de 37 % ; expansion thermique 43 % plus faible	Aérospatiale, automobile
Polyéthylène téréphtalate PET	Eastman, Bayer, BASF, Tetra-Laval	Mise en suspension de l'argile durant la polycondensation	Transparence ; faible perméabilité ; amélioration de la résistance et de la rigidité ; faible densité	Emballage alimentaire, en particulier pour les boissons
Copolymère éthylène acétate de vinyle EVA	Nanocor, Mitsubishi	Particules smectiques exfoliées 5% en masse	Couche centrale dans les multicouches	Films d'emballage, pour les aliments sensibles à l'humidité et à l'oxygène
Poly (oxyméthylène) POM	Showa Denko, Bayer	Montmorillonite	Faible gauchissement ; faible retrait ; bonne qualité de surface ; augmentation du HDT de 45°C ; augmentation du module de 40 %	Automobile : capot moteur
Polyoléfines	Toyota, Mitsui, Showa Denko, Mitsubishi	différents types	Faible densité ; augmentation de la rigidité et de la résistance	Automobile

L'argile est constitué selon Santos[21] de groupe de minéraux, associé aux impuretés constituant la matière organique comme les sels solubles, quartz, mica, pyrite, calcite, chlorite, sulfates, sulfites, carbonate et d'autres résidus. La composition chimique de l'argile est formée essentiellement par des hydrates de silicates d'aluminium, le fer et le magnésium. Chaque argile est composée d'une argile minérale individuelle, ou un ensemble d'argiles (figure I.3) La bentonite, est spécifiquement composée de minéraux d'argile du groupe smectite, prédominé par la montmorillonite.

L'argile bentonite est l'un des nombreux renforts de nanoparticules utilisés pour les composites polymères. La bentonite est une argile naturelle formée par l'altération in situ des cendres volcaniques et des roches (figure I.4). L'argile bentonite est constituée principalement de montmorillonite, en plus de la montmorillonite on trouve d'autres minéraux argileux comme l'illite, la kaolinite, le quartz et les carbonates. La bentonite appartient au groupe des phyllosilicates 2:1 et la famille de smectites. La structure cristallographique de la bentonite se compose de couches empilées faites de deux tétraèdres de silice en sandwich d'une feuille d'alumine octaédrique à bords commun. La feuille tétraédrique de la couche de silice se compose de groupe SiO_4 liés entre eux pour former un réseau hexagonal $Si_4 O_{10}$.

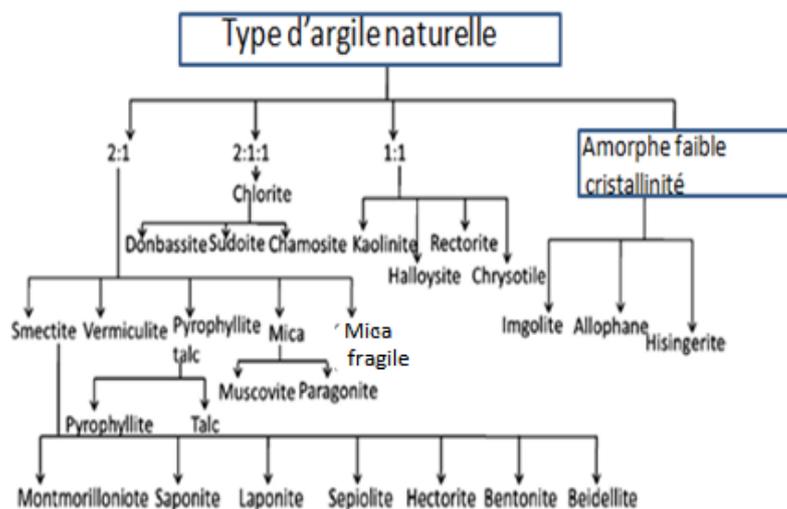


Figure I. 2: Classification des argiles naturelles [22].

La couche d'alumine tétraédrique se compose de deux feuillets d'oxygènes ou d'hydroxyles entre lesquelles des atomes d'aluminium centrés octaédriquement, équidistants de six hydroxyles ou oxygènes. Toutes ces trois couches forment un système de feuilles superposées. L'épaisseur de chaque couche est d'environ 1 nm et sa longueur peut varier de 300Å à plusieurs microns. Les couches adjacentes sont séparées par un espace appelé espace

interfolier ou galerie. En raison de sa composition, les atomes d'aluminium sont remplacés par le magnésium ceci provoque des différences de valences d'Al et de Mg, ce qui crée à son tour des charges négatives réparties dans le plan des plaquettes qui sont équilibrées par des contre-ions positifs,

Généralement des ions sodium, situé entre les galeries des particules d'argiles inorganiques, plaquettes. La formation des polymères composites n'est pas possible qu'avec des polymères hydrophiles. Afin de rendre l'argile inorganique compatible avec les polymères organiques, les argiles sont modifiées organiquement en échangeant les cations interfolier avec des tensioactifs cationiques organiques comme les sels ammoniums quaternaires, les imidazoles d'alkyle et les composés phosphoniques. Les tensioactifs cationiques ont de longues queues aliphatiques et des têtes cationiques qui interagissent avec la surface des silicates chargés négativement, conduisant ainsi à un espace interfolié plus grand. La modification organique réduit l'énergie de surface des particules d'argile inorganique, améliorant leur mouillabilité avec la matrice polymère [23], [24] et [25].

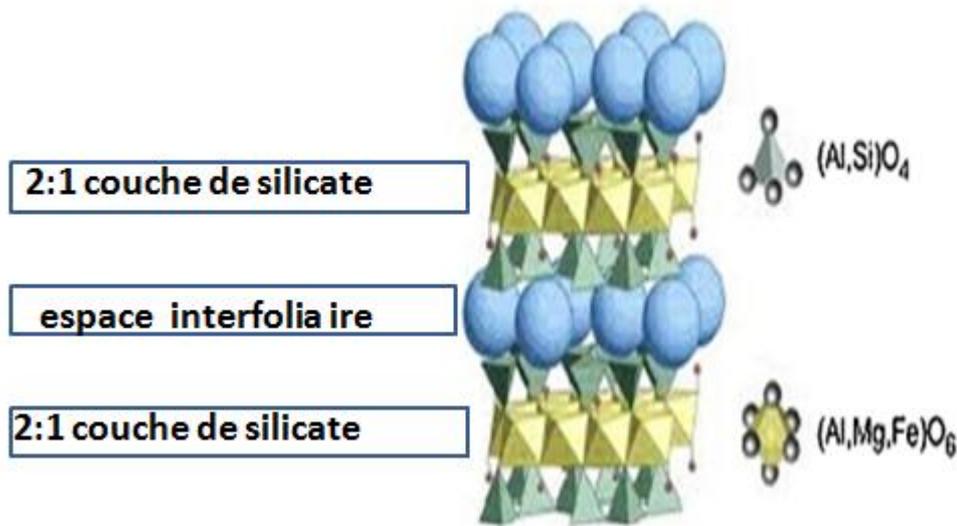


Figure I.3: Structure de la bentonite [26].

I.3.1 Applications de la bentonite

Un biocarburant a été récupéré à partir de la purification d'huile de cuisson usée en utilisant une argile Brésilienne traitée. Moins agressive à l'environnement comparé au traitement industriel courant. Ce nouveau processus réduit quelques éléments métalliques de l'argile sans compromettre la structure cristalline. Ce biocarburant a l'apparence du carburant, la couleur, la viscosité cinématique, la densité, la quantité d'eau, l'acidité, l'indice de saponification, et le comportement vis-à-vis de la combustion [27].

La bentonite a été utilisée dans les pansements pour accélérer le processus de guérison des plaies. L'étude faite par **Vajanthri** a permis de synthétiser deux matériaux avec le polyvinyl alcool PVA et la bentonite organique modifiée OBENT d'un côté et de l'autre côté le PVA, la OBENT et le miel. L'étude montre que la bentonite possède des propriétés mécaniques, chimiques et physiques appropriées pour le pansement, en outre le miel associé à la bentonite donne le pansement des propriétés antibactériennes et d'autres propriétés bénéficiaires à la peau. Les composites préparés de PVA-OBENT sans miel pourraient être utilisés pour les plaies à haute teneur en liquide et à libération d'exsudat, tandis que les composites PVA-OBENT avec miel conviennent aux plaies sèches [28].

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentoniques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudres compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [29].

I.3.2 Utilisation de la bentonite dans les polymères

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères ayant de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes, il a été utilisé pour la rétention des métaux lourds tels que les ions du chrome hexavalent Cr(VI). L'introduction de polyélectrolytes tels que le poly(4-vinylpyridine) dans la structure des argiles confère aux matériaux résultants des propriétés thermiques et de stabilité chimique améliorée, en effet les charges positives des polyvinylpyridiniums formées en milieu acide favorisent un meilleur pouvoir adsorbant envers les colorants anioniques [30].

I.3.3 Traitement des déchets

L'eau peut être contaminée par une grande variété de substance toxique, comme les métaux lourds, les molécules aromatiques, les colorants. C'est une préoccupation potentielle pour la santé. Le phénomène d'adsorption est une technique largement utilisée pour déplacer ces métaux de l'eau. De nouveaux adsorbants se sont développés ces dernières années [31]. Les composites PP/argile possèdent une grande capacité d'adsorption qui donne une longévité au cycle de l'eau traitement/assainissement due à son accès facile, un échange

cationique efficace, une grande surface spécifique, faible prix et faible toxicité [32]. Une adsorption efficace (capacité, sélectivité, et réutilisation) est affectée par l'échange des cations, la structure de la matrice, la technique de modification, et l'existence de l'eau entre les feuillets de l'argile [33], [34]. Des NC Polymère/argile se sont développés et utilisés comme des adsorbants prometteurs [32].

Kara et coll[35] ont élaboré le poly(vinylimidazole)/(PVI/ sépiolite nanocomposite par polymérisation in-situ. Ce matériau synthétisé est un adsorbant efficace pour Hg (II) se trouvant dans l'eau usée. Grâce à la dispersion uniforme de la sepiolite au sein du polymère, le matériau présente une grande adsorption comparée à la sepiolite seule. L'adsorption des ions Hg(II) se fait à un pH optimal égal à 6, tandis que la capacité de l'adsorption augmente avec la température. **Yildiz et coll**[36] synthétise un nanocomposite de PVI et de bentonite PVI/bentonite pour déplacer les anions du colorant rémazol black B(RB) se trouvant dans les eaux usées. Le maximum d'adsorption que le composite peut atteindre est de (230 mg/L) à pH égal à 2. Un autre nanocomposite de polyacrylonitrile PANI/bentonite a été synthétisé par **Liu et coll**[37] par la méthode de polymérisation induite par plasma pour déplacer les ions uranium (VI) des solutions aqueuses. La température, le pH et la force ionique sont des facteurs importants pour l'adsorption de l'uranium sur les surfaces de la PANI/bentonite. L'adsorption peut être améliorée en utilisant un acide humique dont le pH est < 6.5.

La bentonite permet la fixation de biomolécules. **Ozturk et coll**[38] ont développé un microcomposite bentonite-histidine (Bent-His) de diamètre (38-105µm) pour l'absorption de l'immoglobine-G (IgG) provenant du sérum humain. L'affinité pseudo-spécifique du ligand L-histidine réagit avec une liaison covalente sur la structure de la bentonite. Une adsorption de 15.6 mg/g est obtenue sur le sorbant d'affinité Bent-His microcomposite lorsqu'il est utilisé en solution aqueuse. La quantité maximale d'adsorption de IgG à partir de la solution aqueuse dans un tampon de phosphate est de 15 mg/g à pH 7. Une très grande adsorption est obtenue à partir du plasma humain (plus de 89.6 mg/g) avec une pureté de 94.5%. Les molécules de IgG peuvent être adsorbées et désorbées plusieurs fois avec le système microcompositesorbant d'affinité sans la perte notée de la capacité d'adsorption des molécules d'IgG.

I.4 Le polypropylène

Le polypropylène isotactique (i-PP) a été synthétisé en 1953 par Giulio Natta, les autres polypropylènes dont la structure est stériquement ordonnée ont été développés par Karl Ziegler lors de leurs recherches sur les catalyseurs organométalliques, les deux professeurs ont

reçu le prix Nobel en 1963 pour leur recherche dans le domaine de la chimie et la technologie des hauts polymères.

Le PP est un thermoplastique, dont la densité est de (0.898-0.908 pour PP-i), sa température de fusion est de (160°C-166 °C pour PP-i). Le PP présente une grande inertie chimiques, il peut être produit en différentes structures et différentes propriétés , avec les différents processus, il peut être modifié en ajoutant des agents de renforts, des fibres ou autres polymères, et peut être aussi greffé avec des groupements fonctionnels variés [39] par conséquent le PP possède une grande diversité d'applications, parmi tous les autres plastiques.

L'emballage est la majeure application du PP, les films de PP d'épaisseur moins de 254 µm sont fabriqués par le processus d'extrusion à cause de sa flexibilité, de sa résistance à l'humidité et de sa stabilité thermique. Les films de PP sont utilisés en tant que matériau d'emballage flexible pour l'alimentation, les vêtements, et le tabac. Les feuilles de PP (~ 1 mm) d'épaisseur, sont aussi fabriqués par le procédé d'extrusion suivi du thermoformage. Les feuilles de PP peuvent prendre la forme désirée et peuvent être utilisés comme des conteneurs rigides pour transporter et conserver différents produits qui sont fabriqués par le processus de moulage par injection. Les bouteilles ou encore les jouets, l'équipement de sport, la fourniture des jardins, les capsules de bouteilles de boissons, les seringues sont produits par ce processus de moulage par injection. Le soufflage est surtout utilisé pour produire les bouteilles d'eau, différents conteneurs et aussi les pots. L'autre vertu de PP est son cout faible, le PP tend à remplacer beaucoup de matériaux d'emballage, comme le papier, le bois et le métal. Le PP est utilisé dans l'industrie automobile, pour son poids léger et sa longue durée de vie. La grande stabilité thermique a permis d'utilisé le PP comme récipients contenant de la nourriture allant aux fours microondes et souvent comme des pièces médicales qui peuvent être stérilisés à une grande température [40].

En 2015, presque 33% de la production globale de PP était sous forme de fibres [6]. La plus part des produits sont destinés à l'usage domestique, à l'agriculture, les vêtements et l'emballage en utilisant le PP comme fibres [40]. Les fibres de PP sont utilisés dans le secteur de la construction pour améliorer la contrainte [41]. Ces dernières années, les recherches menées ont permis de produire les nano-fibres de PP. Il a été constaté que se sont des matériaux prometteurs pour plusieurs applications, comme pour la filtration d'eau, ou comme substrats pour le développement des capteurs. Les fibres de PP peuvent être fabriquées par le soufflage à l'état fondu, lefilage à l'état fondu, avec étirage ultérieur des fibres et la filature

par voie électrostatique en solution ou en fusion. La filature par voie électrostatique est la technique largement utilisée pour produire les nanofibres de PP.

I.4.1 Propriétés et structure de PP

Le PP comparé au PE possède une basse densité et une grande stabilité thermique, et peut tolérer une utilisation continue en température (ex. 100 ° C / 55° C pour PEHD) [42]. Il offre une bonne transformation par extrusion ou par moulage par injection. En addition, les autres PP présente d'autres désavantages comme le facteur d'expansion élevé (qui reste inférieur à celui de PEHD) et aussi un grand retrait. Le PP possède une basse résistance au choc (près de zéro ° C) température, faible résistance aux ultraviolets (UV) et aussi une faible résistance à l'oxydation en présence du cuivre et les autres métaux [19,42].

Ces propriétés, ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques de PP augmentent selon la structure. Le PP homopolymère représente 3 tacticités

- Le PP isotactique (PP-i)
- Le PP syndiotactique (PP-s)
- Le PP atactique (PP-a)

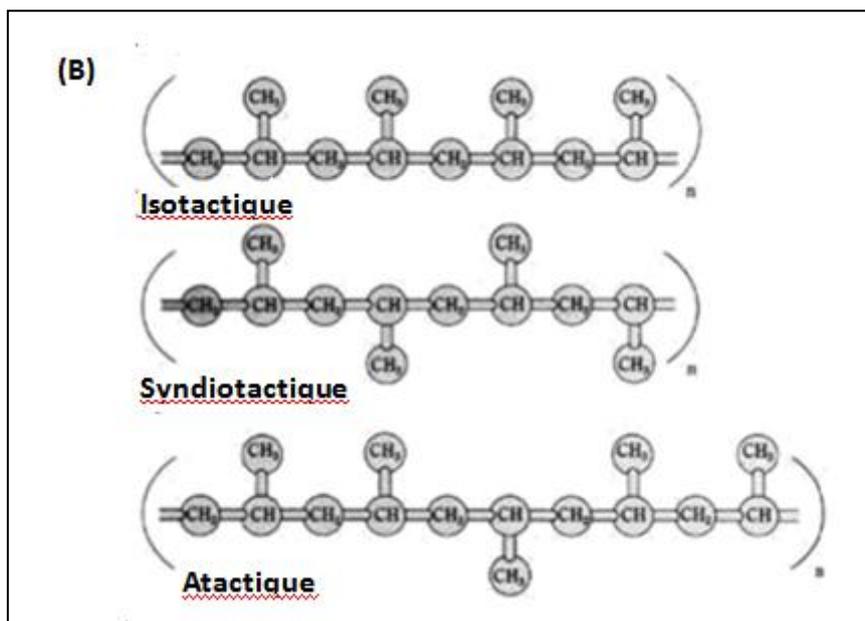
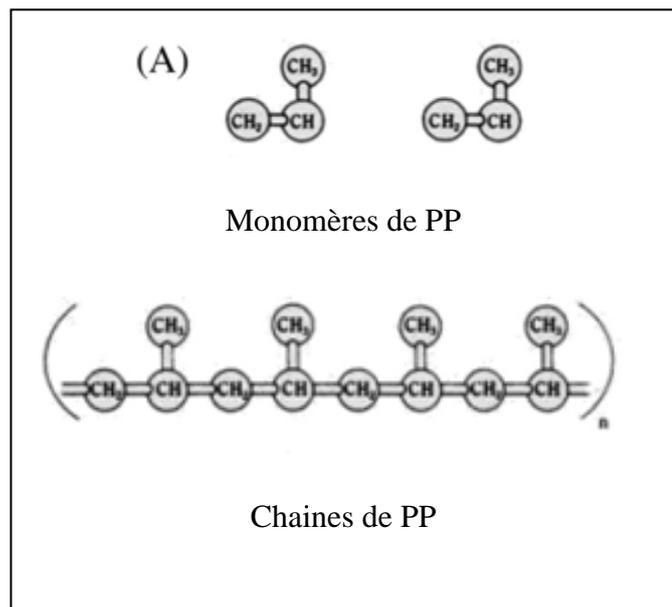


Figure I. 4: (A) Molécules du monomère de PP et du polymère de PP (B) différentes chaînes des stéréo-isomères de PP [43].

Comme polyoléfine, le PP est une chaîne carbonée, sans groupement polaire. Les chaînes de PP interagissent avec les forces de dispersion, et présente une faible réactivité. En conséquence, le PP est chimiquement résistant et ne peut être dissous dans les solvants organiques usuels. Les propriétés thermiques, mécaniques, et le comportement durant le processus de polymérisation, dépend de sa capacité de former les cristaux, qui est lié à la structure stéréochimique. Donc, le type/tacticité de PP est d'une grande importance [44].

En général, PP-i est un polymère semi cristallin qui possède entre 40-70 % de taux de cristallinité, qui dépend du degré de tacticité [45]. Les PP-i et PP-s montrent un pic de diffraction étroit dans les analyses de DRX, tandis que PP-a montre un large pic de diffraction, qui est une caractéristique de matériaux amorphes.

I.4.2 Cristallinité du PP pur

Le PP-i est principalement utilisé pour produire les fibres. Il présente un polymorphisme (α -, β -, γ - cristaux est une forme mésomorphe/smectique.). La forme α - est la plus abondante dans PP-i .La forme β - présente une basse densité et une grande vitesse de cristallisation [46], également elle présente un point de fusion inférieur et un état métastable que la forme α - [45].

I.5 Agents de couplage

Une gamme très vaste de groupements polaires tels que l'anhydride maléique, le méthacrylate de glycidyle, le maléate de diéthyl, l'acrylate de butyle, polyallyle ont été utilisés pour renforcer les interactions entre la matrice et la charge cela permet d'avoir une bonne compatibilité et une bonne dispersion de la charge au sein du polymere[47,48]. On trouve dans la littérature que l'anhydride maléique est l'agent compatibilisant le plus souvent utilisé entre les particules inorganiques comme les feuillets de silicates et une matrice polyoléfine [49]. Les groupements silanes comme les vinylalcoxysilanes (vinyltriméthoxysilane (VTMS) et les vinyltriéthoxysilane (VTES) sont par contre largement utilisés avec les polyoléfines réticulables[50].

Le mécanisme de greffage de l'anhydride maléique ou des silanes vinyliques sur une chaîne PP a été largement décrit dans de nombreuses études. La figure I.6 illustre le mécanisme proposé par **Heinen et coll** ..[51].

Le greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes de PP s'effectue par une réaction utilisant un peroxyde qui conduit à de nombreuses réactions rentrant en compétition. Il peut se produire des coupures de chaînes, ce qui implique une diminution de la masse molaire avec le taux de greffage.

I.5.1 Le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-MA)

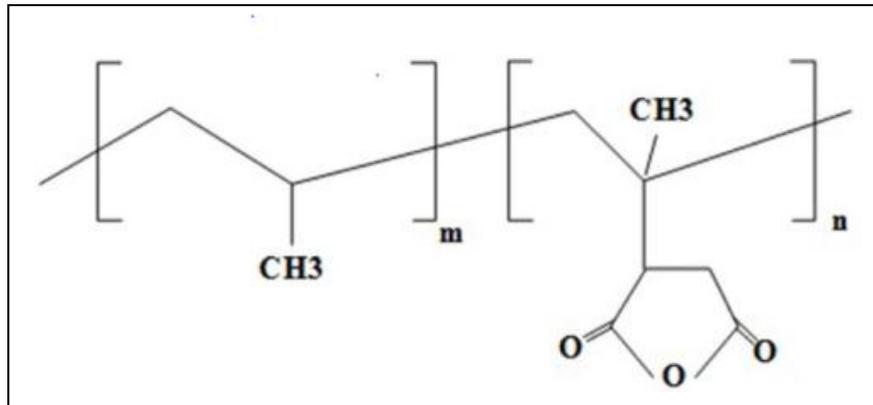


Figure I. 5: Structure moléculaire de PP-MA [52].

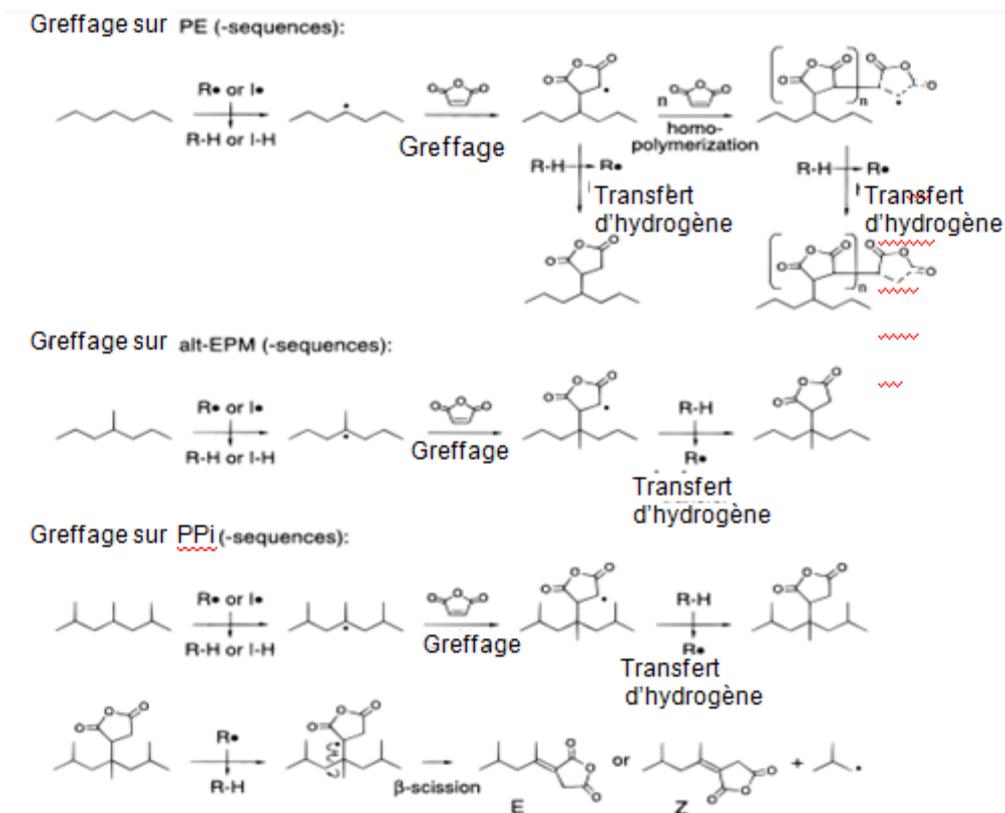


Figure I. 6: Mécanisme de greffage d'anhydride maléique sur PE et PP-i proposés par [51,53].

I.5.2 L'acide stéarique

Sa formule chimique semi-développée est

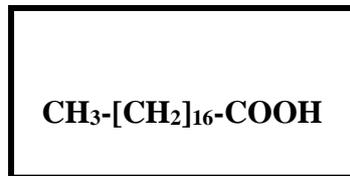


Figure I.7: Structure moléculaire de l'acide stéarique [54]

► Les Monoglycérides

Les monoglycérides sont des molécules présentes dans les graisses et les huiles. Ce sont des esters d'acides gras et de glycérol (figure I.8). On peut trouver le diglycéride et le triglycéride. Ils peuvent être utilisés comme intercalant pour séparer les feuilles de la montmorillonite.

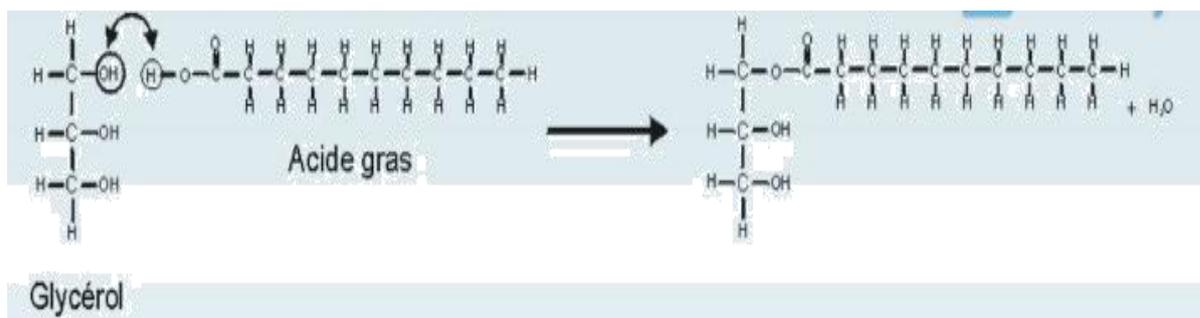


Figure I. 8: Schéma de la formation d'une monoglycéride par réaction entre le glycérol et un acide gras [55]

Dans une étude faite sur des composites à base de PP et l'argile, il a été montré que l'ajout de 3% d'une montmorillonite intercalée par un monoglycéride, a induit une légère amélioration du module du composite. La monoglycéride a deux isomères

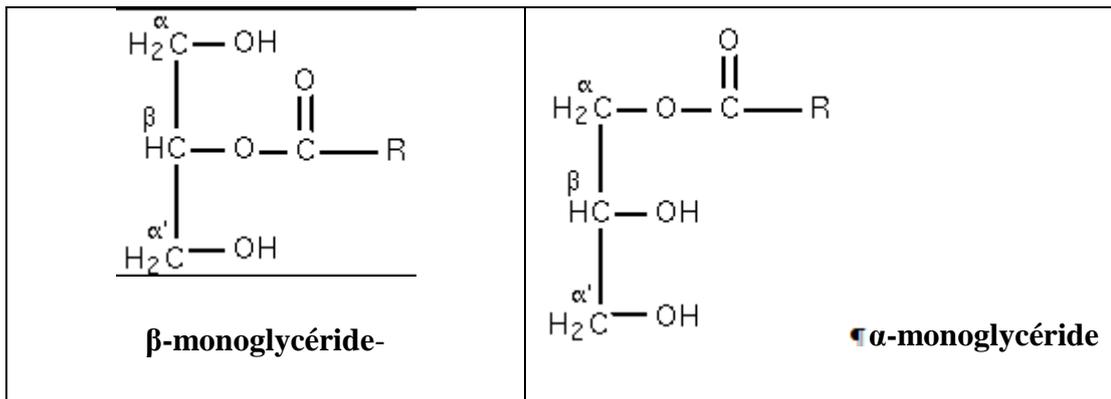


Figure I. 9: Isomères des monoglycérides dans les huiles végétales naturelles [56].

Les monoglycérides peuvent être synthétisées par un procédé chimique ou un processus biologique. La source en gras est le plus souvent le gras de vache ou l'huile végétale ou encore le gras d'origine synthétique.

1.5.3 L-Leucine

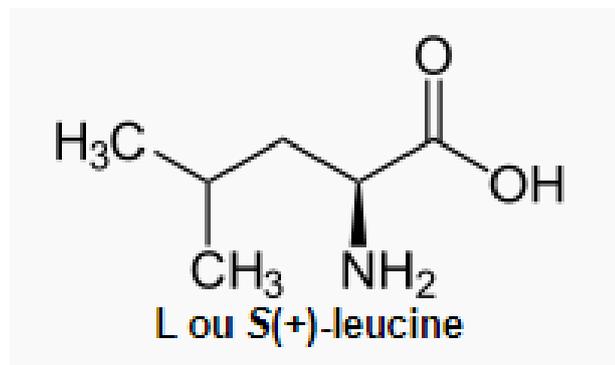


Figure I.11

Figure I. 10: Structure moléculaire de L-Leucine[57].

1.6 Interface et interphase

1.6.1 Interface polymère/charge

Le comportement des composites à matrice polymérique dépend fortement des propriétés de l'interface entre la matrice et la phase dispersée. Ce comportement est généralement la résultante du comportement d'un système triphasique formé d'une phase continue qui est la matrice polymérique, d'une couche d'une certaine épaisseur, qui est une interface et d'une phase dispersée qui est la particule de la charge. L'importance majeure accordée à l'interface vient du fait que cette dernière occupe une grande partie de la superficie

interne. Elle peut facilement disperser $3000\text{cm}^2/\text{cm}^3$ dans un composite contenant une fraction volumique modérée en charge.

Ainsi, une interface, ou mieux encore une interphase entre un agent de renforcement et une matrice peut être définie comme étant la surface de liaison entre ces deux composants, du point de vue mathématique, l'interface est une région interfaciale qui possède une épaisseur bien déterminée [58].

I.6.2 Interface optimale

L'établissement de liaison très forte à l'interface n'est pas toujours bénéfique. De même, des liaisons interfaciales très faibles sont à éviter. Une déformation à la rupture est engendrée lorsque l'interface est plus rigide que le renfort ou la charge un composite est rendu fragile à n'importe quelle petite fissuration, produite à n'importe quel point faible le long d'une interface. Ainsi une interface optimale améliore la rigidité du composite sans qu'elle le fragilise. Un tel composite ayant plusieurs sites faibles dispersés dans la matrice conduit à une dispersion de la contrainte appliquée au lieu de sa concentration dans une seule zone [58].

I.7 Structure des argiles

Le terme « argile » regroupe différentes catégories de matériaux naturels : un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Une grande diversité de matériaux avec des compositions, des propriétés physico-chimiques et des comportements mécaniques variés est contenue sous ce terme général. Elles peuvent se présenter globalement sous deux formes structurales : les roches et les sols argileux. Leur caractéristique commune est la proportion, plus ou moins importante, des minéraux argileux qu'ils contiennent, cependant, on les différencie par :

Le niveau de consolidation subie au cours de leur histoire géologique. Elles sont consolidées et indurées en ce qui concerne les roches [58].

L'absence ou la faible valeur de la cohésion pour les sols argileux. On considère en général qu'un sol argileux est constitué de plus de 30 % d'éléments fins dont la taille est inférieure à $2\ \mu$ [59].

Donc une argile naturelle est rarement pure, elle est constituée d'un mélange de différents minéraux, voire de différentes argiles, voire même présente une interstratification de feuillets de différentes natures. Elles ont été groupées en différentes classes par le biais de critères morphologiques ; leur nom peut être aussi issu du lieu d'origine de leur découverte.

Du point de vue chimique les argiles sont définies comme des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phylites). Toutefois, comme le fait remarquer **Hillel** [60], le terme argile ne désigne pas seulement une gamme de dimensions de particules mais un grand groupe de minéraux, dont certains sont amorphes, et d'autres, plus nombreux sont sous la forme de microcristaux très structurés de taille colloïdale.

La fraction argileuse diffère donc aussi bien minéralogiquement que dimensionnellement des sables et des limons qui sont composés essentiellement de quartz et d'autres particules minérales primaires qui n'ont pas été transformés chimiquement en minéraux secondaires comme c'est le cas de l'argile.

I.7.1 Principales argiles

Parmi les minéraux les plus connus sont :

- La Kaolinite ou famille 1/1 ou T/O, $d_{001}=7 \text{ \AA}$). Pas de substitution dans les couches. Le feuillet est neutre. Ses cristaux peuvent atteindre les 15μ .
- Les Illites ou famille 2/1 ou T/O/T, $d_{001}=10 \text{ \AA}$). Association d'un feuillet O (alumineux) et deux feuillets T (siliceux). Il peut y avoir des substitutions (de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges, sa structure est proche de la muscovite (présentant plus d'eau et moins de K^+).
- Les Smectites ou famille T/O/T ($d_{001}=14\text{\AA}$). L'empilement des feuillets est désordonné, Les substitutions d'ions sont importantes. L'adsorption de différentes molécules (eau, solvants organiques, cations) est facilitée dans l'espace interfoliaire et peut atteindre ($d_{001}=18\text{\AA}$). Les smectites ou montmorillonites sont généralement calciques, plus rarement sodiques.
- La Glauconie. Minéral vert ferrique proche de l'illite formé en milieu marin peu profond.
- Le Chlorite 2/1, $d=14\text{\AA}$), la distance entre les feuillets est constituée des atomes de Mg et OH. Al est remplacé par le Fe.
- La Vermiculite (2/1, $d=12\text{\AA}$). La couche octaédrique contient les atomes de Fe et du Mg possède des propriétés gonflantes.
- Les argiles fibreuses. Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. On trouve dans cette catégorie la sépiolite et l'attapulgite ou paligorskite [60].

I.7.2 Classification d'une argile

Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicates, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composés d'oxygène et/ou d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium. Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La figure précise la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue 3 niveaux d'organisation[61] :

I.7.2.1 Les feuillets, tétraédriques ou octaédriques

Il est caractérisé par des dimensions anisotropes (dimension latérale entre 100 et 150 nm), qui confèrent une surface spécifique très intéressante, variant de 100 à 1000 m²/g [61]. L'intérêt de ce feuillet réside dans les deux propriétés des lamelles montmorilloniques : l'anisotropie et la surface importante d'interaction (figure I.7).

I.7.2.2 Les particules, qui correspondent à des combinaisons ou agencements de feuillets

La particule primaire ou le feuillet primaire est le résultat d'association de cinq à dix feuillets par des forces électrostatiques attractives interlamellaires. Elle est de taille supérieure à celle du feuillet (entre 8 et 10 nm) et elle reste constante quelle que soit la distance interfoliaire. Pendant le gonflement de la montmorillonite en milieux aqueux, cette distance augmente, mais la particule en question comporte moins de lamelles[61].

I.7.2.3 Les agrégats, qui résultent de l'association de plusieurs particules

Un nombre de particules primaires se rassemble d'une façon non orientée pour donner naissance à une particule de taille importante par rapport à celle du feuillet. Il s'agit souvent de la forme sous laquelle se présente la poudre de la montmorillonite asséchée[62].

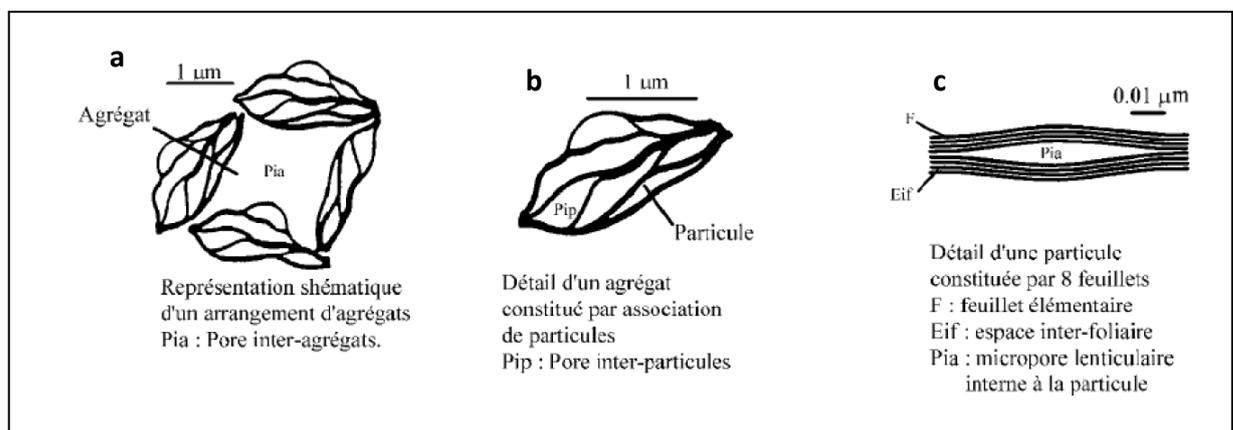


Figure I. 11: Représentation schématique de l'organisation texturale d'une argile [63]

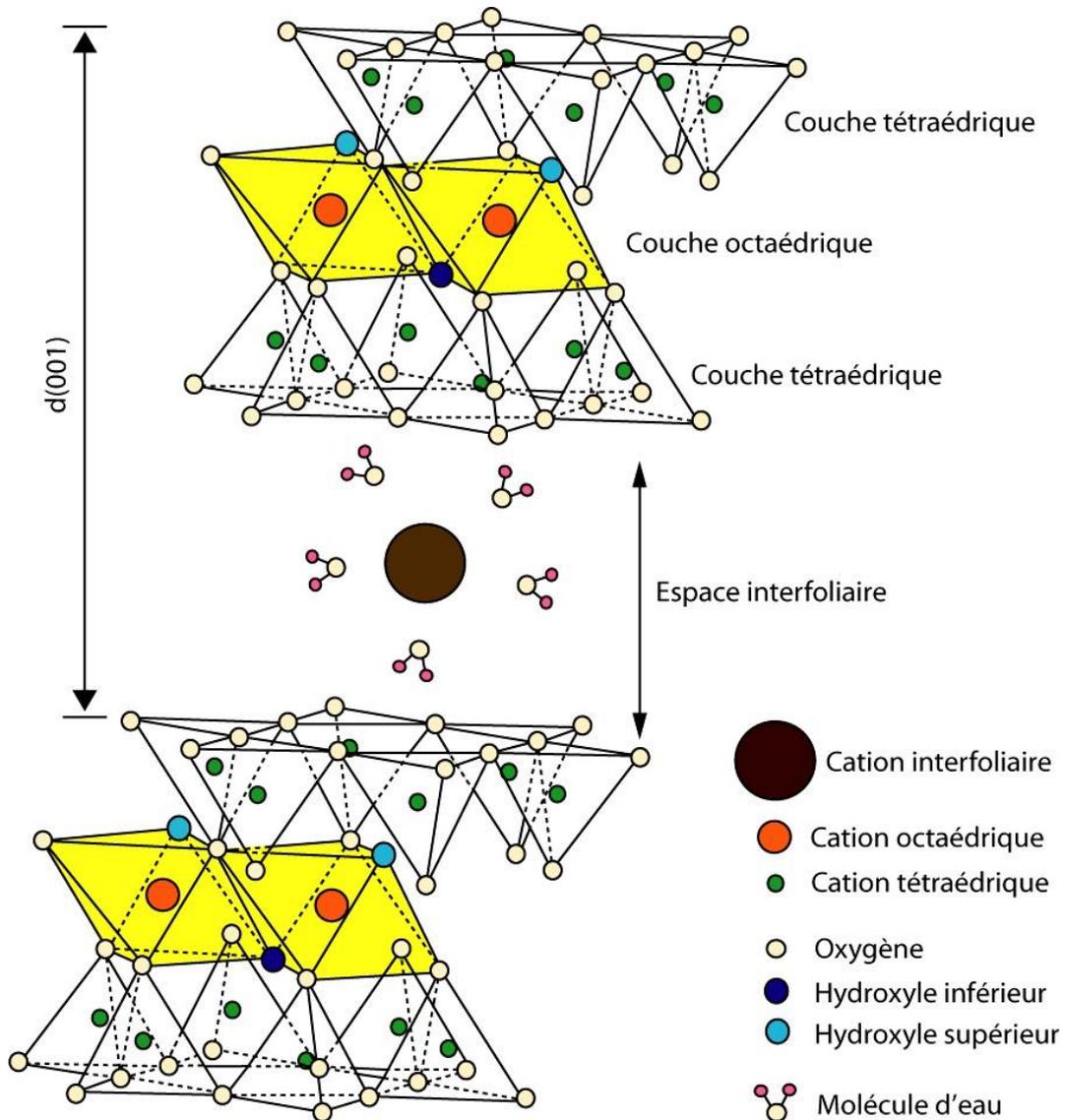


Figure I.12 : Structure des feuillets de kaolinite et de montmorillonite [64].

I.7.3 Surface spécifique et capacité de fixation

Les argiles se présentent sous trois formes structurales suivantes :

1. **En lamelles**, caractérisées par la même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à $1/20^{\text{ième}}$ de la longueur.
2. **En lattes**, avec une dimension privilégiée, plus longue et une épaisseur équivalente à $1/20^{\text{ième}}$ de la longueur.
3. **En aiguilles**, avec deux petites dimensions et la 3^{ème} privilégiée, beaucoup plus grande.

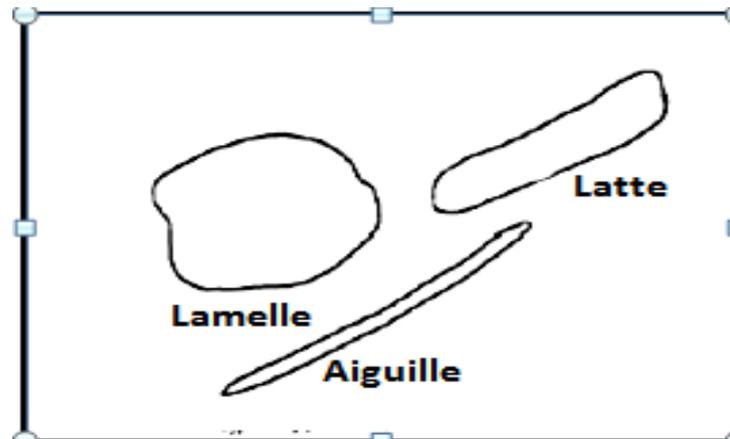


Figure I. 13: Différentes formes des particules argileuses [65].

La surface spécifique des argiles est importante par rapport au volume des particules qu'elles définissent cela est due à la taille des argiles relativement petite et fine. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface spécifique des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur /largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés physiques des argiles sont principalement contrôlées par leur surface[66].

1.7.4 La montmorillonite- Généralités

Il faut distinguer deux catégories de minéraux dans un feuillet :

- Les feuillets constitutifs de la particule qui ne peuvent se séparer (exemple Kaolinites), dans ce cas, on identifie une surface externe de la particule, comprenant des surfaces basales et des surfaces latérales.

L'aire de la surface développée est égale à la somme des aires basales et latérales, on parle dans ce cas de minéraux argileux sans gonflement interfoliaire.

- Les feuillets constitutifs de la particule qui peuvent se séparer à la suite de l'adsorption des molécules polaires (exemple smectite + eau) on parle de gonflement interfoliaire. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus utilisés reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation, le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate [66].

Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques, avec le silicate étudié afin de couvrir toute la surface; et en particulier ses surfaces interfoliaires, on utilise couramment le bleu de méthylène, l'éthylène glycol est également utilisé.

La méthode BET (Braunner, Elmmmer,, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu des interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surfaces spécifiques assez faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi la surface spécifique de la montmorillonite est de l'ordre de 600 m² à 800 m² alors qu'une mesure de BET donne des valeurs de 40 m²[67].

1.7.5 Propriétés du gonflement, rôle du cation compensateur

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre, cette distance peut atteindre 100 angströms pour certaines montmorillonite (MMT) sodique sous pression atmosphérique, les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, aussi le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries gouvernent ces propriétés, toutes les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement, la montmorillonite en possède la meilleure, les substitutions octaédriques dans les MMT favorisent le gonflement car l'interaction que les feuillets développent avec les cations compensateurs est réduite par l'effet écran de la couche tétraédrique ce qui rend que la MMT possède la meilleure propriété en matière de gonflement. En effet plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important, ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexation avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets, le gonflement décroît selon le type de cation compensateur suivant: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$, le gonflement d'une MMT peut être décomposé en deux phase[67].

1.7.5.1 Le gonflement cristallin

Appelé également gonflement en présence d'eau vapeur, il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 angströms, ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'ion adsorbées entre les feuillets. Il est important de noter qu'une MMT, même séchée à 105° C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Angstrom indiquant la présence d'eau liée entre ses feuilles.

L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs.

I.7.5.2 Le gonflement osmotique

Il est appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre", il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets, au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle le plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [67].

I.7.6 Capacité d'échange cationique CEC

La mesure de la CEC se fait habituellement de la façon suivante :

On introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{+2} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC. La CEC et la surface spécifique, sont deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation des nanocomposites très intéressante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet, facteur de forme, ceci implique la modification de la montmorillonite (MMT), cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

La CEC varie avec le pH car les protons entrent en compétition avec les autres cations pour se fixer sur les sites échangeables. Elle varie avec le coefficient de sélectivité des cations.

Les publications nombreuses au sujet de diverses méthodes reflètent la limitation de la validité analytique des résultats obtenus par des procédures de CEC pour la variété des matériaux naturels. Ces méthodes sont applicables même si les résultats peuvent être pauvres, de nouvelles approches méthodologiques utilisent la grande sélectivité métal-complexe organique comme la méthode d'Argent-thio-urée [68].

La mise au point des nanocomposites performants, nécessite la dispersion de la charge minérale uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet de la grande surface d'interaction avec la matrice. Ceci implique la modification chimique de la surface de la

montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est rendue possible grâce à l'échange cationique des montmorillonites.

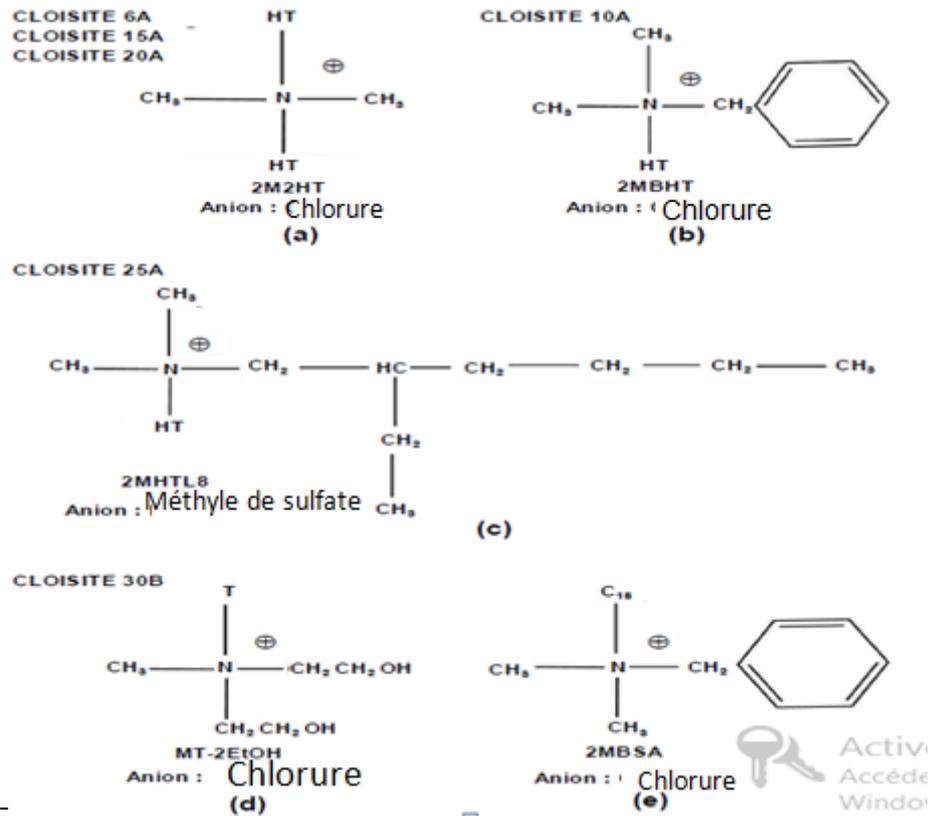


Figure I 14: Quelques alkylammoniums commerciaux utilisés avec l'argilométrie : (a) dimethyl dihydrogène tallow-N⁺, (b) dimethyl benzyl hydrogéné tallow-N⁺, (c) dimethyl hydrogéné tallow (2-ethylhexyl) -N⁺, (d) methyl tallow bis 2-hydroxyethyl -N⁺, et (e) methyl tallow bis 2-hydroxyethyl-N⁺ [69].

Les Alkyl ammoniums sont les plus utilisés, d'autres « oniums » peuvent être aussi utilisés comme les sels sulphoniums et les sels phosphoniums les argiles naturelles qui contiennent des cations divalents comme le calcium nécessite un échange coûteux avec le sodium, avant d'être traité avec les sels ioniques [70].

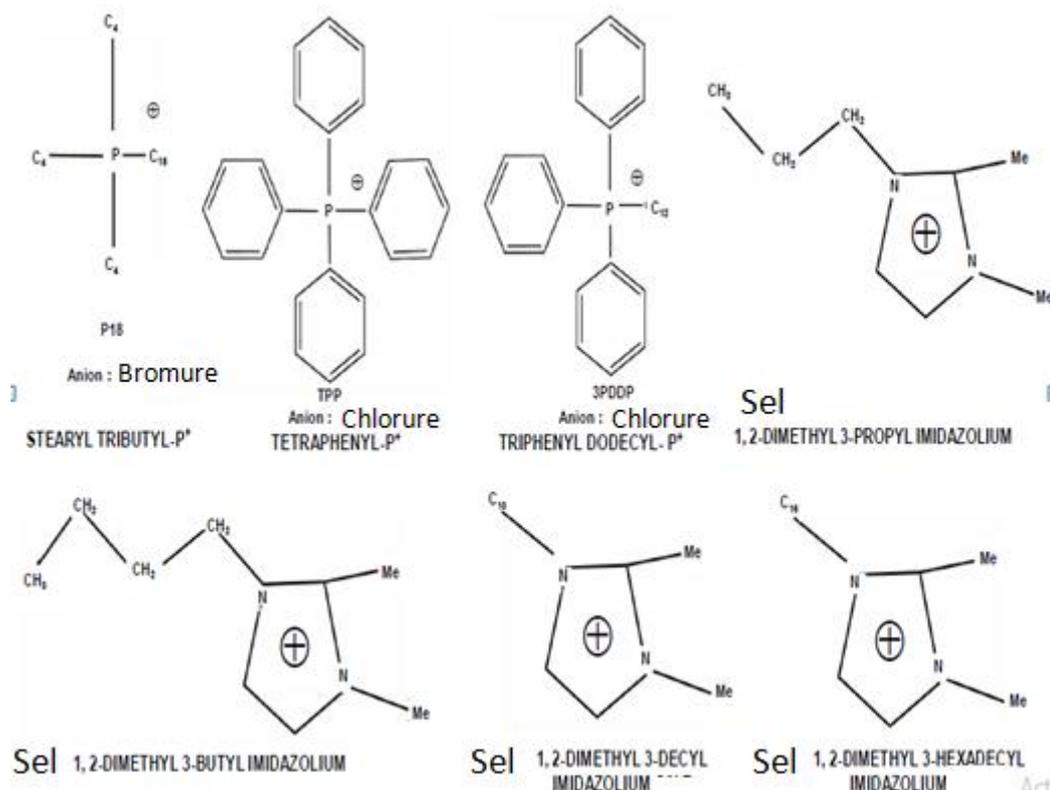
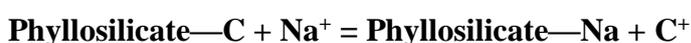


Figure I.15: Sels importants à base d'imidazolium et de phosphonium utilisés comme intercalants pour la modification de l'argile. [70].

I.7.7 Modifications de la Montmorillonite

L'introduction d'espèces comme les alkyls ammoniums ou les sels imidazolium[65] dans l'espace interfoliaire hydrophile des smectites conférerait aux argiles un caractère hydrophobe (figure I.16). Le moteur de l'échange est la différence de concentration entre le milieu aqueux semi- infini et l'espace interfolié. Outre leur caractère hydrophobe qui permet de rendre compatible, l'argile avec la matrice, ces molécules peuvent jouer deux autres rôles, en effet, elles peuvent réagir en formant des liaisons ioniques ou covalentes avec la matrice et/ou augmenter la distance interfolier en diminuant les interactions[71] entre les feuillets, c'est à dire les forces de **Van der Waals** feuillet -feuillet, les particules peuvent être séparées soit par adsorption de monomère dans les galeries avant polymérisation, soit en employant un outil de dispersion à force cisailante. La montmorillonite qui présente les meilleures propriétés de gonflement en suspension dans l'eau a la meilleure aptitude à subir un échange cationique en milieu aqueux. Cet équilibre est déplacé dans le sens direct si la solution aqueuse ionique (par exemple Na⁺, Cl⁻) est constamment renouvelée.



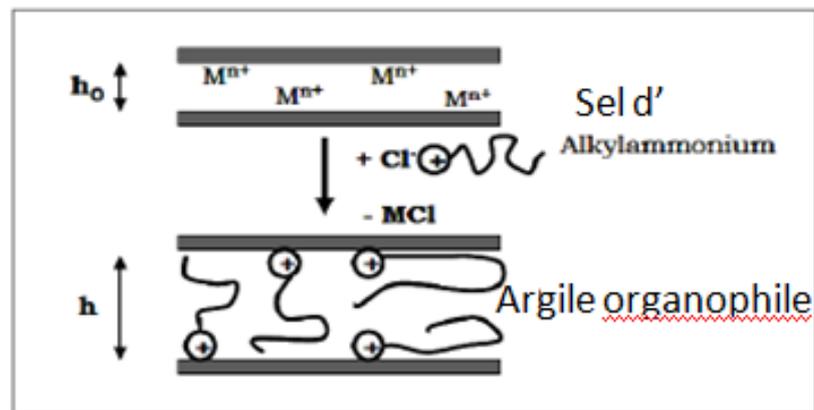


Figure I 16: Modification d'une argile native par un échange d'ion sur M^{n+} , cation métallique avec un cation organique [70].

Le gonflement de la montmorillonite augmente la distance interfoliaire qui conduit à une densité de matière plus importante dans la galerie. Une meilleure propriété de gonflement est acquise lorsqu'il y a un compromis intéressant entre un nombre de sites échangeables suffisamment important pour permettre une modification organophile de qualité et suffisamment faible pour ne pas encombrer l'espace entre feuillets ce qui empêche la diffusion des monomères au sein des galeries [72].

Cet échange permet d'éviter la formation des agrégats lors du mélange de la montmorillonite avec le polymère.

Plusieurs études sur la montmorillonite ont montré que la modification des ions Na^+ entraîne une augmentation significative de l'espace interfoliaire.

Varlot et coll[73] compare la distance interfoliaire de trois montmorillonites se différenciant par le type de cation interfoliaire où la première n'a pas subi de traitement, le cation interfoliaire est donc l'ion Na^+ . Les deux autres ont subi un traitement de surface avec deux surfactants de tailles différentes. Ils définissent ainsi trois sortes de montmorillonite : une non traitée, une légèrement gonflée, et une hautement gonflée. Les spectres des rayons X de la montmorillonite brute et la montmorillonite traitées sont représentés sur la figure **I.17**.

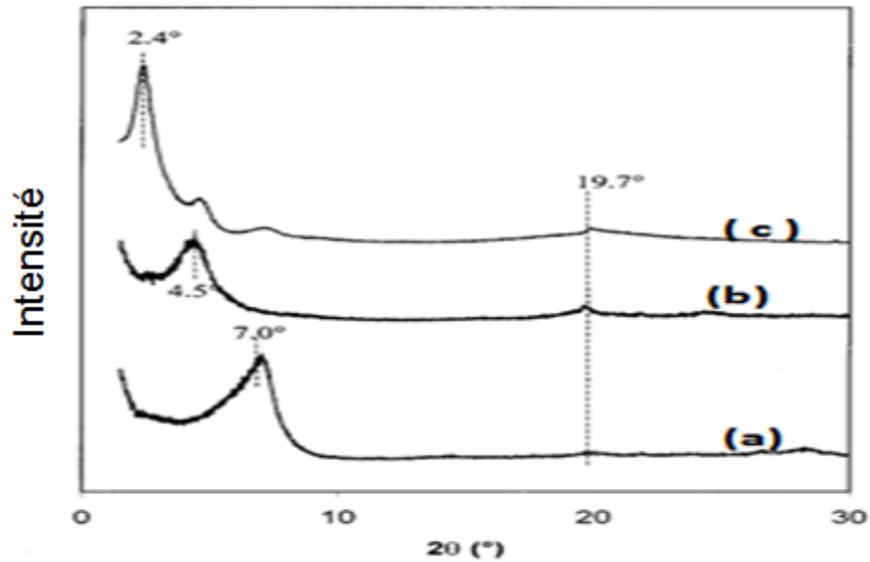


Figure I. 17: Spectres DRX d'une montmorillonite non traitée (a), légèrement gonflée (b) et fortement gonflée (c) [73].

On peut constater que le traitement de la montmorillonite par le plus gros cation interfoliaire génère une augmentation plus importante de la distance entre deux feuillets élémentaires. La structure que prennent alors ces tensioactifs ainsi intercalés dépend de la longueur des chaînes alkyles, de la température, et de la densité de tensioactifs. **Lagaly et coll**[74] proposent à partir de mesures de diffraction de rayons X des organisations structurales monocouches, bicouches, pseudotrimoléculaires ou paraffiniques figure **I.18** en se basant sur l'augmentation de l'espace basal.

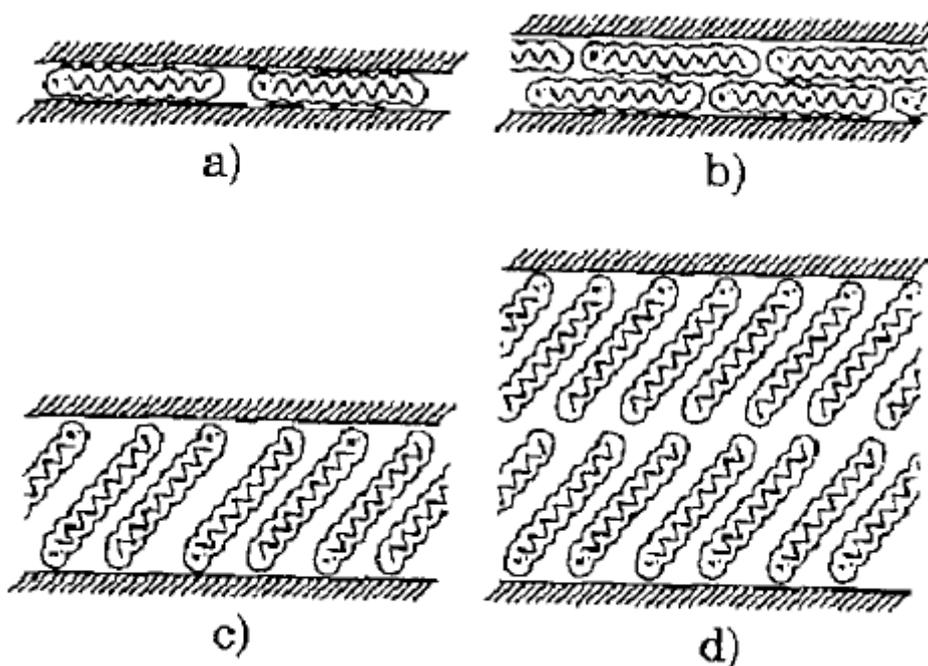


Figure I 18: Structure idéalisée de tensioactifs intercalés entre les feuillets d'un phyllosilicate a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo-tri-moléculaires, d) paraffiniques [74-75].

I.8 Autres méthodes de modification d'argile

I.8.1 Greffage d'organosilanes

La modification d'argile par greffage d'organosilanes est très peu répandue, particulièrement pour modifier les montmorillonites. Le but derrière une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge lamellaire. En d'autre terme, après hydrolyse, les silanes deviennent des silanols et peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour construire de liaisons siloxane[67].

I.8.2 Utilisation de polymères polaires

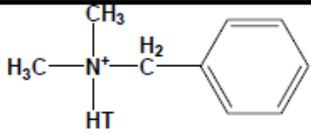
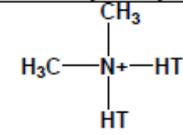
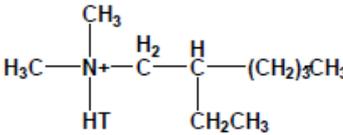
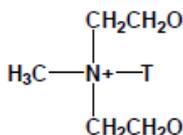
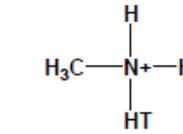
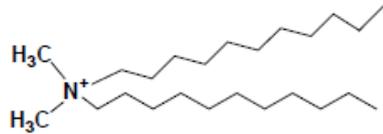
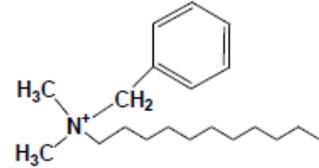
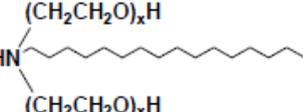
Le principe de ce type de modification consiste à utiliser des interactions attractives entre la montmorillonite et le polymère sans utiliser de tensioactifs (ions modifiants). L'introduction d'un polymère polaire dans l'espace inter-foliaire de la montmorillonite pourrait aider à l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible [67].

I.8.3 Utilisation de copolymères à blocs

Dans le but de rendre compatible la charge lamellaire avec la matrice polymère, il est possible d'utiliser des copolymères à blocs [76]. Dans le cas où les copolymères disposent à la fois d'un bloc (extrémité de chaîne) compatible avec la charge et un autre compatible avec la matrice, la dispersion des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère serait améliorée davantage.

Ces trois dernières méthodes de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice polymère restent très rarement utilisées et relativement onéreuses comparativement avec la méthode de modification par échange cationique. Ces deux dernières méthodes restent très coûteuses. L'échange cationique reste la méthode la plus courante, les fournisseurs d'argile proposent des argiles modifiées (dont Southern Clay et Sud-Chemie sont les principales).

Tableau I. 2: Exemples de quelques montmorillonites naturelles commerciales modifiées organiquement par échange cationique commercialisés par (Southernclayproductswww.scpod.com)[77].

Fournisseur	Nom commercial	Agent modifiant / Nom	d_{001} [Å]
Southern Clay	Cloisite 10A	 2MBHT* Dimethyl Benzyl Hydrogenated Tallow Ammonium	19,2
	Cloisite 15A	 2M2HT Dimethyl Dihydrogenated Tallow Ammonium	31,5
	Cloisite 25A	 2MHTL8 Dimethyl Hydrogenated Tallow Ethylhexyl Ammonium	18,6
	Cloisite 30B	 MT2EtOT Methyl Tallow Bis-2-Hydroxyethyl Ammonium	18,5
	Cloisite 93A	 M2HT Methyl Hydrogenated Tallow Ammonium	23,6
Süd-Chemie	Nanofil 15		Nc**
	Nanofil 32		Nc
	Nanofil 848	+H ₃ N 	Nc
	Nanofil 784	+H ₃ N 	Nc
	Nanofil 804	+HN 	Nc

* T = Tallow = chaîne alkyle 65% C₁₅H₃₇, 30% C₁₆H₃₃, 5% C₁₄H₂₉

** Nc: non communiqué par le fournisseur

Un autre aspect, aussi important que la modification des argiles, concerne les techniques de fabrication. On peut citer trois méthodes principales que l'on rencontre le plus souvent [78].

I.9 Comment intercaler/exfolier l'argile

Trois types de procédés d'élaboration des nanocomposites par voie fondu sont fréquemment rencontrés [76]:

I.9.1 La polymérisation in situ

C'est une méthode où la séparation des feuillets se passe durant la polymérisation des monomères de taille petite s'insèrent facilement dans l'espace entre les feuillets, conduisant à la séparation de ces derniers. Le monomère est l'agent le plus important dans la dispersion de la charge (argile) et certaines conditions sont nécessaires pour que la polymérisation soit accomplie entre les feuilles de l'argile. Comme l'argile possède une grande énergie de surface cela provoque une attraction des unités de monomère à l'intérieur de la galerie jusqu'à ce que une balance est établie et la polymérisation se fait entre les feuillets dans la galerie avec une faible polarité ayant le but de diffuser les nouvelles espèces polaires en déplaçant la balance [33]. La réaction est amorcée par un flux de chaleur ou par l'apport d'un catalyseur [79]. **Beniasadi et coll** [80], ont obtenu des nanocomposites exfoliés avec le PP et l'argile en utilisant cette méthode. Néanmoins, la polymérisation in situ est limitée car elle nécessite un solvant adéquat pour le système constitué du monomère et le silicate une chose qui n'est pas toujours convenable et compatible avec les techniques du procédé du polymère. Cette méthode présente des avantages, le premier est qu'elle ne nécessite pas de solvants, qui dans la majorité des cas sont coûteux et difficiles à éliminer. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion due au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité [81].

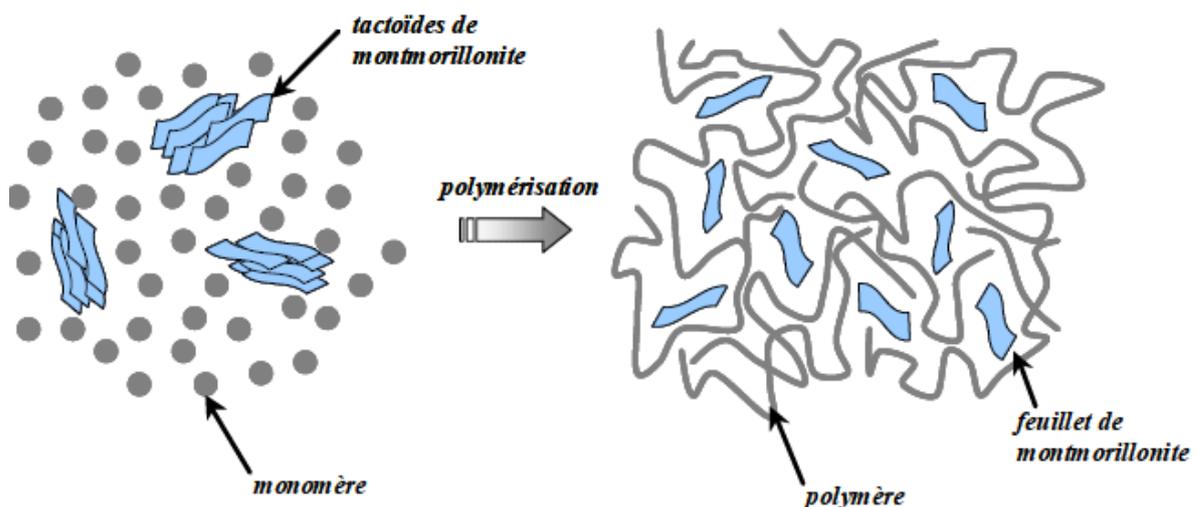


Figure I. 19: Intercalation avec polymérisation in situ [82]

I.9.2 L'utilisation de solvants

Dans cette méthode, l'argile est dispersée en feuillets individuels en utilisant un solvant dont lequel le polymère ou le prépolymère est soluble. Les feuillets d'argile se dispersent aisément à travers le solvant grâce à l'augmentation de l'entropie due à la désorganisation des feuillets qui dépasse la valeur d'entropie d'organisation du lamelle. Le polymère pénétrera après dans les feuillets délamérés. Une fois le solvant est évaporé, les feuillets fusionnent dans le polymère comme une charge [18].

Le système constitué de solvant et l'argile est dispersé par agitation mécanique ou par ultrasons. Cette méthode possède un inconvénient du fait de l'utilisation des ultrasons, qui évidemment permettent une bonne dispersion, mais aussi sont capables de détruire les chaînes moléculaires[83].

Cette technique est spécialement employé avec les polymères solubles dans l'eau. Comme le polyvinyl alcool (PVA) utilisé par **Straecker et Manias**[84], avec le poly (acrilique) employé par **Billingham et coll**[85], et aussi le poly (éthylène oxyde) utilisé par **Malwitz et coll**[86]. L'intérêt de ces polymères est leur polarité qui selon ces auteurs contribue à un gain de l'entropie ce qui facilite l'intercalation du polymère. Cette méthode ne peut être utilisée sans que le polymère sélectionné soit compatible avec le solvant sélectionné.

Cette technique peut engendrer un grand degré d'intercalation pour un système spécifique polymère/argile/solvant, cela veut dire que pour un polymère donné, on doit chercher la bonne argile, le bon surfactant, et le solvant [18]

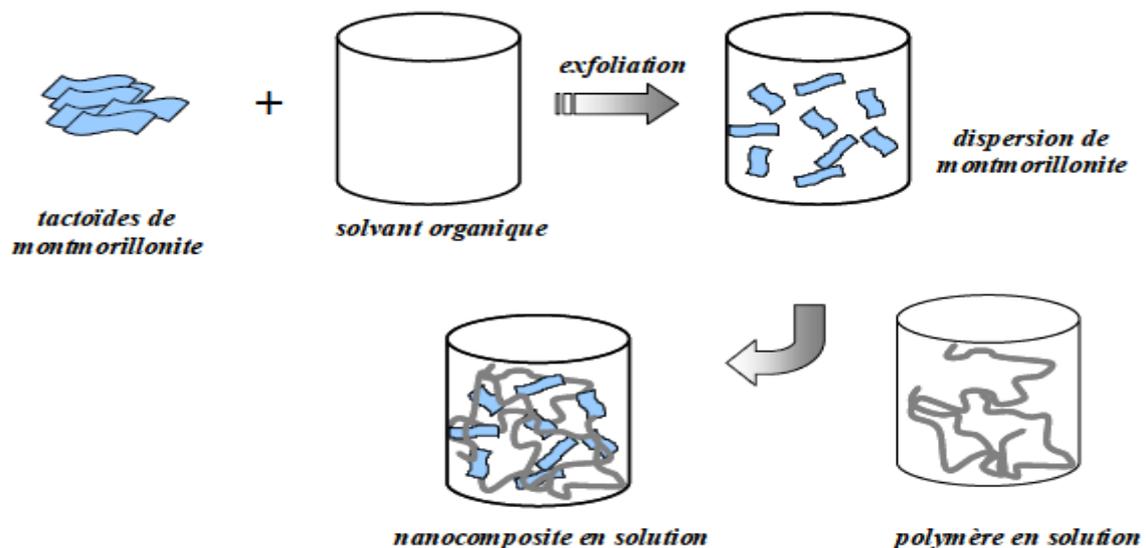


Figure I.20: Intercalation de polymère en solution [82].

I.9.3 L'intercalation à l'état fondu

Lorsque l'argile et le polymère sont directement mélangés à chaud et cisailés (à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse). Sous ces conditions le polymère est confiné dans l'espace interfoliaire formant ainsi le nanocomposite (figure I.21). Les forces motrices dans ce processus sont la contribution de l'enthalpie des interactions qui existent entre le polymère et l'argile remplie par la fonction de la nanocharge.

Les polymères ayant été utilisés sont le polycaprolactone[87], le polyuréthane [88] et l'éthylène vinyl acétate [89]. **Wan et coll.**[90] étudient l'effet de la modification du silicate et la montmorillonite sur la morphologie et les propriétés mécaniques du polyvinylchlorure (PVC/MMT). **Cabedo et coll.**[91] préparent le nanocomposite d'éthylène-vinyl alcool (EVOH) avec le kaolin.

Cette technique a des avantages est qu'elle n'utilise pas de solvant organique et employée par le milieu industriel car elle est compatible avec les procédés industriels actuels tels que l'extrusion ou l'injection. Cependant il existe des désavantages comme la formation de microcomposite a un chargement d'argile assez élevé ce qui peut engendrer des agglomérats, en plus cette technique utilise les polymères thermoplastiques qui sont en fait hydrophobiques, ceci limite l'application de nanocomposite traités dans l'eau [18].

Cette méthode permet l'utilisation des bio-polymères qui ne s'adaptent pas avec la polymérisation in situ:

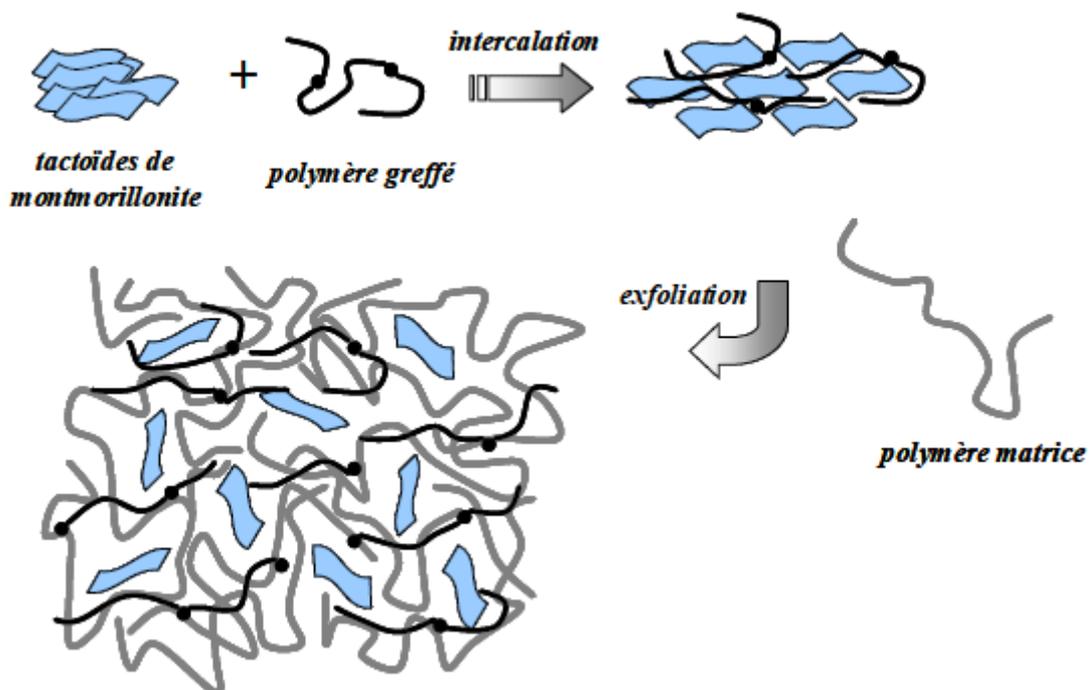


Figure I. 21: Intercalation en voie fondue [82].

I.10 Diffractogrammes des rayons x des différentes morphologies:(intercalées et exfoliées)[92].

Lorsque le pic relatif à l'espace inter-foliaire de la charge se déplace vers les petits angles, les charges sont intercalées par les chaînes de polymères. Quand ce pic est effacé, cela traduit le plus souvent un état de dispersion proche de l'exfoliation.

La microscopie électronique en transmission permet également d'obtenir des informations sur l'état de dispersion par observation directe des charges ou amas de charges.

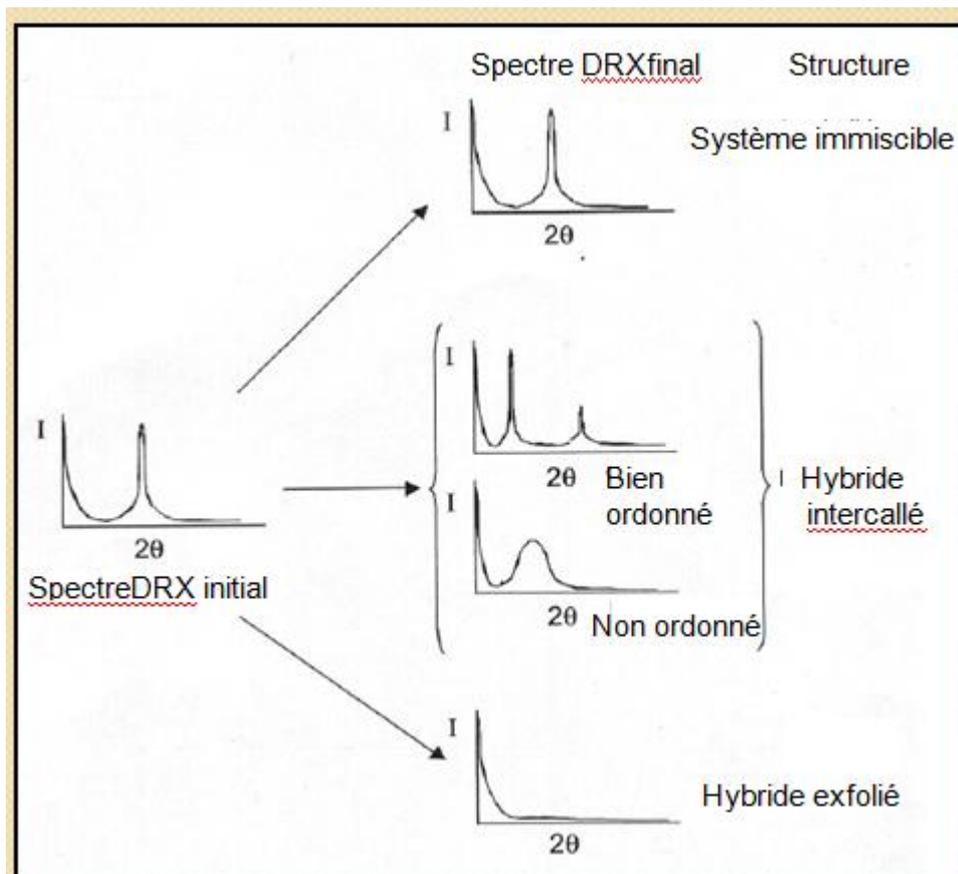


Figure I. 22: Différentes Microstructures des nanocomposites[92].

I.11 Interactions entre les surfaces des feuillets d'argile

I.11.1 Interactions électrostatiques

Pour qu'une surface soit chargée, plusieurs mécanismes sont envisagés, parmi les plus importants on note:

- Ionisation ou dissociation de groupes exemple dissocier le groupe COOH entraîne la perte de H^+ et création de charge négative sur la surface.
- Adsorption d'ions de la solution sur la surface non-chargée.

Pour toute surface chargée, celle-ci est contrebalancée par une charge de même intensité mais de signe opposé. Cette neutralité est réalisée par la présence de contre-ions. Cet ensemble forme une double couche entre les deux phases, cette double couche assimilée à un condensateur classique basé sur un modèle physique, la couche d'ions adsorbée à la surface formée de contre-ions localisée sur un plan distant d'un diamètre moléculaire[93].

I.11.2 Forces de Van der Waals

Les feuillets d'argile sont maintenues entre eux par des forces de type Van der Waals, et qui sont générées par les interactions entre les cations interfoliaire et les charges négatives portées par la surface des feuillets ce qui forme la structure cristallographique du feuillet.

Les forces électrostatiques sont à la fois répulsives et attractives. Deux particules négatives (cas des feuillets d'argile) se repoussent comme des aimants. Mais en présence d'ions positifs, ces particules s'agglomèrent.

Les phénomènes d'agrégation et de dispersion des particules d'argile dans la matrice polymère sont dus aux forces de Van der Waals qui, s'exercent entre des molécules et même entre des atomes neutres.

L'énergie des forces de **Van der Waals** est la somme des trois énergies d'interactions[69,93]

$$W_{VDW}(r) = -C_{VDW}/r^6 = -[C_{ind} + C_{orient} + C_{disp}]/r^6 \dots \dots \dots (I.1)$$

Où C est la constante d'interaction (en J m⁻⁶)

Et r est la distance entre les atomes ou les molécules en interaction (en m).

Chaque énergie d'interaction varie avec l'inverse de la sixième puissance de la distance.

L'énergie d'interaction due aux forces de **Debye** ou effets d'induction, due à l'interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit:

$$W(r) = \frac{[u_1^2 \alpha_{02} + u_2^2 \alpha_{01}]}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \dots \dots \dots (I.2)$$

u₁ et u₂ sont les moments dipolaires respectivement des molécules 1 et 2 et α₀₁ et α₀₂ leurs polarisabilités respectivement. ε₀ représente la constante diélectrique dans le vide.

L'énergie due aux forces de **Keesom** ou effets d'orientation, dues à l'interaction entre deux molécules polaires. En remplaçant α₀ par la polarisabilité d'orientation

α_{orient} = u²/3kT (ou k est la constante de Boltzmann et T est la température) de sorte que, pour deux dipôles u₁ et u₂, on a

$$W(r) = \frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 kT r^6} \dots \dots \dots \text{(I-3)}$$

L'énergie due aux forces de **London** ou effets de dispersion, dues à l'interaction entre dipôles instantanés créés par les fluctuations des nuages électroniques des atomes. Contrairement aux deux forces qui dépendent de la nature des molécules, les forces de London sont les plus importantes.

$$W(r) = - \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 (\nu_1 + \nu_2)} = - \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}I_1I_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 (I_1 + I_2)} \dots \dots \dots \text{(I-4)}$$

Ou I est le potentiel d'ionisation, h est la constante de Planck, ν est la fréquence d'ionisation. L'équation de Van Der Waals s'écrit de la manière générale suivante:

$$W(r) = \frac{-1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} [(u_1^2\alpha_{02} + u_2^2\alpha_{01}) + \frac{u_1^2 u_2^2}{3kT} \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}I_1I_2}{2(I_1 + I_2)}] \dots \dots \dots \text{(I-5)}$$

Une formule de **McLachlan**[87] a été développée pour être appliquée entre les forces d'induction, d'orientation et les forces de dispersion entre deux particules 1 et 2, et qui fait intervenir les interactions dans un milieu 3, sous l'expression suivante :

$$W(r) = - \frac{6kT}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \sum_{x=0,1,2,\dots}^{\infty} \frac{\alpha_1(iv_n)\alpha_2(iv_n)}{\epsilon_3(iv_n)} \dots \dots \dots \text{(I.6)}$$

Ou $\alpha_1(iv_n)$ et $\alpha_2(iv_n)$ sont les polarisabilités des molécules 1 et 2 et $\epsilon_3(iv_n)$ la permittivité diélectrique du milieu 3 à des fréquences imaginaires (iv_n) ou

$$(\nu_n) = \left(\frac{2\pi kT}{h}\right) n \sim 4 \times 10^{13} \text{ ns}^{-1}$$

L'application de l'équation de **McLachlan**[94] dans le cas des interactions entre particules dans un milieu montre que la force de **Van der Waals** est beaucoup plus réduite dans un solvant. C'est la raison pour laquelle le processus d'intercalation des tensio-actifs organiques au sein de l'espace interfoliaire des particules d'argile est une étape importante pour parvenir à l'exfoliation. Pour atteindre la modification, le solvant doit se comporter comme les atomes des particules à toutes les fréquences ou les fluctuations se produisent, du moment que ces fluctuations contribuent aux attractions globales de **Van der Waals**.

L'estimation de l'énergie d'adhésion qui englobe l'interaction entre les lamelles de montmorillonites sodique (MMT- Na^+), en supposant que les feuillets de l'argile possèdent

une géométrie planes et superposées de longueur $L= 100$ nm et d'épaisseur $t= 1$ nm séparées par une distance l . [88] a été défini comme suit :

$$E = 64k\tau n_0 \lambda^2 \exp(-\kappa l) + \frac{AL^2}{12\pi} \left[\frac{1}{l^2} + \frac{1}{(2t+l)^2} - \frac{2}{(t+l)^2} \right] + \frac{1}{(4\pi\epsilon_0 l^3)^2} \left[u_1^2 \alpha_2 + u_2^2 \alpha_1 + \frac{u_1^2 u_2^2}{3kT} + \frac{3 h \alpha_1 \alpha_2 v_1 v_2}{2(v_1 + v_2)} \right] \dots \dots \dots \text{(I.7)}$$

Le premier terme représente l'énergie de répulsion de la double couche (cas d'interaction de particules chargées dans un électrolyte). λ est donnée par $\lambda = \tanh(e\Psi_s/4kT)$, ou Ψ_s est le potentiel à la surface qui peut être calculé à partir de la densité de charges à la surface $e = 1.6 \times 10^{-19} C$. u_1 et u_2 sont les moments dipolaires permanents totaux des plaques 1 et 2, respectivement, α_1 et α_2 leur polarisabilités, v_i leurs fréquences d'ionisation, h est la constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} JS$), ϵ_0 est la permittivité électrique du vide ($8.854 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$). La constante de Hamaker A est égale à 2×10^{-20} .

Tableau I. 3: Energie d'intercalation entre deux lamelles d'argile en fonction de la distance interlamellaire l , en comparaison avec l'énergie de la liaison covalente carbone-carbone (E_{c-c}) [95].

l (nm)	Energie d'adhésion (kcal)
1	$416 > E_{c-c} \cong 84 \text{ kcal/mol}$
2	$372 > E_{c-c}$
3	$212 > E_{c-c}$
4	$32 < E_{c-c}$

D'après le tableau I.2, lorsque la distance interparticulaire est petite, les attractions de **Van der Waals** sont prédominantes et l'énergie d'adhérence est plus grande que l'énergie de liaison carbone-carbone (E_{c-c}). L'énergie d'adhérence entre les plaquettes n'est inférieure à E_{c-c} que lorsque la distance de séparation devient supérieure à une certaine distance critique $l_c \approx 3.4$ nm. Par conséquent, l'apport d'énergie nécessaire pour séparer les lamelles d'argile non modifiées conduit à la dégradation des chaînes de polymères dans lesquelles les lamelles sont introduites (cassure des liaisons covalentes C-C) plutôt que la séparation des lamelles. L'énergie d'interaction nécessaire au délaminage n'est petite devant l'énergie E_{c-c} que lorsque la surface de l'argile agit favorablement avec la matrice polymère, et aussi lorsque l'espace interlamellaire est plus important que la distance critique l_c .

L'augmentation de l'espace interlamellaire, réduit les interactions solide-solide entre particules d'argile et favorise l'insertion et la diffusion des chaînes de polymères lors de la

préparation des nanocomposites polymère/argile. Donc, pour éviter toutes causes de dégradation de la matrice polymère, une première étape à franchir est l'étape de modification organique de la surface d'argile ou l'étape d'intercalation. Pendant cette opération des tensioactifs organiques, réagissent favorablement avec les matrices polymères, sont greffés sur les surfaces des lamelles argileuses.

I.12 Résultats trouvés sur les propriétés mécaniques avec les agents de couplage utilisés

Parmi les principales propriétés mécaniques, la traction unie axiale, la flexion, la résistance au choc se sont les propriétés les plus fréquemment à considérer, et qui sont évaluées, et sont utilisées dans les domaines d'industrie d'automobile, et d'autres domaines. Ces propriétés sont un indicateur important du comportement du matériau sous tension.

Une des caractéristiques des mélanges polymères-charges est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'action du renforcement de l'argile ou le renfort conventionnel est identique, du fait que les charges ajoutées sont rigides et résistantes à la déformation en raison de leur fort module; si une matrice relativement souple subit une telle charge elle devient résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie de la charge appliquée sera portée par le renfort, si on suppose que de bonnes interactions, voire de bonnes liaisons sont établies entre la charge et le polymère et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes [96] à savoir la surface spécifique des feuillets d'argile sont très élevées ce qui engendrera des améliorations énormes du module (de l'ordre de $800 \text{ m}^2/\text{g}$) même si la quantité de la charge est minime.

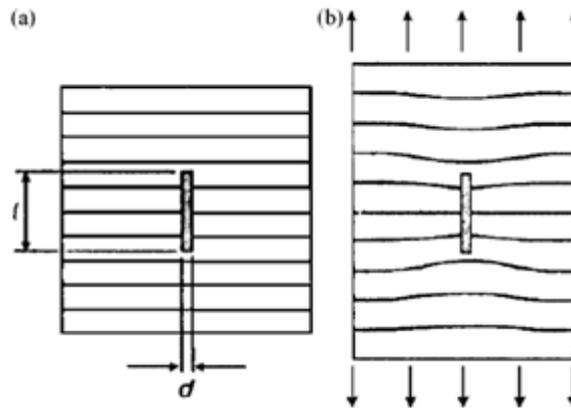


Figure I. 23: Mécanisme de renfort en matériaux composites [1]

Certains auteurs ont remis en cause cette explication en pensant que l'amélioration du module à faible chargement massique d'argile ne peut être la seule raison [97] mais ils proposent un modèle la ou une couche de polymère est « modifiée » sur la surface de la charge qui possède ainsi un module assez élevé que celui du polymère seul. Ce polymère « modifié » constitue une couche physisorbée sur la surface du silicate, et sera donc rigidifié par son affinité et son adhésion à la surface de la charge.

La couche du polymère exposé au rapport de forme élevé de l'argile peut engendrer des augmentations significatives du module avec des contenus de renforts faibles ce qui n'est pas surprenant [1].

Kojima et coll[98] ont caractérisé les propriétés mécaniques de nanocomposites polyamide 6/argile. Ils obtiennent des matériaux hybrides ayant un très bon compromis entre rigidité et ténacité (module de Young multiplié par deux et résistance au choc équivalente comparativement à la matrice) pour une faible teneur en argile (4% en masse).

La mise en œuvre, le traitement et l'utilisation des différents agents compatibilisants, la contrainte de cisaillement imposée au cours du mélange et la méthode de préparation sont d'autres facteurs clé ajoutés pour obtenir des nanocomposites. Dans l'étude faite par **Modesti et coll** [99] sur des NC à base de PP des matériaux ont été préparés par mélange à l'état fondu dans une extrudeuse corotative avec 3.5% et 5% en masse d'argile. L'argile Dellite 72T est modifiée par le diéthylédiméthyl ammonium, le système est compatibilisé avec un taux de 6% de PP-g-MA (Fusabont MD5510 commercialisé par Total Petrochemical and Dupond de Nemours (IF=12g/10mn). Les nanocomposites sont préparés en jouant sur deux paramètres la haute température de mise en œuvre et la vitesse de rotation la plus basse tandis que d'autres

échantillons sont préparés à haute température et à vitesse de rotation la plus élevée. Cette étude montre que les propriétés mécaniques sont améliorées avec la température la plus faible et la vitesse de rotation la plus élevée, cela revient à la contrainte de cisaillement imposée au polymère qui a permis l'exfoliation de l'argile par rapport au temps de résidence. Dans ces travaux suscités, l'importance de l'agent de couplage pour améliorer le niveau d'interaction aux interfaces entre l'argile et le polymère a été soulignée pour améliorer le module. Cette compatibilisation est indispensable surtout avec les matrices apolaires comme les polyoléfines.

Des nanocomposites à base de PP en utilisant deux agents de couplage le PP-g-MA et le PP-g-DEM (PP greffé au diéthyl maléate) les nanocomposites sont élaborés à l'état fondu à une vitesse de rotation 50 rpm et à une température de 210°C. Le PP-g-MA contient 1.2% de MA tandis que le PP-g-DEM contient 0.9% de DEM. Les deux types d'argiles utilisées sont l'argile synthétique à 3 et 7% massique de charge notée (BNa et traitée BC18) et l'argile commerciale notée I30TC. **Garcia et coll**[100] ont noté dans cette étude que l'argile sodique engendre une amélioration du module de Young et une diminution de la résistance au choc lorsque le taux d'anhydride maléique MA augmente dans les systèmes PP/PP-g-MA tandis qu'une diminution de la performance mécanique du matériau à base de PP/PP-g-DEM est notée. Les auteurs concluent que les propriétés finales des NC sont influencées par le type de l'agent de couplage: DEM possède une mauvaise polarité par rapport à la matrice PP ce qui engendre une mauvaise dispersion de l'argile au sein de la matrice. D'une autre part, pour l'argile commerciale I30TC, l'auteur a noté une extension de l'espace interfoliaire avec le PP-g-DEM qui varie de MMNa1.24nm--I30TCmodifiée 2.52nm à 2.9nm et de même pour BNa traitée avec BC18 PP/DEM/BC18. Les valeurs de DRX varient pour BNa de 1.36nm et de 2.99nm à 3.2nm pour BC18 Avec le PP-g-MA comme agent de couplage, l'augmentation de l'espace interfoliaire est de 3.21nm pour le système PP/PP-g-MA/BC18 et se conserve presque pour le système PP/PP-g-MA/I30TC avec une valeur de 2.82nm.

L'étude faite par **A.Abd EL-Hakim et coll**[101] sur les composites et les nanocomposites préparés par mélange à l'état fondu à base de PP, des microcharges et des nanocharges CaCO₃ en présence de l'acide carboxylique comme agent de couplage a montré que la charge ajoutée n'a aucun effet sur la cristallinité. L'état de dispersion est bonne

surtout avec la charge nanométrique jusqu'à une certaine valeur où se produit l'agglomération. Les propriétés mécaniques montrent que la contrainte à la rupture et l'élongation à la rupture sont améliorées et atteignent le maximum avec 15% de microcharge CaCO_3 et 7% de nanocharge CaCO_3 . La résistance au choc montre une chute avec 20% de microcharges CaCO_3 .

Zheng et coll[102] ont noté à travers une étude sur les NC (HDPE/EG) une amélioration du module d'élasticité de 1.25 à 1.46 MPa juste avec 3 % massique de charge de même **Mack et coll**[103] ont noté une augmentation du module d'élasticité sur les NC de polyacrylonitrile/EG jusqu'à plus de 2 fois la valeur initiale à 4% de charge. Selon les auteurs cette amélioration est due soit à la rigidité conférée par les feuillets d'argile qui entraîne la rigidité de celle des NC, soit à la dispersion des nanoparticules et l'arrangement des chaînes des polymères entre les feuillets des NC.

Sanchez-valdez et coll[104] ont étudié des NC de PP en utilisant différentes amines pour modifier la montmorillonite. Les NC sont préparés par ajout d'un agent compatibilisant le PP-g-MA par voie en fondu. Les différentes amines sont l'éthanolamine (EA), l'hexaméthylène-diamine (DA6) et 1,12 -di -amino-dodécane (DA12) pour obtenir la MMT aminée (MMT-A). L'analyse de rayons X révèle un espacement basal large et une bonne dispersion avec une structure exfoliée-intercalation par rapport à la MMT naturelle (Na-MMT). La MMT modifiée par DA12 montre une augmentation de l'espacement basal. La viscosité des NC modifiés par EA et DA6 a augmenté. Les NC en présence de EA et DA6 montrent une augmentation du module de Young et la contrainte par rapport au polymère seul. Cette augmentation est de 30% pour la contrainte et 37% pour le module de Young pour EA et près de 18% en contrainte et 41% en module pour DA6. En addition, il y'a une augmentation du module avec toutes les argiles modifiées lorsque le taux de charge augmente. L'élongation à la rupture décroît avec l'accroissement de la charge et présente des valeurs d'élongation élevées pour le taux faible de MMT comparé au polymère seul. Cette réduction de la déformation peut être attribuée aux charges inorganiques qui sont rigides et ne peuvent être déformés par une contrainte extérieure dans les mélanges préparés mais agissent comme des concentrateurs de contraintes lors de la déformation. Les agents surfactants montrent un certain degré d'interaction avec les groupes polaires de PP-g-MA d'où l'amélioration faible des propriétés mécaniques, ces interactions sont meilleures dans le cas de la MMT modifiée par DA6. La MMT modifiée avec DA12 montre une amélioration significative dans le

module de Young. Ce module devient plus important avec l'augmentation du taux de la MMT.

Tandis qu'aucun changement n'a été perçu avec les taux allant de 4 à 6 wt %. C'est à dire que le taux optimum de charge est aux environ de 4-6 wt%. Le NC modifié par DA 12 produit le module le plus élevé, soit 63 % d'augmentation que le PP seul, cette amine présente des interactions assez fortes entre le groupe terminal de l'amine de l'argile modifiée et l'agent de couplage PP-g-MA. En ce qui concerne la propriété rhéologique, Le NC par l'utilisation de DA12 exhibe une amélioration de la viscosité par rapport aux NC modifiés par EA et DA6.

Gonzales et coll[105] se sont intéressés aux nanocomposites de PP/Montmorillonite en utilisant l'acide stéarique comme interface et aussi comme agent de traitement chimique pour cette argile. L'effet de l'acide stéarique sur la cristallisation, la morphologie ainsi que sur les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites à base de PP a été aussi relevé, de faibles quantités d'acide stéarique soient 1.5, 2.5, 5 et 10% en poids sont ajoutés à la bentonite non traitée (montmorillonite non traitée) et la bentonite traitée. La diffraction des rayons X aux grands angles était utilisée pour étudier les cristaux β , et l'état de dispersion des nanocomposites. Cette étude a montré que les propriétés mécaniques des nanocomposites PP/MMTm préparés ont été améliorées (la dureté principalement) et que l'acide stéarique a permis d'obtenir les meilleurs nanocomposites intercalés préparés par mélange à l'état fondu. La montmorillonite utilisée a induit la phase cristalline β , ce facteur est un signe d'amélioration des propriétés mécaniques. Les nanocomposites avec une meilleure dispersion présente des températures de cristallisation similaires à celle du PP. L'incorporation de l'argile a montré que certains nanocomposites ont une bonne élongation à la rupture comme la matrice pure de PP tandis que l'élongation à la rupture du nanocomposite a 1.5% en masse d'argile démontre une augmentation comparée à la matrice PP. Ce résultat ne ressemble pas aux résultats déjà trouvés qui admet dans la plus part des cas une diminution de l'élongation même à des concentrations faible d'argile. Le module de Young ne présente aucune amélioration dans cette étude, pour les autres formulations ce paramètre décroît légèrement ceci est en accord avec les études de **Pavlidou** qui indiquent que le module de Young des polymères peut augmenter comme il peut décroître [1]. L'état de dispersion de l'argile est meilleur d'après les auteurs à 1.5% d'argile, cela a eu un impact positif sur la résistance au choc et à l'élongation à la rupture. L'acide stéarique utilisé montre son efficacité en tant que modifiant de la montmorillonite et en tant qu'agent d'interface.

Zoukrami et coll[106] ont préparés d'un côté des composites de PP à base de silice non traitée par mélange à l'état fondu par une nouvelle technique basée sur l'injection de l'eau dans l'extrudeuse double vis dont le but de réduire la taille des agrégats de la silice de

l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique en utilisant une seconde phase le polyamide mast (PA6). Les effets des agents de couplage ont été évalués il s'agit du glycérol monostéarate (GMS), l'éthylène acide acrylique (EAA) et le polypropylène greffé à l'anhydride maléique PP-g-MA. Cette étude a montré une amélioration de la dispersion avec les échantillons extrudés et une diminution de la concentration des agglomérats dont la taille est comprise entre (1-200 μm), en comparaison avec la distribution de la taille des particules des échantillons préparés sur le mélangeur interne. Avec l'ajout de PP-g-MA, il ya eu une amélioration de la résistance à la traction et du module pour les mélanges contenant la silice, mastPA tandis qu'une diminution de la résistance au choc était observée. L'incorporation du PA6 a augmenté toutes les propriétés mécaniques et une amélioration de la résistance au choc en présence des compatibilisants (GMS) et (EAA) a été notée. Les propriétés thermiques ont confirmé que la silice utilisée se comporte comme un agent de nucléation pour la matrice PP. En outre cette étude a montré une amélioration de la stabilité thermique en ajoutant les comptabilisants GMS, EAA et mast PA. Le mélange PP/Si O₂ /GMS préparé dans le mélangeur interne se dégrade facilement par rapport au même mélange préparé par extrusion et par extrusion suivie d'injection [92].

De l'autre côté, la montmorillonite et le kaolin ont été traités par **Zoukrami et coll** traitées par l'acide stéarique pour préparer les composites PP/MMT et PP/kaolin dans un mélangeur interne, une amélioration de la dispersion a été notée en présence des groupements polaires de l'agent compatibilisant pour tous les mélanges. L'ajout de la MMT a augmenté la viscosité surtout pour 5% de compatibilisant, tandis que la viscosité des composites PP/kaolin1 et PP/MMT chargée à 2,5% était identique. Le traitement par l'acide stéarique diminue le cisaillement pour les mélanges PP/kaolin1 et PP/kaolin2 pour les vitesses de cisaillement élevé. Le cisaillement de la MMT traitée par l'acide stéarique est supérieur au cisaillement obtenu pour le kaolin1 traité pour les vitesses de cisaillement élevés[107].

Dans une autre étude l'acide stéarique a été greffé sur la surface du $\alpha\text{-MnO}_2$ pour fabriquer un nanocomposite à base de polyvinyl alcool PVA/ $\alpha\text{-MnO}_2$ -acide stéarique en utilisant la méthode sonochimique choisie comme méthode économique, et environnementale. En effet les groupements hydroxyle polaire du PVA possèdent des interactions de **Van der Waals** et des liaisons hydrogènes avec les groupements -OH sur la surface de MnO_2 Les

radiations ultrasons facilitent la formation d'une liaison interfaciale efficace entre les nanofibres et la matrice. L'analyse ATG montre que la quantité de l'acide stéarique greffée sur $\alpha\text{-MnO}_2$ est de 41%. Les NC chargés à 1% 3% et 5% de $\alpha\text{-MnO}_2$ modifiés sont élaborés.

Les résultats de cette étude montrent que la stabilité thermique et les propriétés mécaniques sont améliorés en outre que le NC chargé à 5 % a été utilisé comme adsorbant pour la sorption des ions de Cd (II). L'adsorption sur les différentes concentrations initiales des ions du Cd (II) prises (20-100 mg L⁻¹) est efficace et est de l'ordre de 58-95 %. Ces résultats indiquent que les NC préparés pourraient être des adsorbants prometteurs pour déplacer les ions Cd (II) des solutions aqueuses [108]

Une étude portée sur un polymère blend basé sur PLA noté BIO chargé de feuillets de graphène à 1% et à 5% a montré que l'addition de cette charge GNPs provoque l'augmentation de la rigidité de cette matrice BIO, en effet, le module de Young croît avec l'augmentation de la charge, il est de 40% plus élevé que la matrice pure. Les auteurs ont noté la diminution de la résistance à la traction et de l'élongation à la rupture. En détail, cette propriété est nettement légère pour le système BIO/GnP-1, la diminution est élevée surtout concernant l'élongation à la rupture cela est dû à la présence des agrégats sans compromettre l'utilisation de ce matériau [109].

I.13 Résultats trouvés concernant l'analyse drx

L'étude faite par Liu et coll [110] sur des nanocomposites de PEBD modifiés par le silane et couplés soit par un élastomère thermoplastique TPO ou encore un anhydride maléique MA. Ces nanocomposites sont préparés dans un mélangeur interne, le rapport agent de couplage montmorillonite, argile est de 2:1, la concentration de la montmorillonite varie de 1, 3, à 5% en poids d'argile. L'analyse par diffraction de rayons X des nanocomposites PEBD(LDPE)/MMT montre l'existence d'un pic de diffraction à $2\theta = 4.19^\circ$ ($d_{001} = 2.11$ nm) mais l'addition de 5 % en poids a révélé une légère diffraction à $2\theta = 4.85^\circ$ ($d_{001} = 1.82$ nm) (figure I.25), tandis qu'une petite quantité d'argile organophile de 1% en poids incorporée présente un pic à $2\theta = 2.81^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire de 3.1 nm (figure I.26) selon la structure des nanocomposites, les composites nommés PEBD-MA-MMT obtenus sont des composites conventionnels, tandis que les composites PEBD-TPO-MMT ont une structure à la fois ordonnée et exfoliée.

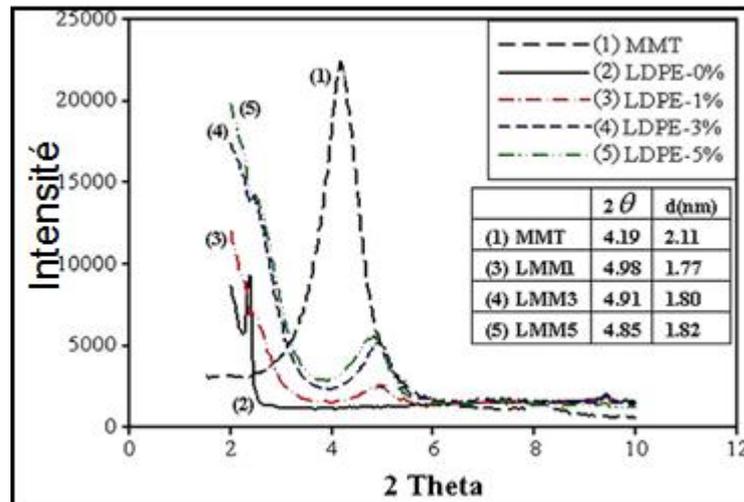


Figure I. 24: DRX de nanocomposites PEBD(LDPE)/MMT a) [110].

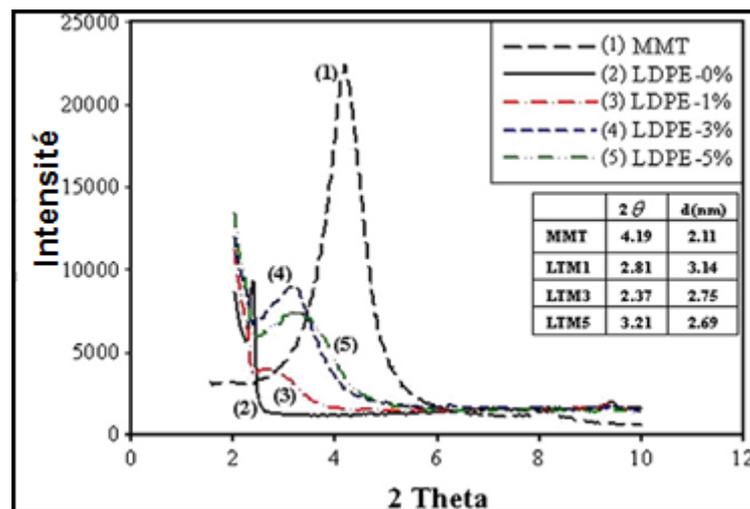


Figure I. 25: DRX de nanocomposites PEBD(LDPE)/MMT b) [110].

I.14 Résultats trouvés sur l'état de dispersion

Malgré le traitement et la modification organophile de la surface d'argile, la dispersion des feuillets d'argile dans un polymère n'est pas facile à réaliser. La nature du cation organique intercalé, la nature de la matrice polymère ainsi que la méthode et les conditions de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère. Les premiers à constater les propriétés uniques d'une dispersion de charges de taille nanoscopique au sein d'une matrice polymère sont les chercheurs de Toyota en 1993. Sur des tests de traction d'un composite polyamide 6 avec 4 % de

montmorillonite, ils observent une augmentation de 55 % de la contrainte à la rupture et un module d'Young augmenté de 90 % [111].

Dans le but d'améliorer la balance entre l'élasticité et la résistance au choc **Martin et coll** [112] ont réalisés des nanocomposites par voie fondu avec deux types de charges organophiles en utilisant l'acide acrylique greffé au polypropylène comme agent de couplage et le copolymère éthylène vinyl acétate, cette étude révèle que l'incorporation de l'EVA, l'addition de l'argile organophile ont amélioré la résistance au choc et ont induit un changement de la forme de la phase dispersée EVA justifiée par la localisation de l'argile dans cette phase.

L'exfoliation est un facteur clé lié directement à l'amélioration de propriétés mécaniques citées précédemment, le grand nombre de travaux réalisés permet de déterminer les paramètres qui peuvent influencer la dispersion de l'argile dans le polymère, ainsi pour gagner simultanément en module et en résistance à la traction, une telle structure est très recherchée.

Modifier l'argile par des surfactants de différentes structures et de masses moléculaires affecte la distance interfoliaire de l'argile et par conséquent les propriétés mécaniques des nanocomposites résultants. Le centre de recherche de l'armée américaine Natick révèle 100% d'augmentation en module d'élasticité, en utilisant le PE basse densité et en incorporant des feuillets d'argile traitées [113].

En utilisant toujours l'acide stéarique **Hernandez et coll** [114] a proposé d'utiliser des NC à partir des nanoparticules de CaCO_3 avec la matrice PP. Les particules de CaCO_3 sont de l'ordre de 10 - 80 nm. Le taux des nanoparticules varie de 1,5, 2,5 à 5 % en poids. Le premier bloc est constitué de PP/NCC, le deuxième bloc de PP/ NCC traité (TNCC) et le dernier bloc de PP/TNCC avec 2 % d'acide stéarique PP/TNCCAS.

Les micrographies des échantillons de PP/NCC chargé à 2,5 % massique sans traitement montrent qu'il s'agit de larges agglomérats responsables de la fissure du matériau figure **I.27(a)**. La micrographie de la figure **I.27 (b)** illustre les composés PP/TNCCAS. L'étude montre que AS induit un bon état de dispersion, avec l'extra-addition d'une quantité d'acide stéarique aux échantillons la dispersion étant meilleure figure **I.27 (c)**, l'acide stéarique comme modifiant d'interface conduit à un bon mouillage des particules minérales avec le

polymère, cela est due aux interactions physiques de l'acide avec le CaCO_3 et sa compatibilité avec le PP pur, habituellement, ce bon mouillage produit en effet une bonne dispersion ce qui est démontré dans la figure I.27 (c).

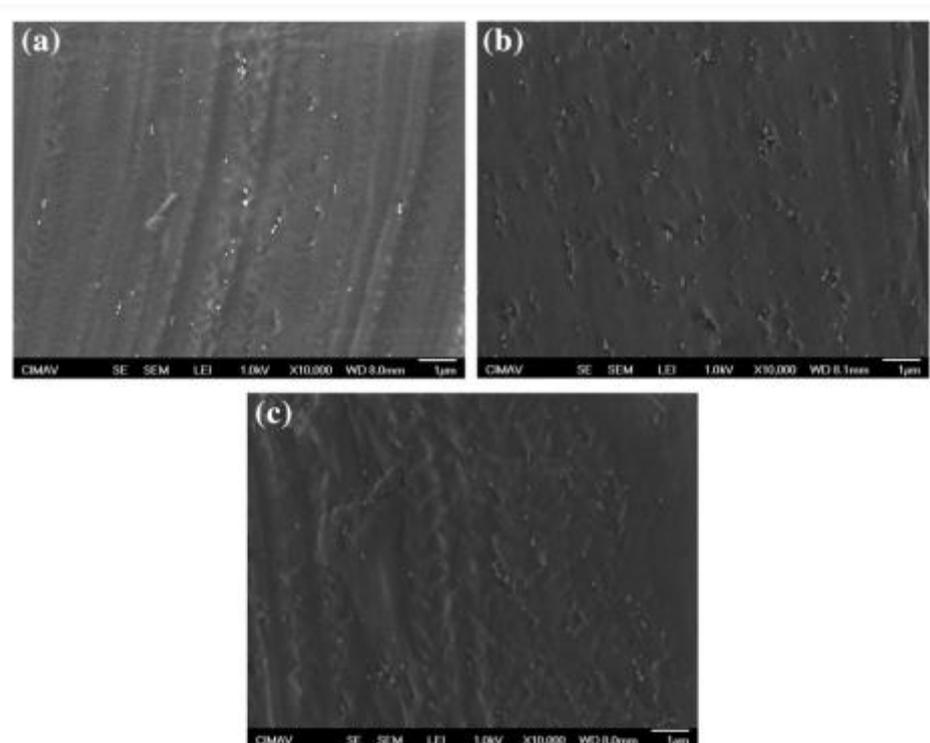


Figure I.26: (a) Micrographies MEB des NC : a)PPNCC, (b) PPTNCC, (c) PPTNCCAS à 2,5 % de nanoparticules de CaCO_3 [106].

I.15 Resultats trouves sur la rheologie

La rhéologie étudie le comportement de l'écoulement des polymères à l'état fondu et la déformation sous l'effet d'une contrainte. l'étude faite sur la rheologie de deux matrices le poly(caprolactone) et la polyamide 6 faite par **Krishnamoorti et coll** [115] avec différents pourcentages massiques d'argile a montré qu'un comportement pseudo-solide a été constaté lorsque le chargement massique dépasse 3% ce phénomène a été expliqué par un retard de relaxation des chaines polymères qui sont attachées par un bout aux feuilletts d'argile. Ce qui a engendré un déplacement de la relaxation aux très basses fréquences. **Solomon et coll**[116] ont constaté le même comportement pour les nanocomposites de polypropylène/argile, c.à.d une non-dépendance des modules par rapport à la fréquence représentatif d'un réseau de percolation d'argile au sein du nanocomposite ce qui s'accorde avec les études de **Krishnamoorti** [115] Cette mesure a été corrélée avec des observations au microscopie électronique en transmission MET et il apparait qu'il s'agit de

l'exfoliation de l'argile. De l'autre côté, une structure de microcomposite a tendance de ne pas présenter de réseau de percolation et est caractérisée par l'absence d'exfoliation. Le réseau de percolation peut apparaître à partir d'un certain taux d'argile et à partir de très faibles pourcentages massiques due à la forte anisotropie des feuillets d'argile. Dans le domaine des hautes fréquences, la fluidification du matériau est due à l'orientation des particules sous l'effet du cisaillement de grande amplitude

Les auteurs attribuent généralement l'augmentation de la viscosité aux fortes interactions entre les feuillets dispersés et la matrice ce qui limite le mouvement des chaînes. En effet, La viscosité complexe d'un polymère blend basé sur PLA noté BIO chargé de feuillets de graphène à 1% et à 5% montre que cette dernière augmente et elle est plus élevée que la matrice, plus le taux de charge augmente la viscosité augmente. Les systèmes BIO/NG-1 et BIO/NG-5 ont un comportement non-Newtonien par rapport aux systèmes non chargés. A haute fréquence les courbes des NC préparés et la matrice BIO pure se trouvent très proches, la viscosité est maintenue toujours supérieure par rapport à BIO pure. En effet ce comportement rhéologique a été reporté par les scientifiques comme un comportement typique des systèmes NC incluant les polymères à base d'argile NC et aussi les polymères à base de graphènes [117,118].

Une bentonite de diamètre moyen de 5 μm et de surface spécifique 12 m^2/g a été utilisée comme charge dans la matrice PP, l'acide stéarique a été utilisé comme modifiant d'interface. Les composites préparés sont PP-BN, PP-BM et PP-BMT respectivement PP chargé avec la bentonite, PP chargé avec la bentonite ayant été modifiée avec l'acide stéarique et finalement PP chargée avec la bentonite modifiée et associée avec l'acide stéarique comme agent d'interface [119]. La figure **I.28** montre que la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence des échantillons avec la bentonite non traitée BN est supérieure à la matrice pure PP leur nature différente les rends incompatibles d'après leurs micrographies en effet, la viscosité élevée cause la formation des agglomérats. L'addition de l'acide stéarique à la bentonite BM réduit la viscosité comme le montre la figure **I.28** ceci est en accord avec les résultats trouvés par **Kamal et coll**[120] qui montrent que les acides gras favorisent la lubrification. L'amélioration de la lubrification engendre la dispersion de la bentonite BM, diminue la taille et la quantité des agglomérats confirmée par l'analyse de la microscopie optique. Le traitement de la bentonite BM avec l'acide stéarique montre qu'on peut obtenir une grande réduction de la viscosité complexe comparée à la matrice PP pure.

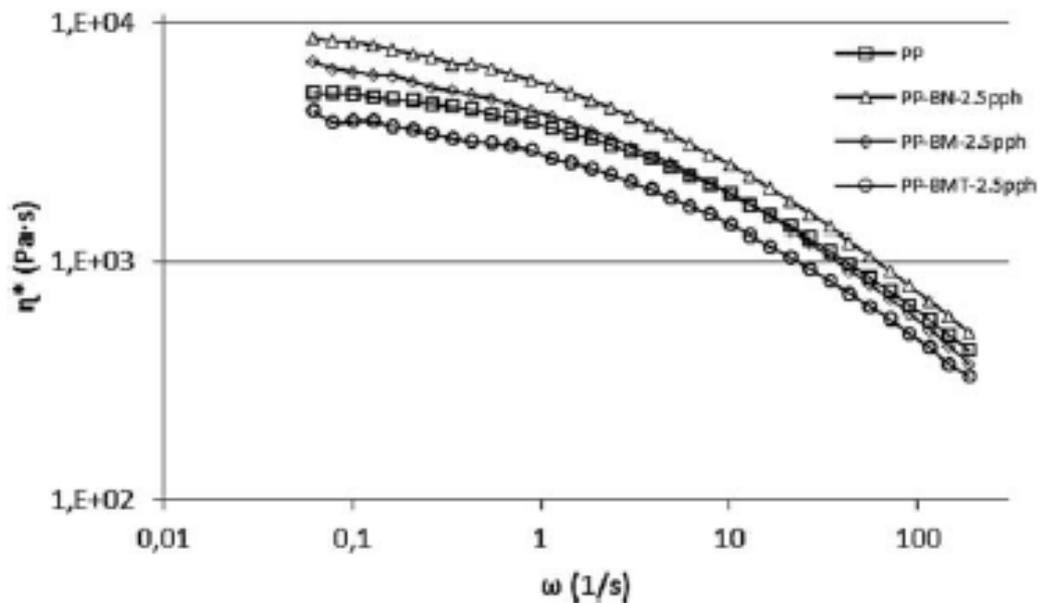


Figure I. 27: Comparaison de la viscosité complexe η^* des composites de PP chargé à 2,5 % de bentonite en fonction de la fréquence avec les différents traitements [111].

Des résultats similaires sont trouvés par **Hernandez et coll**[114]. La variation de la viscosité de 1.5, 2.5 et 5% massique de nanoparticules de CaCO_3 et de polypropylène en fonction de la fréquence montre d'après la figure **I.29** qu'il ya eu une augmentation de la viscosité des composés PPNCC1.5, PPNCC2.5 et PPNCC5 par rapport à la matrice PP sur toute la gamme de fréquence. **Chafidz et coll** [121] ont trouvés que la viscosité croit de 1,4 à 1,9 fois la valeur de PP, et attribue cela à la présence des agglomérats due à l'incompatibilité de la matrice et de la charge, aussi à la restriction du mouvement moléculaire, et à l'effet frictionnel entre le polymère et les nanoparticules. Pour le bloc PPTNCC1.5, PPTNCC2.5 et PPTNCC5 la viscosité est encore plus élevée, de faibles et instables propriétés mécaniques sont générées, à titre d'exemple le PPTNCC2.5 présente un module de Young élevé mais une faible élongation à la rupture a été observée, comme le montre la figure **I.30**, cette viscosité reste néanmoins légèrement supérieure à la viscosité de PP. Ce comportement prédit que l'acide stéarique peut améliorer la dispersion des nanoparticules et ainsi réduire la taille des agglomérats, ce qui a engendré par ailleurs l'augmentation de l'élongation à la rupture. Le dernier bloc d'échantillons la où l'acide stéarique a été incorporé avec les composites PPTNCC1.5AS, PPTNCC2.5AS et PPTNCC5AS, les auteurs ont noté aussi une réduction de la viscosité sur tout le domaine de fréquence, cette réduction est encore plus élevée, Le composite avec 1.5 % de AS possède la viscosité la plus faible par rapport à PPTNCC2.5AS,

PPTNCC5AS et PP pur. Aucune différence entre la viscosité des deux composites PPTNCC2.5AS et PPTNCC5AS n'a été noté mais leur valeur reste inférieure à celle de l'homopolymère PP cela est due à l'amélioration de la dispersion des nanoparticules et la bonne compatibilité, en effet à la composition avec le chargement 5% est attribuée une viscosité 50% moindre que la matrice PP a été attribuée. Ce résultat est en accord avec ceux en absence de l'acide stéarique dans les composites PP/bentonite, l'acide stéarique agit comme lubrifiant pour ces systèmes/NCC [110].

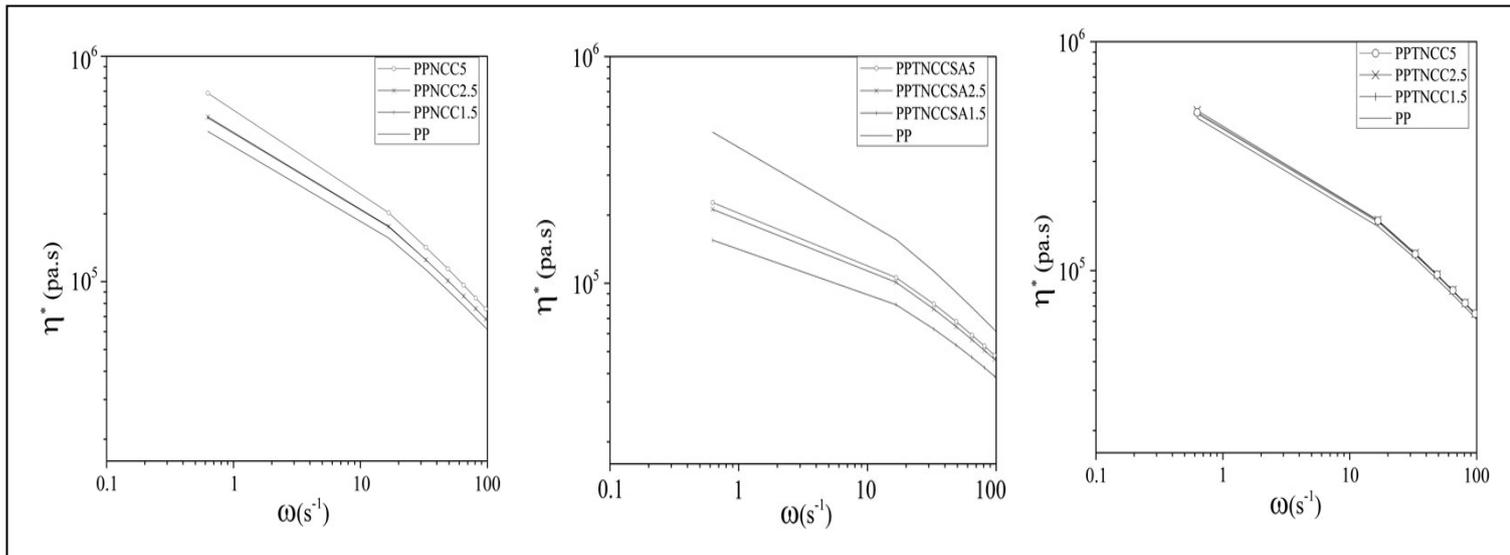


Figure I.28 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le bloc 1 de NC

Figure I.29: Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le bloc 2 de NC

Figure I.30: Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le bloc 3 de NC

I.16 Résultats trouvés sur les propriétés thermiques

La stabilité thermique des NC a été étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) par divers chercheurs [101,106], c'est la perte de poids due à la formation de produits volatils après dégradation à haute température, soit à l'air soit dans une atmosphère de gaz inerte en fonction de la température.

L'analyse thermique des composites de PP chargés avec les microcharges CaCO_3 et les nanocharges CaCO_3 [102] montre une légère amélioration avec l'ajout de CaCO_3 à la matrice PP, mais il a été constaté que T_{onset} et T_m n'ont presque pas changées. L'indice de fluidité est amélioré et atteint le maximum avec 15% de micro charge CaCO_3 et 7% de nano charge CaCO_3 ensuite décroît.

Minkova et coll [122] dans leurs études faites sur l'effet de la présence et le type du compatibilisant sur les propriétés thermiques des NC résulte que les NC couplés à HDAA et

HDMA et chargés de montmorillonite Cloisite 15A possèdent une grande stabilité thermique ($T_{10}, T_{50}, T_{max} > T_{PPpur}$) ou T_{10}, T_{50} correspondent aux températures de perte de poids de 10 % et 50 % respectivement, la température T_{max} est la température au maximum de dégradation déterminé par la dérivée de la TG (DTG) par rapport aux NC couplés avec EAA cela a été traduit par la bonne dispersion de l'argile et une bonne exfoliation en présence des deux agents de couplage HDAA et HDMA. L'augmentation de la stabilité thermique a été expliquée par l'amélioration des propriétés barrières à la diffusion de l'oxygène dans le matériau, comme la dégradation de l'argile a lieu au sein de la matrice polymérique cela peut présupposer que la dispersion du résidu reproduit la dispersion de l'argile elle-même. L'exfoliation est à un niveau élevé dans les composite HDPE/ 15A en présence de HDAA et HDMA, tandis qu'une dispersion faible de l'argile a été observée dans le composite HDPE/EAA/15A, Donc la bonne dispersion du résidu dans les NC couplés avec HDAA et HDMA conduit à l'amélioration des propriétés barrières, au contraire, le résidu de la dégradation de l'argile dans EAA ne peut provenir une barrière suffisante pour masquer la diffusion de l'oxygène.

Des NC préparés par l'ajout d'un agent compatibilisant PP-g-MA par voie en fondu. Une MMT-A résultante de la modification par les différentes amines: l'éthanolamine (EA), l'hexaméthylène-diamine (DA6) et 1,12 -di -amino-dodecane (DA12). L'analyse thermique des composites élaborés montre que la température de dégradation croit dans cet ordre: MMT-Na, MMT-EA, MMT-DA6 et MMT-DA 12. La température de début de décomposition de PP pur est aux environs de 310 °C, la MMT non traitée déplace la température de début de décomposition vers 340 °C, tandis que la MMT modifiée par EA et DA6 montrent des températures de début de décomposition de 355 et 369 °C respectivement, d'un autre côté la MMT modifiée par DA12 atteint 375 °C, les auteurs attribuent l'augmentation de la températures de décomposition des chaîne des amines qui sont longues, cela engendre une bonne intercalation-exfoliation de l'argile due à la bonne compatibilité entre l'argile modifiée et le polymère modifié. Les composites voient leur stabilité thermique améliorée provient des particules inorganiques qui eux même possèdent une bonne stabilité thermique [106]. L'amélioration de la dégradation thermique peut être attribuée à la stabilité de l'argile et les interactions entre les groupes polaires à la surface des feuillets de l'argile et les groupes polaires du polymère modifié. 65 °C est l'augmentation de la température de dégradation du composite chargé avec la MMT -DA12 par rapport au PP pur, cela peut être une indication en occurrence d'une intercalation-exfoliation, surtout que l'argile intercalée ou exfoliée agit

comme barrière à la diffusion de l'oxygène dans le matériau et inhibe la décomposition du polymère [123]. Cela confirme aussi qu'une réaction chimique entre le PP-g-MA et les amines modifiant l'argile a eu lieu.

Les additifs comme l'acide stéarique et d'autres enzymes, sont souvent nécessaires pour améliorer la résistance à l'eau et les propriétés mécaniques des films de caséine utilisés comme film consommable. Les films de caséine peuvent former une bonne barrière à l'oxygène et d'autres molécules non polaires, car la caséine est riche en groupements polaires, comme les groupements hydroxyles et les groupements amines. Le glycérol rend la caséine plus flexible, les films de caséine/glycérol possèdent de bonnes propriétés de résistance à la traction et une élasticité modérée sous des conditions normales, toute fois la présence du glycérol peut affecter les propriétés barrières.

Dans l'étude portée sur les bio NC de nanoparticules de caséine greffé avec le poly(l'éthyle méthacrylate) CGEMA obtenu par polymérisation en émulsion et associé avec le polymère modifié par l'acide stéarique, résulte que l'AS utilisé de 0% à 30% diminue l'absorption de l'eau de la caséine, il est noté une réduction de l'absorption de l'humidité jusqu'à 25% puis au-delà de cette valeur il y'a une légère rehausse de l'absorption [124].

Différents taux de MMT ont été incorporés à la matrice PP dans une étude sur les systèmes PP/MMT dans le but de fabriquer des films d'emballage, avec une bonne exfoliation, ce qui conduit aux bonnes propriétés barrières et de bonnes propriétés mécaniques. Les granulés des systèmes PP/MMT sont préparés avec une vitesse de 40 rpm et un couple de malaxage de 40-60 Nm dans une extrudeuse co-rotative à double -vis. L'étude de ces systèmes montre que le degré de cristallinité pour 2% de MMT décroît tandis que 5% massique de MMT présente un haut degré de cristallinité, ce comportement change la phase cristalline de PP ce qui influence le renforcement de l'argile sur le système. Un taux de cristallinité constant a été observé (près de 60%). Le module de conservation, le module de perte, et $\tan \delta$ en fonction de la température dans cette étude ne montre aucune amélioration contrairement aux études antécédentes, ceci est due probablement à une faible interaction entre l'argile et la matrice PP surtout que cette dernière n'a pas été modifiée ceci contribue aux changements insignificatifs de E' et E'' . La réduction du module de conservation due au faible renforcement contribue à la réduction des propriétés mécaniques dont le module de Young est fonction de l'ajout de la MMT, cela peut être expliqué aussi par la restriction du mouvement des chaînes de polymères dans le NC. La dispersion des charges au sein de la

matrice induit un changement des propriétés mécaniques et dynamiques due probablement à la mobilité des chaînes de polymère. Concernant les résultats de l'ATG, l'étude montre que l'addition de la MMT augmente la température de dégradation $T_{10\%}$ de tous les échantillons comparé à celle de PPpur. En effet la MMT peut migrer à la surface formant ainsi une barrière et bloquant la libération des gaz durant la décomposition, de ce fait il ya augmentation de la stabilité thermique desNc. En effet, La température $T_{50\%}$ est la même pour tous les échantillons [125].

Une étude sur les NC de PPI/ bentonite préparés à l'état fondu en utilisant la bentonite de Maghnia (Algérie) sous sa forme pure (PBT) et modifiée organiquement par l'hexadecyl chlorure d'ammonium (OBT) a été entreprise, elle montre l'effet de la dispersion de la bentonite de Maghnia dans la matrice PPI par l'analyse DRX et la microscopie par transmission électronique (TEM). La DSC montre que la bentonite non modifiée et celle modifiée organiquement constituent un agent de nucléation qui augmente la vitesse de formation des cristallites. Une bonne stabilité thermique des NC de PPI/ bentonite comparé à celle de PP pur a été enregistrée. La bentonite OBT possède un effet remarquable sur la stabilité thermique. Le module de traction, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont mesurés et comparés à celles de PPI pur. Les résultats de la DRX concernant l'argile montre un faible pic de PBT vers $2\theta = 6^\circ$ correspondant à la distance basale de 1.47nm, tandis que l'argile modifiée OBT présente deux pics l'un est large à $2\theta = 3^\circ$ (de distance basale de 2.94nm) et l'autre est faible à $2\theta = 5.4^\circ$ qui indique que les feuillets d'argile sont écartés par les ions hexadécyl ammoniums et qu'une portion de l'argile ne s'est pas intercalée. DRX, montre aussi un faible pic de PBT dans PPI vers les petits angles ($2\theta = 3.18^\circ$) correspondant à la distance basale de 2.77nm, ceci suppose la formation des systèmes de NC intercalés. Le pic de faible intensité observé à $2\theta = 6.0^\circ$ ($d = 1.47\text{nm}$) dans ce système suppose que quelques feuillets de l'argile ne sont pas totalement intercalés dans les chaînes de polymère. L'insertion des chaînes de PPI dans l'espace interfoliaire de la bentonite OBT est mise en évidence par l'augmentation de l'espace interfoliaire à $2\theta = 2.62^\circ$ ($d = 3.37\text{nm}$), caractéristique de l'espace interfoliaire de l'argile. PP-i a la forme distincte α présentée par les pics à $2\theta = 14.5^\circ, 17.3^\circ, 19.0^\circ, 22^\circ$ et 24.4° , cette forme domine les deux hybrides PPI/PBT et PPI/OBT ce qui signifie que l'addition de la bentonite OBT et PBT n'a pas d'effet sur la forme des cristaux de PPI, en comparant

Les pics de PPI pur (040,130,111 et 060) avec ceux des systèmes PPI/PBT et PPI/OBT ces pics se sont légèrement déplacés vers les faibles angles, leurs intensités ont augmenté et la bentonite constitue un agent de nucléation qui permet la croissance des cristaux de PPI [126].

pour les résultats de DSC, rassemblés dans le tableau I.4, l'étude rapporte que l'enthalpie de fusion (ΔH_f) pour les systèmes PPI/OBT augmente par rapport à PP pur ou PPI/PBT et le taux de cristallinité obtenu pour les NC reflète l'augmentation de la cristallinité de PPI engendré par l'effet de nucléation de la bentonite OBT.

Tableau I. 4: propriétés thermiques des NC préparés [126].

Echantillon	T _f	ΔH_f (J/g)	T _c	ΔH_c (J/g)	X _c (%)
PPi	160	76.4	106	75.8	52.3
PPi/PBT	161	77.3	110	81.6	55.7
PPi/OBT	163	86.6	116	85.1	62.4

La dégradation de PPI et des systèmes PPI/bentonite a lieu en une seule étape et les systèmes cités présentent une bonne stabilité thermique, la température de début de décomposition de PPI/PBT est plus élevée (de 4°C) par rapport à PPI pur. Le taux de 5% en masse de la bentonite dans PPI n'a pas d'effet significatif sur la stabilité thermique de ces matériaux hybrides, ceci est due à l'absence du surfactant sur la surface de la charge et une faible diffusion du polymère dans les feuillets de l'argile résultant dans l'agglomération, tandis que la température de décomposition a augmenté de 13° dans le système de PPI/PBT quand OBT est ajoutée. Cette amélioration est attribuée à l'effet barrière des feuillets d'OBT dispersés dans la matrice PPI [126].

Les essais ayant conduit à optimiser la température de mise en œuvre à (200°C), afin de rendre la matière plus fluide et d'accélérer la diffusion des chaînes macromoléculaires entre les feuillets d'argile sur des NC à base de PP montre : l'effet de la concentration de la bentonite de Pariba (du Brésil) chargés à 0.5, 3, et 5 % massique sur les propriétés de PP préparés à l'état fondu au premier lieu, en deuxième lieu l'effet du comonomère (1% de PP-MA) pour

améliorer les propriétés mécaniques et morphologiques du matériau. L'argile utilisée a été modifiée organiquement par le di-stéaryle-diméthyle chlorure d'ammonium. Les NC à 20% de PP-MA associé à 0.5 et 1% massique d'argile sont élaborés dans une extrudeuse double-vis à 50rpm et les composites PP/PPMA/05 et PP/PPMA/10 sont obtenus, de l'autre côté, des NC avec l'argile modifiée Brasgel (BraWB) sont élaborés. L'ATG montre que la température de décomposition de PP pur commence à partir de 250°C après l'addition de l'argile modifiée, les systèmes PP/Bra montrent une amélioration de la stabilité thermique plus prononcée dans le système (PPBra50). Les résultats des propriétés mécaniques montrent que le module élastique des systèmes PP/BraW est faible en comparaison avec PP pur et diminue avec l'augmentation de l'argile, avec l'augmentation du taux de charge, la résistance à la traction diminue. Cette atténuation est remarquable surtout au-delà de 0.5 % en masse d'argile cela peut être due à une mauvaise dispersion de l'argile dans la matrice PP excepté pour le système PPBra30. La résistance au choc diminue légèrement avec l'augmentation du taux de l'argile des systèmes PP/Bra, ces résultats sont intéressants surtout que dans la littérature il a été toujours reporté une réduction de la résistance au choc dans ces systèmes [127].

Tableau I. 5: Propriétés mécaniques des systèmes de PP/BraWB contenant différentes concentrations d'argile [127].

Concentration de l'argile (phr)	E(MPa)	Résistance à la traction(MPa)	Résistance au choc(J/m)
0.0	1350± 44	30.1± 0.5	24.5± 2.9
0.5	1322± 24	29.6± 0.1	22.9± 2.8
3.0	1259± 48	27.6± 0.7	28.8± 5.6
5.0	1285± 21	27.4± 0.2	23.5± 2.6

Chapitre II
Matériaux et Techniques
de Caractérisation

II.1. Matériaux

L'objectif de notre travail est de préparer des nanocomposites avec des matériaux traditionnels avec une charge de type bentonite qui est non traitée ; et de comprendre l'effet de notre charge avec les différents comptabilisants en addition du MA greffé à l'anhydride maléique PP-MA sur les propriétés de deux matrices thermoplastiques le polypropylène.

Les matériaux considérés dans cette étude sont et la méthode de préparation sont cités dans ce chapitre.

II.1.1. Polypropylène

Le polypropylène est un homopolymère à haute cristallinité sous forme de granulés, fourni par LyondellBasell Industries (USA) dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1: Caractéristiques du polypropylène.

Densité	0.9
IF	12g/10min
Module de traction	2000MPaISO527-2
Contrainte de traction	40MPa
Elasticité	7%
Rupture	20%

II.1.2. Agents de couplage utilisés

II.1.2.1. Anhydride maléique greffe au polypropylène PP-MA

Le comptabilisant PP-MA sous forme de granulés est le Polybond3200 d'indice de fluidité 90-120g/10min et de densité 0.91g/cm³ fourni par Crompton (Uniroyal Chemical).

II.1.2.2. Acide stéarique AS

Est un acide gras C₁₆ CH₃(CH₂)₁₆COOH, sa température de fusion est de 70°C, sa température de décomposition est de 300°C.

II.1.2.3. Acide aminé

L-Leucine ou acide-2-amino-4-méthylpentanoïque est de poids moléculaire 131.17g/mole.

II.1.3. Bentonite

Le premier type est la bentonite de Maghnia (Bent-m) de CEC 65meq/100g d'argile, commercialisé par la société BENTAL.

Le deuxième type est la bentonite de Mostaganem du dépôt de M'ZEL à l'ouest d'Algérie et commercialisé par la société BENTAL de CEC égal à 48 meq/100gd'argile.

II.2. Elaboration des mélanges à l'état fondu

II.2.1. Préparation de l'argile

Pour la caractérisation des échantillons bruts, l'argile prélevée directement sur le terrain, est séchée à température ambiante et humidité ambiante. Après séchage et tamisage grossier, l'argile est broyée dans un mortier, la taille de l'argile est de 80 μm . Les échantillons sont analysés pour connaître leur taille exacte.

II.2.2. Préparation des composites

Les composites sont préparés par voie fondue, les granulés de PP, les bentonites bent-m et bent-M et l'agent de couplage PP-MA (AS ou AA) sont directement mis dans le mélangeur interne après être séchés pendant 24 H à une température de 80°C. En premier lieu, les trois éléments sont pré-mélangés dans un sachet en plastique afin de bien homogénéiser les additifs, ensuite incorporés dans le mélangeur interne opérant à une vitesse de rotation de 40 rpm, pendant 20 mn et à une température de 190°C. Les échantillons récupérés à la sortie, sont broyés et pressés à 190°C, sous une pression de 100 bars puis transformés soit en disque de diamètre 25 mm et d'épaisseur 1mm pour l'analyse rhéologique, ou en éprouvettes de dimensions souhaités (norme D638) en utilisant une presse Carver à refroidissement hydraulique pour les essais mécaniques. Le tableau II.2 illustre la désignation des échantillons préparés.

Tableau II.2: Les différentes formulations préparées.

Description de la formulation	Nom des échantillons
Polypropylène couplé à 5%de bentonite de Maghnia et 5%d'agent de couplage polypropylene greffé à l'anhydride maleique PP-MA	PP/bent-m/PP-MA
Polypropylène couplé à 5%de bentonite de Maghnia et 5%d'agent de couplage acide aminé AA	PP/bent-m/AA
Polypropylène couplé à 5%de bentonite de Maghnia et 5%d'agent de couplage de type acide stéarique SA	PP/bent-m/AS
Polypropylène couplé à 5%de bentonite de Mostaganem et 5% d'agent de couplage polypropylène greffé à l'anhydride maléique PP-MA	PP/bent-M/PP-MA
Polypropylène couplé à 5%de bentonite de Mostaganem et 5% d'agent de couplage de type acide aminé AA	PP/bent-M/AA
Polypropylène couplé à 5%de bentonite de Mostaganem et 5% d'agent de couplage de type acide stéarique SA	PP/bent-M/SA

II.3. Techniques de caractérisation utilisée

II.3.1. Analyse de diffraction des rayons X(DRX)

Généralement la diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines ainsi que les distances interatomiques, grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilements. Ces distances sont dites distances réticulaires d_{hkl} , ou les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Dans le cas des nanocomposites, l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites est désigné par les indices de Miller suivants : $h=0$, $k=0$ et $l=1$

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde, dirigé sur l'échantillon et le signal est analysé. A chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X.

Lorsqu'un rayon x de longueur d'onde frappe sous un angle l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Avec :

n : ordre de réflexion (nombre entier).

λ : longueur d'onde du faisceau utilisé

d : distance inter- réticulaire (distance entre plans de diffraction).

θ : Angle du rayon incident

II.3.1.1 Montage expérimental

Le dispositif est constitué de trois parties essentielles :

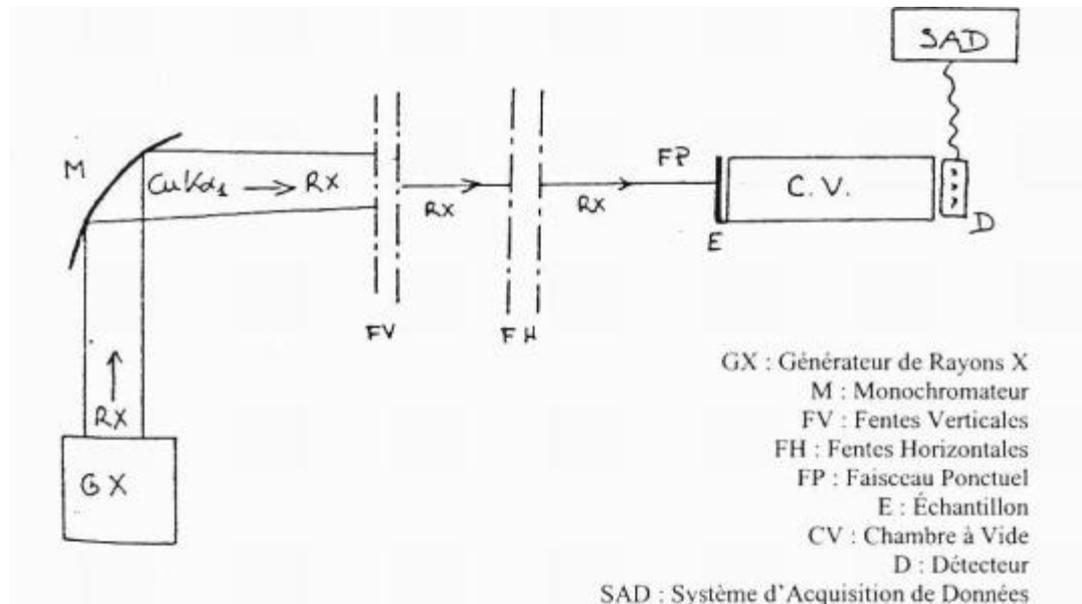


Figure II. 1: schéma du montage expérimental de DRX

- Un générateur de rayons X du type Brucker D8 Advance A25 à anode de cuivre tournante (figure II.1), d'une puissance maximale de 40 KW et une intensité de 25mA
- Une installation de diffusion aux petits angles formée à partir de la source par :
- Un monochromateur qui permet de ne sélectionner que la raie K α_1 du cuivre (longueur d'onde de 0,15406 nm).
- Un système de fentes horizontales et verticales qui éliminent les diffusions parasites (diffusion de 'l'air, diffusion liée au monochromateur, etc.) et rendent le faisceau quasi-ponctuel ;

- Un porte-échantillon. L'échantillon (sous forme de poudre ou de pâte) est placé dans une cellule hermétique munie de fenêtres en mica), une chambre à vide munie d'un piège pour le faisceau direct.

Une installation de détection constitué par:

- Un détecteur à localisation linéaire ;
- Un analyseur multicanal (1024 canaux) qui permet à la fois la visualisation du spectre et l'acquisition des données.

Le diagramme est réalisé entre 5° et 45° en 2θ avec un pas de $0,02$ (2θ) et un temps de comptage de 5 s par pas.

II.3.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous avons également utilisé la spectroscopie infrarouge pour caractériser nos échantillons. Cette technique est facile à mettre en œuvre et permet de caractériser le matériau étudié.

II.3.3 Microscopie électronique

II.3.3.1. Principe de fonctionnement.

La microscopie électronique repose sur les interactions entre le faisceau d'électron incident et les atomes du matériau observé. Les faisceaux d'électrons sont déviés ou absorbés par le matériau qui se retrouve alors dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état normal se fait par émission de nouveaux électrons ou photons avec différentes longueurs d'ondes qui sont captés par des détecteurs afin de fournir des informations sur le matériau analysé.

On peut classer les microscopes électroniques en deux familles selon que le faisceau d'électrons incident traverse ou pas le matériau à analyser. Dans le premier cas on parle de microscope électronique à transmission (MET) et dans le deuxième de microscope électronique à balayage (MEB).

Outre leur principe de fonctionnement, la différence entre ces deux microscopes réside dans leur pouvoir séparateur qui est d'environ 10nm pour le MEB et 0.2nm pour le MET.

II.3.3.2. Appareil utilisé

L'appareil est de type MEB-EDXQuanta 250. Plusieurs acquisitions d'image ont été réalisées sur la surface de l'échantillon dans plusieurs zones et avec différents grossissements allant de 500x jusqu'à 5000x. L'analyse a été effectuée en mode de pression 60Pa, le faisceau

des électrons primaires est de 15 et 20KV avec un détecteur secondaire LFD et un autre détecteur rétrodiffusé CBS, la distance de travail est prise (WD) de 9.7 à 10.7mm.

II.3.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

DSC cette abréviation provient de la technique d'analyse « Différentiel Scanning Calorimetry » qui est le nom original du premier appareil moderne d'analyse enthalpique (calorimétrique) différentielle commercialisé par la société Perkin Elmer, la DSC permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse,.....) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation,).

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode de caractérisation des matériaux. Elle mesure les différences d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. La référence utilisée est une capsule en aluminium vide. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte : l'azote. La DSC utilise la méthode des flux de chaleur. Les basses températures sont atteintes grâce à un groupe froid. L'échantillon et la référence sont placés dans le même four. Une sonde à résistance de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique.

Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant le cycle de température.

Des échantillons d'environ 5 mg sont placés dans les creusets en aluminium fermés par un couvercle percé. Un creuset vide est utilisé comme référence. Deux cycles de températures sont nécessaires. (Un cycle= une montée+ une descente en température) : Le premier cycle permet d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. Lors du premier cycle, les mesures sont réalisées avec une rampe de chauffe de 10°C/min. Pour le second cycle, permet d'accéder aux transitions thermiques des matériaux.

La DSC est réalisée en utilisant un calorimètre différentiel à balayage de type Q2000TA, travaillant avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min sous un flux d'azote de 50 ml/min afin d'éviter la dégradation par oxydation.

II.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle de température défini. Elle est utilisée pour étudier la stabilité thermique des matériaux. L'appareil de mesure est proche d'une DSC, il est composé d'un four de précision dans lequel sont placés des creusets contenant le produit à analyser. La

différence principale réside dans le fait que le dispositif four-creuset- échantillon est placé sur une balance de précision permettant d'évaluer la perte de poids en fonction de la température. L'appareil est constitué d'un thermocouple et d'un ordinateur pour piloter l'ensemble et enregistrer. La microbalance est sous atmosphère inerte pour empêcher tous les gaz réactifs utilisés de pénétrer dans l'enceinte de la balance. Il est possible d'utiliser deux gaz différents : de l'oxygène et de l'azote. L'appareil dispose d'un circuit de refroidissement à circulation d'eau afin de limiter les parties chaudes. L'échantillon est placé dans une nacelle de fil de platine tressé accroché à la suspenste.

La perte de poids de l'échantillon durant l'analyse est déterminée par la formule suivante /

$$\frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100$$

Avec m_t la masse à une température donnée durant l'analyse et m_i la masse initiale avant l'analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée grâce à un appareil TGA Q500 TA. Les échantillons sont soumis à un cycle de température allant de 25°C à 900°C avec une vitesse de montée en température de 20°C/min sous une atmosphère oxydante avec un flux de 50 cm³.min⁻¹

II.3.6. Rhéologie à l'état fondu.

La rhéologie étudie le comportement de l'écoulement des polymères à l'état fondu et la déformation sous l'effet d'une contrainte. Les mesures rhéologiques permettent de déterminer le module élastique G' et le module de perte G'' grâce à la mesure du couple produit par une déformation (rotation) imposées pour des géométries bien précises (ex: plateaux parallèles, cone-plan, Couette...), à une fréquence donnée. Dans l'optique d'étudier l'influence de la charge (Bentonite) sur le comportement rhéologique des formulations, des tests rhéologiques à l'état fondu ont été effectués.

Si on applique une déformation sinusoidale ε de fréquence ω à un matériau viscoélastique, la contrainte résultante σ sera donc sinusoidale, mais déphasée par rapport à la déformation imposée.

la contrainte σ et la déformation ε peuvent s'écrire comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Avec δ l'angle de déphasage entre la déformation et la contrainte. Il a une valeur comprise entre 0° dans le cas d'un solide élastique et 90° dans le cas d'un liquide visqueux.

Cette méthode permet de déterminer les modules dynamiques en fonction de la fréquence angulaire. Le module complexe G^* est le rapport entre la contrainte et la déformation appliquée.

$$G^* = G' + i G'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \exp(i\omega t)$$

Avec, G' le module élastique, caractéristique de l'énergie stockée et restituée à chaque cycle et G''

Le module de perte du matériau, caractéristique de la dissipation visqueuse. Le facteur de perte est défini par :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

La viscosité complexe η^* peut être définie par :

$$\eta^*(\omega) = \frac{1}{\omega} [(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2]$$

II.3.6.1. Principe du rhéomètre à l'état fondu.

Pour étudier le comportement rhéologique des échantillons, un rhéomètre muni d'une géométrie à deux plaques parallèles horizontales dite géométrie cône plateau de diamètre 25 mm et séparés d'une distance de 2 mm a été utilisé. Le disque inférieur est immobile, tandis que celui du haut tourne avec une vitesse angulaire. Le rhéomètre utilisé dans notre étude est de type ARES de TA appareils. Afin de rester dans le domaine linéaire du matériau pendant l'évolution de la viscosité, nous avons choisi d'appliquer une déformation de 1% pour tous les échantillons.

II.3.7. Les tests de tractions uniaxiales

Le test uniaxial de traction consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle en imposant une vitesse de traction, et à mesurer l'allongement ΔL . L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est de L_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S , ce qui permet de les fixer par la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et l'autre extrémité est fixée à une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique. Les mesures ont été réalisées suivant la norme ISO 527-3 sur un appareil de type INSTRON 5500R60025 sous un capteur de 500N à une vitesse de déformation de 10 mm/min.

Les films d'épaisseur 2mm ont été préparés avec une presse hydraulique à une températures de 190 °C (figure II.2)

On impose une contrainte à l'éprouvette et on enregistre la déformation correspondante. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes les deux sont calculées à partir des équations suivantes :

La contrainte: $\sigma = \frac{F(N)}{S_0}$

La déformation: $\varepsilon = \frac{\Delta L}{l_0}$

Le Module d'Young: $E(\text{Pa}) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}$

E: pente de la courbe contrainte/élongation en Pascal,

F = charge maximale appliquée en Newton,

S₀ = section de l'éprouvette en m²,

ΔL = allongement de l'éprouvette en mètre,

l₀ = longueur initiale de l'éprouvette en mètre

e : épaisseur de l'éprouvette

Des films d'épaisseur 2 mm ont été préparés sous presse à des températures de 190 °C.

(Figure II.2).

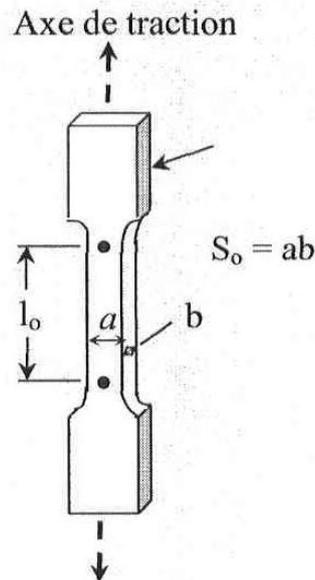


Figure II. 2: Eprouvette de traction (d'épaisseur 2 mm) obtenues sur un film

Chapitre III

Résultats & discussions

III.1. Caractérisation des deux types de bentonites

L'analyse élémentaire de la bentonite brute présentée montre que le bent-m a une teneur élevée en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.79$) par rapport à la bent-M ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.78$). Cependant, la teneur en fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.66$,) est plus important pour ce dernier. Les figures **III.1** et **III.2**, qui représentent les courbes de la distribution granulométrique de la bent-m et la bent-M respectivement montre que la dispersion des particules d'argile est beaucoup plus étroite pour la bent-M. On peut remarquer que la fraction la plus fine est la phase montmorillonite, la fraction argileuse étant généralement inférieure à $1 \mu\text{m}$. Les particules les plus grosses peuvent être composées de quartz et de matériaux illitiques contenant plusieurs degrés d'agglomération [115]. Ce phénomène est plus visible dans le tableau **III.1** où sont illustrées les tailles de particules des différentes fractions de poids. On peut remarquer que l'intervalle de tailles de particules (c.-à-d. $10\text{-}100 \mu\text{m}$) de la bent-m n'est toujours pas similaire à celle de la bent-M. La taille de particule moyenne de la bent-m est de $10,7 \mu\text{m}$ et celle de la bent-M est de $24,8 \mu\text{m}$ (table III.1).

Tableau III.1 : analyse physico-chimique de la bent-m et de la bent-M

Les éléments	Bent-m	Bent-M
SiO₂	64.44	61.89
Al₂O₃	17.79	13.78
CaO	3.16	7.06
Fe₂O₃	2.84	3.66
MgO	5.48	3.12
Na₂O	1.12	0.92
K₂O	1.27	1.69
SO₃	0.02	0.14

III.2. Granulometrie par Laser

Deux types de bentonites sont utilisées : la bentonite de maghniabent-m et la bentonite de Mostaganem bent-M. Les figures **III.1** et **III.2** représentent une étude granulométrique de

deux bentonites à savoir la bentonite de Maghnia et la bentonite de Mostaganem, les courbes de la distribution de la taille des particules montrent les mêmes tendances pour les deux bentonites, cependant, l'analyse statistique révèle que le diamètre de 60% des particules des deux bentonites a une taille inférieure à 11 μ m. Et que la taille de 90% des particules de la bentonite de Mostaganem vaut 69 μ m est plus grande que celle des particules de la bentonite de Maghnia. qui vaut 22.67 μ m.

Tableau III.1: La distribution granulométrique des bentonites de Maghnia et de Mostaganem

Diamètre	Bent-m%	Bent-M%
D 5 (μm)	1.39	1.19
D 10 (μm)	2.0059	1.6885
D 60 (μm)	10.1187	10.8102
D 90 (μm)	22.677	69.2609
Diamètrémoyen(μm)	10.7	24.8

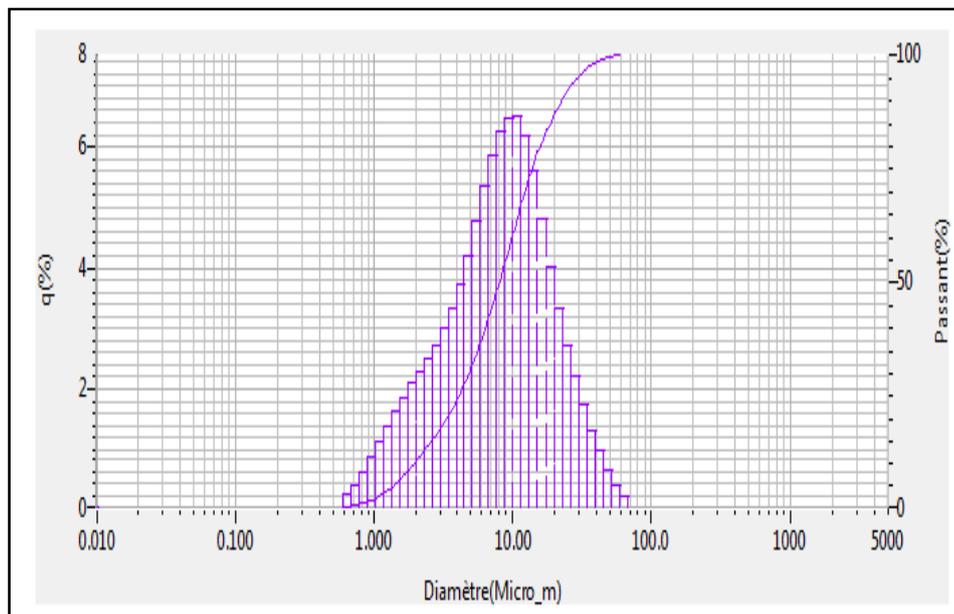


Figure III. 1: Distribution granulométrique des particules de la bent-m

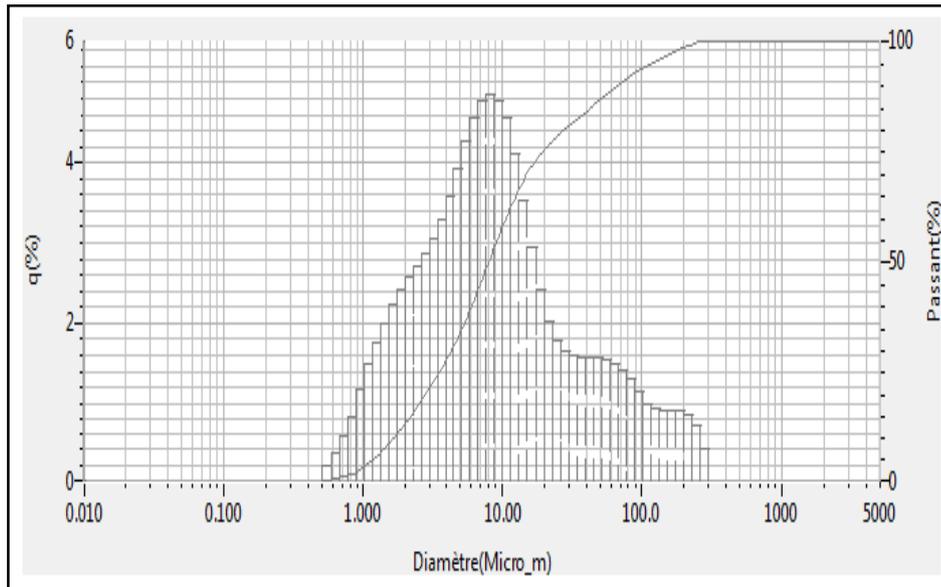


Figure III. 2: Distribution granulométrique des particules de la bent-M.

III.3. Analyse du comportement rhéologique

III.3.1 Etude rhéologique des plastogrammes

Les figures III.3 et III.4 illustrent l'effet du couple de malaxage de tous les composites mélangés à l'état fondu à base de la bent-m ou de la bent-M en présence des différents agents de couplage dans un mélangeur interne, en ajoutant AA et PP-MA à 5% de bent-m les valeurs du torque ont augmenté de (31 N.m, 25 N.m) respectivement, suggérant ainsi que les composites nécessitent des conditions de processabilité sévères en leur présence. Au contraire, avec l'ajout de AS, on assiste à une réduction du torque (15 N.m) et amélioration des propriétés de fluidification (figure III.3). Ces résultats confirment que l'acide stéarique agit comme agent surfactant et aussi comme lubrifiant. L'amélioration de la lubrification à travers ce processus génère une dispersion fine de la charge, ceci est en accord avec la diminution de la taille et la quantité des agglomérats présentés par MEB. Une étude [110] reporte que la viscosité des composites de PP/ bentonite traités par l'acide stéarique diminue à cause du mouvement libre des chaînes de polymère et l'acide stéarique agit comme modifiant d'interface et aussi comme lubrifiant, Ces effets augmentent le comportement mécanique en augmentant l'élongation à la rupture des composites.

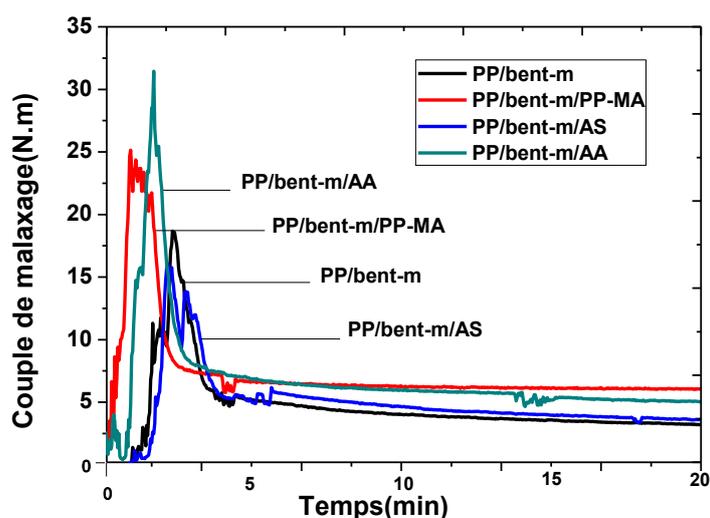


Figure III. 3: Variation du couple en fonction du temps des composites PP/bent-m sans agent de couplage et couplés avec PP-MA, AS et AA.

La figure III.4 montre un comportement qui diffère de la bent-m avec l'ajout de AA le torque diminue pour PP/bent-M/AA (11 N.m) et a une valeur de 14 N.m pour PP/bent-M/AS, cette réduction du torque est importante et peut être attribué à la diminution des interactions particule/particule qui montrent que les agents de couplage AS et AA agissent comme lubrifiants externes qui peuvent faciliter le malaxage des composites PP/bent-M. **Othman et coll**[128] étudiaient l'effet de l'acide palmitique et le polypropylène greffé à l'anhydride maléique sur le torque de PP chargé de bentonite, ils montrent que ces agents de couplage diminuent le torque et servent comme des lubrifiants externes. Les valeurs élevées du torque affichées pour les composites de PP/bent-m en présence de AA et PP-MA sont relatés à la bonne adhésion entre la matrice et la bent-m en présence de ces agents de couplage, ce qui inhibe la flexibilité des chaînes de polymère et augmente le torque des composites (figure III.3). **Sanchez-Valdez et coll**[104] montrent que la viscosité de PP/bentonite modifié par l'hexaméthylènediamine est supérieure à celle de PP pur en présence de PP-MA. L'intégration de AA dans le composite PP/bent-M diminue la quantité du torque résultant en comparaison avec les composites de PP/bent-m.

La raison probable pour les comportements des différents des deux bentonites (bent-m et bent-M) en présence de AA est la dissimilarité de la taille des particules : bent-M à une taille moyenne de 24 μm ce qui implique la formation des agglomérats. La présence de AA comme agent de couplage réduit les interactions particule-particule provoquant ainsi la réduction de

l'agglomération des particules et amélioration de la dispersion et les propriétés de fluidification.

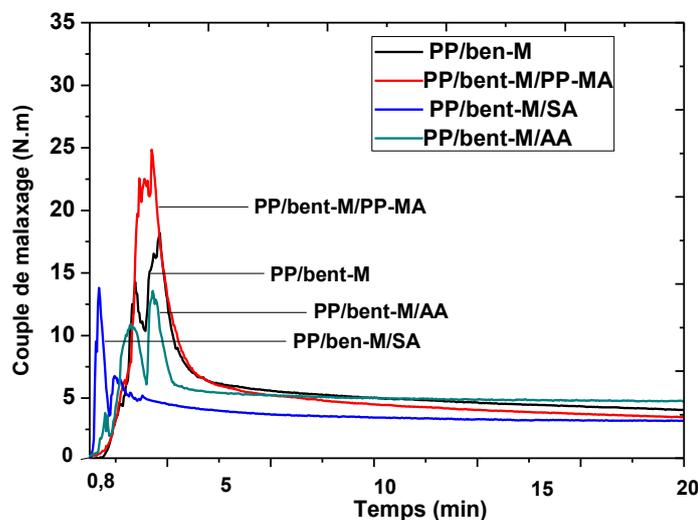


Figure III. 4: Variation du couple en fonction du temps des composites PP/bent-M sans agent de couplage et couplés avec PP-MA, AS et AA.

III.4. Caractérisation morphologique (Structurale)

III.4.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La Figure III.5 représente les plans de diffraction de rayon X de 5% de bentonite incorporé aux systèmes PP/agent de couplage (PP-MA, AS, AA) en comparaison avec la matrice vierge PP. Les plans cristallins du polypropylène pur et des différents composites montrent des réflexions qui correspondent aux plans (110), (040), (130) et (040)+(131) comme il a été souligné par certains auteurs [129] et [130]. Le pic (110) reste constant avec l'addition des agents de couplage comme le PP-MA et AS. Néanmoins sur le système PP/bent-m/AA apparaissent des pics de diffraction vers 11.75° et 23.4° , l'analyse de ce résultat propose en occurrence une décomposition partielle de surfactant organique durant le procédé de malaxage avec la bentonite [131], ou implique une structure intercalée avec une certaine confusion dans le composite contenant l'AA, de l'autre côté l'addition de PP-MA n'a pas influencé la structure du composite préparé. Il est possible de voir l'existence d'un pic vers 6° dans le cas du composite PP/bent-m/AS et qui est due à la quantité de AS introduit comme un nouveau agent de couplage ce résultat est en accord avec celui trouvé par **Gonzales et col** [105] qui rapporte que l'addition de AS comme un modifiant d'interface a donné le même pic à 6° et résulte en une meilleur intercalation des feuillets d'argile au sein des nanocomposites.

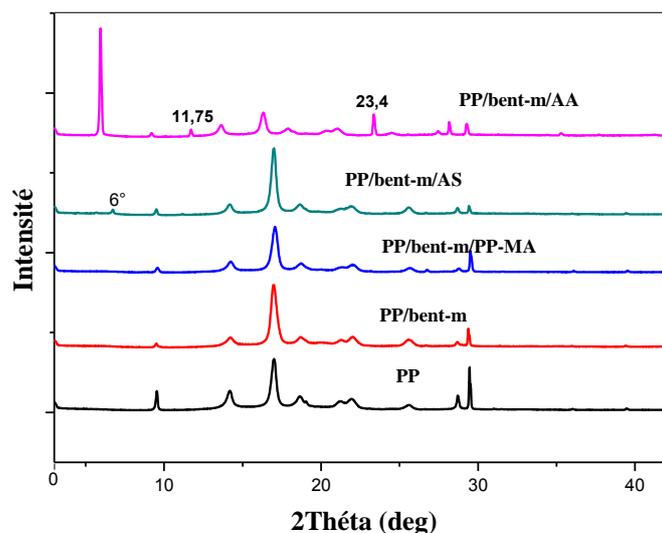


Figure III. 5 : Spectre de diffraction X des différents composites PP/bent-m couplés avec PP-MA, AS et AA.

III.4.2. Caractérisation par IRTF

Les courbes IRTF des différents composites obtenus sont présentés sur les figures **III.6** - **III.9**. Nous pouvons observer de façon claire la présence du groupement –OH de nombre d’onde $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum due à l’elongation de OH de Si-OH [132]. Les bandes caractéristiques des deux bentonites présentent une absorption dominante allant de $1640-1620\text{ cm}^{-1}$ appartiennent aux vibrations de déformation angulaire des molécules d’eau H_2O adsorbées physiquement. Le pic autour 1041 cm^{-1} et compris entre 1040 et 1080 cm^{-1} provient du mode d’étirement structural Si-O-Si du groupement SiO_4 . De plus le pic à 797 cm^{-1} est moins intense et attribué au groupe silanol [133] et celui à 600 cm^{-1} correspond à Si-O-Al [119]. (Figure **III.6**).

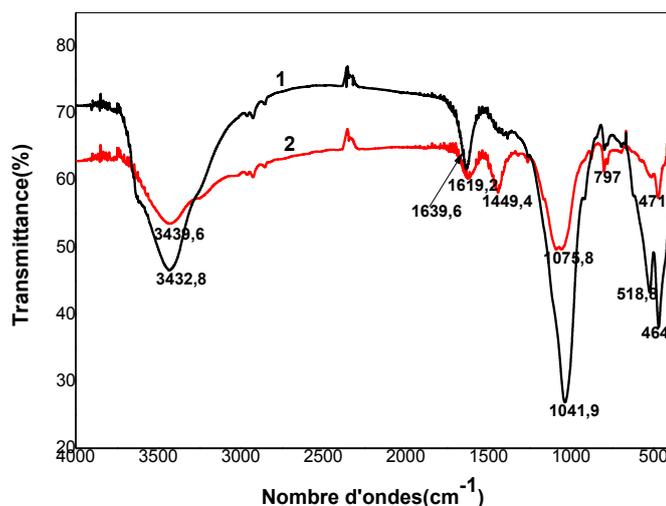


Figure III. 6: Spectre de bentonite de Magnhia bent-m(a) et bentonite de Mostaganem bent-M(b)

Le spectre IR du polypropylène pur (figure III. 7a) affiche des pics d'absorption qui coïncident avec la littérature, les vibrations des groupes méthylènes sont enregistrées dans la plage de 1445-1485 cm^{-1} et les vibrations des méthyles sont enregistrées dans la plage allant de 1430-1470 ou 1365-1395 cm^{-1} [134]. Ces pics dans notre spectre apparaissent à 1455 et 1355 cm^{-1} respectivement. Les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupes C-H apparaissent dans la région 2838-2982 cm^{-1} . Les vibrations caractéristiques des groupes CH_2 insaturés terminaux absorbent à 840, 1000 et 1170 cm^{-1} [134]. Ces pics sont détectés dans notre spectre à 840, 940 et 1170 cm^{-1} .

Les spectres présentés dans figure III.7 (c)-(d) montrent la contribution de l'acide aminé dans le système PP/bent-m et bent-M, encore une fois les bandes se trouvant entre 950-1080 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques de Si-O-Si. Les bandes généralement comprises entre 1540 et 1640 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongations du CO_2 [135] dans notre spectre, elles sont enregistrées dans la région 1512-1608 cm^{-1} . Les vibrations de déformation dues au CH_3 symétrique et à l'absorption de la bande CHC enregistrées à 1385.5 cm^{-1} sont détectées généralement à 1408 cm^{-1} [135]. Ce pic disparaît dans le cas de nos échantillons. D'autres parts, une absorption différente à 1295.5 associée à une vibration de déformation CH_3 , à une vibration d'élongation CC et un basculement CH a disparu de nos échantillons.

Le spectre du film de l'acide aminé AA **figure III.7 (b)** présente un pic à 1239cm^{-1} , ce pic est attribué au basculement de NH_3 et à la déformation de COH, l'intensité de ce pic dans nos échantillons est diminuée dans cette région. Le pic qui se situe généralement à 1133cm^{-1} est attribué à l'élongation de CC [135] et est observé à 1146cm^{-1} , il se produit un déplacement vers les hautes fréquences vers 1150cm^{-1} dans nos composites **figure III.7 (c)-(d)**. 769cm^{-1} est le pic de déformation de CO_2 représenté par un faible signal, ces remarques suggèrent l'adhésion de AA sur la bentonite.

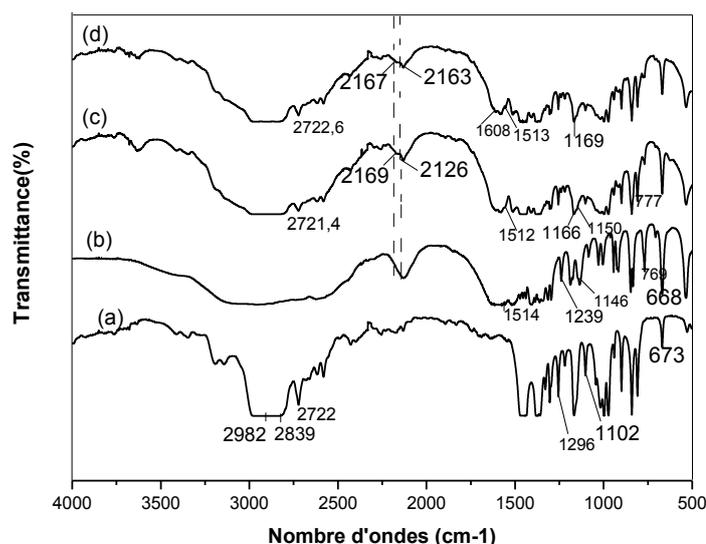


Figure III. 7: Spectre IRTF de PP pur (a), AA (b), PP/bent-m/AA et PP/bent-M/AA

Les spectres présentés dans **figure III.8 (c)-(d)** montrent la contribution de l'anhydride maléique greffé au PP dans le système PP/bent-m et bent-M

Le spectre IR du film de PP-MA (**figure III.8-b** pur est caractérisé par la présence de deux bandes typiques du PP-MA pur à 1783 et 1717cm^{-1} qui sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupe C=O. Les systèmes PP/bent-m et PP/bent-M montrent des pics de faibles intensités à 1783 et 1717cm^{-1} due à la faible quantité du carbonyle introduite dans la chaîne du polymère (**figure III.8 (c) -(d)**). Le groupe C-O est enregistré dans l'intervalle de $1190-960\text{cm}^{-1}$ avec le PP-MA pur [134], cette bande est détectée à 1165cm^{-1} , On constate une diminution du pic dans les deux systèmes PP/bent-m/PP-MA et PP/bent-M/PP-MA. On enregistre aussi le déplacement vers 1167cm^{-1} dans le cas de PP/bent-m/PP-MA, ceci suggère la présence de nouvelles liaisons d'hydrogènes entre le PP-MA et la bentonite.

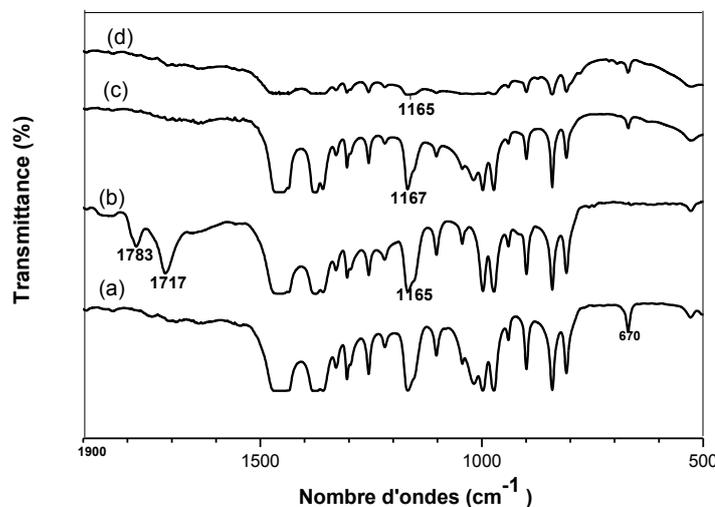


Figure III. 8: Spectre IRTF de PP pur (a), PP-MA (b), PP/bent-m/PP-MA (c) et PP/bent-M/PP-MA

Les spectres présentés dans les figures **III.9 (c)-(d)** montrent la contribution de l'acide stéarique dans le système PP/bent-m et bent-M

On constate sur le spectre de AS pur (Figure **III.9b**), des bandes intenses situées à 2916 et 2858 cm^{-1} , ces bandes sont caractéristiques des vibrations d'élongation des bandes C-H rangées généralement dans la région 2800-2900 cm^{-1} . L'absorption de ce pic est très faible dans les composites (figures **III.9 (c) – (d)**). En outre, l'adsorption originale du groupe C=O à 1704 cm^{-1} de AS se trouve déplacer de 4 cm^{-1} vers les hautes fréquences dans les composites compatibles avec AS, ces résultats montrent qu'il ya probablement adsorption de AS sur la bentonite, ces résultats sont similaires aux résultats de la littérature [105].

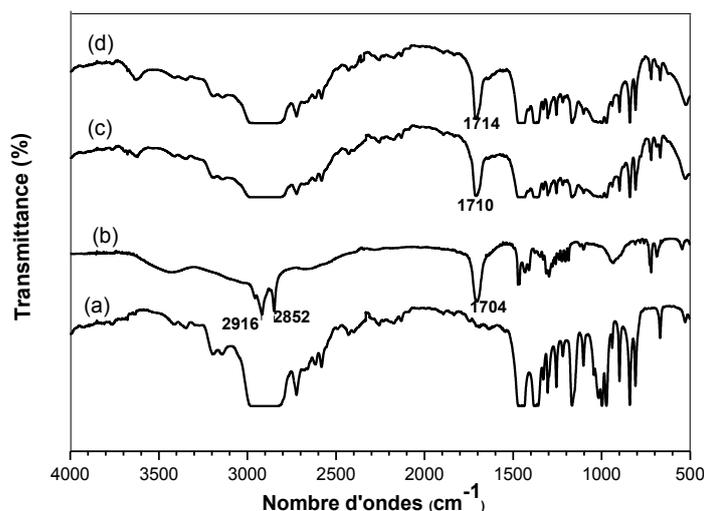


Figure III. 9: Spectre de PP pur, AS (b), PP/bent-m/AS (c) et PP/bent-M/AS

III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues par microscope électronique à balayage (Figures III.10(a)- (h)) révèlent des particules d'argile de taille microscopique dans le composite PP /bent-m qui sont plus grandes que les particules dans les composites compatibilisés avec AS, AA ou PP-MA. Ceci indique une distribution non homogène de cette bentonite dans la matrice PP en absence des agents de couplage. Avec l'addition de AA et AS la présence des agglomérats n'est pas observé ceci peut être attribué à la bonne dispersion de la bent-m dans la matrice PP en présence des agents de couplage ce qui entraîne par ailleurs l'amélioration de certaines propriétés mécaniques. L'AS comme agent de couplage produit un mouillage efficace des particules de la bentonite à travers la matrice PP, en addition des différentes interactions chimiques de Van der Waals permettant l'adsorption de différentes molécules de AS et AA sur la surface de la bentonite [69]. Les micrographies obtenues par MEB des composites PP/bent-M avec 5 % de bentonite montrent que les composites noncompatibilisés incluent une petite quantité d'agglomérats avec une taille inférieure à 50 μm . Avec l'addition des agents de couplage AA et AS, il y a absence des agglomérats à l'échelle 2 μm . Ce comportement indique qu'il y a une bonne dispersion de la bent-M dans la matrice PP en présence de AA et AS, cependant l'image de MEB de PP/bent-M/PP-MA montre de gros aggrégats.

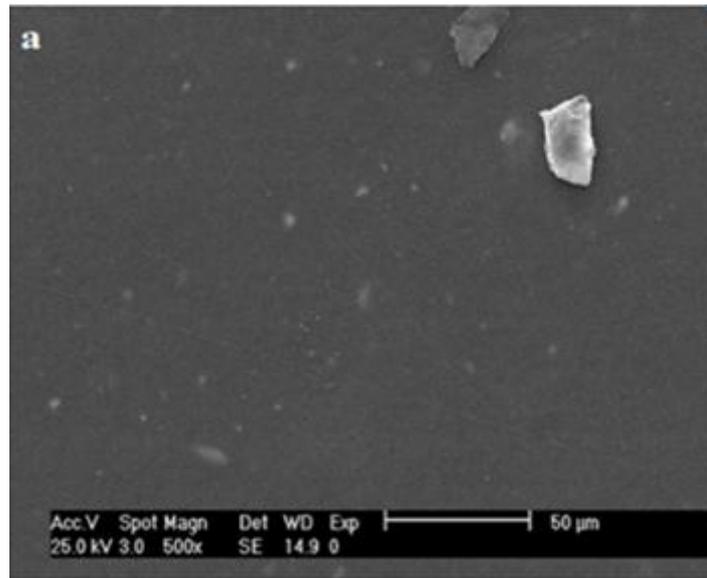


Figure III 10-a: Micrographie du composite bent-m dans PP

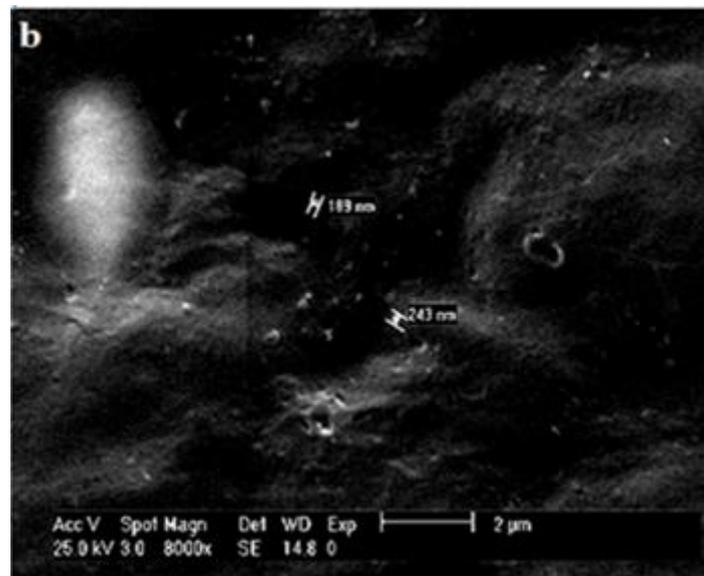


Figure III -b: Micrographie du composite PP/bent-m /PP-M

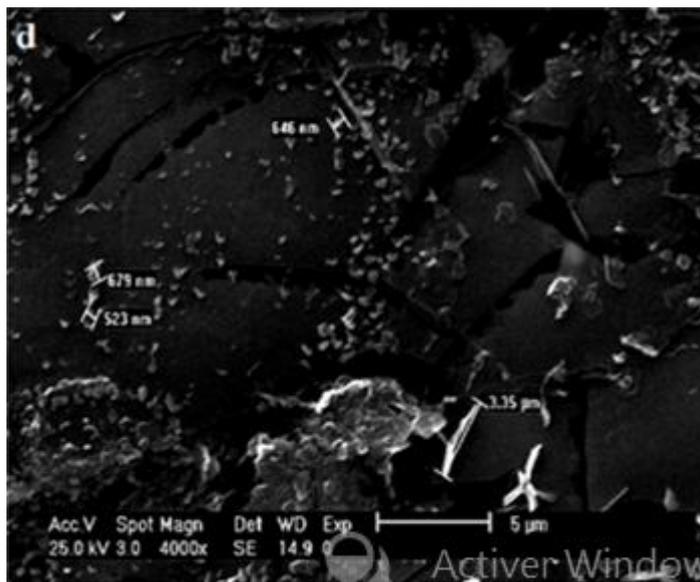


Figure III.10-c :Micrographie du composite PP/ bent-m/ AS

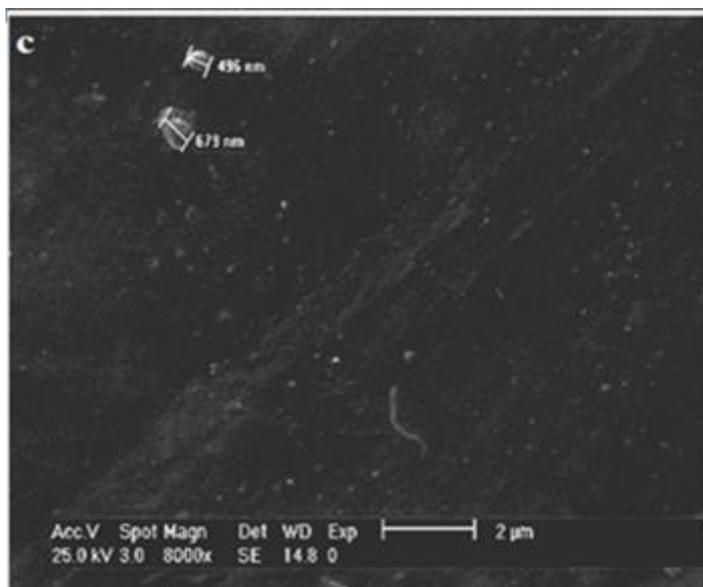


Figure III.10-d : Micrographie du composite PP/ bent-m /AA. .

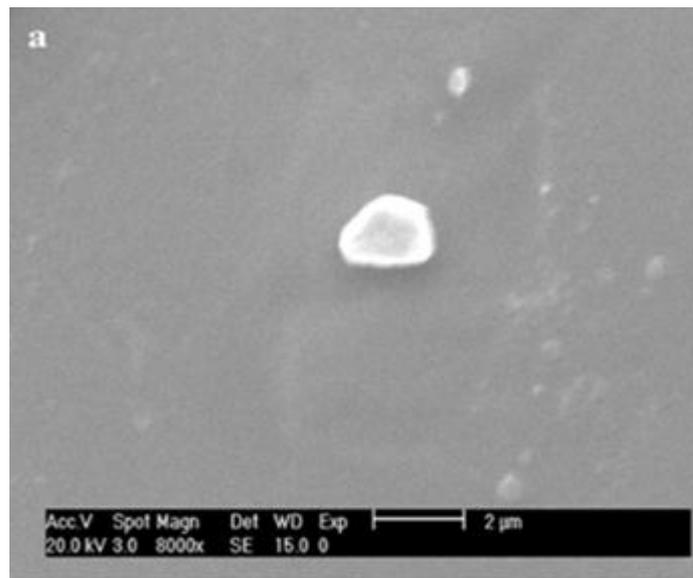


Figure.III.10-e :Micrographie du composite PP/bent-M

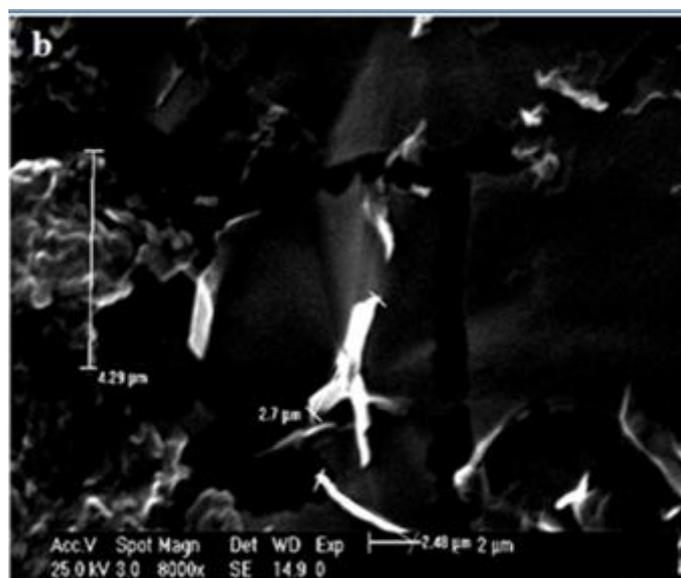


Figure.III.10-f :Micrographie du composite PP/bent-M/ PP-MA

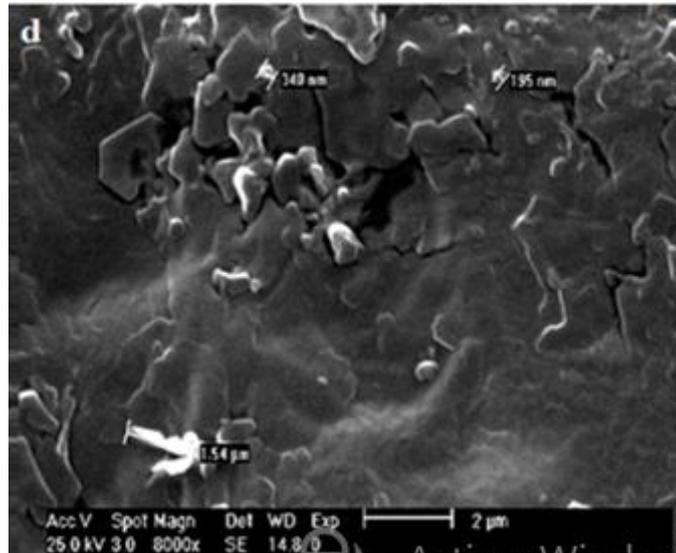


Figure.III.10-g :Micrographie du composite PP/bent-M/ AS

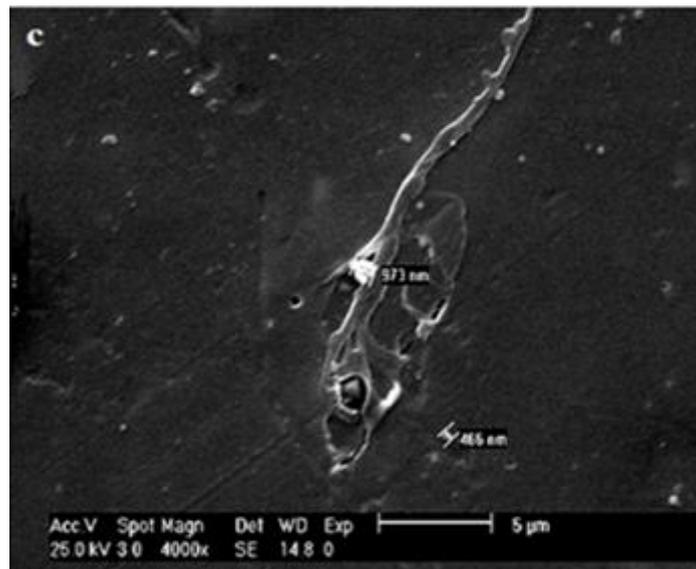


Figure.III.10-h :Micrographie du composite PP/bent-M /AA

III.5. Propriétés rhéologiques dynamique

Les variations G' et G'' mesurées en fonction de la fréquence sont représentées sur les figures III.11 et III.12. A 5% de bent-m, on remarque que le module élastique pour AA est supérieur au module visqueux ceci pour une fréquence inférieure à 100 rad/s, ce comportement est caractéristique d'un fluide élastique, il y'a une non dépendance G' par rapport à la fréquence jusqu'à 100 rad/s après cette fréquence G' et G'' sont similaires.

Pour AS et bent-m, on remarque que $G' > G''$ pour une fréquence de 8 rad/s après cette fréquence c'est le module viscoélastique qui prédomine sur le module élastique pour être similaire après 600 rad/s.

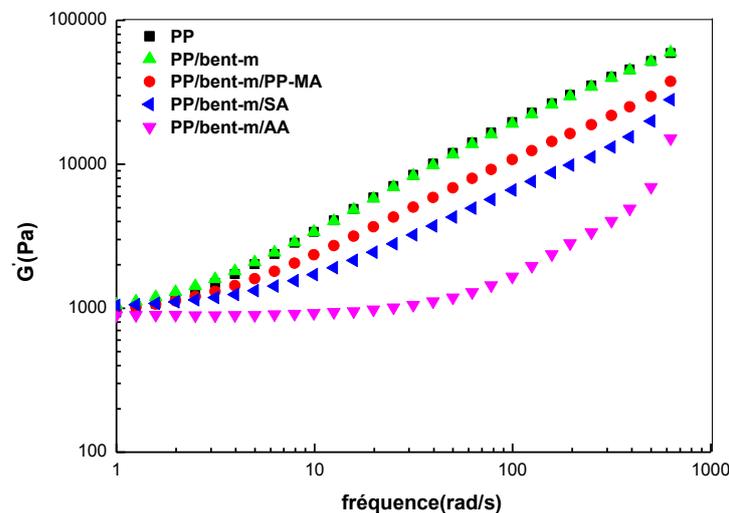


Figure III. 11: Module de conservation en fonction de la fréquence des composites PP -bent-m compatibilisés avec PP-MA, AS et AA.

Autour de 3 rad/s, pour PP-MA et bent-m on observe un croisement des modules G' et

G'' la composante viscoélastique est bien au-dessus de la composante élastique après 3 rad/s.

L'addition des agents de couplage AA, AS et PP-MA a diminué le comportement rhéologique du système PP/bent-m (figure III.12).

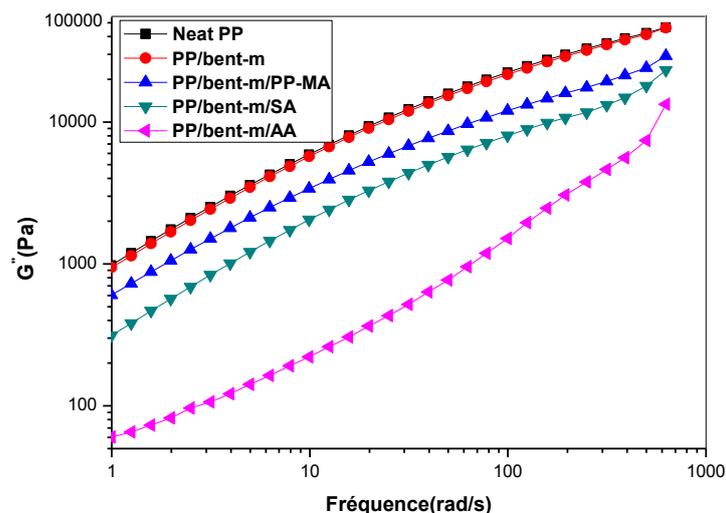


Figure III. 10: Module de perte en fonction de la fréquence des composites

PP/bent-m compatibilisés avec PP-MA, AS et AA.

Avec la bent-M on note que la composante $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquence en présence de AA, cela caractérise un comportement à dominance élastique, il ya une non dépendance G' par rapport à la fréquence sur toute la gamme de fréquence (figure **III.13**)

Pour AS et bent-M on remarque que $G' > G''$ pour une fréquence de 10 rad/s après cette fréquence c'est le module viscoélastique qui prédomine sur le module élastique.

Pour PP-MA et bent-M, on note $G'' > G'$ jusqu'à 100 rad/s, au-delà de cette fréquence les deux modules sont similaires.

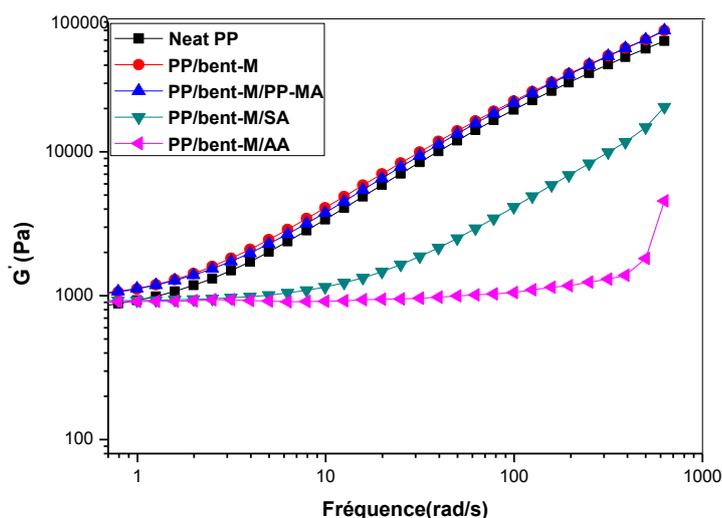


Figure III. 13: Module de conservation en fonction de la fréquence des composites PP -bent-m compatibilisés avec PP-MA, AS et AA.

G'' du système PP/bent-M/PP-MA est légèrement supérieur à celui de PP pur et confondu avec le système PP/bent-M.

L'addition des agents de couplage AA, AS a diminué aussi le comportement rhéologique des systèmes à base de bent-M tandis que la composante viscoélastique de PP/bent-M/PP-MA est égale à PP/PP-MA et a augmenté légèrement par rapport à PP pur (Figure III.14).

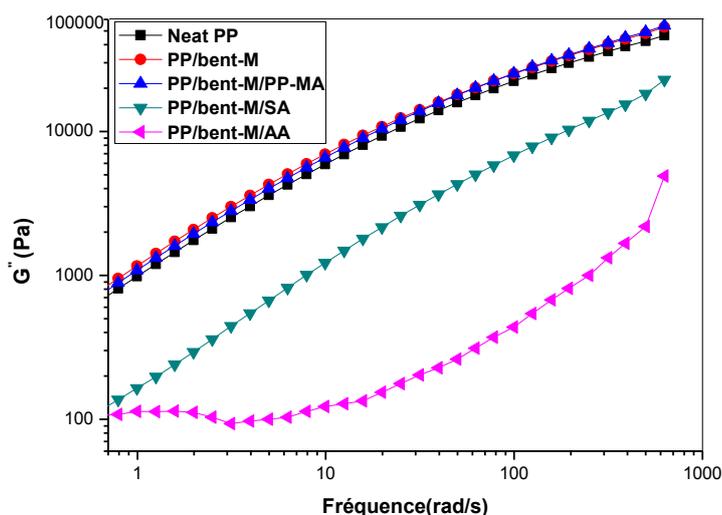


Figure III. 11: Module de perte en fonction de la fréquence des composites PP -bent-m compatibilisés avec PP-MA, AS et AA.

Les figures **III.15** et **III.16** présentent la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence. On remarque que la viscosité de PP pur en comparaison avec les autres mélanges montrent que la viscosité complexe η^* de PP/SA et encore PP/AA est inférieure à celle de PP pur tandis que la η^* de PP/bent-m et PP/PP-MA étant plus élevée, ceci est aussi indiqué par l'augmentation du module dynamique. Le premier cas peut être attribué d'après les auteurs à l'adsorption de fraction de poids élevée sur l'argile et l'effet de lubrification le long de l'interface particule-polymère.

Ce comportement peut aussi être associé à un manque d'interactions entre la matrice et les feuillets d'argile ce qui va décroître la viscosité de cisaillement. Le second cas, d'une autre part, peut être attribué à la création de fortes

interactions entre la matrice PP et les feuillets d'argile. Ceci suggère une forte interaction entre labent-m et le groupe PP-MA (anhydride maléique greffé au PP). Ces fortes interactions peuvent bloquer la mobilité des chaînes de polymère et accroître la viscosité du cisaillement du composite. À faible fréquence la viscosité des mélanges PP/bent-m > PP/PP-MA > PP/AS > PP/AA montre une différence apparente (figure **III.15a**) qui devient importante à haute fréquence suggérant que les plaquettes d'argile s'orientent fortement dans la direction d'écoulement à des taux de cisaillement élevés (figure **III.15b**). Sur toute la gamme de fréquence, la viscosité complexe η^* de PP pur engendre une viscosité presque égale à la viscosité de PP/bent-m. Cet effet peut aussi être dû à un glissement des chaînes polymères sur les plaquettes d'argile (figure **III.15a**).

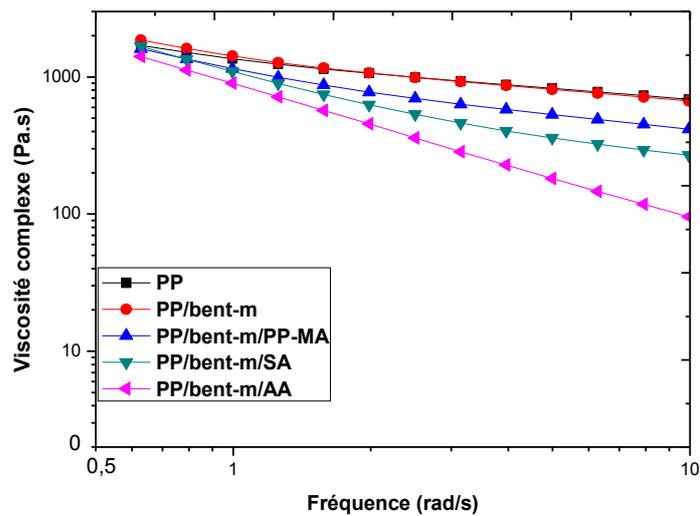


Figure III.15-a: Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-m compatibilisés avec PP-MA, AS et AA à faible fréquence.

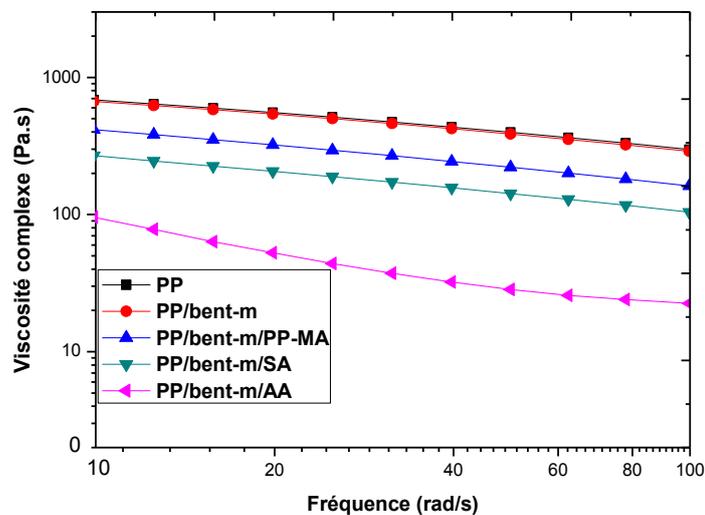


Figure III.15-b : Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-m compatibilisés avec PP-MA, AS et AA à haute fréquence.

L'ajout de la bent-M à la matrice PP a légèrement augmenté la viscosité sur toute la gamme de fréquence, l'ajout de PP-MA a eu le même effet ceci est en accord avec l'étude de **Chafidz et coll[121]** qui relie cette augmentation à la présence des agglomérats due à l'incompatibilité avec la matrice de PP et la charge, à la restriction de la mobilité des chaînes des molécules et aussi à l'effet de friction entre les particules d'argile et les chaînes polymériques. Cette augmentation est constatée aussi par le module dynamique, dans ce cas les propriétés mécaniques sont inférieures et instables, on assiste à une réduction du module de Young et une augmentation de l'allongement à la rupture, comme il a été reporté par certains auteurs **[106]**. Une réduction de la viscosité a été signalée entre les mélanges renforcés avec la bent-M en utilisant l'AA et l'AS avec les taux faibles de cisaillement (Figure **III.16a**) mais une réduction importante a été observée aux taux élevés de cisaillements (figure **III.16b**). Contrairement aux composites chargés avec la bent-m et associés aux différents agents de couplage à des taux élevés de cisaillement ; une diminution de la viscosité a été noté dans l'ordre η_{PP-MA} est supérieure à celle de la η_{SA} supérieure à celle de la η_{AA} due à l'orientation des plaquettes dans le sens d'écoulement ; ceci qui a impliqué une diminution de la viscosité et par conséquent une fluidification par cisaillement**[110]**.

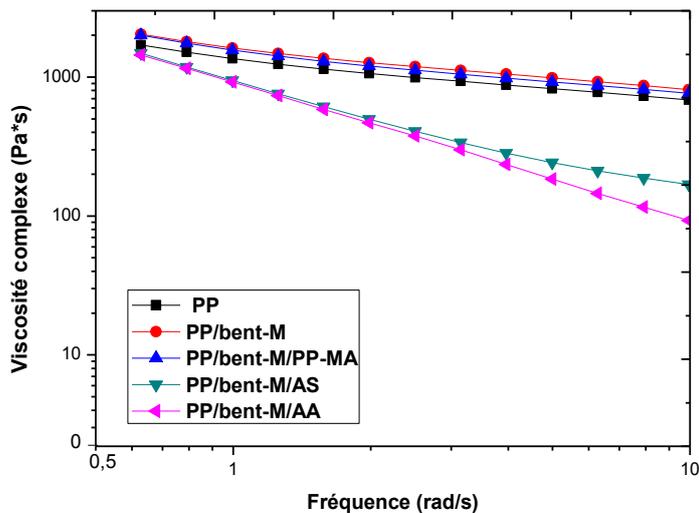


Figure III.16-a : Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-M compatibilisés avec PP-MA, AS et AA à faible fréquence.

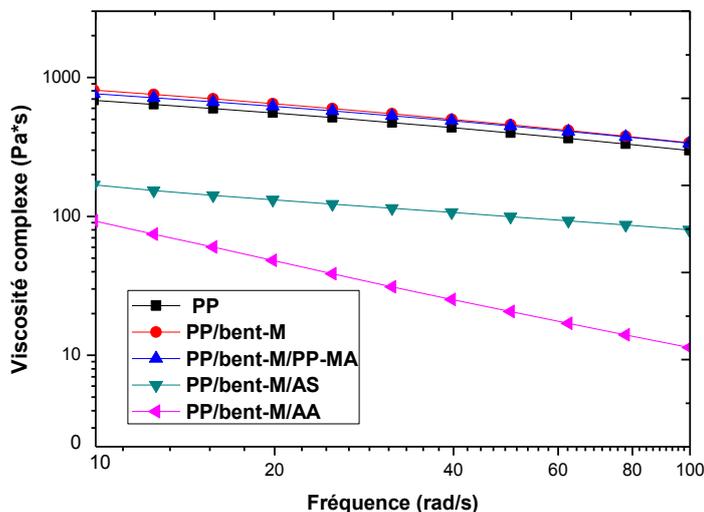


Figure III.16-b : Viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PP/bent-M compatibilisés avec PP-MA, AS et AA à haute fréquence.

III.6. Résultats des propriétés mécaniques

Les résultats des propriétés mécaniques de PP avec et sans agent de couplage sont rassemblés dans le tableau III.2. On observe qu'il ya réduction du module de Young causé par la bent-M qui apparait lié à la quantité et à la taille de la charge. Le module de Young du composite PP/bent-M/AA est amélioré comparé aux restes des autres composites PP/bent-M/PP-MA et PP/bent-M/AS ce qui reflète la nature de l'interface développée entre le polymère et la bentonite. L'incorporation de la bent-m à la matrice PP engendre une légère réduction de la rigidité et PP/bent-m/AS possède le même module de Young que le composite sans comptabilisant. Aucune variation du module de Young de PP/bent-m compatibilisé par PP-MA n'est observé, tandis que cette propriété est amélioré par rapport au composite PP/bent-m/AA résultant de la bonne adhésion entre le PP pur et la bentonite en présence de AA, engendré par la dispersion homogène comme il est observé dans le MEB, ce qui induit un transfert de charge à travers le composite [136]. Comme attendu l'élongation à la rupture de PP pur estimé à 140% décroît à 103 % dans le composite PP/bent-m. Cette réduction peut être due aux particules inorganiques qui sont rigides et ne peuvent pas se déformé sous l'action des contraintes extérieures mais agissent comme concentrateurs de contraintes suite au processus de déformation [104]. Une réduction significative d'élongation à la rupture a été reporté par certains auteurs [137] pour le nanocomposite PEBD/TPS/SNC nanocomposite en ajoutant les nanocristaux d'amidon (SNC) sans DCP comparé à la matrice PBED pure. En introduisant le PP-MA, une augmentation de 21% est observé comparé au composite PP/bent-m. Tandis que 37 % d'augmentation a été notée pour le composite compatibilisé par AS. Cette augmentation de ductilité (élongation à la rupture) peut être due aux acide gras formant AS qui agissent comme modifiant d'interface de la bentonite dans la hôte PP. Par conséquent, la ductilité des composites PP/bent s'est améliorée. Ces résultats sont en accord avec ceux de la valeur du torque. Selon **Othman et coll** [128] l'élongation à la rupture des composites en présence des acides palmitiques (POFA) est plus élevée que celle des composites en présence de PP-MA. La même tendance de l'élongation à la rupture et la contrainte à la rupture a été constatée pour tous les composites. Le tableau III.3 montre une réduction de la contrainte maximale par l'introduction des charges non traitées bent-m et bent-M, ce comportement peut être expliqué par la faible adhésion entre la bentonite et la matrice PP. Les bentonites non traitées dans les composites sans agent de couplage peuvent servir de sites pour initier et activer le mécanisme de déformation et comme résultat, la contrainte à la traction diminue. D'un autre côté, quelques feuillettes de la bentonite avec une bonne adhésion sont montrés sur les micrographies MEB dans les composites

PP/bent-m et PP/bent-M et compatibilisés par PP-MA. Ces feuillettes peuvent empêcher le mouvement des chaînes de polymère et c'est la raison pour laquelle la contrainte maximale augmente. L'amélioration de la résistance à la traction par l'introduction de PP-MA dans les nanocomposites PP/argile modifiée a été citée par quelques auteurs [138]. Pour les composites PP/bent-M en présence des agents de couplage AS et AA et parce que ces derniers agissent comme des lubrifiants externes (comme observé avec les valeurs du couple de malaxage), le mouvement libre des chaînes de polymère est possible. Ce dernier favorise le glissement physique entre les segments des molécules cela réduit la contrainte maximale. Les mêmes remarques peuvent être observées avec les composites PP/bent-m/AS. A travers ces résultats, on peut supposer que les agents modifiants AA et AS montrent un certain degré d'interactions dans le système PP/bentonite comme cela peut être constaté dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Ces interactions sont meilleures pour la bent-m à cause de la petite taille moyenne comparée à celle de la bent-M.

Tableau III.2: Propriétés mécaniques des composites avec les différents taux en argile.

Echantillon	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture%	Résistance à la traction
PP	1538 ±20	145 ±4	37.9±0.2
PP/bent-m	1516 ±6	103 ±3	34 ±0.6
PP/bent-M	1467 ±7	136 ±8	35.5±0.1
PP/bent-m/PP-MA	1539 ±5	125 ±3	35.8±0.3
PP/bent-m/AA	1719 ±52	83 ±4	30.5±0.4
PP/bent-m/AS	1516 ±24	141 ±0.1	32.5±0.2
PP/bent-M/PP-MA	1435 ±23	123 ±0.1	37±0.4
PP/bent-M/AA	1532 ±13	94 ±0.1	29.6 ±0.2

III.7 Propriétés thermiques

III.7.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le tableau III.4 présente les valeurs du pourcentage de la cristallinité (X_c) calculé par ΔH_f qui est l'enthalpie de fusion du polymère dans le composite, en comparaison avec l'enthalpie de fusion de 100 % de PP cristallin, la température de fusion (T_f) et la température de cristallisation (T_c) de tous les composites. Chaque composite montre le même comportement en présence de l'agent de couplage quelque soit le type de bentonite. On note que T_f et T_c ne sont pas affectées par l'incorporation de l'argile en présence des agents de couplage dans tous les composites, cela implique que la taille des cristaux de PP n'a pas changé [139]. Le degré de cristallinité augmente légèrement dans les composites avec les agents de couplage PP-MA et AS en comparaison avec PP pur (51 %) et sans agent de couplage. Les composites PP/bent-m/PP-MA et PP/bent-M/AS présentent le pourcentage de cristallinité le plus élevé, environ 57 %, tandis que PP/bent-M/AA montre X_c le plus faible due à l'enthalpie de fusion du compatibilisant. Ces résultats confirment que la cristallinité de la matrice PP change avec l'incorporation des agents de couplage PP-MA, AS et AA [140]. Le pourcentage de cristallinité ne change pas avec l'ajout de la bentonite. Cela signifie que la bentonite n'agit pas comme agent de nucléation dans ces mélanges. Selon certains auteurs [104], la présence des agents de couplage diminue le processus de cristallinité de PP chargé de bentonite et la bentonite n'est pas un agent de nucléation dans ces systèmes.

Tableau III.3: Résumé des paramètres de cristallisation.

Echantillons	T_f (°C)	ΔH_f (j/g)	T_c (°C)	ΔH_c (j/g)	X_c %
PP	165	107	126	113	51
PP/bent-m	166	103	127	110	52
PP/bent-M	166	102	127	109	52
PP/bent-m/PP-MA	165	106	127	109	57
PP/bent-m/AS	164	101	127	104	54
PP/bent-m/AA	165	99	127	108	53
PP/bent-M/PP-MA	165	103	126	109	55
PP/bent-M/AS	164	107	127	107	55
PP/bent-M/AA	165	93	127	103	56

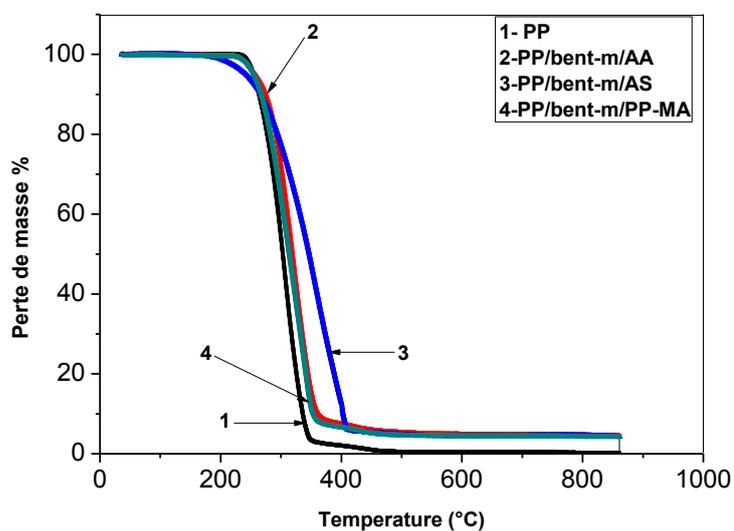
Degré de cristallinité calculé en utilisant ΔH de 100% de PP cristallin $\Delta H = 207.1 \text{ J/g}$

III.7.2 Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG)

Dans le tableau **III.5**, sont rassemblées les températures de perte de masse à 5%; 10% et 50% du polypropylène pur et les composites PP/bent-m et PP/bent-M compatibilisés avec le PP-MA, avec AS et avec AA. Les figures **III.17** et **III.18** illustrent les courbes de l'ATG du PP, des mélanges de PP/bent-m et de PP/bent-M compatibilisés avec les différents agents de couplage. La dégradation thermique apparaît à partir de 200 °C jusqu'à 450 °C en présence de l'air. Aucune amélioration de $T_{5\%}$ n'a été notée dans tous les composites préparés (sauf PP/bent-m/AA). Tandis que dans $T_{20\%}$ on note une amélioration dans tous les composites ainsi préparés (sauf PP/bent-M/AS) [125,127]. En effet, les agents de couplage peuvent améliorer la stabilité thermique à haute température ($T_{20\%}$) [141]. D'autres parts, au cours de la dégradation, le composite PP/bent-m/AS affiche une grande stabilité, 40 °C de $T_{50\%}$ a été affichée par rapport à la matrice de PP, ce composite est plus stable que la matrice PP pure. Une légère diminution a été notée pour le composite PP/bent-M/AS. Les composites à base de AA et relativement aux deux bentonites présentent une légère amélioration de $T_{50\%}$ par rapport à AS ($T_{50\%}$ a augmentée de 13 °C par rapport à la matrice PP). PP-MA augmente légèrement $T_{50\%}$ des systèmes PP/bent-m et PP/bent-M. Une amélioration de T_{\max} est souligné pour tous les composites compatibilisés, la plus élevée est celle enregistrée dans PP/bent-m/AS ces résultats montrent que les matériaux préparés sont plus stables cela est due à la miscibilité entre tous les agents de couplage ayant été ajouté [142], cette amélioration de la stabilité est une conséquence de la bonne dispersion de la bentonite au sein de la matrice PP et l'interface ce qui ralentit la diffusion des produits de dégradation. Comme on peut constater aussi les méthodes de préparation ont eu un effet positif sur la stabilité thermique comme la relaté ces auteurs [143].

Tableau III.5: Paramètres thermogravimétriques des différents composites à l'air.

Simple	T _{5%}	T _{20%}	T _{50%}	T _{max} , °C
neat PP	254	278	303	306
PP/bent-m/AA	256	291	319	324
PP/bent-m /AS	241	294	347	353
PP/bent-m /PP-MA	252	279	305	336
PP/bent-M/AA	250	283	316	322
PP/bent-M/AS	226	264	301	322
PP/bent-M/PP-MA	251	280	305	316



v

Figure III.17: Courbes ATG des composites PP/bent-m

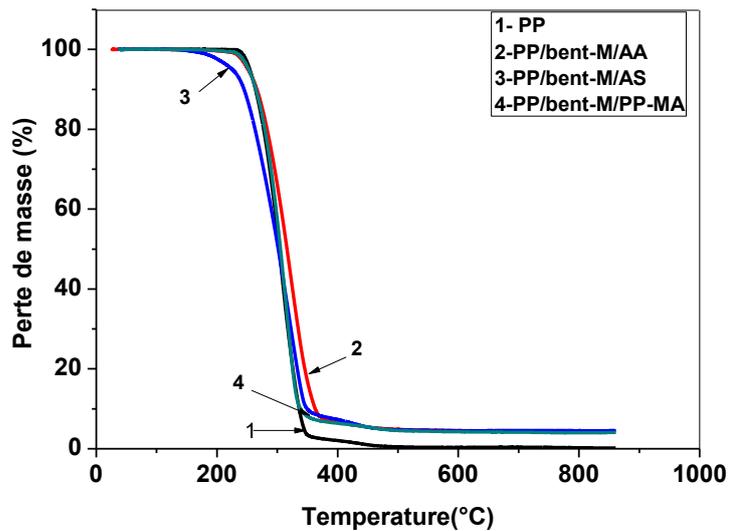


Figure III.18: Courbes ATG des composites PP/bent-M

Conclusion

Conclusions

L'objectif de ce travail était d'incorporer l'argile sans traitement à l'échelle micrométrique par transformation à l'état fondu dans la matrice PP, avec les trois agents de couplages AS, AA et les comparer au PP-MA. L'étude morphologique des composites compatibilisés a permis de mettre en évidence l'effet des différents compatibilisants ainsi que le cisaillement appliqué par le procédé de transformation. Ces résultats sont corrélés aux propriétés mécaniques, rhéologiques afin de mieux comprendre l'état de dispersion.

Dans ce contexte, il a été conclu pour la caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB que :

-la taille de la bent-m dans les composites compatibilisés AS et AA ou PP-MA est de l'ordre micrométrique, le composite sans agent de couplage possède une dispersion non homogène. Le composite PP/bent-M/PP-MA montre de gros agrégats, contrairement aux autres composites compatibilisés avec AS et AA.

Pour les résultats de DRX, un certain nombre de points importants ont été notés:

Un déplacement vers les petits angles aux alentours de $2\theta = 6^\circ$ et $2\theta = 24.5^\circ$ a été observé avec l'addition de AA au composite PP/bent-m. L'apparition aussi d'un pic plus petit dans le composite PP/bent-m/AS aux alentours de $2\theta = 6^\circ$ due à l'acide stéarique introduit.

-Les résultats des propriétés mécaniques avec les différents agents de couplage ont révélé :

Une réduction du module de Young causé par la bent-M. Le module de Young du composite PP/bent-M/AA est amélioré comparé aux composites PP/bent-M/PP-MA et PP/bent-M/AS. Le composite PP/bent-m/AS possède le même module de Young que le composite sans comptabilisant. Aucune variation du module de Young de PP/bent-m compatibilisé par PP-MA n'est observé. Une augmentation de l'allongement de 37 % a été notée pour le composite compatibilisé par AS. Une réduction de la résistance à la traction par l'introduction des deux bentonites pures bent-m et bent-M et le composite compatibilisé par l'AS(PP/bent-m/AS). Des propriétés mécaniques inférieures sont observées pour les composites PP/bent-M/PP-MA et PP/bent-M/AS.

L'étude concernant l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré que:

-Chaque composite montre le même comportement en présence de l'agent de couplage quelque soit le type de bentonite. T_m et T_c ne sont pas affectées par l'incorporation de l'argile en présence des agents de couplage dans tous les composites, Le degré de cristallinité augmente légèrement dans les composites avec les agents de couplage PP-MA et AS en comparaison avec la matrice pure (51 %) et sans agent de couplage. Les composites PP/bent-m/PP-MA et PP/bent-M/AS présentent le pourcentage de cristallinité le plus élevé, environ 57 %, tandis que PP/bent-M/AA montre X_c le plus faible. Le pourcentage de cristallinité ne change pas avec l'ajout de la bentonite. La présence des agents de couplage diminue le processus de cristallinité de PP chargé de bentonite et la bentonite n'est pas un agent de nucléation dans ces systèmes.

L'étude de l'analyse thermogravimétrique a montré que

-Une augmentation de la stabilité thermique a été enregistrée au niveau de $T_{20\%}$ pour les composites PP/bent-m/PP-MA et PP/bent-m/AA. Le composite PP/bent-m/SA affiche une plus grande stabilité plus de 40 °C de $T_{50\%}$ par rapport à la matrice de PP, cependant PP/bent-M/SA a enregistré un effet contraire. Les composites à base d'AA et relativement aux deux bentonites présentent une diminution par rapport à AS; $T_{50\%}$ est de 13 °C d'augmentation par rapport à la matrice PP avec cet agent de couplage, tandis que le PP-MA augmente légèrement $T_{50\%}$ dans les composites préparés avec les deux bentonites. Une amélioration de T_{max} est souligné pour tous les composites, la plus élevée est celle de PP/bent-m/AS.

Ces matériaux possèdent plusieurs caractéristiques acceptables, ils peuvent être utiles dans leurs applications.

Perspectives

En complément de ce travail, il serait intéressant de réaliser une étude morphologique complète afin d'établir de corrélations entre la morphologie et les propriétés macroscopiques de ces composites.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, 'A review on polymer-layered silica nanocomposites', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198, 2008.
- [2] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, and Y. P.G. Zheng, *Polymer matrix composites and technology*. Elsevier, 2011.
- [3] T. E. Twardowski, *Introduction to nanocomposite materials: properties, processing, characterization*. DEStech Publications, Inc, 2007.
- [4] E. Omanović-Miklićanin, A. Badnjević, A. Kazlagić, and M. Hajlovac, 'Nanocomposites: A brief review', *Health Technol. (Berl.)*, vol. 10, no. 1, pp. 51–59, 2020.
- [5] Y. Fukushima and S. Inagaki, 'Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and polyamide-6', in *Inclusion Phenomena in Inorganic, Organic, and Organometallic Hosts*, Springer, 1987, pp. 365–374.
- [6] M. W. Ryberg, A. Laurent and M. Hauschild, 'Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment: with a particular focus on mari environment', 2018.
- [7] S. Kumar, M. Nehra, N. Dilbaghi, K. Tankeshwarand K. H. Kim, 'Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 80, pp. 1–38, 2018.
- [8] D. Rasselet, 'Etude de nanocomposites basés sur des alliages PLA/PA11', Thèse de doctorat, IMT Mines Alès, 2019
- [9] T. P. Mohan and K. Kanny, 'Preparation and characteristics of polypropylene-clay nanocomposite fibers', *J. Polym. Eng.*, vol. 35, no. 8, pp. 773–784, 2015.
- [10] G. Lofrano ,M. Carotenuto, G. Libralato, R.F. Domingos, A. Markus, L. Dini, and S. Meric, 'Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: an overview', *Water Res.*, vol. 92, pp. 22–37, 2016.
- [11] M. Joshi and V. Viswanathan, 'High-performance filaments from compatibilized polypropylene/clay nanocomposites', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 3, pp. 2164–2174, 2006.
- [12] D. Lorenzi, G. Sartori, G. Ferrara, and L. Fambri, 'Spinnability of nanofilled polypropylene', in *Macromolecular Symposia*, 2011, vol. 301, no. 1, pp. 73–81.
- [13] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, 'A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 638–670, 2011.

- [14] M. C. Mistretta, L. Botta, A. D. Vinci, M. Ceraulo, and F. P. La Mantia, 'Photo-oxidation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 160, pp. 35–43, 2019.
- [15] M. El Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. elKacemQaiss, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri, 'Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing', *Polym. Compos.*, vol. 33, no. 5, pp. 733–744, 2012.
- [16] V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, 'Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities', *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 83–96, 2009.
- [17] T. Hanemann and D. V. Szabó, 'Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications', *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3468–3517, 2010.
- [18] C. Damm, H. Münstedt, and A. Rösch, 'Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites', *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 15, pp. 6067–6073, 2007.
- [19] M. Murariu, A. Doumbia, L. Bonnaud, A.L. Dechief, Y. Paint, M. Ferreira, and P. Dubois, 'High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties', *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 5, pp. 1762–1771, 2011.
- [20] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, 'A review on polymer-layered silicate nanocomposites', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198, 2008.
- [21] P. de Souza Santos and H. S. Santos, *Ciência e tecnologia de argilas*. E. Blucher, 1989.
- [22] M. Kotal and A. K. Bhowmick, 'Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 127–187, 2015.
- [23] P. Kiliaris and C. D. Papaspyrides, 'Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 902–958, 2010.
- [24] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. McGraw-Hill Education, 2019.
- [25] D. R. Paul and L. M. Robeson, 'Polymer nanotechnology: Nanocomposites', *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008.
- [26] A. Okada and A. Usuki, 'Twenty years of polymer-clay nanocomposites', *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 12, pp. 1449–1476, 2006.
- [27] C. G. Bastos Andrade, M. Shimba, G. Freitas, L. M. Kobayashi, S. M. Toffoli, and F. R. Valenzuela Diaz, 'Evaluation of Biodiesel Obtained from Waste Cooking Oil Purified with a Modified Clay', in *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2020*, Springer, pp. 343–355.

- [28] K. Y. Vajanthri, 'PVA-Bentonite composite for wound Dressing', Thèse de doctorat, Institut national de Rourkela, INDIA, 2014.
- [29] A. Benchabane, "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères", Thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, France, 2006.
- [30] M. Bacquet, B. Martel, M. Morcellet, K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, and M.B. Lehocine, 'Adsorption of poly (4-vinylpyridine) onto bentonites', *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 455–459, 2004.
- [31] Y. Peng, H. Huang, Y. Zhang, C. Kang, S. Chen, L. Song, and C. Zhong, 'A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion', *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [32] E. I. Unuabonah and A. Taubert, 'Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment', *Appl. Clay Sci.*, vol. 99, pp. 83–92, 2014.
- [33] K. A. Hernández-Hernández, J. Illescas, M. d C. Diaz-Nava, C. R. Muro-Urista, S. Martinez-Gallegos, and R. E. Ortega-Aguilar, 'Polymer-clay nanocomposites and composites: structures, characteristics, and their applications in the removal of organic compounds of environmental interest', *Med. Chem.*, vol. 6, pp. 201–210, 2016.
- [34] A. M. Atta, H. A. Al-Lohedan, A. O. Ezzat, Z. A. Issa, and A. B. Oumi, 'Synthesis and application of magnetite polyacrylamide amino-amidoxime nano-composites as adsorbents for water pollutants', *J. Polym. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 69, 2016.
- [35] A. Kara, N. Tekin, A. Alan, and A. Safakli, 'Physicochemical parameters of Hg (II) ions adsorption from aqueous solution by sepiolite/poly (vinylimidazole)', *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 1642–1652, 2016.
- [36] G. Yildiz and B. F. Senkal, 'Formation of composites between polyvinylimidazole and bentonites and their use for removal of remazol black B from water', *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 15–16, pp. 2596–2603, 2016.
- [37] X. Liu, C. Cheng, C. Xiao, D. Shao, Z. Xu and J. Wang, 'Polyaniline (PANI) modified bentonite by plasma technique for U (VI) removal from aqueous solution', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, pp. 331–337, 2017.
- [38] N. Öztürk, A. Tabak, S. Akgöl, and A. Denizli, 'Newly synthesized bentonite--histidine (Bent-His) micro-composite affinity sorbents for IgG adsorption', *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 301, no. 1–3, pp. 490–497, 2007.
- [39] P. Galli, S. Danesi, and T. Simonazzi, 'Polypropylene based polymer blends: fields of application and new trends', *Polym. Eng. and Sci.*, vol. 24, no. 8, pp. 544–554, 1984.
- [40] H. A. Maddah, 'Polypropylene as a promising plastic: A review', *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.

- [41] K. Behfarnia and A. Behravan, 'Application of high performance polypropylene fibers in concrete lining of water tunnels', *Mater. and Des.*, vol. 55, pp. 274–279, 2014.
- [42] D. Tripathi, *Practical guide to polypropylene*. iSmithersRapra Publishing, 2002.
- [43] A. T. Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Beckett, 'Crystalline forms of isotactic polypropylene', *Die Makromol. ChemieMacromol. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1, pp. 134–158, 1964.
- [44] C. Maier and T. Calafut, *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. William Andrew, 1998.
- [45] E. P. Moore, *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*. Hanser Publishers, 1996.
- [46] A. J. Lovinger, J. O. Chua, and C. C. Gryte, 'Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient', *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 15, no. 4, pp. 641–656, 1977.
- [47] C. Ding, D. Jia, H. He, B. Guo, and H. Hong, 'How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene', *Polym. Test.*, vol. 24, no. 1, pp. 94–100, 2005.
- [48] M. L. López-Quintanilla, S. Sánchez-Valdés, L. F. de Valle, and F. J. Medellín-Rodriguez, 'Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 6, pp. 4748–4756, 2006.
- [49] H. Risite, '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-Agdal*. 2015.
- [50] D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, and G. P. Karayannidis, 'Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing', *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 9, pp. 1965–1978, 2005.
- [51] W. Heinen, C. H. Rosenmöller, C. B. Wenzel, H. J. M. De Groot, J. Lugtenburg, and M. Van Duin, '¹³C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers', *Macromolecules*, vol. 29, no. 4, pp. 1151–1157, 1996.
- [52] https://fr.wikipedia.org/wiki/polypropylene_greffé_anhydride_maléique
- [53] S. Boucard, 'Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu', *Thèse de doctorat, Lyon, INSA*, 2004.
- [54] <https://fr.wikipedia.org/wiki/acideoctadécanoïque>

- [55] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Acylglyc%C3%A9rol#/media/Fichier:Alpha-monoglyceride.png>.
- [56] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Leucine>.
- [57] K. K. Chawla, 'Carbon fiber composites', in *Composite Materials*, Springer, 1998, pp. 252–277.
- [58] V. I. Osipov and V. N. Sokolov, 'Relation between the microfabric of clay soils and their origin and degree of compaction', *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol. l'Association Int. Géologique'Ingénieur*, vol. 18, no. 1, pp. 73–81, 1978.
- [59] T. W. Lambe and R. V Whitman, 'Soil mechanics', 1969.
- [60] D. Hillel and L. W. De Backer, *L'eau et le sol: principes et processus physiques*. Vander Leuven, Belgium, 1974.
- [61] S. S. Ray, 'Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites', *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, no. 6, pp. 811–842, 2006.
- [62] J. Mering, 'On the hydration of montmorillonite', *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, pp. B205-B219, 1946.
- [63] O. Touret, 'Structure des argileshydratées: thermodynamique de la deshydratation et de la compaction des smectites', Université Louis Pasteur (Strasbourg), 1988.
- [64] R.E. Grim, *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, pp.596.
- [65] J. Golebiewski and A. Galeski, 'Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA', *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 15–16, pp. 3442–3447, 2007.
- [66] R. Calvet, 'Le sol: propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces.' Éditions France Agricole, Dunod, 2003.
- [67] L. Le Pluart, 'Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux', Lyon, INSA, 2002.
- [68] R. Dohrmann, 'Cation exchange capacity methodology II: A modified silver--thiourea method', *Appl. Clay Sci.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 38–46, 2006.
- [69] S. Ganguly, K. Dana, T.K. Mukhopadhyay, T.K. Parya, 'Organophilic Nano Clay: A Comprehensive Review' *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 70 (4) 189-206, 2011.
- [70] G. M. Russo, 'Polymer layered nanocomposite films by melt compounding: preparation, structure and properties'. Thèse de doctorat, Département de chimie et génie alimentaire, université de Salerno, Italy, 2003.

- [71] A. Tidjani, 'Polypropylene-graft-maleic anhydride--nanocomposites: II--fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 1, pp. 43–49, 2005.
- [72] Y. C. Kim, S. J. Lee, J. C. Kim, and H. Cho, 'Effect of maleated polyethylene on the rheological properties of LLDPE/clay nanocomposites', *Polym. J.*, vol. 37, no. 3, pp. 206–213, 2005.
- [73] K. Varlot, E. Reynaud, M. H. Kloppfer, G. Vigier, and J. Varlet, 'Clay-reinforced polyamide: Preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae', *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 39, no. 12, pp. 1360–1370, 2001.
- [74] G. Lagaly and T. J. Pinnavaia, 'Clay mineral-polymer nanocomposites', *Appl. Clay Sci.*, vol. 15, no. 1–2, 1999.
- [75] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, 'Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates', *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 7, pp. 1017–1022, 1994.
- [76] H. R. Fischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, 'Nanocomposites from polymers and layered minerals', *Acta Polym.*, vol. 50, no. 4, pp. 122–126, 1999.
- [77] www.scprod.com
- [78] W. Lertwimolnun, 'Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis', Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [79] Y. Kanake, Développement de nanocomposites à base de polymères d'origine renouvelable-optimisation des propriétés barrière et de transport, Thèse de doctorat, université de Reims, France, 2016.
- [80] H. Baniyadi, A. R. SA, and S. J. Nikkhah, 'Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method', *Mater. \ Des.*, vol. 31, no. 1, pp. 76–84, 2010.
- [81] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, 'Synthesis and characterization of nylon 6-clay hybrid', *Polym. Chem*, 28(2), 447-458, 1987.
- [82] S. Hibon, 'Influence des charges sur la synthèse des prépolymères'. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2006
- [83] N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, 'Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 3, pp. 573–581, 1997.

- [84] K. E. Strawhecker and E. Manias, 'Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites', *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 2943–2949, 2000.
- [85] J. Billingham, C. Breen, and J. Yarwood, 'Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: An in situ study using ATR-FTIR', *Vib. Spectrosc.*, vol. 14, no. 1, pp. 19–34, 1997.
- [86] M. M. Malwitz, S. Lin-Gibson, E. K. Hobbie, P. D. Butler, and G. Schmidt, 'Orientation of platelets in multilayered nanocomposite polymer films', *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 24, pp. 3237–3248, 2003.
- [87] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, and L. Nicolais, 'Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay', *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 7, pp. 670–678, 2003.
- [88] B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, and K. Campbell, 'Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates', *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 7, pp. 2249–2260, 2004.
- [89] S. K. Srivastava, M. Pramanik, and H. Acharya, 'Ethylene/vinyl acetate copolymer/clay nanocomposites', *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 3, pp. 471–480, 2006.
- [90] C. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, and Y. Zhang, 'Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites', *Polym. Test.*, vol. 22, no. 4, pp. 453–461, 2003.
- [91] L. Cabedo, E. Giménez, J. M. Lagaron, R. Gavara, and J. J. Saura, 'Development of EVOH-kaolinite nanocomposites', *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 15, pp. 5233–5238, 2004.
- [92] M. Alexandre and P. Dubois, 'Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials', *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63, 2000.
- [93] M. Gautier, 'interactions entre argileammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets , cas de molécules à courteschaines ' Thèse de doctorat , université d'orléons, France, 2008.
- [94] A. D. McLachlan, 'Three-body dispersion forces', *Mol. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 423–427, 1963.
- [95] M. Bousmina, 'Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites', *Macromolecules*, vol. 39, no. 12, pp. 4259–4263, 2006.
- [96] T. D. Fornes, P. J. Yoon, and D. R. Paul, 'Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites', *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 24, pp. 7545–7556, 2003.

- [97] D. Shia, C. Y. Hui, S. D. Burnside, and E. P. Giannelis, 'An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites', *Polym. Compos.*, vol. 19, no. 5, pp. 608–617, 1998.
- [98] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, 'Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam', *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 983–986, 1993.
- [99] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, and S. Besco, 'Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites', *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 23, pp. 10237–10245, 2005.
- [100] D. Garcia-López, O., Picazo, J.C, Merino and J. M Pastor,' Polypropylene–clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion'. *Eurpolym jour*, vol. 39, no. 5, pp. 945-950, 2003.
- [101] A. E. Abdel Hakim, A. El-sawey, A. Motawie, A. Eid, and N. Mahrous, 'Study of some polypropylene nanocomposite properties', *Egypt. J. Chem.*, vol. 61, no. 5, pp. 825–842, 2018.
- [102] W. Zheng, X. Lu, and S.-C. Wong, 'Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 5, pp. 2781–2788, 2004.
- [103] J. J. Mack, L.M, Viculis, A. Ali, R. Luoh, G., Yang, H.T. Hahn, and R.B. Kaner, 'Graphite nanoplatelet reinforcement of electrospun polyacrylonitrile nanofibers', *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 77–80, 2005.
- [104] S. Sánchez-Valdes, J.Méndez-Nonell, L.R. de Valle, T. Lozano-Ramírez, E. Ramírez-Vargas, M.L. López-Quintanilla, and J.M, Gutiérrez-Rodríguez, 'Effect of different amine modified clays on the compatibility and clay dispersion of polypropylene nanocomposites', *e-Polymers*, vol. 9, no. 1, 2009.
- [105] L. Gonzalez, P. Lafleur, T. Lozano, A. B, Morales, R. Garcia, M. Angeles, and S. Sanchez, 'Mechanical and thermal properties of polypropylene/montmorillonite nanocomposites using stearic acid as both an interface and a clay surface modifier', *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–9, 2014.
- [106] F. Zoukrami, N. Haddaoui, C. Vanzeveren, M. Sclavons, and J. Devaux, 'Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in a polypropylene matrix', *Polym. Int.*, vol. 57, no. 5, pp. 756–763, 2008.
- [107] F. Zoukrami, 'Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules. Thèse de doctorat, université de Setif-1-, Sétif, 2018.

- [108] S. Mallakpour and F. Motirasoul, 'Use of PVA/ α -MnO₂-stearic acid nanocomposite films prepared by sonochemical method as a potential sorbent for adsorption of Cd (II) ion from aqueous solution', *Ultrason. Sonochem.*, vol. 37, pp. 623–633, 2017.
- [109] R. Scaffaro, L. Botta, A. Maio, M. C. Mistretta, and F. P. La Mantia, 'Effect of graphene nanoplatelets on the physical and antimicrobial properties of biopolymer-based nanocomposites', *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, pp. 351, 2016.
- [110] S.-P. Liu and L.-C. Tu, 'Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix', *Int. Commun. heat mass Transf.*, vol. 38, no. 7, pp. 879–886, 2011.
- [111] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, 'Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid', *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 1185–1189, 1993.
- [112] C. G. Martins, N. M. Larocca, D. R. Paul, and L. A. Pessan, 'Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends', *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 7, pp. 1743–1754, 2009.
- [113] K. Majeed, M., Jawaid, A.A.B.A.A, Hassan, A. A, Bakar, H. A, Khalil, A. A., Salema, and I. Inuwa, 'Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites', *Mater. and Des.*, vol. 46, pp. 391–410, 2013.
- [114] Y. Hernández, T. Lozano, A. B, Morales- Cepeda, F. Navarro- Pardo, M. E, Angeles, L. Morales-Zamudio, and F. Rodríguez, 'Stearic acid as interface modifier and lubricant agent of the system: polypropylene/calcium carbonate nanoparticles', *Polym. Eng. Sci.*, vol. 59, no. s2, pp. E279-E285, 2019.
- [115] R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, 'Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites', *Macromolecules*, vol. 30, no. 14, pp. 4097–4102, 1997.
- [116] M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, and P. Varadan, 'Rheology of polypropylene/clay hybrid materials', *Macromolecules*, vol. 34, no. 6, pp. 1864–1872, 2001.
- [117] L. Di Maio, E. Garofalo, P. Scarfato, and L. Incarnato, 'Effect of polymer/organoclay composition on morphology and rheological properties of polylactide nanocomposites', *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 6, pp. 1135–1144, 2015.
- [118] E. Narimissa, R. K. Gupta, N. Kao, H. J. Choi, M. Jollands, and S. N. Bhattacharya, 'Melt rheological investigation of polylactide-nanographite platelets biopolymer composites', *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 54, no. 1, pp. 175–188, 2014.
- [119] C. Del Angel, A.B, Morales, F. Navarro- Pardo, T., Lozano, P.G, Lafleur, S. Sanchez-Valdes, and R. Zitzumbo, 'Mechanical and rheological properties of polypropylene/bentonite composites with stearic acid as an interface modifier', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 30, pp. 1–8, 2015.

- [120] M. Kamal, C.S, Sharma, P. Upadhyaya, V. Verma, K.N, Pandey, V. Kumar, and D.D. Agrawal, 'Calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticle filled polypropylene: Effect of particle surface treatment on mechanical, thermal, and morphological performance of composites', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 4, pp. 2649–2656, 2012.
- [121] A. Chafidz, M. Kaavessina, S. Al-Zahrani, and M. N. Al-Otaibi, 'Rheological and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites prepared from masterbatch', *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 593–622, 2016.
- [122] L. Minkova, Y. Peneva, E. Tashev, S. Filippi, M. Pracella and P. Magagnini, 'Thermal properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes'. *Polym. Test.*, vol. 28, no. 5, pp. 528-533, 2009
- [123] J. Morawiec, A. Pawlak, M., Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska and N. Krasnikowa, 'Preparation and Properties of Compatibilized LDPE/Organo-Modified Montmorillonite Nanocomposites', *Eur Polym Jour*, vol. 41, no. 5, pp. 1115-1122, 2005.
- [124] A. Sophi and, A.M. Retna' 'Stearic acid modified casein based nanocomposites with improved mechanical and thermal properties'. *Materials Today: Proceedings.*, vol. 5, no. 2, pp. 6247-6257, 2018.
- [125] G. Zehetmeyer, R., Soares, A., Brandelli, R.S, Maulerand and R. V. Oliveira, 'Evaluation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites as food packaging material'. *Polymer bulletin*, vol., 1 68, no. 8, pp. 2199-2217, 2012.
- [126] F. Benhacine, F., Yahiaoui and A.S. Hadj-Hamou, 'Thermal stability and kinetic study of isotactic polypropylene/Algerian bentonite nanocomposites prepared via melt blending'. *Journ. Polym.*, vol., 2014, 2014.
- [127] B. B. da Cunha, R. F. Damião, P. Agrawal, E.M. Araújo, and T.J.A. de Mélo, 'Influence of Bentonite Clay in the Formation of Polypropylene/Clay Nanocomposites'. *Mater. Sci. Forum . Trans Tech Publications Ltd.* Vol. 727, pp. 879-883. 2012
- [128] N. Othman, H. Ismail, and M. Mariatti, 'Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 8, pp. 1761–1774, 2006.
- [129] B. Kim, S.-H. Lee, D. Lee, B. Ha, J. Park, and K. Char, 'Crystallization kinetics of maleated polypropylene/clay hybrids', *Ind. & Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 19, pp. 6082–6089, 2004.
- [130] P. Liborio, V. A. Oliveira, and V. M. de Fatima, 'New chemical treatment of bentonite for the preparation of polypropylene nanocomposites by melt intercalation', *Appl. Clay. Sci.*, vol. 111, pp. 44–49, 2015.
- [131] F.-C. Chiu, H.-Z. Yen, and C.-E. Lee, 'Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers', *Polym. Test.*, vol. 29, no. 3, pp. 397–406, 2010.

- [132] A. Ben-Yahia, S. El Kazzouli, E. M. Essassi, and M. M. Bousmina, 'Synthesis and characterization of new organophilic clay. preparation of polystyrene/clay nanocomposite', *Sci. Study / Res. Chem. Chem. Eng. Biotechnol. Food Ind.*, vol. 19, no. 2, pp. 193–202, 2018.
- [133] S. Y. Khashirova, Y. I. Musaev, A. K. Mikitaev, Y. A. Malkanduev, and M. K. Ligidov, 'Hybrid nanocomposites based on guanidine methacrylate monomer and polymer and layered aluminosilicates: Synthesis, structure, and properties', *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 51, no. 9, pp. 377–382, 2009.
- [134] S. Kumar, 'Spectroscopic studies of valine and leucine molecules a comparative study', *Elixir Vib. Spec*, vol. 39, pp. 4996–4999, 2011.
- [135] B. H. Stuart, *Polymer analysis*, vol. 30. John Wiley, Sons, 2008.
- [136] E. Kontou, M. Niaounakis, and P. Georgiopoulos, 'Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, no. 3, pp. 1519–1529, 2011
- [137] S. Chaoui, D. Smail, A. Hellati, and D. Benachour, 'Effect of Starch Nanocrystals on the Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends', *Eng. Technol. & Appl. Sci. Res.*, vol. 10, no. 4, pp. 5875–5881, 2020.
- [138] B. Akbari and R. Bagheri, 'Influence of PP-g-MA on morphology, mechanical properties and deformation mechanism of copolypropylene/clay nanocomposite', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 6, pp. 3751–3759, 2009.
- [139] V.S.kumar and N. Manoharan, " Thermal properties of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, " *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 7, no. S7, pp. 136-139, Nov. 2014.
- [140] F.-C. Chiu, S.-M. Lai, and K.-T. Ti, 'Characterization and comparison of metallocene-catalyzed polyethylene/thermoplastic starch blends and nanocomposites', *Polym. Test.*, vol. 28, no. 3, pp. 243–250, 2009.
- [141] J. Son, D. J. Gardner, S. O'Neill, and C. Metaxas, 'Understanding the viscoelastic properties of extruded polypropylene wood plastic composites', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, no. 6, pp. 1638–1644, 2003.
- [142] J. M. Quiroz-Castillo, D. E. Rodríguez-Félix, H. Grijalva-Monteverde, L. L. Lizárraga-Laborín, M.M. Castillo-Ortega, T. del Castillo-Castro, and P.J. Herrera-Franco, 'Preparation and characterization of films extruded of polyethylene/chitosan modified with poly (lactic acid)', *Materials*, vol. 8, no. 1, pp. 137-148, Dec. 2015.
- [143] Y. Tang , Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan, 'Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites', *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 82, no. 1, pp. 127–131, 2003.

Résumé

La combinaison de bentonite brute et d'une matrice polymère de polypropylène (PP) peut améliorer les performances du matériau en termes de propriétés thermiques et mécaniques. Dans cette étude, deux types de bentonite non traitée, bentonite-Maghnia (bent-m) et bentonite-Mostaganem (bent-M), qui diffèrent par la proportion d' Al_2O_3 , ont été couplés à un polypropylène greffé typique d'anhydride maléique PP-MA. L'acide stéarique (AS) et l'acide aminé L-leucine (AA) ont été sélectionnés comme nouveaux agents de compatibilité, avec un rapport de 5/5 (V/V) de bentonite / agent de compatibilité. Des composites de PP / bentonite ont été préparés par mélange à l'état fondu à $190^\circ C$. Les observations morphologiques ont montré une bonne dispersion de la bentonite dans la matrice de polypropylène en présence des compatibilisants AA, AS et PP-MA. Les propriétés mécaniques ont montré une augmentation de la rigidité lorsque bent-m ou bent-M étaient associés à l'agent de couplage AA. Le composite compatibilisé à AA a subi une augmentation d'environ 12% du module de Young par rapport au PP pur. D'autre part, l'ajout d'agent de couplage AS dans la bent-m a maintenu la rigidité, l'allongement à la rupture et la rupture à un niveau acceptable. Une augmentation d'environ $40^\circ C$ de la température de décomposition a été observée pour le composite PP / bent-m / AS. Tous les composites compatibilisés ont montré des températures de dégradation élevées.

Mots clés: Argile, microcomposite, surfactant, agent de couplage, propriétés mécaniques, composite à feuillets de silicates

Abstrat

The combination of raw bentonite and a polymer matrix of polypropylene (PP) can improve the performance of the material in terms of thermal and mechanical properties. In this study, two kinds of untreated bentonite: bentonite-Maghnia (bent-m) and bentonite-Mostaganem (bent-M) that differ in the proportion of Al_2O_3 were coupled to typical maleic anhydride grafted PP (PP-MA). Stearic acid (SA) and amino acid L-leucine (AA) were selected as new compatibilizers, at 5/5 (V/V) of bentonite/compatibilizer. PP/bentonite composites were prepared by melt mixing at $190^\circ C$. Morphological observations showed good dispersion of bentonite into the polypropylene matrix in the presence of AA, SA, and PP-MA compatibilizers. Mechanical properties showed an increase on stiffness when bent-m or bent-M were associated to AA coupling agent. For instance, PP/bent-m/AA composite showed an increase of about 12% in Young's modulus as compared to neat PP. On the other hand, the addition of SA coupling agent into bent-m maintained the stiffness, elongation at break and strain at break at an acceptable level. An increase of around $40^\circ C$ in the decomposition temperature was observed for the PP/bent-m/SA composite. All coupled composites showed high degradation temperatures.

Key words: Clay; microcomposite; surfactant; coupling agent; mechanical properties; layered composite.

ملخص:

إن الجمع بين البنتونايت الخام والبولي بروبيلين PP يمكن أن يحسن أداء المادة من حيث الخصائص الحرارية والميكانيكية. تم في هذه الدراسة توظيف نوعين من البنتونايت غير المعالج: بنتونايت-مغنية (bentonite-maghnia)، وبنتونايت مستغانم (bentonite-Mostaganem)، وهما يختلفان في نسبة Al_2O_3 المقترنة بالبولي بروبيلين المتغير بأنهدريد ماليك PP-MA. وقد تم اختيار حمض الستيريك (AS) والأحماض الأمينية L-ليوسين (AA) كمؤثرات جديدة بنسبة 5/5 من البنتونايت/المؤثرات جديدة. تم إعداد مركبات PP/bentonite عن طريق المزج عند درجة حرارة $190^\circ C$ مئوية. وأظهرت الملاحظات المورفولوجية تبعثراً جيداً للبنتونايت في مصفوفة البولي بروبيلين في وجود هذه المتغيرات AA و PP-MA. الخواص الميكانيكية أظهرت زيادة في صلابة مركب PP/bent-m/AA بنسبة 12% تقريباً مقارنة بمركب PP خام. من ناحية أخرى، فقد تم حفظ الصلابة والامتداد عند الانقطاع والتوتر عند الانقطاع عند مستوى مقبول عند اقتران bent-m بـ SA. ولوحظت زيادة درجة حرارة التحلل بحوالي $40^\circ C$ مئوية بالنسبة للمركب PP/bent-m/SA. جميع المركبات المقترنة أظهرت درجات حرارة تحلل عالية.

الكلمات المفتاحية: البنتونايت، المتغير المقترن، الخصائص الميكانيكية، مركب الطبقات.