

Université Mohamed Boudiaf – M'sila  
Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur  
Département de chimie

## Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Option : chimie appliquée

Par :

MOHAMMEDI Nadia

*Thème :*

**Préparation et caractérisation d'un nanocomposite à  
base de polypropylène et d'une argile locale :  
la montmorillonite de Maghnia**

Devant le Jury :

<b>Président</b>	Dr. A. MERROUCHE	Maitre de conférences	U. M'sila
<b>Rapporteur</b>	Pr. N. HADDAOUI	Professeur	U Sétif
<b>Examineurs</b>	Pr. D. BENACHOUR	Professeur	U Sétif
	Dr. L. TELLI	Maitre de conférences	U. M'sila
	Dr. R. SMAIL	Maitre de conférences	U. Batna

**Promotion : 2009 /2010**

## *Remerciements*

Je remercie le bon Dieu le tout puissant de m'avoir donnée la force et la patience pour terminer ce travail.

Je remercie très respectueusement Monsieur le professeur **N.HADDAOUI** pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'être mon encadreur.

Je remercie vivement et chaleureusement les docteurs : **F.ZOUKRAMI** et **R.DOUFNOUNE** qui ont dirigé ce travail avec beaucoup de patience. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide efficace qu'elles m'ont apportée et le temps qu'elles m'ont consacré.

Je tiens à remercier aussi tout le personnel de :

Laboratoire CHIALI –Unité de tubes et canalisation (Sétif).

SOFIPLAST Unité de Calandrage (Sétif)

Tout le personnel du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères(LPCHP) de l'Université de Sétif.

Aux post-graduants de la promotion (2006) en particulier **L. Latreche** ingénieur de laboratoire à l'université de Sétif pour toute son aide.

A l'université de M'SILA où j'ai eu cette opportunité de poursuivre mes études.

Je désire exprimer ma profonde gratitude au Docteur **A.MEROUICHE** qui m'a honoré de présider le jury, au professeur **D.BENACHOUR** et aux Docteurs : **L.TELLI** et **R.SMAIL** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*- la mémoire de mon père.*

*- ma très chère famille.*

# Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Introduction	01
Sommaire	

## Partie théorique

<b>Chapitre I</b>	
<b>Applications des nanocomposites</b>	
I.1.Nanocomposite Hybride	05
I.2.Classification des nanocomposites	05
I.2.1.Les composites à matrice polymère	06
I.2.2.Les composites à matrice métallique	06
I.2.3.Les composites à matrice céramique	06
I.3.Les propriétés des nanocomposites	06
I.3.1.Propriétés structurales	07
I.3.2.Propriétés barrières	07
I.3.3. Réduction de l'inflammabilité	08
I.4.Nanocomposite lamellaire à base de polypropylène	08
I.4.1.Structure des Polypropylènes (Matrice)	08
I.4.2.Différents types de polypropylène	09
I.4.3.Présentation du polypropylène	10
I.4.4.Propriétés du Polypropylène:	11
<b>Chapitre II</b>	
<b>Caractéristiques d'une montmorillonite</b>	
II.1.Les nanorenforts	12
II.1.1. Différents types de nanorenforts:	12
II.2.Les avantages des feuillets d'argiles comme nanorenforts	15
II.3.Description de la charge lamellaire (phyllosilicate)	16
II.3.1.Les phyllosilicates	16
II.3.2. Composition chimiques de quelques montmorillonites	17
II.4.Caractéristiques de la montmorillonite	18
II.5. Modifications de la Montmorillonite	23
II.5.1.Caractéristiques des agents de la modification (surfactant)	24
II.5.2. Protocole de la modification	25

### **Chapitre III**

#### **Agents de couplage**

III.1.Définition de l'agent de couplage	27
III.2.Les organosilanes	28
III.3.Les organotitanates et les organozirconates	29
III.4. Anhydride maléique(MAH)	31
III.4.1.Réactions de greffage sur le polypropylène par l'anhydride maléique	32

### **Chapitre IV**

#### **Différentes voies de synthèse des nanocomposites**

IV.1.Structure des nanocomposites	34
IV.2.Procédés de fabrication	34
IV.3.Différentes voie de synthèse	35
IV.3.1.Intercalation en fondu	35
IV.3.2.Intercalation in situ	36
IV.3.3.Intercalation du polymère en solution	37
IV.4.Etudes de quelques caractéristiques des nanocomposites à base de PP et la montmorillonite	37
IV.4.1.Stabilité thermique	37
IV.4.2.Perméabilité	38
IV.4.3.Elasticité	38
IV.4.4.Plasticité et rupture	38
IV.4.5.Résistance au choc	38
IV.4.6.Influence sur la température de transition vitreuse	39
IV.4.7.Propriétés optiques	39
IV.4.8.Cristallisation agent nucleant DSC	39

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre I**

#### **Matériel & méthodes**

I.1.Matériel et méthodes	40
I.2.Purification de l'argile	41
I.3.Modification par le chlorure de Tétrabutylammonium(TCBA)	41
I.4.Préparation de PP-g-MAH par extrusion réactive (dans l'extrudeuse monovis)	42
I.5.Préparation des nanocomposites dans le mélangeur à deux cylindres	42
I.6.Traitements thermiques	43

II. Techniques expérimentales	44
II.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44
II.1.1.Préparation des films	44
II.1.2.Caractérisation par FTIR	44
II.2.Identification par Diffractions de Rayons X (DRX)	44
II.2. 1.Préparation des échantillons	44
II.3.Comportement mécanique des nanocomposites	45
II.3.1.Essais de traction	45
II.3.2.Essai de résistance au choc	46
II.4.Comportement rhéologique	46
II.4.1.Détermination des propriétés rhéologiques en régime permanent	46
II.4.2.Mesure des paramètres d'essai	46
II.4.3.Tension et vitesse de cisaillement:	48
II.4.4.Détermination de l'indice de fluidité	48
II.5.Etude morphologique	48

## Chapitre II

### Résultats & discussions

II.1. Résultats des spectres IRTF	50
II.1.1.Identification chimique des différentes espèces.	50
II.1.2.Spectres IRTF du Polypropylène et Polypropylène greffé par l'anhydride maléique	52
II.1.3.Identification chimique des nanacomposites :	55
II.2.Caractérisation par DRX	57
II.3.Propriétés mécaniques	63
II.3.1. Echantillons préparés par voie masterbatch avec refroidissement par recuit	63
II.3.2. Echantillons préparés par voie masterbatch avec refroidissement par trempe	66
II.3.3. Comparaison des échantillons préparés par voie directe et par voie masterbatch avec refroidissement par trempe	70
II.4.Propriétés rhéologiques	74
II.4.1.Indice de fluidité	74
II.4.2.Viscosité	77
II.4.3.Contrainte de cisaillement	81
II-5.Caractérisation par la microscopie optique	84
<b>Conclusion</b>	85
<b>Références bibliographiques</b>	89
<b>Annexes</b>	95

## Liste des figures

**Figure .1 :** Représentation d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1

**Figure .2 :** Exemple d'intercalation de l'argile avec deux types d'agents de couplage (anhydride maléique)

**Figure .3 :** Mécanismes des réactions possibles de l'anhydride maléique sur le polypropylène à l'état fondu en présence d'un peroxyde organique. (Ou MAH est l'anhydride maléique)

**Figure.4 :** Mécanisme détaillé de la scission  $\beta$ .

**Figure .5 :** Stabilisation du radical anhydride par résonance

**Figure .6:** schéma du mécanisme de greffage d'une molécule d'anhydride maléique par chaîne de polypropylène.

**Figure .7 :** Spectres IRTF des différents types d'argiles préparées

(A) : argile brute et (B) : MMT-Na

**Figure .8:** Spectres IRTF des échantillons A)- Agent de traitement (CTBA) et B)-MMT-CTBA

**Figure .9:** Spectres IRTF superposés des différents échantillons 1)- Agent de traitement CTBA, 2)-MMT-CTBA et 3)- MMT-Na

**Figure.10:** Spectres IRTF (A) : Polypropylène, (B) : Polypropylène et polypropylène greffé superposés

**Figure.11:** Spectres DRX de : **A**) : l'argile brute ; **B**) : la montmorillonite sodique (MMT-Na), **C**) : la Montmorillonite modifiée (MMT-CTBA) et **D**) superposés des spectres des échantillons 1-argile brute; 2-MMT-Na; 3- MMT-TBCA

**Figure.12 :** Spectres DRX des nanocomposites PP/PP-g-MAH/MMT préparés par voie masterbatch ayant les formulations :

1)92/5/5N-traitée 2) MMT-Na 3) MMT-CTBA 4)92/5/5- traitée

**Figure.13 :** Spectres DRX des nanocomposites PP/PP-g-MAH/MMT préparés par voie masterbatch ayant les formulations :

1)92/5/3N-traitée, 2)92/5/3 traitée, 3) MMT-Na et 4)MMT-CTBA

**Figure.14 :** Variation du module de Young en fonction du taux de la charge (effet de traitement de surface de la charge sur la transformation masterbatch avec recuit)

**Figure.15 :** Variation de la résistance au choc en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface par la transformation par masterbatch avec recuit)

**Figure.16 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge des échantillons traités et non traités pour la transformation

**Figure.17:** Variation du module de Young en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface sur la transformation par masterbatch avec la trempe)

**Figure.18:** Variation de la résistance au choc en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface pour la transformation masterbatch avec trempe)

**Figure.19 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction taux de la charge (effet du traitement de surface dans le cas de la transformation masterbatch par trempe)

**Figure.15 :** Variation du module de Young en fonction du taux de charge non traité (effet de la méthode de transformation directe et master)

**Figure.16:** Variation du module de Young en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface pour la transformation par masterbatch avec la trempe)

**Figure.17 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge des échantillons traités et non traités pour la transformation master par recuit

**Figure.18 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge non traitée (effet de la méthode de transformation)

**Figure.19 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface dans le cas de la transformation masterbatch par trempe)

**Figure.20 :** Variation du module de Young en fonction du taux de charge non traité (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

**Figure.21 :** Variation de la résistance au choc en fonction du taux de charge (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

**Figure.22 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge non traitée (effet de la méthode de transformation)

**Figure.23 :** influence du taux de charge sur l'indice de fluidité de la transformation masterbatch

**Figure.24 :** influence du taux de chargé sur indice de fluidité pour la transformation directe

**Figure.25:** Effet de la transformation sur l'indice de fluidité en fonction du taux de charge

**Figure.26:** Effet du traitement de surface sur l'indice de fluidité du nanocomposite PP/PP-g-MAH/3%MMT

**Figure.27 :** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation masterbatch à 190 °C (effet du traitement de surface)

**Figure.28:** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation masterbatch à 190°C (effet du taux de la charge)

**Figure.29 :** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation directe à 190°C (effet de l'agent compatibilisant)

**Figure.30:** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation directe à 190°C (effet du taux de la charge)

**Figure.31:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation masterbatch à 190°C (effet du traitement de surface)

**Figure.32:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation masterbatch à 190°C (effet du taux de charge)

**Figure.33:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation directe à 190°C (effet du compatibilisant)

**Figure.34:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation directe à 190°C (effet du taux de la charge)

**Figure.35 :** Microscopie optique du polypropylène et ses nanocomposites préparés par voie directe et par masterbatch.

## *Liste des tableaux*

**Tableau.1:** Analyse de quelques bentonites

**Tableau .2 :** Principaux domaines d'applications des phyllosilicates

**Tableau.3 :** Caractéristiques des agents de couplage utilisés

**Tableau.4:** composition de la Montmorillonite séchée à 110°C pendant 30mn

**Tableau.5 :**Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des trois échantillons argile brute,MMT-Na,MMT-TBCA

**Tableau-6 :**Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des nanocomposites préparés par voie de masterbatch PP/PP-g-MAH/MMT et de la charge.

**Tableau.7:** valeurs des module de Young (E) et de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) en fonction du taux de la charge (effet de traitement de surface de la charge par la transformation master avec recuit)

**Tableau.8 :** valeurs de la résistance au choc  $a_k$  des nanocomposites

PP/PP-g-MA/charge préparés par la méthode masterbatch avec recuit

**Tableau.9:** valeurs des module de Young (E) et de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface pour la transformation par masterbatch avec la trempe)

**Tableau. 10:** valeurs de la résistance au choc en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface par la transformation masterbatch avec trempe )

**Tableau.11:** valeurs du module de Young (E) et de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) en fonction du taux de charge non traitée (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

**Tableau.12:** valeurs de la résistance au choc en fonction du taux de charge non traitée (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

**Tableau.13:** valeurs de l'indice d'écoulement de quelques nanocomposites (PP/PP-g-MAH/MMT) préparés par la méthode directe et masterbatch .

**Tableau.14:** valeurs de l'indice de fluidité en fonction du taux de charge (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

**Tableau.15 :** Valeurs de la viscosité et de la contrainte de cisaillement et de l'indice d'écoulement des différents nanocomposite (PP/MAH/MMT) préparé par la transformation de masterbatch.

**Tableau.16 :** Valeurs de la viscosité et de la contrainte de cisaillement du polypropylène pur de l'indice d'écoulement préparé par la transformation directe.

## Abréviations

DCP : dicumyl de peroxyde

DRX : diffractions des rayons X

CTBA : chlorure tétrabutylammonium

IF : indice de fluidité

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

MMT-CTBA : montmorillonite échangée au CTBA

MMT-Na : montmorillonite échangée au sodium

MMT -N-traitée :montmorillonite non traitée

MMT-traitée : montmorillonite traitée

NC : nanocomposite

PP : Polypropylène

PP-g-MAH : polypropylène greffé à l'anhydride maléique

MET : Microscopie à transmission électronique

# **Introduction**

## INTRODUCTION

Les nanotechnologies se sont imposées comme un thème majeur de la recherche tant pour les sciences fondamentales que pour les applications, cette recherche est pluridisciplinaire et s'appuie pour une grande part sur le développement de nanomatériaux; toutes les grandes familles de matériaux sont concernés: métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, carbones, polymères

Dans le cadre de la recherche des matériaux, les argiles ont connu récemment un regain d'intérêt du fait de leur surface importante, de leur capacité d'adsorption et de leurs propriétés d'intercalation intéressante. Ces minéraux ont été utilisés dans plusieurs applications en tant qu'adsorbants, catalyseurs de synthèse organique, additifs de nouveau matériau organo-minéral.

Parmi les aluminosilicates, la montmorillonite appartenant aux smectites dioctaédrique type (2:1), elle possède une charge négative nette issue de la substitution isomorphique, équilibrée par des cations échangeables interfoliaires comme ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ), qui sont généralement hydratés. Ces cations qui gardent une certaine mobilité, peuvent s'échanger avec des tensioactifs organiques cationiques tels que les ions d'alkylammoniums donnant lieu à des argiles "organiques" ou "organophiles"[1]. Ces cations en se fixant sur les sites négatifs du minéral écartent les feuillets et favorisent ainsi l'accessibilité d'insertion de macromolécules. Un polymère peut être incorporé comme espèce elle-même, ou par l'intermédiaire d'un monomère, polymérisé in situ dans l'espace interfoliaire. Encore, le polymère peut être incorporé par mélange à l'état fondu ou par mélange en solution, aboutissant à des argiles intercalées par des polymères donnant ainsi des composites. Tous les types de polymères sont concernés les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Cette nouvelle famille de matériaux n'utilise qu'un faible taux de charge avec des propriétés mécaniques et thermiques très intéressantes [2-6].

Ces charges ont la particularité de développer une surface interfaciale gigantesque, de l'ordre de  $800 \text{ m}^2$  par gramme pour l'argile laponite. Dix grammes de laponite contiennent ainsi une surface équivalente à celle d'un terrain de football [7].

Les argiles intercalées par les polymères constituent une nouvelle classe de matériau dans laquelle une des phases est dispersée dans une autre phase à l'échelle de nanomètre. Ces nanocomposites organiques-inorganiques hybrides sont constitués d'une phase organique (polymère) et d'une autre phase inorganique qui est l'argile. Un éventail de silicates, d'agents compatibilisants et de polymères ont été utilisés avec succès dans la synthèse des nanocomposites et les nouvelles méthodes de préparation, directement applicables dans l'industrie tel que le processus d'intercalation à l'état fondu. Les améliorations substantielles des propriétés mécaniques et physiques apportées par les nanocomposites ont élargi l'utilisation des polymères dans l'industrie [2].

Le but de notre travail est de préparer une montmorillonite (Maghnite) modifiée par un alkylammonium, le chlorure de tétrabutylammonium(CTBA) afin d'augmenter l'espace interfoliaire et de disperser les macromolécules du polymère (polypropylène) au sein des feuillets de la montmorillonite. Pour favoriser les interactions et augmenter l'interface de la charge-polymère on a eu recours à un agent de couplage très souvent utilisé dans notre matrice : c'est le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-g-MAH).

Le mémoire est divisé en deux parties :

- La partie théorique comprend quatre chapitres. Le premier chapitre décrit la notion du nanocomposite, ses propriétés qui lui donnent des applications particulières et comme ce nanocomposite est à matrice polymère nous avons illustré le polypropylène et les réactions susceptibles d'avoir lieu sur sa chaîne comme le greffage de l'anhydride maléique pour aboutir à notre agent de couplage. Dans le deuxième chapitre nous décrirons les grandes classes des nanorenforts, en particulier la montmorillonite, ses caractéristiques, sa modification. Une attention est accordée aux agents de couplage dans le troisième chapitre vue leur importance dans les interactions polymère-charge et, en dernier lieu, au quatrième chapitre nous avons abordé l'obtention du nanocomposite par les différentes voies de synthèse ainsi que quelques études antérieures sur les propriétés de nanocomposites déjà préparés.

- La partie expérimentale, qui comprend deux chapitres, résume le travail expérimental entrepris dans cette étude, après avoir choisi un protocole adéquat à la purification de l'argile et l'obtention des grains inférieurs à 2micromètres qui sont la montmorillonite MMT-Na, celle-ci a été modifiée pour devenir une montmorillonite MMT-CTBA compatible avec notre matrice de nature organique (le polypropylène). L'agent de couplage lui aussi a été préparé. Dans les travaux précédents au niveau du laboratoire LPCHP, Doufnoune [8] a préparé un polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-g-MAH) avec des taux optimisés de 2.1% d'anhydride maléique (MAH) et de 0.75 % de dicumyl de peroxyde (DCP) dans la préparation du composite PP/CaCO<sub>3</sub> en présence d'agent de couplage. Ces mêmes taux nous les avons utilisés pour préparer notre nanocomposite à base de montmorillonite et de PP-g-MAH.

D'autre part Zoukrami [9 ], au niveau du même laboratoire, a préparé des nanocomposites PP/silice et PP/argile en utilisant 5% de la silice et de la montmorillonite, les effets des différents types de compatibilisant tel que le polypropylène greffé à l'anhydride maléique PP-g-MAH ainsi que les conditions et les procédés de transformation (à savoir l'injection de l'eau dans l'extrudeuse double vis, la voie directe et la voie masterbatch) ont été évalués. Ceci a permis d'optimiser un taux d'agent compatibilisant de PP-g-MAH de 5% et aussi de considérer la voie masterbatch comme une méthode d'élaboration efficace de ces nanocomposites. De cet effet on a utilisé ces deux voies. Les traitements que subit le matériau après son obtention sont le recuit et la trempe. La littérature abordant le type de traitement est appauvrie.

La formation et les propriétés des interfaces PP/PP-g-MAH/MMT ont été étudiées à travers leurs propriétés mécaniques, rhéologiques, spectroscopiques et par la diffraction de rayon X(DRX) [9,10].

En dernier, nous présentons les résultats essentiels des deux parties ainsi que leur discussion qui consiste en :

- Les essais spectroscopiques (IRTF), les essais de diffraction de rayons X.

- Les essais mécaniques, rhéologiques ainsi des observations microscopiques des différents nanocomposites PP/MMT.

# **Partie théorique**

# **Chapitre I**

## **Notion de nanocomposite**

## **I.1.Nanocomposite Hybride.**

Un composite est un matériau constitué de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparées par une interface clairement définie.

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Les nanocomposites constituent une classe de matériau à part entière. Un nanocomposite est un matériau hybride défini de la façon suivante [7] "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètre. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voir des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voir des composites à l'échelle moléculaire".

Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères: ainsi selon la composition chimique, on distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, on peut les différencier en deux grandes classes :

- La classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique ;
- La classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes.

Les nanocomposites peuvent pallier à certaines limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques comme nous le verrons dans le chapitre sur les nanorenforts.

## **I.2.Classification des nanocomposites :**

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine ne

dépassant pas 200°C à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600°C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000°C pour une matrice céramique [1].

### **I.2.1. Les composites à matrice polymère**

Sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

### **I.2.2. Les composites à matrice métallique**

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, nitrures.

Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour metal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

### **I.2.3. Les composites à matrice céramique**

Pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur tenacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution. Cette dernière peut se faire de deux manières :

- Ségrégation intergranulaire aux joints de grains.
- Dispersion intragranulaire: précipitation de particules ou plaquettes dans les grains [1].

### **I.3. Les applications des nanocomposites**

La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère puisque les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût.

### **I.3.1. Propriétés structurales:**

Toyota est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. General Motors Corp (GM) a utilisé des nanocomposites sur les baguettes de protection latérale de l'une de ses voitures les plus vendues (Chevrolet Impala modèle 2004). Ces dernières sont 7% plus légères et présentent un meilleur état de surface, tout en étant plus facilement recyclables [11].

### **I.3.2. Propriétés barrières aux gaz :**

Les nanocomposites présentent un intérêt pour leur propriétés barrières qui pourraient leur ouvrir des applications dans l'emballage en remplacement des multicouches. Des essais réalisés sur les polyoléfinés par la division emballage d'Alcan ont abouti à une réduction de la perméabilité à l'oxygène de 30% alors que 200% de réduction serait nécessaire pour envisager des applications dans ce domaine. A noter que dans le domaine de l'emballage alimentaire, les normes en matière de perméabilité aux gaz et aux arômes ne permettent pas l'utilisation de polymères sans réaliser des matériaux multicouches.

L'incorporation d'argile limite à 15 ou 20% la valeur initiale de la transmission d'oxygène dans le polymère seul. Triton Systems (Chelmsford, Massachusetts) et l'US Army travaillent sur des emballages non réfrigérés capable de maintenir la fraîcheur des aliments pendant trois ans. L'utilisation de nanocomposites doit permettre d'augmenter la durée de conservation de divers aliments.

La société InMat. (New Jersey) a développé plusieurs applications de barrière pour ses revêtements nanocomposites notamment dans les balles de tennis pour conserver la pression interne plus longtemps.

Le principe de barrière a trouvé une application concrète plutôt insolite dans la dispersion d'herbicide dans les systèmes souterrains d'irrigation: grâce à l'ajout d'argile, l'herbicide qui est contenu à l'intérieur même des tuyaux plastiques et qui empêche les racines de s'accrocher est diffusé beaucoup plus lentement, augmentant ainsi la durée d'utilisation du dispositif [11].

### I.3.3. Réduction de l'inflammabilité :

Le caractère ignifuge des polymères est classiquement amélioré de deux façons:

- Utilisation d'un polymère ignifuge intrinsèque comme le PVC ou les fluoropolymères ;
- Utilisation de produits ignifuges comme le tri hydrate d'aluminium, hydroxyde de magnésium ou des composants organiques bromés.

Certains de ces produits nécessitent de forts taux de charge, jusqu'à 60% en masse, impliquant une forte densité du composite, une mauvaise flexibilité, des difficultés de mise en forme, de faibles propriétés mécaniques [12]. Les nanocomposites silicate-polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelque pour cents) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée; 2% d'argile dans le polypropylène diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau. Comme films : une autre application est le revêtement de matériaux polymères transparents.

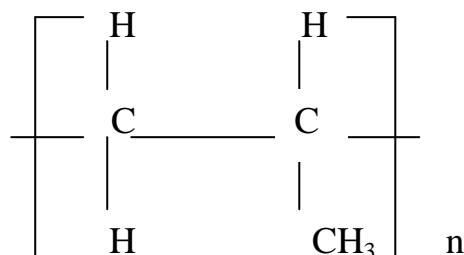
Les nanocomposites font partie des activités de grands groupes comme Bayer, GE, Honeywell à côté de start-ups beaucoup plus spécialisées.

### I.4. Nanocomposite lamellaire à base de polypropylène

#### I.4.1. Structure des Polypropylènes (Matrice) :

Le polypropylène est utilisé avec les silicates lamellaires car il présente un bas prix par rapport aux autres oléfines et plusieurs propriétés intéressantes telles que sa basse densité, sa stabilité thermique et sa bonne résistance aux solvants [13-22].

Il peut se présenter sous la forme générale suivante :



Avec n compris entre 5000 et 10 000.

Selon que les groupes méthyle (- CH<sub>3</sub>) sont ordonnées ou non le long de la chaîne du polymère, le polypropylène PP peut avoir trois structures différents :

- **Polypropylène isotactique :** Tous les groupes méthyles sont situés du même côté du plan contenant la chaîne carbonée.
- **Polypropylène syndiodactique :** Les groupes méthyles successifs sont alternativement situés de part et d'autre du plan contenant la chaîne carbonée.
- **Polypropylène atactique :** Les groupes méthyles sont répartis au hasard d'un côté ou de l'autre de la chaîne.

#### **I.4.2. Différents types de polypropylène :**

Les catalyseurs et les procédés actuels permettent la fabrication de trois types de polypropylène :

- Les homopolymères.
  - Les copolymères statistiques.
  - Les copolymères séquences ou en blocs.
- a. Homopolymères :** Ce sont les polymères obtenus par polymérisation d'un seul monomère le propylène, leur iso tacticité est maximal (92 à 99%), leur cristallinité est maximale. Ils sont caractérisés par un module d'Young et une température de fusion élevée, mais une résistance au choc faible.
- b. Copolymère statistique:** Ils sont obtenus par copolymérisation de propylène et d'éthylène, leur structure est semblable à celle des homopolymères, avec une distribution statistique (au hasard) des motifs éthyléniques leur module d'Young, leur température de fusion et leurs densités sont faibles, mais ils sont plus résistants que les homopolymères.
- c. Copolymères séquencés ou en blocs :** Ils sont fabriqués par copolymérisation en plusieurs étapes de séquences macromoléculaires de structure différente- homopolymère ou copolymères- le comonomère étant généralement de

l'éthylène. Des producteurs japonais ont développé des ter polymères, avec un diène comme troisième comonomère. Les copolymères séquencés ont une résistance au choc élevée même à basse température mais un module d'Young et une température de fusion inférieure à ceux des homopolymères.

#### **I.4.3.Présentation du polypropylène:**

Après polymérisation dans un seul réacteur pour les homopolymères et deux réacteurs pour la copolymérisation avec l'éthylène, le polypropylène se présente sous forme d'une poudre grossière de 0.3 à 1 mm de granulométrie, en général difficile à utiliser dans les machines de transformation, pour cette raison, le polypropylène est malaxé à l'état fondu dans une extrudeuse, puis refroidi à sa sortie sous forme de granules cylindriques ou lenticulaires de dimensions 4-5 mm suivant les exigences des applications ultérieures, des adjuvants- anti- UV colorants, anti oxydants, etc ...peuvent être ajoutés dans l'extrudeuse.

#### **Compounds :**

Les mélanges à base de polypropylène les plus utilisés sont:

- a. **Polypropylène chargés de talc ou de carbonate de calcium** : 40% en masse de charges sont incorporés par compoundage dans du PP ces charges augmentent la rigidité et la tenue thermique ; la résistance au choc est peu modifiée.
- b. **Polypropylène renforcé de 20 à 30% (en masse) par les fibres de verre ou de mica** : Ces renforts augmentent non seulement le module de Young et la tenue thermique du PP, mais aussi sa résistance au choc.
- c. **Polypropylène modifié par un élastomère:** En général, les élastomères utilisés sont : éthylène/ propylène (EPM) ou éthylène/ propylène/ diène (EPPM). Les compounds à base de PP et de 20 à 40% en masse de EPM ou EPPM ont des résistances au choc très élevés à température ambiante et à des températures allant jusqu'à - 40 °C, par contre, leur rigidité et leur tenue thermique sont plus faibles que celles du PP non modifiés.

Les compounds sont fabriqués à l'aide d'extrudeuse à double vis ou dans des mélangeurs internes.

- **Polypropylène modifié chimiquement :** Pour satisfaire les exigences techniques de certaines applications, différents PP modifiés ont été développés.
- **Polypropylène greffés d'acide acrylique ou d'anhydride maléique :** Utilisé en faible quantité (1 à 5% leur masse) comme agent de couplage entre la charge et la matrice PP, comme compatibilisant entre polymère non compatible (PP/ PA) et comme liants entre différentes couches de films, ou de corps creux coextrudés, par exemple PP/ PPgMA/ PA.
- **Polypropylène greffés de styrène :** Utilisés comme compatibilisant de PP/ styrène.
- **Polypropylène réticulés par des silanes :** De tenue thermique très élevée, de fluage sous charge réduit, utilisé dans l'industrie automobile, les réactions chimiques greffage, réticulations sont réalisées dans des extrudeuses à double vis ou dans des malaxeurs internes

#### **I.4.4. Propriétés du Polypropylène:**

Le polypropylène est le moins dense des thermoplastiques de grande diffusion sa masse volumique moyenne est de  $0,905 \text{ g/cm}^3$ . Elle peut varier légèrement avec la vitesse de refroidissement du polymère fondu.

La température de fusion théorique d'un homopolymère 100% isotactique est de  $176 \text{ }^\circ\text{C}$ , les homopolymères commerciaux à 92- 99% d'isotacticité ont une température de fusion allant de  $160^\circ$  à  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les copolymères séquencés et statistiques sont moins cristallins et ont une température de fusion plus basse. Le module de Young de PP dépend de l'isotacticité et de la masse moléculaire. Les polypropylènes chargés ont un module 3 à 6 fois supérieur à celui d'un homopolymère sans charge ni renfort. Sa résistance au choc dépend de la cristallinité, de la masse moléculaire et de la composition du produit [23].

# **Chapitre II**

## **Differents Caractéristiques des nanorenforts**

## **II.1. Les nanorenforts**

Les matériaux plastiques utilisés dans l'industrie sont toujours modifiés en leur ajoutant des additifs, des charges ou des renforts. On appelle communément "charge" toute addition dans une matrice de particules plus ou moins sphéroïdales, par opposition aux fibres longues, appelés renforts (fibres de verre, de carbone...). Les charges sont le plus souvent des substances minérales, mais elles peuvent être, elles-mêmes, des particules polymères synthétiques ou naturelles [3].

### **II.1.1. Différents types des nanorenforts**

Les nano renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieures à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie.

Récemment, l'utilité des nano particules inorganiques comme additifs pour améliorer la performance a été élaboré, une variété de nano renforts aujourd'hui sont développés

Les nano renforts principalement utilisés sont [24, 31]:

- Les particules de silice colloïdale, sphérique qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres.
- Les feuillets de montmorillonite (argile dont l'épaisseur est d'environ 1nm).
- Les whiskers et les microfibrilles de cellulose.
- Les feuillets de graphite exfolié, les nanotubes de carbone ...

#### **a. La silice**

La silice est généralement utilisée dans les domaines industriels tels que la verrerie, les sables de fonderie, les puces électroniques etc....elle est utilisée soit sous forme cristalline ou amorphe, sublimée ou colloïdale, poreuse ou gel.

Dans le domaine des nanocomposites, la silice sous forme colloïdale est étudiée depuis plus longtemps que la montmorillonite mais elle présente des caractéristiques mécaniques globalement inférieures malgré une bonne résistance à la rayure, seulement le plus grand handicap de la silice est sa toxicité : risque de pneumoconiose. Plusieurs réglementations contraignantes freinent de plus en plus l'exploitation de la silice cristalline [24].

#### **b. La montmorillonite**

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux les argiles, chaque couche est constituée de deux feuilles de silice chargées négativement et d'un espace interfoliaire qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silice ensemble, les couches de silicate modifiées organiquement ont une largeur de 1 nm et un rapport de forme de l'ordre de 10-1000 [25].

La disponibilité de la montmorillonite et donc son faible coût ainsi que sa non toxicité, en font un renfort de pointe pour les nanocomposites dans les années à venir.

### **c. Les whiskers et les microfibrilles de cellulose**

- Les whiskers : Ce sont des charges en forme de microfibrilles d'un diamètre de 10 nm et d'une longueur de 1000nm présentant une très haute cristallinité et une grande surface spécifique. Les whiskers sont constitués de cellulose d'origine animale (essentiellement les tunicières).

Les whiskers restent cependant des produits coûteux, destinés à un usage en laboratoire.

- Les microfibrilles de cellulose: les microfibrilles de cellulose sont extraites de source végétales facilement accessibles (écorce d'orange, betteraves), néanmoins certains facteurs bloquent le développement de ce type de nanorenfort notamment l'extraction de la cellulose à l'échelle industrielle et à bas prix. D'autre part, la nature organique des microfibrilles en fait un matériau sensible aux températures supérieures à 200°C, par ailleurs le caractère hydrophile de ce type de renforts restreint le nombre de polymères compatibles [24].

### **d. Les nanoparticules de carbone**

- Le noir de carbone est formé d'agrégats de particules de carbone obtenus par combustion incomplète. La forme des particules élémentaires est sphérique. tandis qu'à l'échelle des agrégats (de 10 à 1000 nm), la structure est de type fractal, présentant une surface interfaciale élevée, de 10 à 300m<sup>2</sup>/g [7].

Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie de matière plastique, comme agent de conduction électrique et thermique, colorant, pigment, barrière anti-UV et antioxydant. Il améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation et celle du PVC ;

- Les nanotubes: découverts en 1985 par Smalley, Kijito et Curl, les Fullerènes qui constituent la troisième forme allotropique du carbone avec le diamant et le graphite, se présentent comme des molécules fermées de forme sphériques. Le plus célèbre est C60 dont l'aspect rappelle un ballon de football [26].

Lorsque le nombre de carbone devient très grand, la forme sphérique n'est plus stable et la structure évolue vers celle de nanotubes de carbone, découverts en 1993 par Iijima.

On distingue des :

- Nanotubes de carbones mono feuillets, formés par un plan de graphène roulé sur lui-même et fermés à leurs extrémités par deux demi fullerène.
- Nanotubes multi feuillets ou plusieurs plans de graphène sont enroulés concentriquement.

Si les fullerènes ont bouleversés la chimie du carbone, la découverte des nanotubes laisse présager de nombreux développements pour la nanophysique. Mais le grand handicap reste leur élaboration et leur mise en forme à l'échelle industrielle ainsi que leur prix de revient excessivement élevé actuellement.

Pour leurs utilisations, ils sont envisagés pour leurs propriétés ignifuges également. Ils peuvent aussi servir de renforts conducteurs, pour dissiper l'électricité statique dans des équipements de fabrication de disques durs ou de semi-conducteurs. Ils peuvent être insérés dans des pièces automobiles plastiques pour les rendre conductrices et permettre de les peindre en utilisant leurs propriétés électrostatiques. Les nanotubes ont l'avantage sur le graphite d'être efficaces à de très faibles taux de chargement et de minimiser la détérioration des propriétés mécaniques du polymère.

Hyperion Catalysis International produit des nanotubes utilisés notamment avec soit une matrice de nylon/oxyde de polyéthylène comme peinture électrostatique pour des pièces automobiles, soit avec du nylon pour dissiper l'énergie statique dans les réservoirs à essence, ou encore avec du PEEK (polyether-ether-kétone) ou du PEI

(polyetherimide) pour des containers de transport de "wafers" semi-conducteurs. Hyperion travaille également sur des applications de nanotubes comme ignifugeants dans les plastiques (polyéthylène, polypropylène, EVA,.....)

- Des nano fibres de graphite et de carbone peuvent également être utilisés.

## **II.2. Les avantages des feuillets d'argiles comme nanorenforts**

- L'incorporation des nano feuillets à des concentrations très basse ( $\leq 5\%$  poids) résulte en un haut rapport de forme et en une grande surface spécifique soit l'équivalente de 40 à 50% de charge classique dans les composites conventionnels.
- Une grande variété de nano renforts a été développée mais les recherches utilisant les feuillets d'argile comme renforts est due à sa disponibilité, son prix bas, et le plus important est son rôle vis à vis de l'environnement c'est un ami de l'environnement.
- Stabilité thermique et environnementale.
- Légers, ce qui les rend compétitifs avec d'autres matériaux pour des applications spécifiques.
- Cette morphologie à l'échelle nanométrique offre l'opportunité de développer des systèmes modèles qui consistent à élucider la structure et la dynamique des chaînes confinées entièrement à l'interface en utilisant toutes les techniques de caractérisation conventionnelle comme DSC, rhéologie, RMN et différents types de spectroscopies.
- La raison pour laquelle les feuillets de silicates, organiquement modifiés sont classés au sommet des propriétés est qu'ils développent une des plus fortes interactions interfaciales entre la matrice et la charge à l'opposé des composites conventionnels [32].

Contrairement à la liste d'avantages de renforts déjà cités, les charges classiques telles que le talc, le carbonate de calcium et d'autres provoquent des concentrations de contrainte importantes aux interfaces, ainsi que dans certaines zones de la matrice, ce qui provoque une diminution de la tenue aux chocs des matériaux. Un autre défaut de ce mode de renforcement classique est l'augmentation de la densité, et lorsque les propriétés demandées sont importantes, le taux de renforcement peut atteindre 50 % en masse [8].

### **II.3.Description de la charge lamellaire (phyllosilicate)**

Les minéraux argileux sont pour la plupart des phyllosilicates, les minéraux les plus fréquemment rencontrés dans les sols sont: les kaolinites, les montmorillonites, les illites; les chlorites et les vermiculites.

#### **II.3.1. Les phyllosilicates**

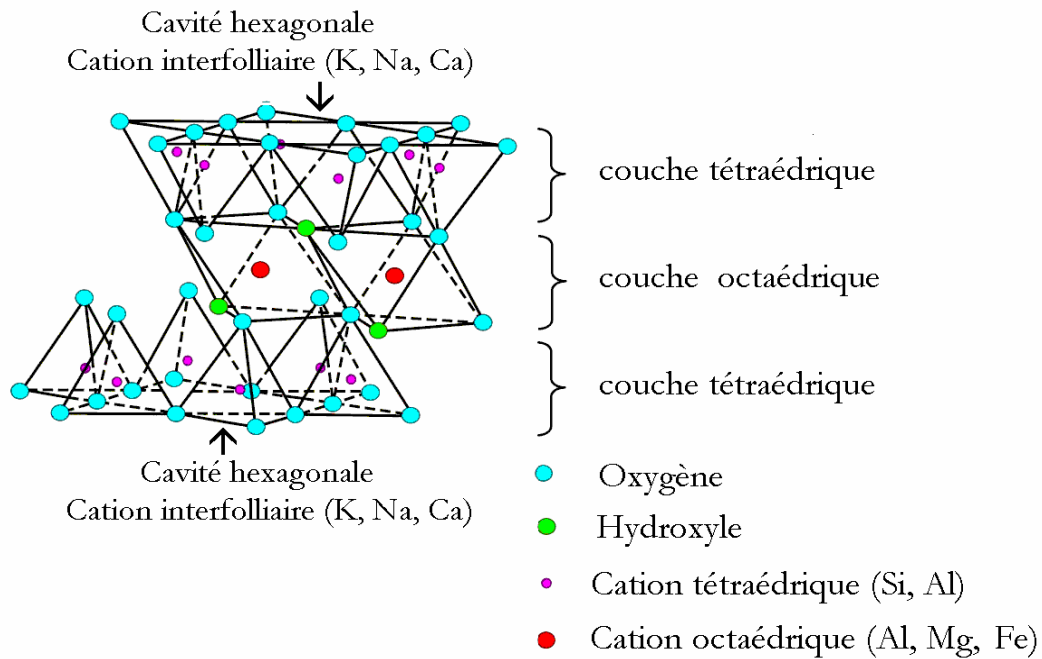
Les phyllosilicates sont des minéraux alumino-silicates, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composés d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium.

Les plus grandes familles de phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T):

- La famille des phyllosilicates 1:1 ou T: O,
- La famille des phyllosilicates 1:2:1 ou T:O:T avec par exemple les smectites.

Dans la famille des smectites, nous pouvons distinguer la montmorillonite.

La montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes et de grande taille (plusieurs centaines de nanomètres) [33].



**Figure.1** : Représentation d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1[34].

### II.3.2. Composition chimiques de quelques montmorillonites :

La bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80 % de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. A titre d'exemple on a représenté dans le tableau qui suit la composition chimique de quelques bentonites.

**Tableau 1.** : Composition chimique de quelques bentonites [35].

Proportions(%) →	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ(%)
Echantillons ↓												
WYOMING (USA)	54.5	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04	100.37
ALMERIA (Espagne)	47.70	21.59	1.53	0.25	-	2.46	2.82	0.07	0.18	0.20	23.72	100.52
MAGHNIA (Algérie)	51.52	19.03	1.98	-	-	0.16	3.08	-	1.17	0.36	23.20	99.86
BEARSTED (UK)	48.21	15.87	6.48	1.32	0.21	2.45	2.18	-	0.12	0.57	22.69	100.10

## Formule chimique de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire :



$[(\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) (\text{Al}_{4-y} \text{Mg}_y) \text{O}_{20} \text{OH}_4]$  : macroanion qui compose le feuillet.

$y/8$  : est la proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

$x/4$  : est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.

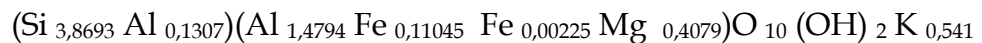
$\text{CE}_{(x+y)}$  : cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

Quelques formules chimiques de la montmorillonite échangée de Hammam Boughrara [36].

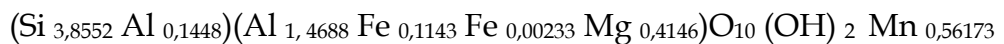
- **Montmorillonite Li :**



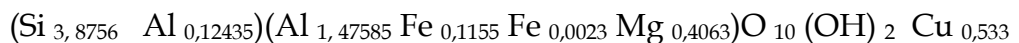
- **Montmorillonite K :**



- **Montmorillonite Mn :**



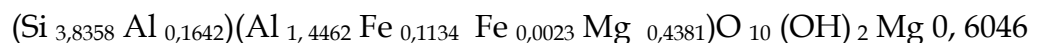
- **Montmorillonite Cu:**



- **Montmorillonite Zn :**



- **Montmorillonite Mg :**



## II.4.Caractéristiques de la montmorillonite

C'est le développement de la microscopie électronique, qui a permis de mieux connaître à quoi peuvent ressembler des particules de minéraux argileux. Les montmorillonites se présentent comme de larges rubans très fins mais très étendus. L'épaisseur des particules dépend beaucoup de la nature des cations compensateurs et de l'état d'hydratation des minéraux. À titre d'exemple les grandes dimensions sont de l'ordre de 0,1 à 0,1 micromètre avec des épaisseurs de l'ordre de 5 à 8 nano mètre. Dans

les minéraux argileux comme les phyllosilicates; la plus petite particule envisageable est constituée par un empilement de feuillets et il faut distinguer deux catégories de minéraux:

1. Les feuillets constitutifs de la particule 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.
2. Les feuillets constitutifs de la particule peuvent se séparer à la suite de l'adsorption de 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 [37].

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, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface 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  $600\text{m}^2$  à  $800\text{m}^2$  alors qu'une mesure de BET donne des valeurs de  $40\text{m}^2$  [38].

#### **a. 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 hydratés 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.

- **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.
- **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.

## **b. Capacité d'échange cationique CEC**

Une caractéristique dérivée des propriétés d'échanges d'ions est la CEC défini comme la quantité de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 g d'argile, elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 gramme (meq/ 100 g). 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  $\text{NH}^+$  ou  $\text{Ba}^{+2}$ . 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 le 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.

Il existe plusieurs méthodes expérimentales de détermination de la CEC :

- Méthode à l'acétate d'ammonium (Lewis, 1949).
- Méthode au chlorure de strontium ou chlorure de Barium (Mehlich, 1948)

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 [39].

## **c. Domaines d'applications**

Les premières preuves d'utilisation d'argile par l'homme remontent à plus de vingt mille ans. Depuis, les applications se sont multipliées dans des domaines aussi

différents que les industries céramiques, pétrolifères, nucléaires (stockage des déchets), agro-alimentaire, chimique, pharmaceutiques et du bâtiment.

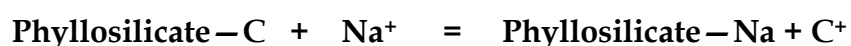
**Tableau .2** : Principaux domaines d'applications des phyllosilicates [33]

<b>Domaine d'utilisation</b>	<b>Usages</b>
Industrie céramique	Habitat : liant, briques, tuiles. Usage domestique: porcelaine, faïences Industrie : réfractaires, isolants électriques.
Industrie pharmaceutique, médicale, cosmétique	Pansement stomacaux et intestinaux. Emplâtres. Savons et shampoings. Masques faciaux.
Industrie chimique	Propriétés absorbantes : dégraissage des laines. Régénération des huiles. Déshydratant. Charge : papier, emballage. Caoutchouc, matières plastiques.
Industrie minière explosifs	Flottation des sulfures et oxydes des métaux lourds. Support pour la nitroglycérine
Industrie pétrolière	Indicateur de recherche du pétrole et du charbon .Boues de forage, couches imperméables .Support de catalyseurs.
Industrie agroalimentaire	Filtration et clarification des boissons (eau) et des huiles alimentaires.
Agriculture	Echange d'ions, pH des sols, fixation des engrais, des pesticides, etc.....

## II.5. Modifications de la Montmorillonite :

L'introduction d'espèces comme les alkyls ammoniums ou les sels imidazolium [40], dans l'espace interfoliaire hydrophile des smectites conférerait aux argiles un caractère hydrophobe. 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 [41] 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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) est constamment renouvelée [33].



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 [42].

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

Il existe deux voies pour augmenter la compatibilité entre les polymères et les silicates.

- Soit modifier avec les alkyls ammoniums, les alkyls phosphoniums ; ou co-intercaler des monomères [43-45]. Les alkylammoniums sont fréquemment utilisés dans la synthèse in situ des réseaux époxyde [37].
- Soit mélanger le PP avec un agent de couplage comme l'anhydride maléique PP-g-MAH [46], ou un oligomère PP-g-MA [47], ou encore un oligomère PP – OH [48], ou un antioxydant [49].

Lors de la modification, une faible partie des ions est adsorbée à la surface externe des feuillets, mais la majorité est localisée dans les galeries interfoliaires. La structure finale de l'espace interfoliaire est gouvernée par la compacité des chaînes et leur organisation. Pendant l'échange d'ions, les têtes cationiques des alkylammoniums vont s'adsorber préférentiellement sur les feuillets chargés négativement, en laissant les chaînes organiques s'organiser librement par rapport à la surface [16].

### II.5.1. Caractéristiques des surfactant (alkylammoniums):

Les ammoniums quaternaires peuvent porter différents groupements fonctionnels alkyl, vinyle, allyle ou cycle aromatique.

Parmi les caractéristiques de ces tensioactifs, la température de Krafft : plus le nombre de carbone de la chaîne alkyl est important plus la température de Krafft est élevée.

Pour le monocaténaire  $C_{18}$  et le bicaténaire  $(C_{18})_2$ , les échanges cationiques seront effectués à une température supérieure à la température de Krafft afin de solubiliser les cations [7].

Ces surfactants ont en effet aussi un rôle catalytique: la nature et la fonctionnalité de l'amine intercalée ont également une influence sur la dispersion. En effet une amine primaire ou secondaire présentent un caractère acide prononcé et peuvent catalyser la réaction de polycondensation époxyde-amine, la polymérisation entre feuillets est plus rapide dans l'espace interfeuillets et au voisinage direct des feuillets, la distance inter feuillets augmente alors jusqu'à l'exfoliation de la structure Parallèlement les ions alkyl ammonium tertiaires ou quaternaires conduisent à la formation de structures intercalées, puisque la diffusion entre les longues chaînes est lente et que la catalyse n'a pas lieu [50].

#### **a. Rôle de la modification dans la stabilité thermique des nanocomposites à base de la montmorillonite.**

La stabilité thermique des silicates organiquement modifiés joue un rôle clé dans la synthèse de nanocomposites polymères à charges lamellaires .En effet, lors du procédé de synthèse des nanocomposites une température élevée est souvent nécessaire, et si la température de préparation du nanocomposite est plus élevée que celle de la stabilité thermique du traitement organique des argiles, alors on assiste à la décomposition de ce traitement, ce qui altère l'interface entre les renforts et la matrice polymère [50].

#### **b. Rôle du cisaillement dans les nanocomposites à base de la montmorillonite**

Dans le cas des nanocomposites thermoplastiques mis en œuvre par extrusion l'effet de cisaillement permet de diminuer la taille des agrégats de la montmorillonite (MMT) et augmenter leur facteur de forme ce qui permet une amélioration de la dispersion. Sans une bonne dispersion et distribution des nano- renforts, on perd non seulement l'importante de la surface de contact due à l'échelle nano métrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux [38]. En effet les forces de cisaillement durant l'extrusion ou le coumpendage jouent un rôle dans la détermination de la structure du nanocomposite [4].

#### **II.5.2. Protocole de la modification:**

Les paramètres qui conditionnent le procédé sont la température à laquelle est réalisé l'échange, le taux d'agent modifiant introduit par rapport à la quantité de la montmorillonite mise en suspension, le nombre et le type de rinçage effectués une fois l'échange accompli, faute de quoi on a une montmorillonite sous forme, d'agglomérations très dense qui sédiment lors d'élaboration du nanocomposite [7,38].

Le choix d'une température de réaction appropriée suffisamment élevée, permet une diffusion efficace des monomères au sein des galeries et augmente leur mobilité, sans trop accélérer la polymérisation et donne une structure ordonnée de l'espace

interfoliaire. Ainsi cette température est de 80°C [9,49]. Nous avons par conséquent travaillé à cette température.

Dans son étude Lepluart L. [38], a introduit une quantité de surfactant, qui est l'amine, égale à deux fois la valeur de la CEC de la montmorillonite, cette quantité était nécessaire pour compléter la couche d'ions d'alkylammoniums associés par interactions ioniques à la surface des feuillets de la montmorillonite. Ceci induit une densification des galeries interfoliaires en espèces organiques.

Le lavage de la montmorillonite après l'échange cationique est une étape importante. La montmorillonite organophile est rincée plusieurs fois avec un mélange eau-éthanol bouilli à 60°C pour se débarrasser de tous les ions chlorures par addition de  $\text{AgNO}_3$  jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de précipité blanc après addition d'une goutte d'  $\text{AgNO}_3$ , dans le résidu de rinçage [51].

La méthode à l'acétate d'ammonium est la méthode la plus utilisée pour calculer la CEC de l'argile.

# **Chapitre III**

## **Agents de couplage**

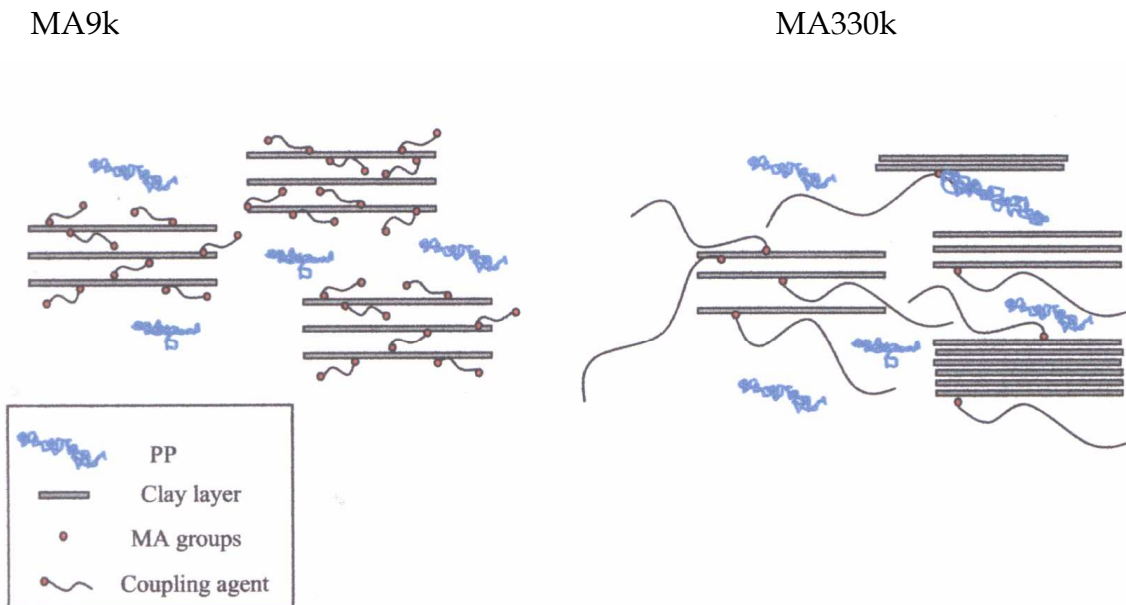
### III.1.Définition de l'agent de couplage

Les agents de couplage forment des ponts moléculaires situés à l'interface de deux substrats.

La création d'interactions à une échelle plus importante que celle de la surface des nanocharges est également un paramètre indispensable à l'obtention d'une structure exfoliée. C'est pourquoi l'ajout d'un composant, appelé agent de couplage, est essentiel lorsque la voie fondue est utilisée.

Plusieurs types de molécules ont été testés afin de permettre cet état dispersion D.Garcia-Lopez et al [52] ont testé deux agents de couplage différents par leur polarité qui sont le diéthyl maléate greffé à PP (PP-g-DEM) et l'anhydride maléique greffé au polypropylène (PP-g-MAH) et ont montré clairement l'influence du type de l'agent de couplage, la quantité de cet agent et la qualité de l'argile sur les propriétés finales du matériau.

L'effet du type d'argile qu'elle soit commerciale traitée ou non traitée ne peut être observé que si l'anhydride maléique (MAH) est utilisé, car DEM a un effet de couplage insuffisant dû à sa faible polarité, pour cette raison l'argile n'est pas bien dispersée dans la matrice. F.Perrin-Sarasin et al. [53] ont proposé deux méthodes pour les mécanismes de la dispersion et l'intercalation de l'argile en la présence de deux types d'agents de couplage: le premier est quand cet agent est de faible poids moléculaire (MA9k), son taux de greffage élevé, la grande mobilité de ces petites chaînes lui permettent d'avoir des interactions actives avec un grand nombre de feuillets d'argile et avec une grande surface durant le mélange, ceci conduit bien entendu à une grande dispersion de l'argile dans la résine. L'autre agent de couplage est le (MA330k) à faible mobilité à cause de ces longues chaînes avec un taux de greffage faible ceci permet aux chaînes d'interagir avec un nombre limité de plaquettes d'argile et avec une faible surface d'argile ce qui conduit à une intercalation limitée. Le mécanisme de la dispersion de l'argile, son intercalation dépendent du type d'argile organophile utilisée.



**Figure .2 :** Exemple d’intercalation de l’argile avec deux types d’agent de couplage MAH [53].

### III.2.Les organosilanes

Les organosilanes sont de formule générale  $R'Si(OR)_3$  où  $R'$  et  $OR$  sont deux groupements bien distincts,  $OR$  assure la liaison avec la charge quelle que soit sa nature,  $R'$  est un dérivé et  $R$  la matrice par liaisons covalente de molécules organiques. Un des avantages apportés par ce type de greffage est d’éviter une séparation de phase entre les composants organique et minéral.

La variété des groupements fonctionnels portés par  $R'$  conduit à toute une gamme de matériaux hybrides organiques-inorganiques, ceci permet de contrôler la nature et l'intensité des interactions en fonction de la constitution chimique de la matrice polymérique.

Les organosilanes peuvent s'adsorber en une couche monomoléculaire relativement uniforme, ou en un enduit irrégulier de multicouches du à un agrégat de silane et de la charge.

L'interaction du silane avec la surface de la charge et sa polymérisation en réseau tridimensionnel sont envisagés par les réactions suivantes :

- Hydrolyse des silanols.
- Condensation partielle des silanols et formation des liaisons siloxanes.

- Condensation totale des silanols et formation d'un réseau siloxane.

L'efficacité du silane en tant qu'agent de couplage dépend de son degré de condensation qui lui-même affecte la structure de l'interphase dans le composite final.

Les caractéristiques mécaniques sont très différentes selon la concentration et la nature de l'agent de couplage. Cette différence est due au caractère chimique des groupements fonctionnels et de là aux couches de polymères immobilisées formées autour des particules de la charge.

L'étude a permis de distinguer deux types d'orientation dont l'une est prédominante pour la plupart des silanes, il s'agit d'une orientation perpendiculaire des molécules; l'orientation parallèle a été relevée seulement pour certains agents de couplage [8].

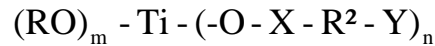
### **III.3. Les organotitanates et les organozirconates**

Les agents de couplage dérivés du titane et du zirconium sont exceptionnels dans la mesure où leur réaction avec les protons libres de l'interface inorganique se traduit par la formation sur celle-ci de couches monomoléculaires organiques. L'absence de couches polymoléculaires à l'interface, ainsi que la structure chimique des titanates ou zirconates modifient l'énergie de surface du substrat. Les interactions avec le polymère se traduisent souvent par une réduction de la viscosité des composites polymères chargés ou non.

Les substances inorganiques traitées aux titanates ou zirconates sont hydrophobes, organophiles et organofonctionnels, lorsqu'elles sont incorporées dans des compositions de polymères, elles favorisent les effets suivants :

- Augmentation de l'adhésion,
- Catalyse,
- Amélioration de la dispersion et de la rhéologie,
- Amélioration de la résistance au choc,
- Absence de fragilisation,
- Amélioration des propriétés mécaniques,
- Taux de charge inorganiques supérieurs à 50% exigés,
- Prévention des séparations de phase,
- Inhibition de la corrosion, etc.

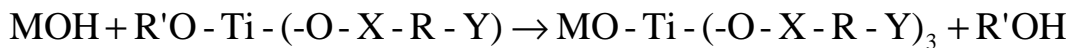
La structure chimique des titanates est:



Les mécanismes de couplage dépendent du type de l'agent de couplage, du plastifiant et/ou du solvant ainsi que du liant .Ils appartiennent à l'une des réactions suivantes :

- Alcoolyse (solvololyse),
- Chélation de surface,
- Echange coordonné,
- Coordination avec formation de sel,
- Catalyse par échange de ligands polymères,
- Interaction de ligands organiques.

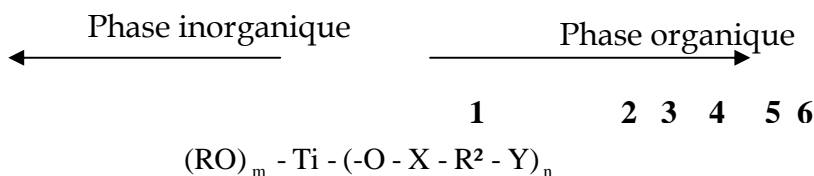
Selon le mécanisme proposé, l'agent de couplage dérivé du titane ou du zirconium, du type monoalkoxy, réagissent avec les protons de surface du substrat à l'interface inorganique, ils entraînent la formation de couches monomoléculaires organiques, compatibles ou réactives avec la matrice sur la surface inorganique selon le mécanisme d'alcoolyse suivant :



Dans lequel :

- M : substrat;
- H : proton de surface ;
- RO' : groupe monohydrolysable ;
- Ti : titane tétravalent ;
- X : groupe fonctionnel:liant ;
- R : groupe fonctionnel : thermoplastique ;
- Y : groupe fonctionnel : thermodurcissable ;
- 3 : triple fonctionnalité organique ;

La molécule de l'agent de couplage titanate présente six fonctions :



De nombreux types peuvent être préparés avec:

m 1, n 3 -type monoalkoxy

m 1, n = 2 -type coordiné

m 1, n = 2 -type chélate

m 1, n = 2 -type quat

m 1, n = 3 -type néoalkoxy

m 1, n = 1 -type à cyclohétéroatome

Etc.

#### **III.4. Anhydride maléique(MAH)**

L'anhydride maléique est un composé chimique sous forme de pastille blanche, d'une importance majeure pour le greffage des mélanges à base des polyoléfinés. Il est obtenu par l'oxydation du benzène sur le  $V_2O_5$  à une température environ de  $400^\circ C$ . Les anhydrides maléiques possèdent deux groupements fonctionnels, les groupements (-COO-) peuvent se lier à la fibre par des liaisons hydrogènes. Ils contiennent une double liaison (C=C) qui permet d'augmenter grandement la réactivité du greffage.

#### **Propriétés de l'anhydride maléique(MAH)**

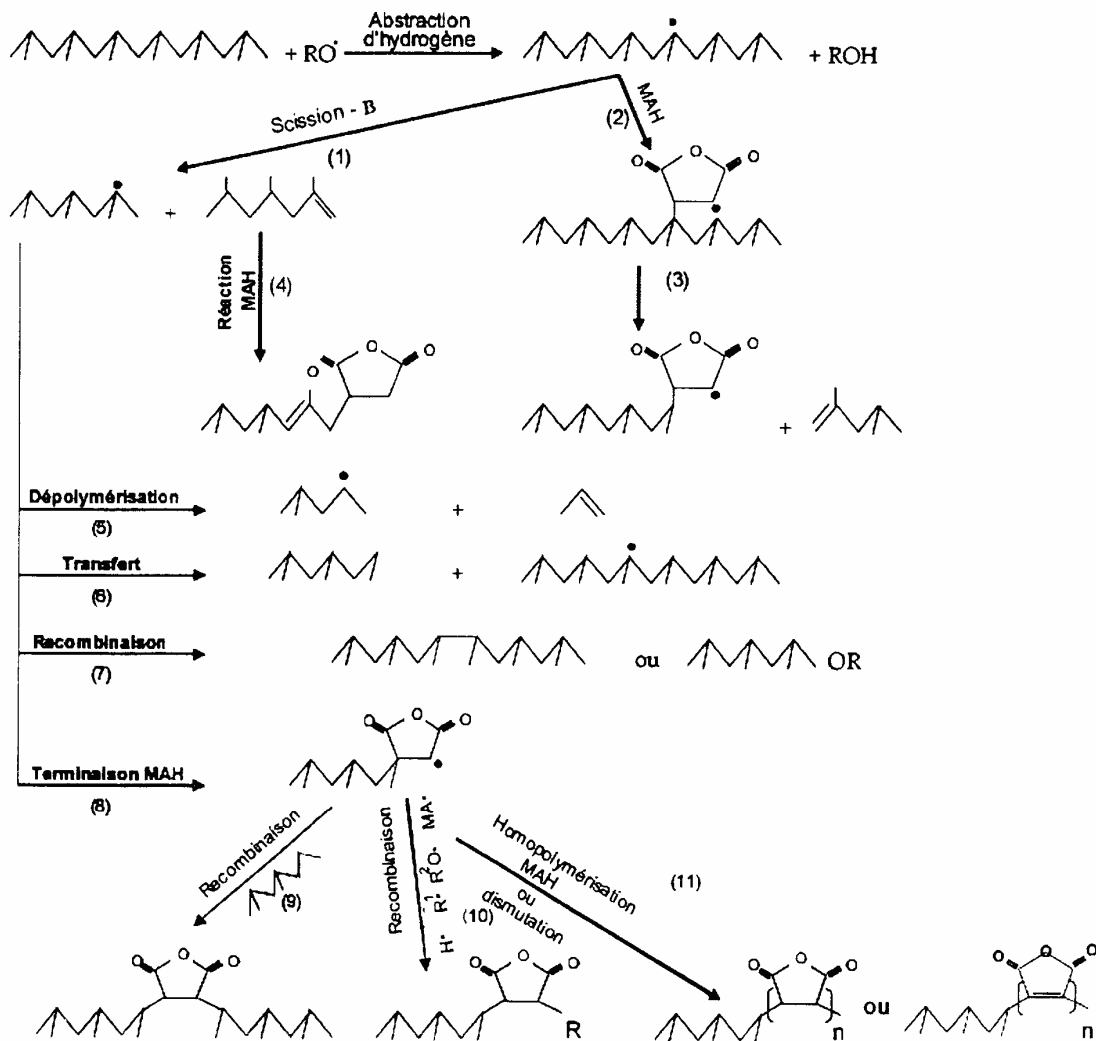
A température ambiante, l'anhydride maléique est un solide cristallin commercialisé le plus souvent sous forme de particule blanche (il peut être liquide), son odeur détectable à partir de  $13\text{mg}/\text{m}^3$ . L'anhydride maléique s'hydrolyse lentement au contact de l'eau en donnant l'acide maléique, la réaction devient rapide aux températures supérieures à  $66^\circ C$ , il peut réagir violemment avec les oxydants puissants, sa décomposition thermique conduit à la formation d'oxyde de carbone.

#### **Utilisation**

Il est destiné à la fabrication des résines polyester insaturées. Il intervient également comme matière première pour la synthèse de divers produits : additifs pour lubrifiants, antioxydant acide formique. L'anhydride maléique (MAH) est un cycle rigide à cinq liaisons avec un moment dipolaire permanent, cet effet rend MAH un agent comptabilisant meilleur [52]. MAH est largement utilisé avec les nanocomposites lamellaires comme agent de couplage [54,56].

### III.4.1. Réactions de greffage sur le polypropylène par l'anhydride maléique

Le greffage du polypropylène par l'anhydride maléique en présence de composés générateurs de radicaux libres fait intervenir plusieurs réactions qui sont résumées ci-dessus dans la figure 3 :

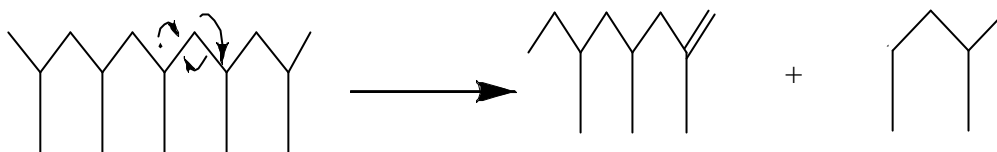


**Figure.3 :** Mécanismes des réactions possibles de l'anhydride maléique sur le polypropylène à l'état fondu en présence d'un peroxyde organique (ou MAH est l'anhydride maléique).

C'est la réaction d'initiation et formation de radicaux libres qui nécessite l'énergie la plus élevée de toutes les réactions partielles ; les radicaux ainsi formés initieront le mécanisme de greffage, le radical résultant d'une première attaque par le

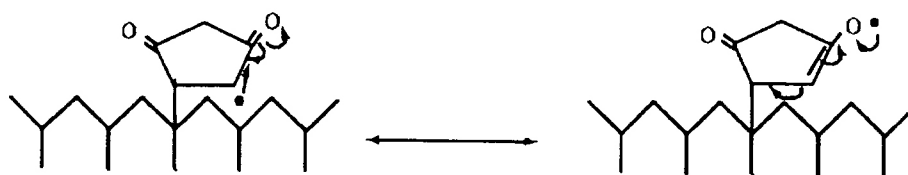
peroxyde peut être sujet à une scission  $\beta$  par rapport au carbone à électron célibataire avec formation aussi d'une oléfine et d'un nouveau radical.

Le mécanisme envisagé pour la scission  $\beta$  est le suivant :

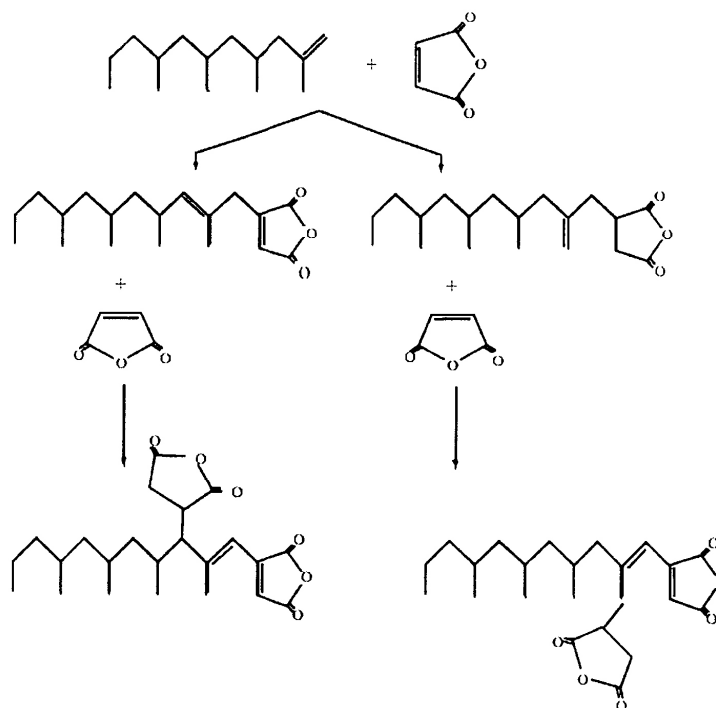


**Figure.4 :** Mécanisme détaillé de la scission  $\beta$

La réaction (2) donne un radical instable qui se stabilise par la réaction suivante :



**Figure .5 :** Stabilisation du radical anhydride par résonance



**Figure .6:** Mécanisme de la réaction (4) schéma du mécanisme de greffage d'une molécule d'anhydride maléique par chaîne de polypropylène. La réaction (6) et (7) n'a pas été élucidée [4].

**Chapitre IV**  
**Structure et élaboration des**  
**nanocomposites**

#### IV.1. Structure des nanocomposites

Les nanocomposites à base d'argile peuvent être de deux types: un hybride intercalé et/ou exfolié. Dans le cas d'un intercalé, le composant organique augmente l'espace interfoliaire sans affecté la conformation spatiale de l'argile, les feuillets sont toujours parallèles les unes aux autres. L'alignement des feuillets limite le transfert de contrainte donnant au matériau hybride un renforcement relativement faible. Par contre dans la structure exfoliée, les couches sont complètement séparées en forme distribuée sur toute la matrice polymérique en adoptant différente forme structurale, la structure ordonnée et peu ordonnée. Cette morphologie est d'un intérêt particulier parce que les interactions polymère-argile sont maximales et dont la surface entière des couches est entourée par le polymère, ce qui facilite le transfert de contrainte à la phase renforçante, permettant ainsi l'obtention d'un hybride de propriétés mécaniques et physiques importantes. Il est important de comprendre les facteurs qui affectent la délamination de l'argile. Ces facteurs incluent, la capacité d'échange de cations, la polarité du milieu réactionnel et la nature chimique des cations interfoliaires (par exemple ions oniums ).

En modifiant la polarité de la surface d'argile, les ions oniums permettent thermodynamiquement une insertion favorable de polymère entre les feuillets. La capacité d'ions oniums d'aider la délamination de l'argile dépend de sa nature chimique telle que sa polarité.

Sur la base de la forte interaction polymère/ OMLS deux types de structures thermodynamiquement acquises sont constatés:

- **Nanocomposite intercalé:** Il y a une section de chaînes de polymères à l'intérieur de la structure silicate.
- **Nanocomposite exfolié:** Des feuilles de silicate sont individualisées dans la matrice polymérique

#### IV.2. Procédés de fabrication :

Les procédés de fabrication tiennent compte de la taille des renforts qui sont dans ce cas nanométriques : pour obtenir des propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer, il faut adopter les méthodes existantes.

#### IV.3. Différentes voie de synthèse :

On peut distinguer trois stratégies pour synthétiser des nano composites :

- Polymérisation en fondu.
- Polymérisation in situ.
- Mélange argile et polymérisation en solution.

#### **IV.3.1. Intercalations en fondu :**

Ce type de mise en œuvre revêt un intérêt particulier au niveau industriel, il a été utilisé en premier par le Centre de Recherche Toyota [48, 56 - 58] et plus tard par d'autres chercheurs [59-66] en effet, il permet de ne pas modifier les procédés de synthèse des polymères, il ajoute simplement une étape supplémentaire, le malaxage avec l'argile, avant la fabrication du produit. L'argile est mise en contact directement avec le polymère à l'état fondu.

L'ensemble est mélangé mécaniquement par malaxage et/ou extrusion puis recuit, cette technique ne nécessite pas de solvant éliminant aussi la compétition entre solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation.

La diffusion du polymère au sein des galeries entraîne une perte d'entropie importante pour les chaînes, compensé en partie par l'augmentation de la liberté conformationnelle des chaînes alkyle ammonium adsorbées à la surface de l'argile lorsque la distance interfolier augmente, l'énergie interne est la somme des interactions de paires des différents constituants multipliée par l'aire de contact entre ces mêmes constituants. Pour minimiser l'énergie interne, et favoriser la délamination totale de l'argile, il faut donc diminuer, au maximum les interactions défavorables entre argile et les agents compatibilisant et augmenter les interactions favorables entre l'argile et le polymère, l'aire de contact entre l'argile et le polymère doit être aussi plus grande que possible, selon les valeurs de chaque paramètre, l'évolution du système peut donc aller de l'immiscibilité à l'exfoliation totale.

En pratique ; l'intercalation en fondu a été mise en œuvre pour la plupart des polymères usuels, par exemple le polystyrène PS ou le polyéthylène PE, le polypropylène requiert l'utilisation de greffons anhydride maléique sur la chaîne principale afin d'améliorer la compatibilité avec les ions ammoniums contenant des groupements hydroxyéthyl.

Enfin, il est important de noter que cette voie n'est pas accessible pour les nanocomposites à matrice époxy et autres réseaux.

#### **IV.3.2.Intercalation in situ**

Cette méthode a été utilisée par le groupe de recherche Toyota concernant le nanocomposite nylon6/argile [66] et a été transposée avec succès au cas du polyamide 12. [67], son application aux polyoléfinés [68] est possible elle a été proposée par la méthode de D'yachkovskii [69] sur le polypropylène en modifiant et activant la montmorillonite par le catalyseur de type Ziegler-Natta.

La première étape consiste en la réaction de gonflement de l'organominéral. Ce gonflement est dû à la diffusion des molécules de monomères dans l'espace interfolier attirée par la grande énergie de surface. Quand l'équilibre est atteint, la diffusion des molécules de monomères s'arrête et la montmorillonite organophile est ainsi gonflée jusqu'à un certain degré qui correspond à une orientation perpendiculaire des ions alkylammoniums [66]; cette étape est conditionnée par plusieurs facteurs, la polarité des molécules de monomère, le traitement de surface de l'organominéral, la température du processus et le temps d'intercalation.

Après cette étape, intervient la polymérisation du monomère dans l'espace interfolier de la montmorillonite organophile qui est initiée soit par addition d'un agent de cuisson comme les peroxydes dans le cas des thermodurcissables ou bien par augmentation de la température dans le cas des thermoplastiques.

La polymérisation intercalative in situ a été largement utilisée pour la synthèse du nanocomposite à base de polystyrène [70-74].

Une nouvelle voie de synthèse de nanocomposite existe et consiste en une polymérisation in situ, de monomères entre les feuillets des charges, par voie photochimique. Très peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse de matériaux nanocomposites par voie photochimique [33,38,75-77]. Des matériaux nanocomposites à base de montmorillonite dispersée dans une résine n-crésol ont été synthétisés par irradiation UV [77].

### **IV.3.3. Intercalation du polymère en solution**

La première étape consiste à disperser le minéral organophile dans un solvant tels que le toluène ou le N,N-diméthylformamide afin d'assurer son gonflement. Lors de la deuxième étape le polymère dissout dans le même solvant est alors ajouté à la première solution où il va s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Une évaporation de l'ensemble afin d'éliminer le solvant généralement sous vide est évidente [66].

L'énergie nécessaire pour l'intercalation de polymère est le gain d'entropie obtenu lors de la désorption des molécules de solvant, qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle de la chaîne du polymère intercalée.

Des nanocomposites basés sur le polyéthylène haute densité, de poly imide et des cristaux liquides nématiques ont été synthétisé par cette méthode [66].

## **IV.4. Etudes de quelques caractéristiques des nanocomposites à base de PP et la montmorillonite**

### **IV.4.1. Stabilité thermique**

La dispersion des nanofeuillets provoque un effet barrière aux départ des gaz de volatilisation issues de la décomposition de la matrice lorsque le taux de nanocharge augmente; l'effet est amplifié d'où une tenue thermique croissante [2].

On ne peut pas qualifier un nanocomposite à base de montmorillonite comme résistant au feu, une introduction de quelques pourcent de nano charges et d'agent anti-feu montre un effet synergique sur les propriétés de tenue au feu et permet une diminution du taux d'agent anti-feu nécessaire. C'est ce qui a été démontré par Y.C.Kim et ses coll. [42] dans leur étude sur LLDPE/argile, en effet la température de dégradation augmente de 30° jusqu'à 60°C ; l'autre étude sur le système PP/argile de J.Golebiewski et coll. [40] démontre qu'une stabilité thermique optimale est obtenue avec un taux de charge compris entre 2.5-5% en poids, au dessus de 5% de charge il n'y a pas d'augmentation de stabilité thermiquement augmentant de plus en plus la charge la stabilité thermique décroît, cette explication reste valable uniquement sur les nanocomposites à base de PP.

#### **IV.4.2.Perméabilité**

Une réduction significative de 50 % de la perméabilité du nanocomposite PP/PP-g-MA est due à l'imperméabilité des feuillets silicates dans le polymère ce qui réduit la diffusion du soluté dans le nanocomposite d'après une étude faite par A.Tijani [41].

#### **IV.4.3.Elasticité**

Le module d'Young E est caractéristique de la rigidité de la matrice. Une amélioration est observable quelle que soit la méthode utilisée lors de la polymérisation. Les résultats de DRX indiquent que l'augmentation du module est d'autant plus importante que l'exfoliation est réalisée, l'augmentation du module est constante et importante jusqu'à un taux de charge de 10%; au-delà de ce taux l'augmentation devient négligeable.

D.Garcia-Lopez et coll. [52] ont montré dans leur étude sur le nanocomposite à base de deux agents de couplage l'anhydride maléique greffé sur PP (PP-g-MAH) et le diéthyl maleate greffe sur PP (PP-g-DEM) et la montmorillonite que le module de Young et la contrainte à l'impact sont très influencés par l'agent de couplage et la qualité de l'argile. Souvent les nanocomposites contenant une argile commerciale possède un module élevé par rapport à une argile brute que nous modifions.

#### **IV.4.4.Plasticité et rupture**

A l'état solide, les nanocomposites présentent un allongement à la rupture limitée par rapport à celui de la matrice pure. On a remarqué une augmentation négligeable de la contrainte à la rupture pour le polypropylène, cela est dû à ce que ce dernier est apolaire et aussi due aux interactions non favorables avec l'argile, au contraire pour le PA6 une augmentation est remarquée due aux fortes interactions de l'argile avec la matrice.

#### **IV.4.5.Résistance aux chocs**

Jusqu'à des taux d'argile de l'ordre de 5%, la résistance aux chocs reste sensiblement équivalente à celle de la matrice et décroît sensiblement par la suite [11, 41,52,] pour s'effondrer à un taux de 20%, pour lequel la rupture est extrêmement fragile.

#### **IV.4.6. Influence sur la température de transition vitreuse**

L'introduction de nano particules lamellaires dans une matrice thermoplastique pouvait conduire une fois à une augmentation, une autre fois à une diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$ . C'est l'abaissement de  $T_g$  qui est le comportement le plus fréquemment observé et c'est l'effet le plus intense. Dans l'étude faite par J-M.Gloaguen et coll. [11] un point est resté difficilement interprétable la baisse de  $T_g$  dans le cas d'une interface forte, il faut rester prudent dans la mesure où nous manquons d'éléments d'information directes sur la qualité des interfaces.

#### **IV.4.7. Propriétés optiques**

Compte tenu des faibles dimensions des nanofeuillets (quant ils sont dispersés individuellement), des matériaux nanocomposites transparents peuvent être mis en œuvre. Ceci s'explique par la dispersion à l'échelle moléculaire de l'argile, donc à une échelle plus petite que les longueurs d'ondes de la lumière visible. Cependant, il est indispensable que la dispersion des feuillets soit fine, c'est-à-dire ne comporte pas d'agrégats de taille supérieure à 200 nm [6].

#### **IV.4.8. Cristallisation**

Les propriétés finales des nanocomposites à base de PP (polyoléfine semi-cristalline) dans les applications d'engineering dépendent beaucoup de l'étendu de la cristallinité et de la morphologie cristalline de PP et les conditions du processing.

Dans l'étude de R.Dohmann [39] sur un nanocomposite à base de PP /argile, il a été noté que le polypropylène en présence d'argile se cristallise sous différentes formes, ceci montre que les surfaces des couches partiellement exfoliés agissent en tant qu'agent de nucléation qui favorise la cristallisation du polypropylène. La forme sphérolitique de PP décroît lorsque le taux de charge augmente [78]. Ce résultat est confirmé aussi par N. T. ThanhVan [79] qui a montré que la température de début de cristallisation du nanocomposite se déplace vers les températures élevées par rapport à la température de la résine pure PP, l'enthalpie de cristallisation  $\Delta H_c$  du nanocomposite croit également ce qui indique que la cristallinité de PP dans le nanocomposite est plus élevée par rapport à celle de PP pur.

# **Partie expérimentale**

# **Chapitre I**

## **Matériels & méthodes**

## I.1. Matériaux et méthodes.

Les différents agents de couplage utilisés dans notre étude sont récapitulés dans le tableau 3.

Le polypropylène utilisé est un copolymère, de qualité commerciale fabriquée sous la référence Molpen RP241H. Il a les caractéristiques suivantes :

- Densité : 0,9 g/ cm<sup>3</sup>
- Indice de fluidité : 1,8g/10mn (à 230°C et sous une charge de 2,16 kg).
- Température de fusion T<sub>f</sub> : 144 °C

**Tableau.3** : Caractéristiques des agents de couplage utilisés

Matériau	Tétrabutylchlorure ammonium	Anhydride maleique	Benzoyle peroxyde
Fournisseur	Riedel-deHaën AG Seelze-Hannover	Labosi	Merck-Schuchardt
Formule structurée	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> CLN	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Masse molaire g/mol	277.93	98.06	242
Point de fusion (°C)		53	
Couleur	Marron brun	Blanc	Blanc
Pureté		99%	>98%

Le surfactant : Le chlorure de tétrabutylammonium est un produit qui se présente sous forme liquide à la température ambiante et est livré à 50% dans l'eau[2] .

L'argile utilisée est extraite des gisements **ROUSSEL** de **Maghnia**. Pour notre cas, la composition chimique élémentaire de la MMT a été faite au niveau de la cimenterie d'Ain Touta.

Les résultats sont les suivants :

**Tableau 4:** Composition de la Montmorillonite séchée à 110°C pendant 30 minutes.

éléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CL
%	63,18	14.64	3.59	-	7.61	4.38	3.24	-	0.05	0,02

## I.2.Purification de l'argile

On a adopté pour la purification de notre argile le protocole ci-dessous :

L'argile de Maghnia formée de gros et parfois de petits agrégats a été broyée dans un mortier aussi finement que possible puis tamisée par la suite .Les grains obtenus sont de l'ordre de 80 micromètres.

Dans un erlenmeyer de un litre on a mis une quantité de 30 g d'argile poudre à laquelle on a ajouté 100 millilitres d'eau oxygénée et ce afin d'éliminer toute les impuretés et matières grasses contenues dans l'argile. Ce mélange est agité 15 minutes et complété à un litre d'eau distillée pour être encore agité rigoureusement pendant deux heures après être centrifugé. Le surnageant est omis le solide est récupéré pour être échangé cationiquement (opération répétée trois fois) par le Na<sup>+</sup> en utilisant une mole de NaCl soit (58.5 g de NaCl) dans un litre d'eau distillée et agité pendant 24 H.

Le centrifugeât est lavé autant de fois par un litre à (50/50 en volume) d'eau distillée/éthanol au minimum six fois et agité après pendant 24 H jusqu'à ce que une goutte de l'AgNO<sub>3</sub> ne précipite pas, l'eau du rinçage, indiquant que tous les chlorures sont éliminés.

## I.3.Modification par le chlorure de Tétrabutylammonium(CTBA).

Notre échange s'est fait à 1 CEC. Dans une fiole d'un litre sont introduits 10 ml d'acide chlorhydrique 1N qui a été complété jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée. Cette solution est mise en agitation magnétique à 80°C lorsque la température est stable, 10<sup>-2</sup> mole de chlorure de tétrabutylammonium est ajouté après 3 heures d'agitation le CTBA dissous est ionisé, 5g de montmorillonite sodée MMT-Na sont introduits.

Après trois heures en agitation de l'échange cationique, cette agitation est plus ou moins violente permet aux molécules CTBA de parvenir jusqu'à cet espace [80] le solide est récupéré par centrifugation, et lavé avec de l'eau distillée à 80°C pour éliminer les ions chlorures jusqu'à l'obtention d'un test négatif en chlore par l'ajout

d'une solution d'AgNO<sub>3</sub>. Plusieurs rinçages sont ensuite effectués avec des mélanges eau/éthanol (50/50) à 80°C.

Le but de ces rinçages successifs est l'élimination des ions alkylammoniums qui ne sont pas liés fortement au feuillet de la montmorillonite mais ils sont simplement physisorbés [12]. C'est l'analyse thermogravimétrique d'une étude de N. T. Thanh Van [28] qui a démontré l'efficacité du mélange (50/50 en volume) d'eau distillée/éthanol. En effet, la perte de masse associée à ces espèces physisorbés est fortement diminuée après rinçage. Lorsque les phases de rinçages sont achevées, la suspension est centrifugée puis séchée dans une étuve pendant 24 Heures à 80°C. La poudre récupérée est une montmorillonite organophile MMT-CTBA [3,12].

#### **I.4.Préparation de PP-g-MAH par extrusion réactive (dans l'extrudeuse monovis)**

On a choisi de travailler avec des quantités optimums de 2,1% d'anhydride maléique MAH et de 0,75 % de peroxyde de benzoyle [8] de la façon qui suit, ainsi tous les réactifs utilisés sont sans purification, en calculant la quantité suffisante pour 500 g de PP qui est de 3.75g pour le peroxyde de dicumyl et de 10.5 g pour l'anhydride maléique MAH : le peroxyde et le MAH sont mis dans un bêcher imprégnés d'acétone pour être agiter pendant une demi heure, cette solution sera par la suite verser sur les 500 grammes de PP. Ce mélange est mis dans une étuve afin que l'acétone puisse s'évaporer à 60°C soit un temps d'environ 20 minutes. Par extrusion réactive [20] dans une extrudeuse monovis à la vitesse de rotation moyenne de 30 tours/min, le PP-g-MAH est obtenu, le profil de température de l'extrudeuse est de T<sub>1</sub> =170°C, T<sub>2</sub>= 180°C et T<sub>3</sub> = 190° [20].

#### **I.5.Préparation des nanocomposites dans le mélangeur à deux cylindres et dans l'extrudeuse.**

On a adopté deux méthodes de préparation de nanocomposites :

- Méthode directe en fondu.
- Méthode de master batch.

Dans la méthode directe, tous les composants (PP, PP-g-MAH, MMT) sont mélangés à la fois dans le mélangeur à deux cylindres, la feuille que nous récupérons est broyée, extrudée et rebroyée afin de bénéficier d'un double cisaillement.

Dans la méthode de masterbatch, les différents nanocomposites ayant les différentes compositions à savoir la montmorillonite organophile ou hydrophile, la matrice PP et l'agent de couplage PP-g-MA, sont mélangés dans un mélangeur à deux cylindres de marque **Schwabenthan** à une température de 175°C-180°C ainsi on prépare d'abord le mélange maître qui comporte le PP-g-MA mélangé avec les différents taux de charge de la montmorillonite, on obtient un composite intercalé ou un masterbatch [19,22,29-30]. Ce dernier est mélangé avec le PP à 180°C dans le mélangeur à la même température pendant 15 min on obtient le nanocomposite PP/MAH/MMT.

### **Caractéristiques de l'extrudeuse**

Tous les nanocomposites précédemment préparés ont été conçu par extrusion réactive dans une extrudeuse monovis de type CONTROLAB ayant un diamètre de 25 mm et un rapport (L/D= 20). La vitesse de la vis était de 40 tours/mn. Les produits obtenus ont été soumis à un broyage pour la caractérisation.

Vue l'importance des traitements thermiques dans les caractéristiques mécaniques des nanocomposites, ces derniers sont refroidis par la trempe et par le recuit.

### **I.6.Traitements thermiques**

Les traitements thermiques entraînent des variations importantes dans les propriétés mécaniques. Ces traitements sont la trempe et le recuit.

- **La trempe** : c'est le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau.
- **Le recuit** : c'est le refroidissement graduel du matériau jusqu'à la température ambiante après son chauffage.

## **II. Techniques expérimentales**

### **II.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

#### **II.1.1.Préparation des films**

Les films destinés à l'étude spectroscopique, ont été obtenus à l'aide d'une presse manuelle de marque **POLYLAB**.

#### **II.1.2.Caractérisation par IRTF**

La spectroscopie **IRTF** est une méthode d'analyse qui permet de :

Tester la présence des groupements fonctionnels dans les charges lamellaires.

Les analyses IRTF ont été réalisées sur un appareil assisté par un micro-ordinateur de marque **JASCO4100**. Les différents spectres montrent la transmission (%) en fonction du nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Chaque échantillon ( $\approx 2\text{mg}$ ) est finement broyé pendant une minute, mélangé avec du KBr grade spectroscopique séché ( $\approx 250\text{mg}$ ) et pressé en une pastille, avec une pression 5 minutes sous vide. En ce qui concerne les nanocomposites, la préparation d'un film mince d'environ  $200\ \mu\text{m}$  est suffisante pour obtenir des spectres de bonne résolution. Les spectres infrarouges ont été accumulés avec 32 balayages à la résolution  $4\text{cm}^{-1}$  entre les fréquences  $400\ \text{cm}^{-1}$  et  $4000\text{cm}^{-1}$  [28].

### **II.2.Identification par DRX**

La diffraction des rayons X caractérise l'intercalation du surfactant TBAC dans l'espace interfoliaire [28].

#### **II.2. 1.Préparation des échantillons**

Pour l'analyse des montmorillonites organophiles et hydrophiles, la poudre est disposée sur un porte échantillon afin d'obtenir une surface plane. Chaque point du diagramme correspond à une acquisition de 2 secondes pendant laquelle le porte échantillon effectue un tour sur lui-même afin d'éviter toute incidence de l'orientation de la poudre lors de sa mise en place dans le porte échantillon.

Pour la caractérisation des nanocomposites, des échantillons d'une surface d'environ un centimètre carré et d'une épaisseur inférieure à deux millimètres sont prélevés sur les plaques réalisées en vue d'accomplir les essais mécaniques. La surface exposée au faisceau de rayon X n'est jamais une surface découpée afin d'assurer au maximum la planéité de l'échantillon.

## II.3.Comportement mécanique des nanocomposites

### II.3.1.Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués avec des éprouvettes dont les dimensions sont 14×3×150 mm sur une machine d'essais mécaniques de type **MTS.Q Test/50LP** assisté par un micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression avec une vitesse d'élongation de 5 mm/min dans une gamme de force de 0 à 10000N.

On définit, à travers les courbes contrainte-déformation, le module de Young (**E**) et la déformation  $\epsilon$  :

Le module d'élasticité ou module de Young est le rapport de tension à l'allongement dans la partie linéaire de la courbe contrainte déformation.

$$E = \sigma / \epsilon \dots\dots\dots(1)$$

Avec  $\sigma$  est la contrainte de traction. Elle est égale à la force se rapportant à une section donnée à un moment quelconque de l'essai :

$$\sigma = F / \epsilon \dots\dots\dots(2)$$

$\epsilon = \Delta L / L_0$  est la déformation du matériau dans la partie élastique.

$\Delta L$  : allongement à un instant donné,

$L_0$  est la longueur initiale, entre les deux mâchoires de l'éprouvette

Par ailleurs  $\sigma_y$  est la contrainte seuil d'écoulement, elle est déterminée par la fin de la partie élastique et le démarrage de la partie plastique des courbes contrainte-déformation.

### II.3.2.Essai de résistance au choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type **CEAT modèle 6546/000**, comportant un pendule qui porte à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. Dans l'essai Charpy l'éprouvette aux dimensions 14×3×150 mm sans entaille est mise en place pour l'essai de choc. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 kg.

La résilience  $a_k$  est donnée par le rapport de l'énergie de fracture  $U(J)$  affichée sur le cadran et de la section  $S$  ( $m^2$ ) de l'éprouvette.

$$a_k = U/S \dots\dots\dots(3)$$

$$S = L.e \dots\dots\dots(4)$$

Où  $L$  est la largeur et  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon.

### II.4.Comportement rhéologique

#### II.4.1.Détermination des propriétés rhéologiques en régime permanent

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à capillaire de type **CONTOLAB**, modèle **LO2COPLO**, cet appareil permet de réaliser un écoulement qui est à rapprocher de celui obtenu dans une filière d'extrusion. Il comprend essentiellement un four entourant une filière surmontée d'un réservoir de dimensions connues contenant le matériau fondu, ce dernier est extrudé à travers la filière au moyen d'un piston coulissant dans le réservoir, l'ensemble est régulé thermiquement et permet de maintenir la température jusqu'à 300°C.

#### II.4.2.Mesure des paramètres d'essai

De faibles quantités de matériau sous forme de granulés sont introduites progressivement dans le réservoir chauffé et régulé préalablement à une température donnée. Suite à chaque addition, les granulés sont comprimés manuellement pour évacuer l'air emprisonné, le réservoir étant rempli de granulé et dès que la température d'équilibre est atteinte, la matière fondue est alors poussée par le piston à travers la filière à vitesse constante prédéterminée.

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P.R}{2L} \dots\dots\dots(5)$$

Dans laquelle :

R : rayon du capillaire ;

L : longueur du capillaire ;

$\Delta P$  : perte de charge dans le capillaire

La vitesse V de déplacement du piston permet de calculer le débit volumique Q auquel est relié le gradient de vitesse de cisaillement apparente à la paroi  $\gamma_{app}$

$$\gamma_{app} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} = \frac{4V_p R_p^2}{R_c^3} \dots\dots\dots(6)$$

Où :

$R_p$  : rayon du piston ;

$R_c$  : rayon du capillaire ;

$V_p$  : vitesse de déplacement du piston.

Dans le domaine non Newtonien, le gradient de vitesse de cisaillement qui doit subir la correction de **Rabinowitsch** est exprimé par :

$$\gamma_{réelle} = \frac{3n+1}{4n} \gamma_{app} \dots\dots\dots(7)$$

Où  $\frac{3n+1}{4n}$  est le terme de correction de **Rabinowitsch** et n l'indice d'écoulement

Les paramètres  $\tau$  et  $\gamma$  permettent de calculer la viscosité du polymère à l'état fondu dans laquelle est définie dans deux domaines différents, à savoir :

1. Le domaine viscoélastique linéaire correspondant à un comportement newtonien, pour lequel :

$$\eta = \eta_0 = \frac{\tau_{app}}{\gamma_{app}} \dots\dots\dots(8)$$

Où  $\eta_0$  est la viscosité newtonienne indépendante de la contrainte de cisaillement à la paroi (ou du gradient de vitesse de cisaillement), elle peut s'écrire :

$$\eta_0 = \lim_{\gamma_{app} \rightarrow 0} \eta_0(\gamma_{app}) \quad \text{ou} \quad \eta_0 = \lim_{\tau_{app} \rightarrow 0} \eta(\tau_{app})$$

2. Le domaine viscoélastique non linéaire correspondant au comportement non newtonien pour lequel :

$$\eta_{app} = \frac{\tau_{app}}{\gamma_{app}} \dots\dots\dots(9)$$

Elle est fonction du gradient de vitesse de cisaillement  $\gamma_{app}$  (ou de la contrainte de cisaillement).

#### II.4.3.Tension et vitesse de cisaillement:

Les vitesses linéaires du piston sont fixées entre 2 et 80 mm/min. Dans ces conditions, les vitesses de cisaillement apparentes à la paroi varient de 31.6 à 1264.3cm<sup>-1</sup> pour le capillaire de rapport L/D =8.

Pour préparer nos mélanges PP+MAH on a utilisé une extrudeuse mono-vis CONTROLAB ayant un diamètre de 25 mm et un rapport (L/D= 20).

La vitesse de la vis 60tour/mn. Les produits obtenus ont été soumis à un broyage.

#### II.4.4.Détermination de l'indice de fluidité

Le fluidimètre utilisé est de marque **CONTROLAB** (suivant la norme **NFT510/6**). C'est un rhéomètre simple qui fonctionne dans les conditions de faibles cisaillements; il est formé d'un cylindre; d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité inférieure par une filière standard de longueur 8mm et de diamètre 2.09mm. L'indice de fluidité est un paramètre simple à obtenir et très utile qui nous donne des indications sur la viscosité d'un polymère, le taux de branchement, le volume libre entre les chaînes et le taux de cristallinité.

Le but de cet essai est de mesurer l'indice de fluidité des différentes formulations, ceci permet de mettre en relief l'effet de la charge traitée ou non sur les propriétés rhéologiques des matériaux.

#### II.5.Etude morphologique

Les observations en microscopie optique ont été réalisées sur un microscope optique de type **Axioskop 40** avec un grossissement 10. Cet appareil est muni d'un dispositif permettant l'observation en lumière polarisée et est relié à une caméra qui permet l'acquisition de films et/ou de photos. Les observations ont été faites sur des

films obtenus par pressage de la matière entre deux feuilles de toile téflonnée à 190°C sous une pression de 200 kg/cm<sup>2</sup>.

# **Chapitre II**

## **Résultats & discussions**

## II.1. Résultats des spectres IRTF

Nous avons étudiés en absorption Infrarouge trois échantillons qui sont, l'argile brute notée arg-brut, l'argile lavée et échangée au chlorure de sodium NaCl notée MMT-Na et qui a été préparé à partir du premier échantillon ensuite la montmorillonite modifiée par le chlorure de tétrabutylammonium, notée MMT-CTBA.

### II.1.1. Identification chimique de l'argile brute et l'argile sodique

Dans la figure 7 sont représentés les spectres IRTF des échantillons (A, B) respectivement de l'argile brute et la montmorillonite échangée au chlorure de sodium.

La description du spectre IRTF de la montmorillonite se décompose comme suit:

#### a. Groupement OH.

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1600-1700 $\text{cm}^{-1}$ .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- La bande située dans l'intervalle 3200-3800 $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense et des épaulements à 3625,45 $\text{cm}^{-1}$  et 3400  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al +1Mg (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à 2Al (3620) [80]. Dans notre argile brute et l'argile purifiée (MMT-Na), elle est située vers 3627,45 $\text{cm}^{-1}$  et 3565,74 $\text{cm}^{-1}$ .
- Les vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O sont caractérisées par la bande 3400 $\text{cm}^{-1}$ [80]. Notre argile présente cette bande vers 3450  $\text{cm}^{-1}$ .

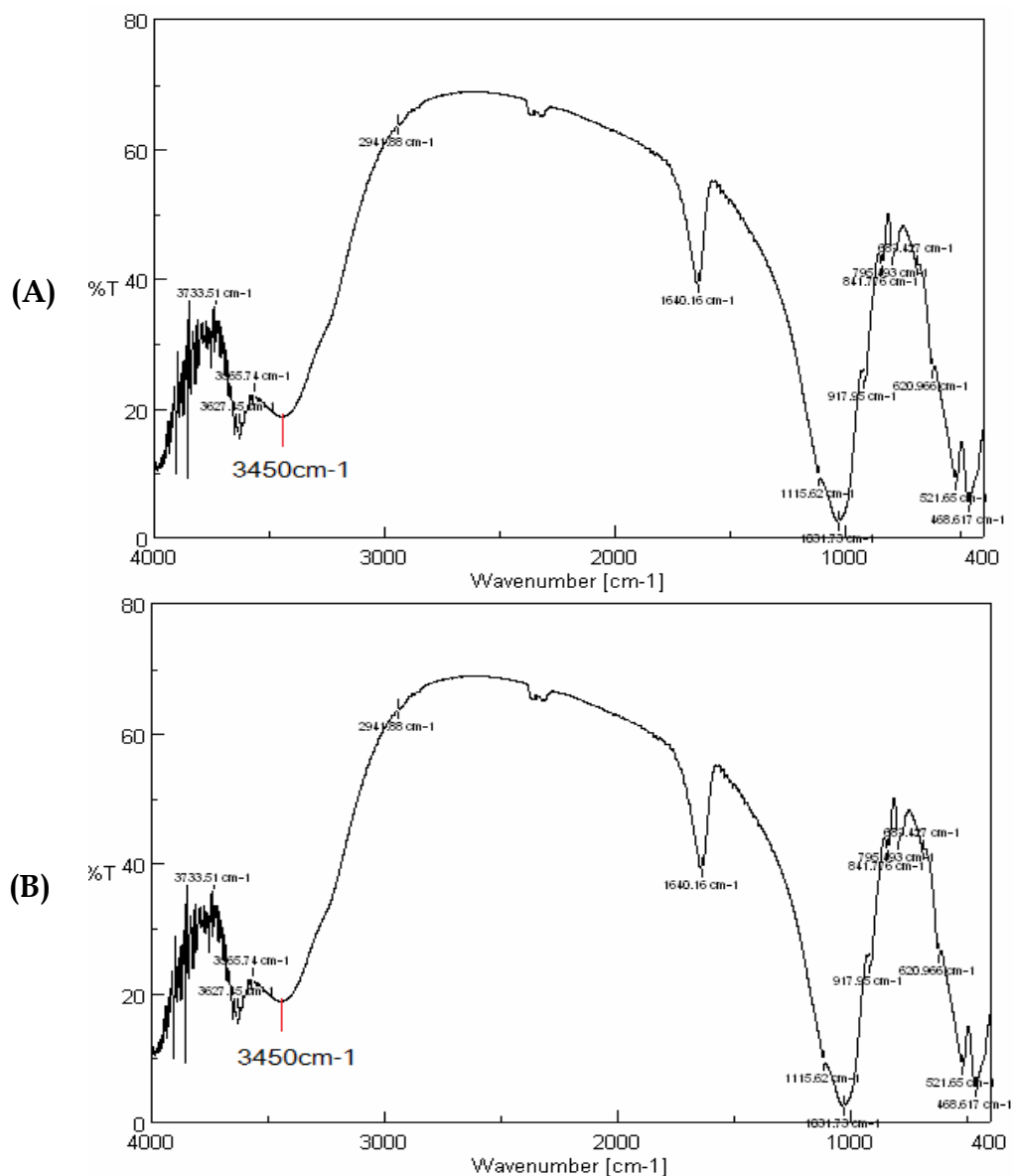
#### b. Liaison Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- La bande intense située entre 900-1200 $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [80]. Dans notre

argile brute et l'argile échangée à Na (MMT-Na), elle est située vers  $1031.73\text{cm}^{-1}$ .

- Les bandes situées à  $525.468$  et  $425\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformations des liaisons  $\text{SiOAl}^{\text{VI}}$ ,  $\text{SiOMg}^{\text{VI}}$  et  $\text{Si-O-Fe}$  [80]. Dans notre argile elles se présentent à  $521.65$  et  $468.617\text{cm}^{-1}$ .



**Figure. 7** : Spectres IRTF des différents types d'argiles préparées

(A) : argile brute et

(B) : MMT-Na

## II.1.2. Identification chimique du tétrabutylchlorure ammonium et l'argile organophile

La description du spectre IRTF du tétrabutylchlorure ammonium CTBA et de la montmorillonite modifiée avec le CTBA se décompose comme suit:

La formule chimique du composé est  $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\text{Cl}^-)$ .

### a. Vibrations de valence

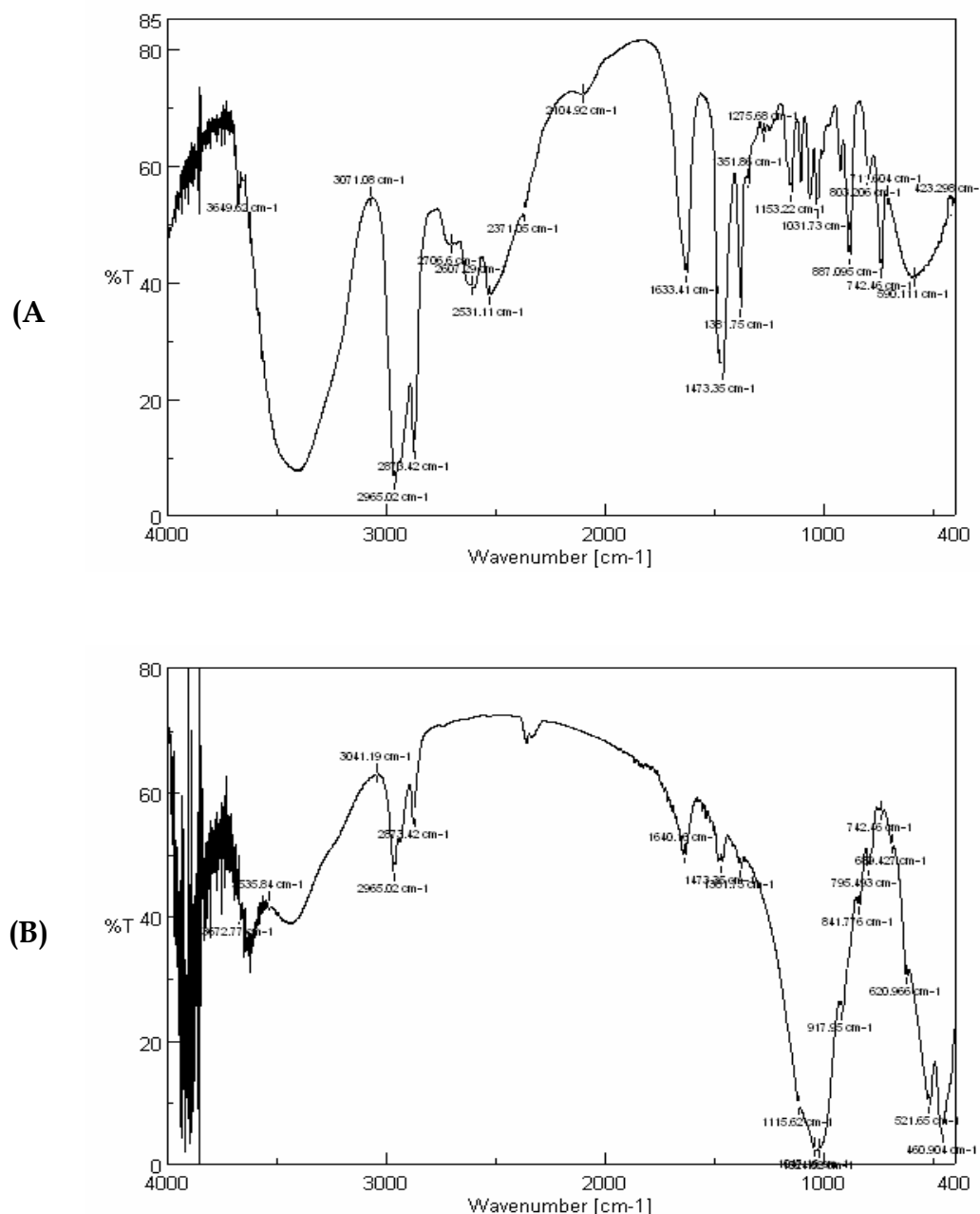
- La bande située vers  $2800\text{cm}^{-1}$  (entre  $2700$  et  $3150$ ) est attribuée aux vibrations de valence des liaisons  $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$  [80], notre surfactant présente cette bande vers  $2873.42\text{cm}^{-1}$ .
- Les vibrations de valence de la liaison C-H sont localisées à  $3100\text{cm}^{-1}$  [80], dans notre échantillon elles sont présentées à  $3041.19\text{cm}^{-1}$ .
- La bande située vers  $2926\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_3-\text{N}$ . Celle de notre surfactant le CTBA apparaît vers  $2965.02\text{cm}^{-1}$ .
- Une autre bande caractéristique est celle qui se situe entre  $910-1000\text{cm}^{-1}$  dans le CTBA seul (très intense pour le composé de type  $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3$ , est masquée dans le composé organo-montmorillonite, par des vibrations de déformation AL-OH ( $926\text{cm}^{-1}$ ) de la montmorillonite [80], dans notre cas celle-ci est située  $887.095\text{cm}^{-1}$ , masquée par la bande  $915.058\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation AL-OH de notre montmorillonite.

### b. Vibration de déformation

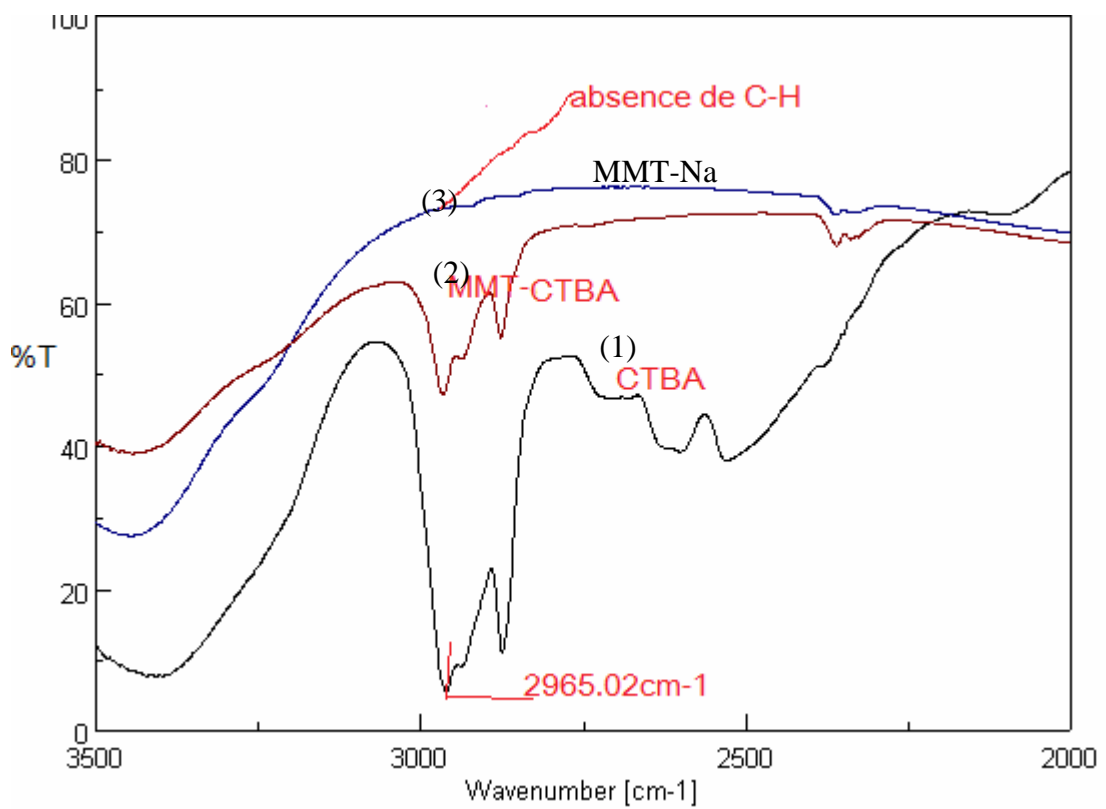
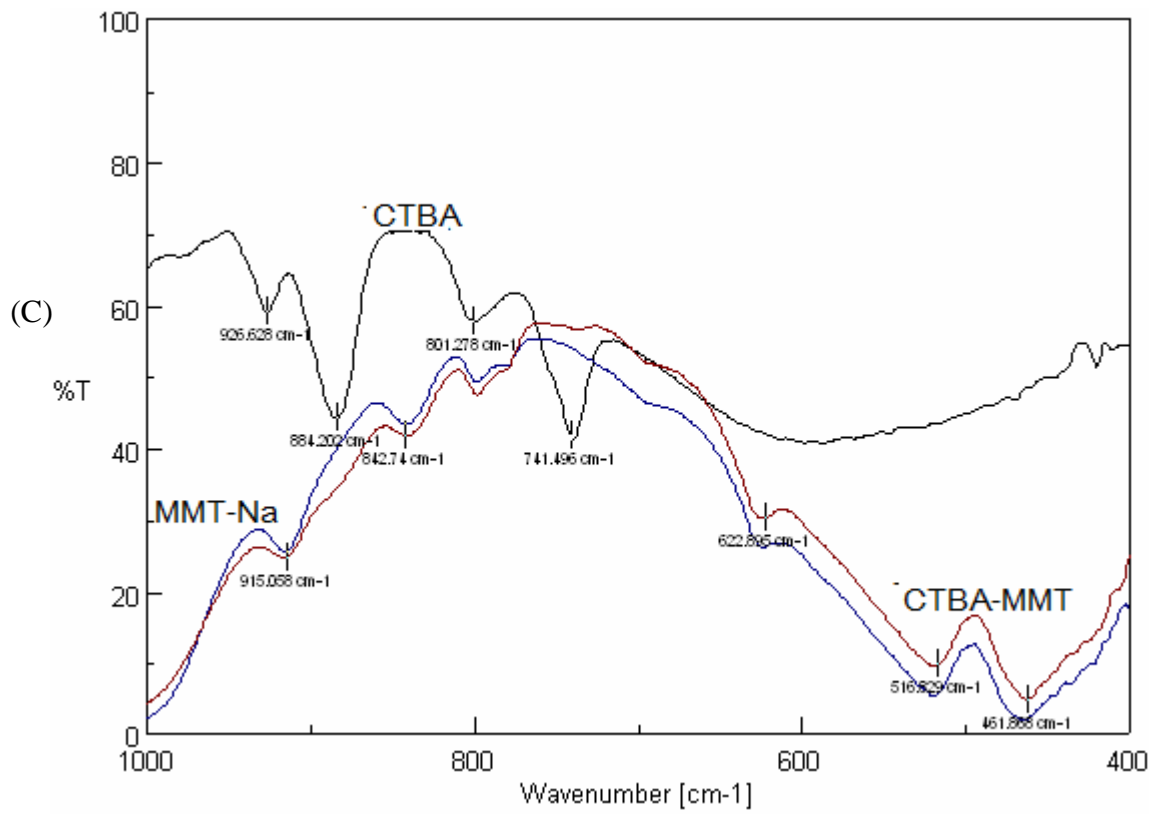
Les bandes situées entre ( $1400$  et  $1500\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes  $\text{CH}_3$  situées à  $1480\text{cm}^{-1}$  [80]. Celles de notre surfactant apparaissent à  $1473.35\text{cm}^{-1}$ .

Dans La figure 9 sont représentés les spectres des échantillons (A, B, et C) ou A est le spectre du chlorure de tétrabutylammonium seul (CTBA), B est le spectre de la montmorillonite échangée au CTBA (MMT-CTBA) et C est le spectre superposé des échantillons des différentes montmorillonites. La figure 9 donne une idée sur la modification de la surface de la montmorillonite par insertion d'agent organique (CTBA) en comparaison avec la MMT-Na. La modification est parfaitement observable

(Inférieur à la fréquence  $3000\text{cm}^{-1}$  on a l'absence de la liaison C-H et de la liaison C-N ( $2965.02\text{ cm}^{-1}$ ) se trouvant dans les spectres de la MMT-Na et le CTBA seuls qui apparaissent dans le spectre MMT-CTBA montmorillonite modifiée. Ce qui nous laisse dire qu'une partie de ses agents s'est intercalé dans l'espace interfoliaire et l'autre partie s'est greffé à la surface [81].



**Figure. 8:** Spectres IRTF des échantillons A)- CTBA et B)-MMT-CTBA



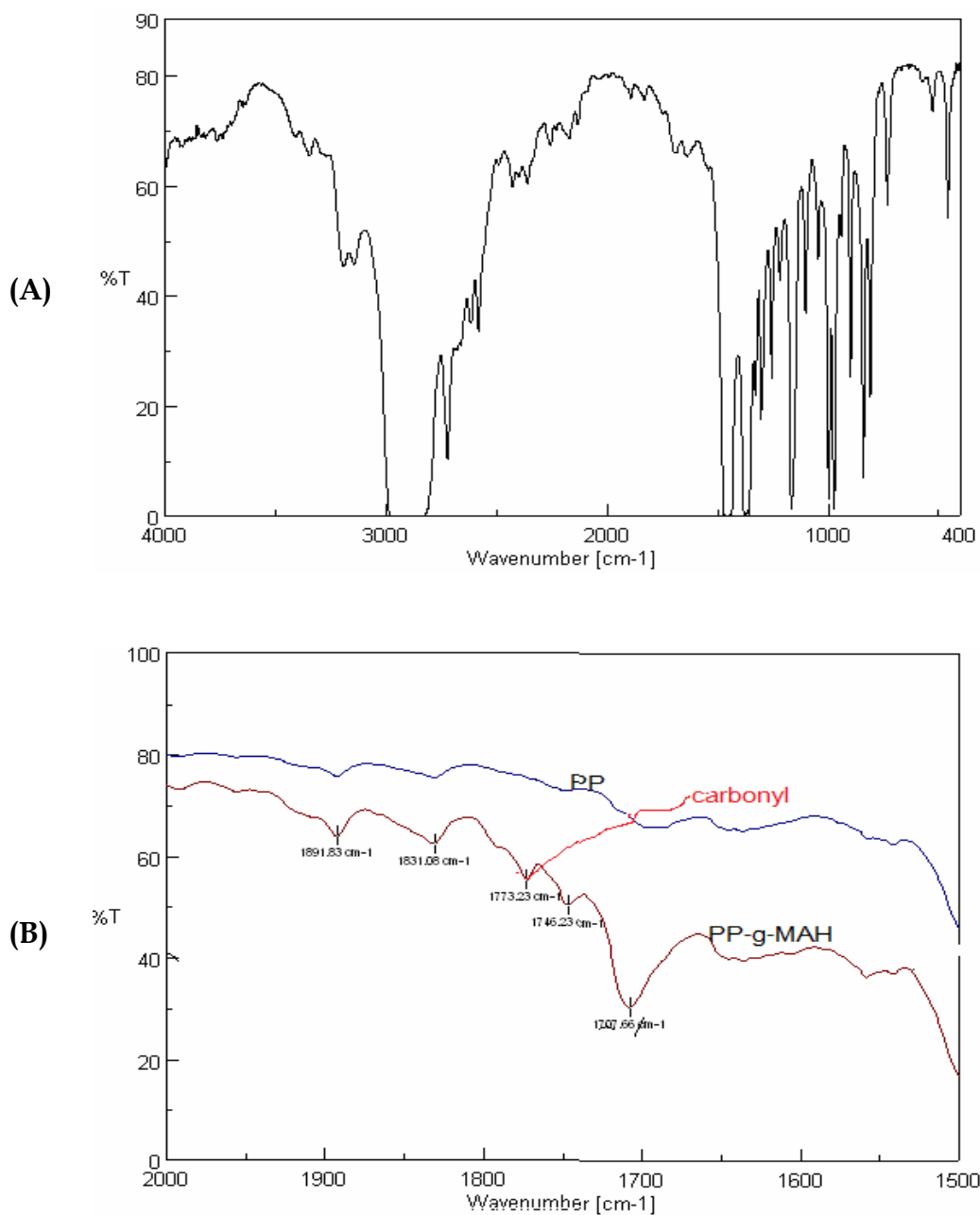
**Figure. 9:** Spectres IRTF des différents échantillons 1)- CTBA, 2)-MMT-CTBA et 3)- MMT-Na

### II.1.3.Spectres IRTF du Polypropylène et Polypropylène greffé à l'anhydride maléique

La figure.10 (A) représente le spectre d'IRTF du polypropylène pur, des bandes caractéristiques sont constatées, surtout celle à  $999\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la fréquence du groupement - (CHR – CH<sub>2</sub>)-avec R=CH<sub>3</sub> [82], ce résultat a été confirmé.

La figure.10 (B) illustre les spectres de polypropylène greffé en comparaison avec celui du polypropylène pur ; Les bandes caractéristiques du groupe carbonyle dans MAH sont  $1783,1726$  et  $1638\text{cm}^{-1}$  [83]. Celles obtenues dans notre cas sont  $1773.23$  et  $1746.23\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes situées à  $1778$  et  $1891.83\text{cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations d'élongation et de déformation du groupe carboxyle de l'anhydride maléique[8]. Les bandes de notre échantillon apparaissent vers  $1773.23\text{cm}^{-1}$  et  $1891.83\text{cm}^{-1}$ .

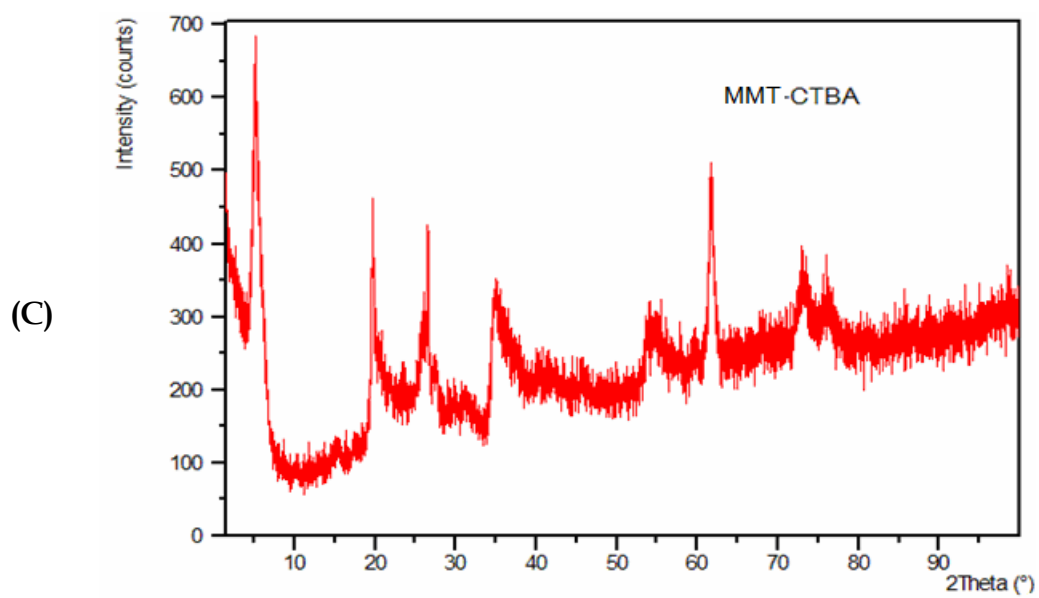
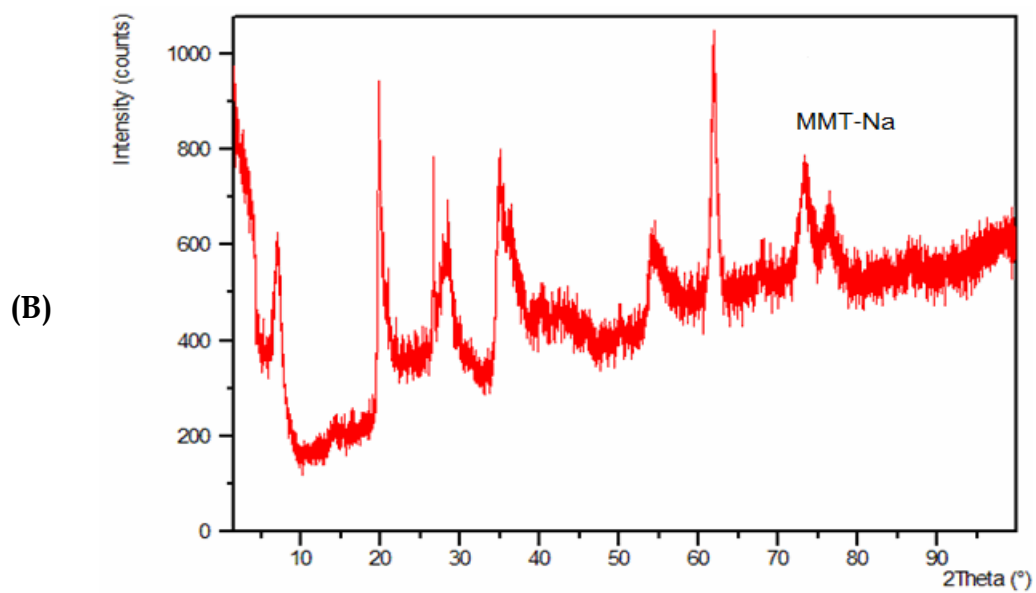
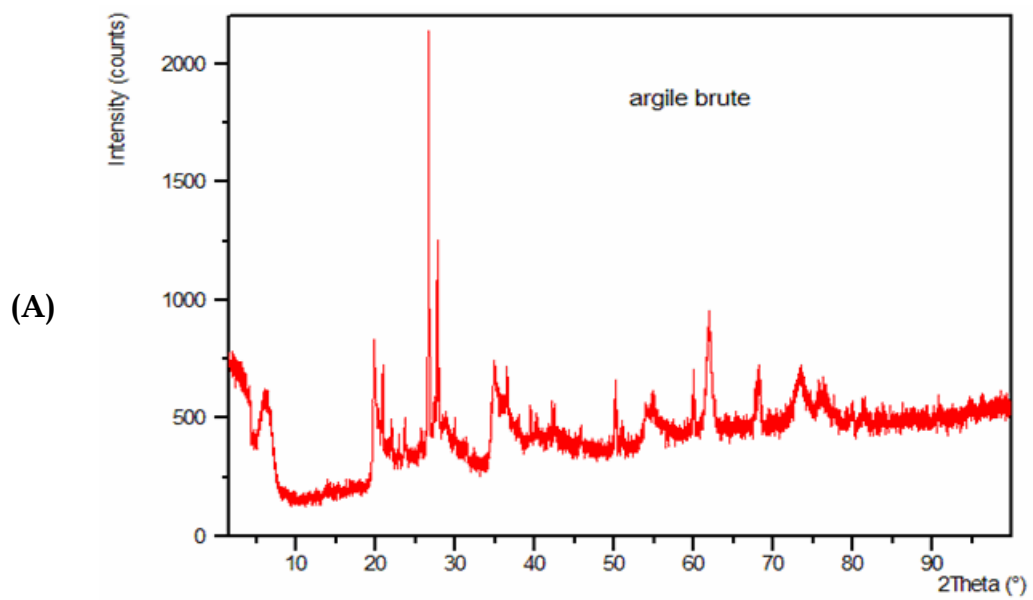


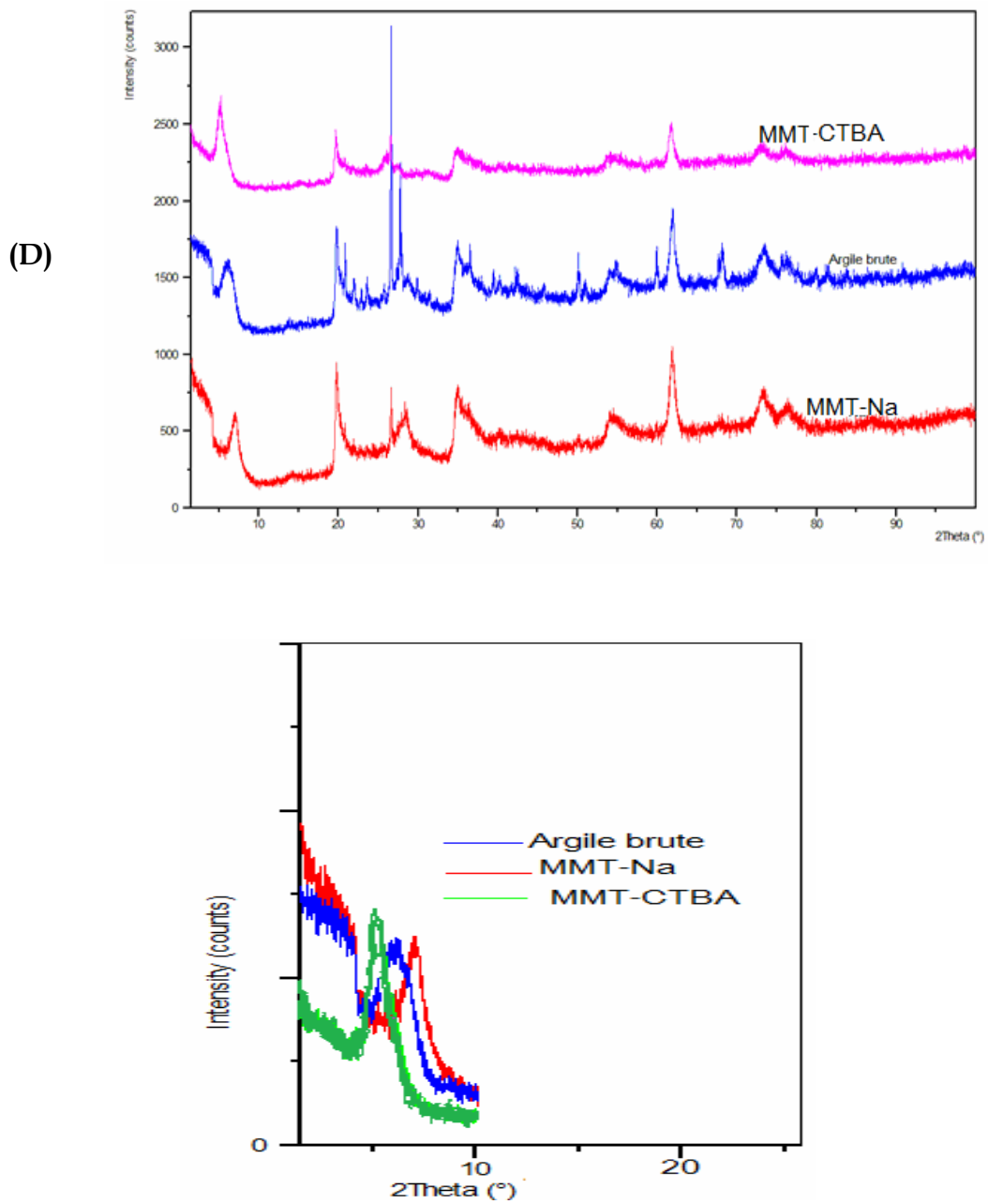
**Figure.10:** Spectres IRTF (A) : Polypropylène, (B) : Polypropylène et polypropylène greffé superposés

## II.2. Interprétation par Diffraction de rayon X (DRX)

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (argile brute et montmorillonite - Na) présentés sur la figure.11D confirment réellement une bonne purification de l'argile avec:

- Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés [9,80, 83], particulièrement celles situées à  $2\theta=23.6^\circ$ ,  $42.5^\circ$ ,  $50.2^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $75^\circ$ .
- Une apparition de nouvelles raies masquées initialement surtout vers  $2\theta=15^\circ$  et  $17^\circ$ .
- L'argile brute présente un pic de diffraction de l'angle de Bragg  $2\theta=6.25^\circ$  qui correspond à  $14.12 \text{ \AA}$ . La montmorillonite échangée au sodium présente une petite augmentation de la distance basale  $d_{(001)}$  de  $2\theta =7.4^\circ$  et  $d=12 \text{ \AA}$ . L'argile brute possède un  $d_{001}$  qui est supérieure à celle de la MMT-Na puisque au cours des opérations de lavage et de purification, quelques impuretés, le plus souvent hydratées sont éliminées [84].
- Tandis que la montmorillonite organophile MMT-CTBA présente un élargissement interlamellaire important (un fort déplacement de la raie  $d_{(001)}$  vers les faibles valeurs de l'angle de Bragg  $2\theta$ )  $2\theta =5^\circ$  et  $d_{(001)}=17.9 \text{ \AA}$  indiquant ainsi que les chaînes de CTBA sont intercalées dans l'espace interfoliaire de notre argile [9, 84].





**Figure.11:** Spectres DRX de : **A)** :l'argile brute ;**B)** : la montmorillonite sodique (MMT-Na), **C)** : la Montmorillonite modifiée (MMT-CTBA) et **D)** superposés des spectres des échantillons 1-argile brute; 2-MMT-Na; 3- MMT-TBCA

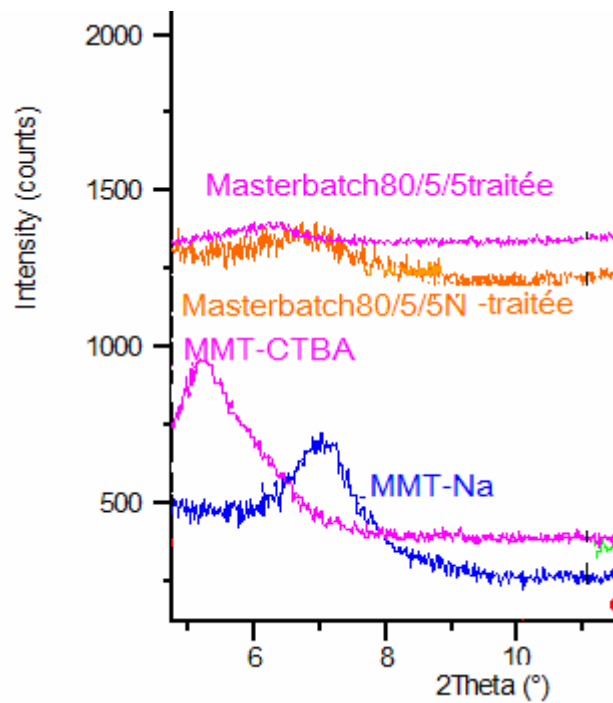
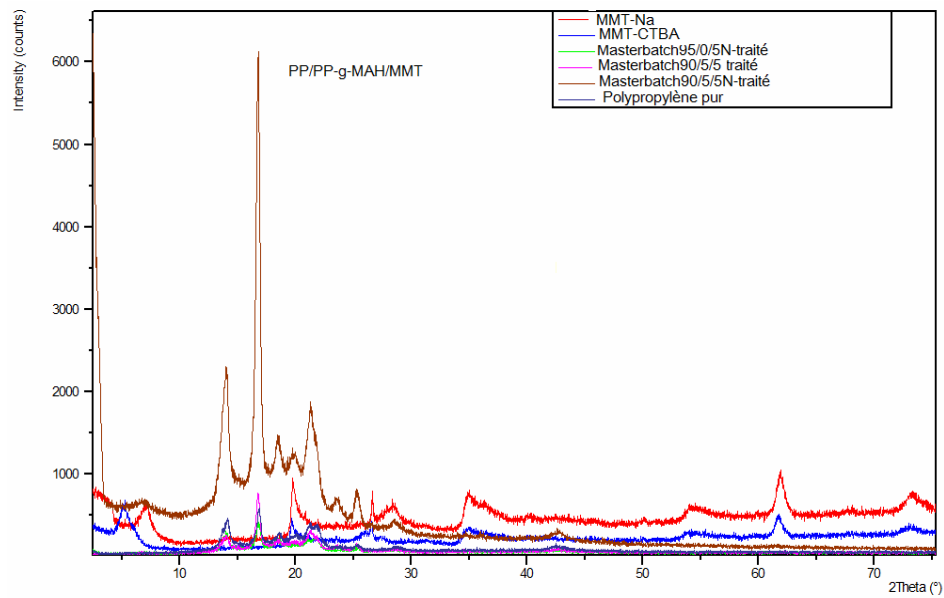
**Tableau-5** : Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des trois échantillons argile brute, MMT-Na, MMT-CTBA

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001}(\text{\AA})$
<b>Argile brute</b>	6.25	14.12
<b>MMT-Na</b>	7.4	12
<b>MMT-CTBA</b>	5	17.9

La figure 12 présente les diffractogrammes des nanocomposites préparés par masterbatch et qui sont respectivement le nanocomposite NC dont la formule (PP/PP-g-MAH/MMT1) (90/5/5tr) à 5% de compatibilisant, 5% de charge traitée; le nanocomposite (90/5/5N-tr) à 5% de compatibilisant, 5% de charge non traitée ; PP Polypropylène pur et le nanocomposite NC (95/0/5N-tr) sans agent de couplage et à 5% de charge non traitée.

Le pic  $2\theta$  pour le nanocomposites dont la MMT est traitée est déplacé vers les angles les plus élevés CTBA ( $2\theta=5^{\circ}$ ) ; PP/PP-g-MAH/5%MMT traitée ( $2\theta=6.4^{\circ}$ ), tandis que le nanocomposite dont la MMT n'est pas traitée présente un pic  $2\theta$  d'intensité réduite au même angle ( $2\theta=7.4^{\circ}$ ) de la MMT-Na. Ces résultats indiquent que le procédé de transformation n'étant pas efficace pour la réduction de la taille des agrégats, ou pour augmenter l'espace interfoliaire. Dans ce cas l'exfoliation ou l'intercalation n'était pas achevée, la distance interfoliaire reste  $d_{(001)}= (12 \text{ \AA})$  pour 5% de MMT non traitée et se réduit de  $d_{(001)}= (17.9 \text{ \AA})$  à  $d_{(001)}= (13.84 \text{ \AA})$  pour 5% de MMT traitée, les mêmes résultats ont été trouvés par F.C.CHIU et coll. [85] dans le cas du nanocomposite PP/PP-g-MAH/MMT en utilisant 5% de la MMT traitée et 5% de PP-g-MAH [85].

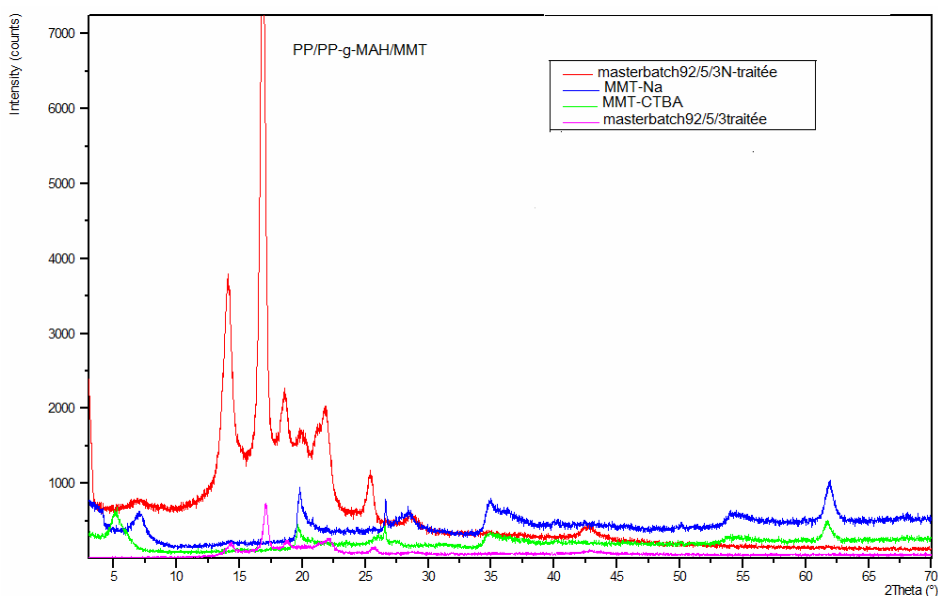
Avec conservation du pic à  $2\theta=15.77^{\circ}$  et  $d_{(001)}=4.45 \text{ \AA}$  de la montmorillonite dans le nanocomposite masterbatch 90/5/5N-traitée ce qui implique que la structure de la montmorillonite a été maintenue pendant et après la préparation (voir annexe 4 tableau.1).



**Figure.12:** Spectres DRX des nanocomposites PP/PP-g-MAH/MMT préparés par voie masterbatch ayant les formulations :

1)92/5/5N-traitée 2)MMT-Na 3)MMT-CTBA 4)92/5/5- traitée

Dans la figure (13) la position du pic de la MMT-Na qui a été observé à  $2\theta = 7.4^\circ$  avec une distance interfoliaire  $d_{001} = 12 \text{ \AA}$  a été maintenue dans le composite PP/PP-g-MAH/3%MMT-N-traitée, il a été observé à  $2\theta = 7.5^\circ$  avec une distance interfoliaire  $d_{001} = 11.77 \text{ \AA}$ , ce résultat implique que l'espace interfoliaire de 3% de la MMTN-traitée n'a pas changé en faisant la transformation de cette dernière avec le PP et le PP-g-MAH à  $190^\circ\text{C}$  par voie masterbatch. Cependant, on note que le pic du nanocomposite PP/PP-g-MAH/MMT traitée a disparu en ajoutant la charge traitée et le compatibilisant PP-g-MAH. Cette observation indique clairement l'exfoliation ou au moins l'intercalation de la montmorillonite dans la matrice PP avec l'existence d'une certaine quantité de PP-g-MAH. Le PP-g-MAH ici joue le rôle d'un compatibilisant en faisant des interactions suffisantes avec la MMT traitée et le polypropylène [85].



**Figure.13** : Spectres DRX des nanocomposites PP/PP-g-MAH/MMT préparés par voie masterbatch ayant les formulations :

1)92/5/3N-traitée, 2)92/5/3 traitée, 3)MMT-Na et 4)MMT-CTBA

**Tableau-6:** Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des nanocomposites préparés par voie de masterbatch PP/PP-g-MAH/MMT et de la charge.

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001}(A^{\circ})$
MMT-Na	6.25	14.12
CTBA-MMT	5	17.9
PP	6.16	14.37
PP/PP-g-MAH/5%MMTN-traitée	7.4	14.12
PP/PP-g-MAH/5%MMT traitée	6.4	13.84

### II.3. propriétés mécaniques

#### II.3.1 Echantillons préparés par voie masterbatch avec refroidissement par recuit

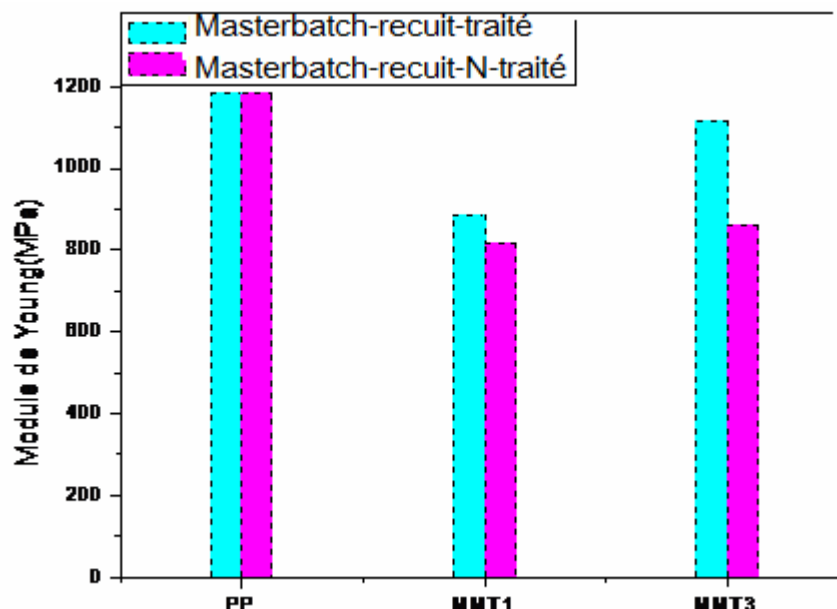
Dans Les figures (14 et 15) représentant le module de Young ainsi que la résistance au choc des échantillons traités et non traités préparés par la méthode masterbatch avec recuit, le module de Young n'est pas amélioré pour les pourcentages de 1 % et 3 % de la montmorillonite que ce soit pour les échantillons traités ou non

traités. Bien qu'une amélioration a été notée pour la résistance au choc avec 1% de la MMT non traitée et traitée et aussi avec 3% de la MMT non traitée.

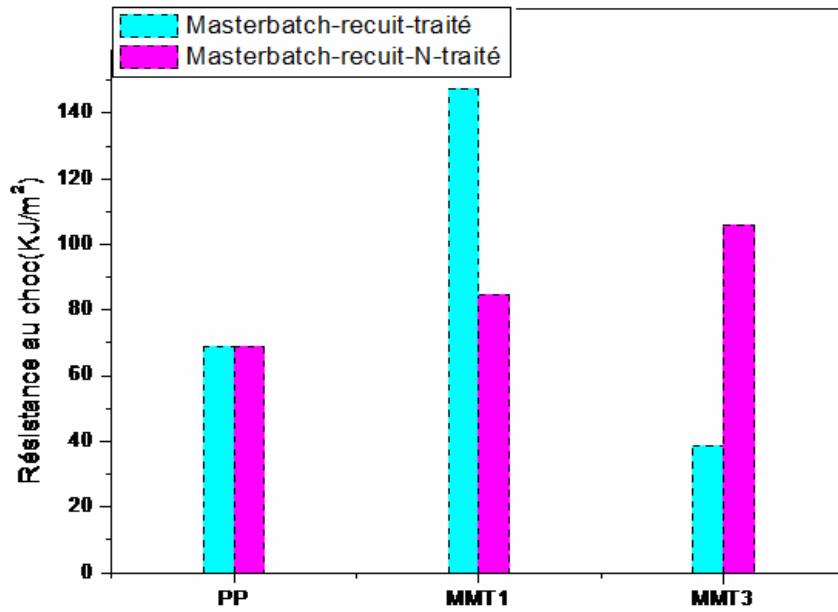
Cette augmentation de la résistance au choc observée peut être due à la création d'une région interfaciale par l'introduction du compatibilisant de type polypropylène greffé par l'anhydride maléique, cette dernière est capable de résister à la propagation des fissures beaucoup plus que la matrice polymère seule et en même temps elle tend à gêner le transfert de tensions et masque la rigidité des particules de la charge, ce qui se traduit par une diminution du module de Young [9].

La figure 16 représentant la contrainte au seuil des différents échantillons traités et non traités préparées par la méthode de masterbatch avec recuit et pour différents taux de charge a montré une augmentation de cette dernière surtout pour 3 % de la MMT traitée.

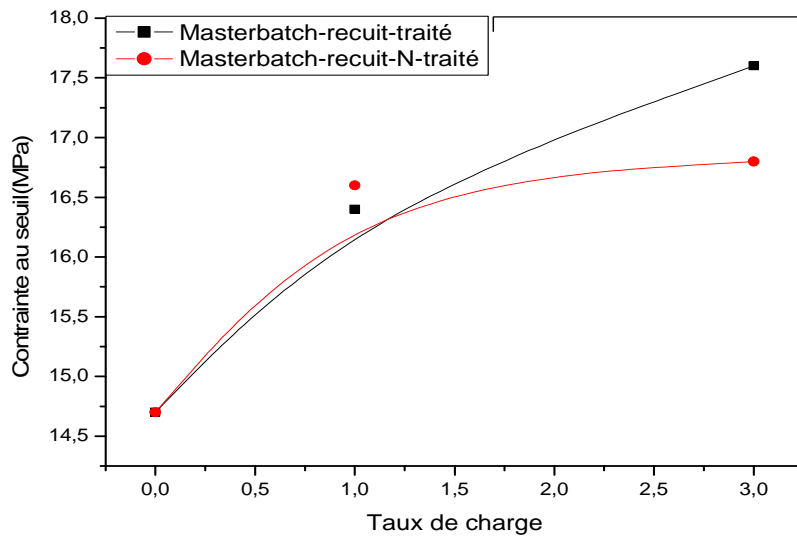
Selon certains auteurs l'augmentation de la contrainte du système chargé se traduit par une décohésion des particules de la matrice avant tout autre mécanisme de déformation [8]. Ceci peut expliquer la diminution de la résistance au choc pour 3% de la MMT traitée. En effet le recuit provoque l'augmentation de la contrainte au seuil surtout si le temps de recuit est long [86].



**Figure.14 :** Variation du module de Young en fonction du taux de la charge (effet de traitement de surface de la charge sur la transformation masterbatch avec recuit)



**Figure.15 :** Variation de la résistance au choc en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface par la transformation par masterbatch avec recuit)



**Figure.16 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge des échantillons traités et non traités pour la transformation masterbatch par recuit.

**Tableau.7:** valeurs des module de Young (E) et de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) en fonction du taux de la charge (effet de traitement de surface de la charge par la transformation master avec recuit)

matériau	masterbatch recuit traité		masterbatch recuit N-traité	
	$\sigma_y$ (Mpa)	E(Mpa)	$\sigma_y$ (Mpa)	E(Mpa)
PP pur	14.7	1183.6	14.7	1183.6
PP/MAH	17.9	849.7	17.9	849.7
MMT 1	16.4	885.4	16.6	818.6
MMT 3	17.6	1117.1	16.8	862.4

**Tableau.8 :** valeurs de la résistance au choc  $a_k$  des nanocomposites PP/PP-g-MA/charge préparés par la méthode masterbatch avec recuit.

matériau	masterbatch recuit traité	masterbatch recuit N-traité
	$a_k$ (KJ/m <sup>2</sup> )	$a_k$ (KJ/m <sup>2</sup> )
PP pur	68.7	68.7
PPMAH	110.8	110.7
MMT 1	147.4	84.5
MMT 3	38.8	105.8

### II.3.2 Echantillons préparés par voie masterbatch avec refroidissement par trempé

Comme on peut le voir sur les figures (17 et 18) représentant le module de Young et la résistance au choc des échantillons préparés par la méthode de masterbatch avec le refroidissement par la trempé, le module de Young s'est amélioré pour le composite à base de 1% et 3% de la MMT traitée et à faible taux avec 3% de la MMT non traitée.

Comme les spectres de rayons X ont montré une intercalation des chaînes de polypropylène dans la montmorillonite avec 1% et 3 % de la MMT traitée,

l'amélioration du module de Young ne peut être due qu'à un transfert de contrainte entre la résine et les feuillets d'argile et donc à une amélioration des interactions interfaciales dont la valeur du module est sensible [53,87-88].

L'amélioration également de la résistance au choc a été constatée respectivement pour 1% et 3 % de la MMT traitée et non traitée. L'effet est plus remarquable avec la MMT traité ceci devrait être le résultat de l'interaction améliorée due à la diffusion interne et à l'enchevêtrement entre les chaînes de PP et les feuillets d'argile dans le cas de la MMT traitée [39,89-90]. Selon Kawasumi et al. [47], la force d'intercalation est due à la liaison hydrogène entre les groupements MAH du compatibilisant PP-g-MAH et les groupements hydroxyles des couches de silicates. L'interaction entraîne la séparation des feuillets de l'argile. Le nombre de groupements actifs présents dans le compatibilisant donne le taux d'intercalation du polymère dans les feuillets d'argile.

Pour le pourcentage 5% en augmentant la charge l'agrégation prend place une décroissance dans le module de Young a été notée.

Au point 5% étant donné qu'il ya agrégation on s'attend à une fragilité du matériau, durant le processus du choc la contrainte dans l'échantillon peut être dispersée par les couches intercalées de la MMT/tactoids avec un haut rapport contrainte/module supérieur à la matrice. Les deux aspects sont compétitifs et vont décider de la résistance au choc des nanocomposites. Une augmentation de la résistance au choc dans le cas de 5 % de montmorillonite traitée/non traitée a été notée et une diminution du module de Young [83].

La figure 19 représentant la contrainte au seuil d'écoulement des échantillons traités et non traités en fonction du taux de charge préparés par la méthode masterbatch avec refroidissement par trempe montre une amélioration de la contrainte au seuil d'écoulement surtout pour 1% et 3% de la MMT traitée, cela signifie que cette propriété varie selon la même tendance que le module de Young, la MMT traitée a entraîné une augmentation de cette propriété par rapport à celle non traitée.

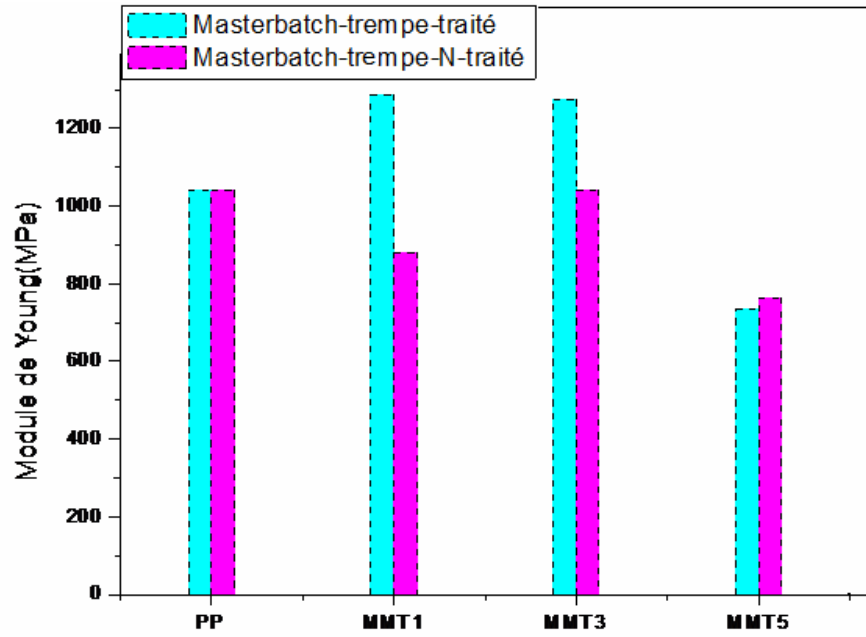


Figure.17: Variation du module de Young en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface sur la transformation par masterbatch avec la trempe)

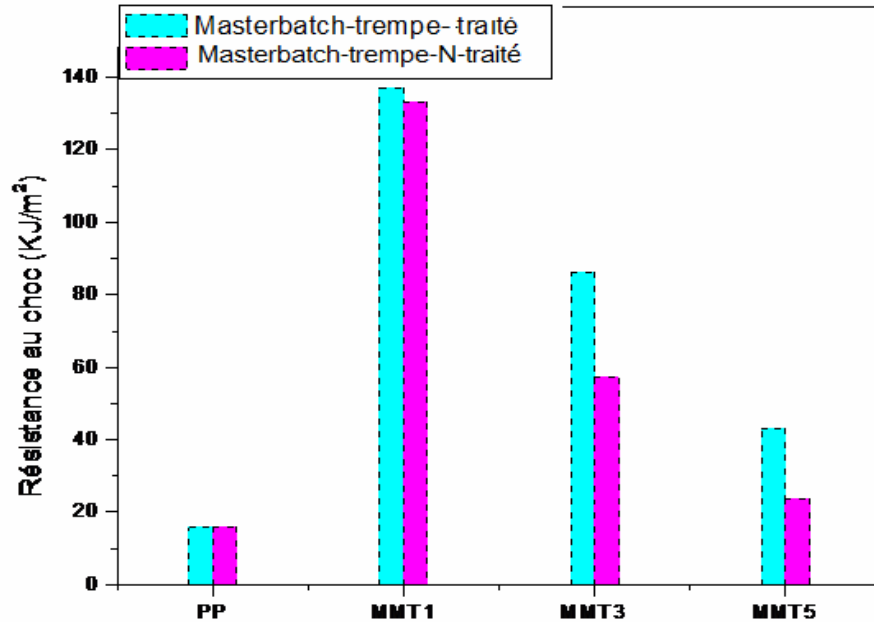
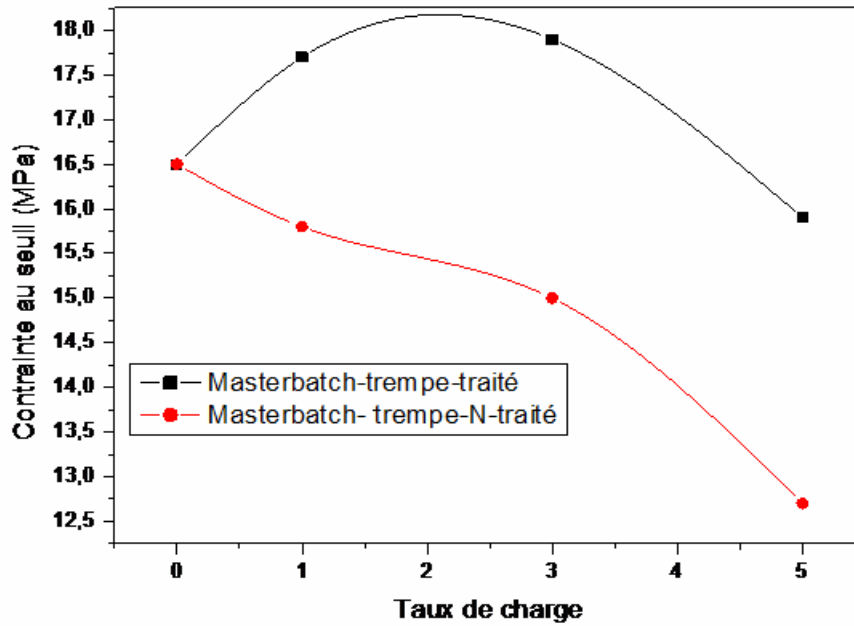


Figure.18: Variation de la résistance au choc en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface pour la transformation masterbatch avec trempe)



**Figure.19 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction taux de la charge (effet du traitement de surface dans le cas de la transformation masterbatch par trempe)

**Tableau.9:** valeurs des module de Young (E) et de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface pour la transformation par masterbatch avec la trempe)

matériau	masterbatch trempe traité		masterbatch trempe N-traité	
	$\sigma_y$ (Mpa)	E(Mpa)	$\sigma_y$ (Mpa)	E(Mpa)
PP pur	16.5	1039.4	16.5	1039.4
PP/MAH	17	719.9	17	719.9
MMT 1	17.7	1287.8	15.8	880.4
MMT 3	17.9	1274.7	15	1041.6
MMT 5	15.9	733.3	12.7	764.7

**Tableau. 10:** valeurs de la résistance au choc en fonction du taux de la charge (effet du traitement de surface par la transformation masterbatch avec trempe

matériau	masterbatch trempe	masterbatch trempe N-
	traité $a_k(\text{KJ/m}^2)$	traité $a_k(\text{KJ/m}^2)$
PP pur	16	16
PPMAH	154.9	154.9
MMT 1	137.2	133.1
MMT 3	86	57.2
MMT 5	43.1	23.8

### II.3.3 Comparaison des échantillons préparés par voie directe et par voie masterbatch avec refroidissement par trempe

Dans les figures (20 et 21) illustrant le module de Young et la résistance au choc des échantillons non traités préparés par voie directe et masterbatch avec refroidissement par trempe la méthode directe a démontrée une amélioration du module de Young par rapport à la méthode masterbatch. Cette amélioration peut être due au rapport de forme de notre argile non traitée, un grand rapport de forme augmente la performance mécanique du matériau en plus du perfectionnement de l'interface [13, 17, 30, 87].

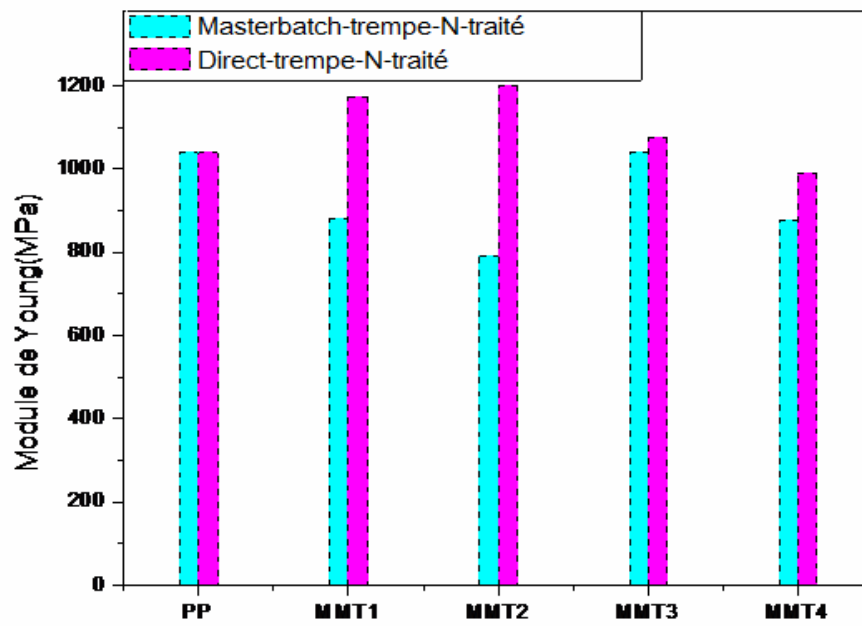
La figure 22 ainsi que les figures précédentes présentent une augmentation des propriétés mécaniques dans la méthode directe avec le faible taux de charge non traitée ceci est cohérent avec les résultats de C.L.Wu et al. [91] qui selon ce dernier la majorité des particules non traitées seront exposées à la matrice polymérique la grande possibilité existante est celle qui augmente l'interaction entre les particules et la matrice ce qui en découle une meilleure homogénéité du composite MMT-N-traité/PP qui va certainement être bénéfique au transfert de la contrainte.

Concernant la résistance au choc figure 21 on a noté une amélioration de cette propriété pour les différents taux de charge que ce soit avec la voie directe ou masterbatch. Une nette augmentation de cette propriété a été observée avec 1% et 2% de la MMT non traitée préparées par voie masterbatch et aussi avec 3%et 4% de la MMT non traitée par voie directe.

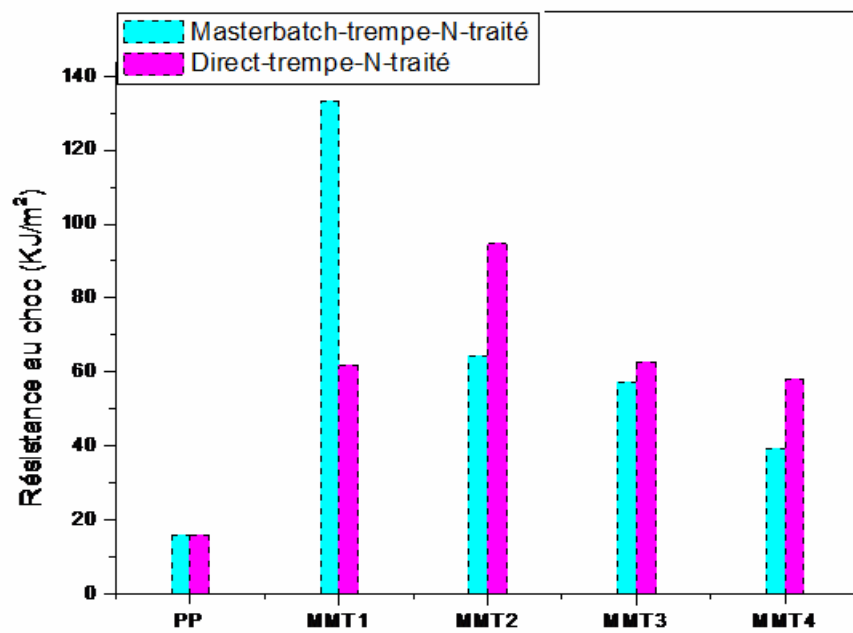
En effet l'augmentation des propriétés mécaniques avec le faible taux de charge peut être due à la dispersion uniforme de la MMT dans la matrice, cette dernière décroît avec l'augmentation du taux de la MMT qui favorise l'agrégation de cette dernière [35].

Pour 4% d'argile non traitée, on a constaté une diminution du module dans les deux méthodes due à la diminution de la dispersion uniforme ce qui a favorisé l'agrégation de la montmorillonite [83].

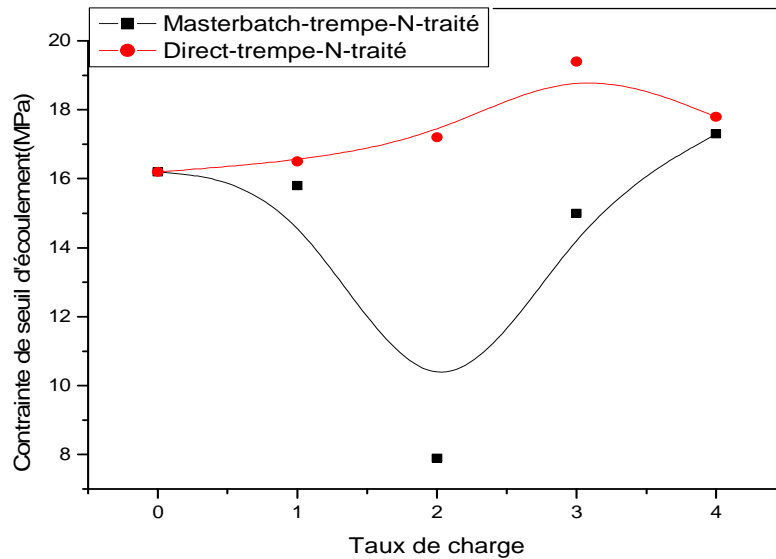
La figure 22 illustre la contrainte au seuil d'écoulement des échantillons préparés par la voie directe et masterbatch avec refroidissement par la trempe contenant la MMT non traitée montre une augmentation de la contrainte au seuil dans le cas de la méthode directe surtout pour 3% de MMT non traitée par rapport à la méthode masterbatch.



**Figure.20 :** Variation du module de Young en fonction du taux de charge non traité (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)



**Figure.21 :** Variation de la résistance au choc en fonction du taux de charge (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)



**Figure.22 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge non traitée (effet de la méthode de transformation)

**Tableau.11:** valeurs du module de Young (E) et de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) en fonction du taux de charge non traitée (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

matériau	Masterbatch trempe N- traité		Direct trempe N-traité	
	$\sigma_y$ (Mpa)	E(Mpa)	$\sigma_y$ (Mpa)	E(Mpa)
PP pur	16.2	1039.4	16.2	1063.4
PPMAH	18.4	719.9	17.3	1063
MMT 1	15.8	880.4	16.5	1174
MMT 2	7.9	792	17.2	1200
MMT 3	15	1041.6	19.4	1076.3
MMT 4	17.3	876	17.8	990.8

**Tableau.12:** valeurs de la résistance au choc en fonction du taux de charge non traitée (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

matériau	masterbatch trempe N- traité $a_k$ (KJ/m <sup>2</sup> )	Direct trempe N- traité $a_k$ (KJ/m <sup>2</sup> )
PP pur	16	16.
MMT 1	133.1	62
MMT 2	64.4	49.6
MMT 3	57.2	62.8
MMT 4	39.1	58.2

**Tableau.13:** valeurs de l'indice d'écoulement de quelques nanocomposites (PP/PP-g-MAH/MMT) préparés par la méthode directe et masterbatch.

Echantillons	PP	95/0/5	95/5/0	80/5/3N- traitée	80/5/3- traitée
Indice d'écoulement(n) Masterbatch	0.1248	0.1249	0.1249	0.125	----
Indice d'écoulement(n) Directe	0.1248	0.126	0.1249	0.1249	0.1249

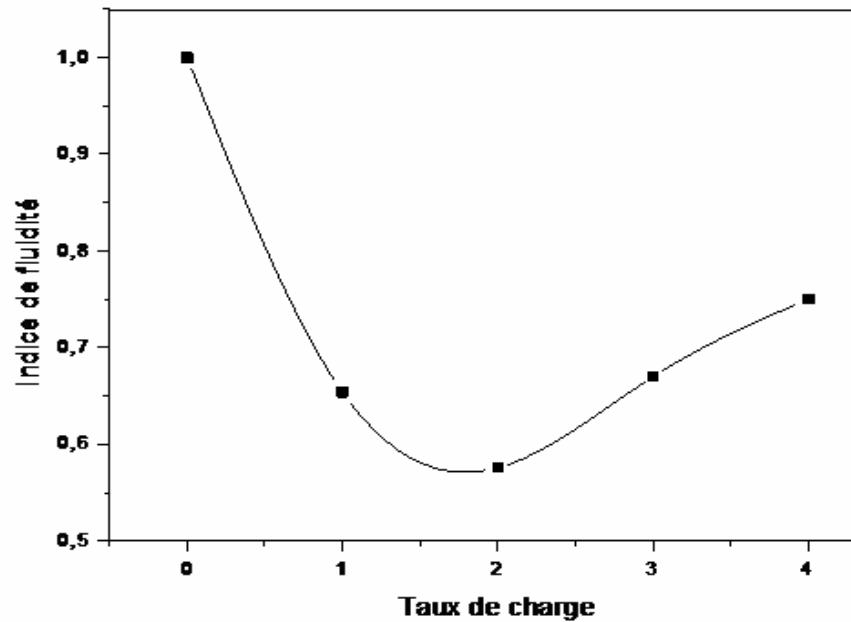
## II.4. Propriétés rhéologique

### II.4.1. Indice de fluidité

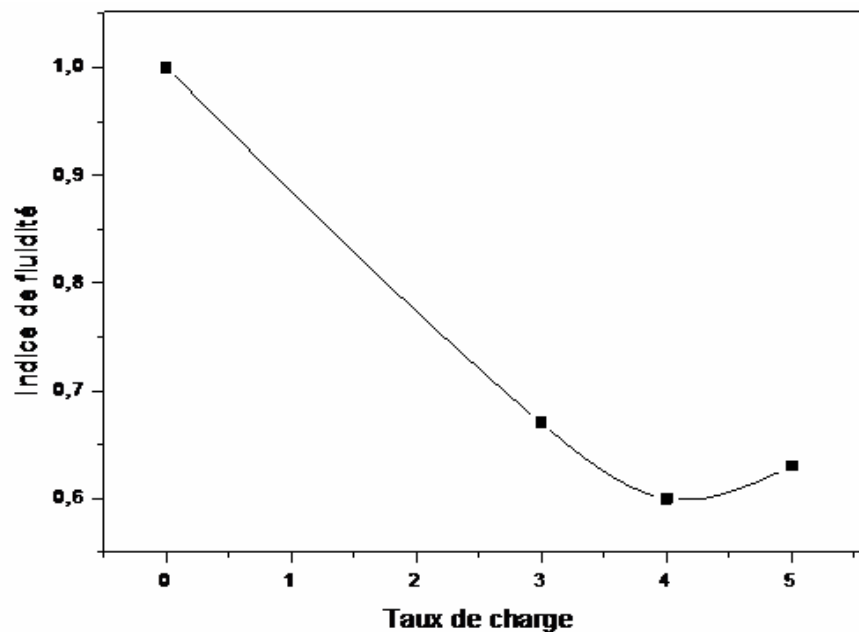
La figure (23, 24) représentant l'indice de fluidité des échantillons non traités en fonction du taux de charge préparés par la méthode masterbatch et directe avec le refroidissement par trempe montrent une diminution de l'IF avec l'augmentation de la charge dans la méthode directe; la diminution de IF démontre l'augmentation des interactions et donc de performance mécanique comme nous l'avons constaté dans le module de Young, la contrainte au seuil et la résistance au choc avec les différents taux de la MMT par la méthode directe.

La transformation masterbatch démontre une diminution de l'IF avec le taux 2% puis une augmentation lorsque le taux augmente à 4 % cette augmentation reflète la diminution de quelques propriétés comme la résistance au choc et la contrainte au seuil pour 3% et 4% de la MMT non traitée.

La figure 26 représente les échantillons préparés par masterbatch et avec un traitement de surface pour le taux de 3%. Une diminution de l'indice de fluidité est remarquable pour la MMT traitée ceci montre l'effet du traitement qui a augmenté les interactions et a joué un rôle positif sur les autres propriétés mécaniques déjà cités. Ces résultats confirment bien les résultats obtenus pour les propriétés mécaniques.



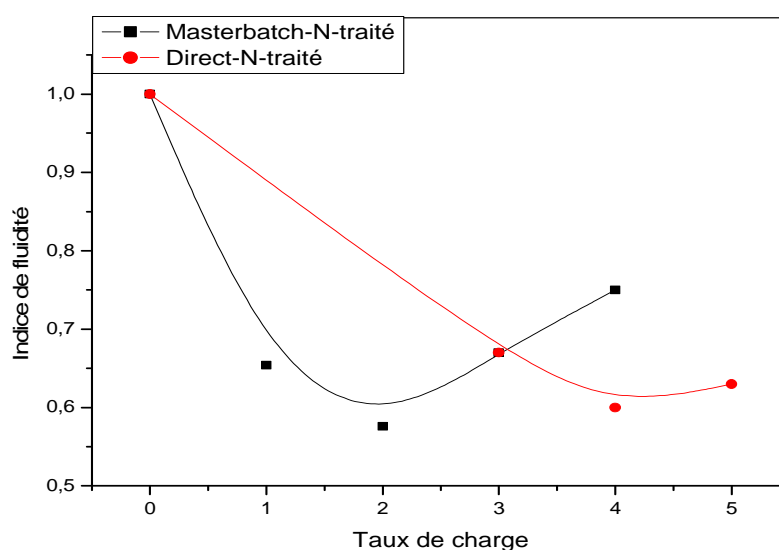
**Figure.23 :** influence du taux de charge sur l'indice de fluidité de la transformation masterbatch.



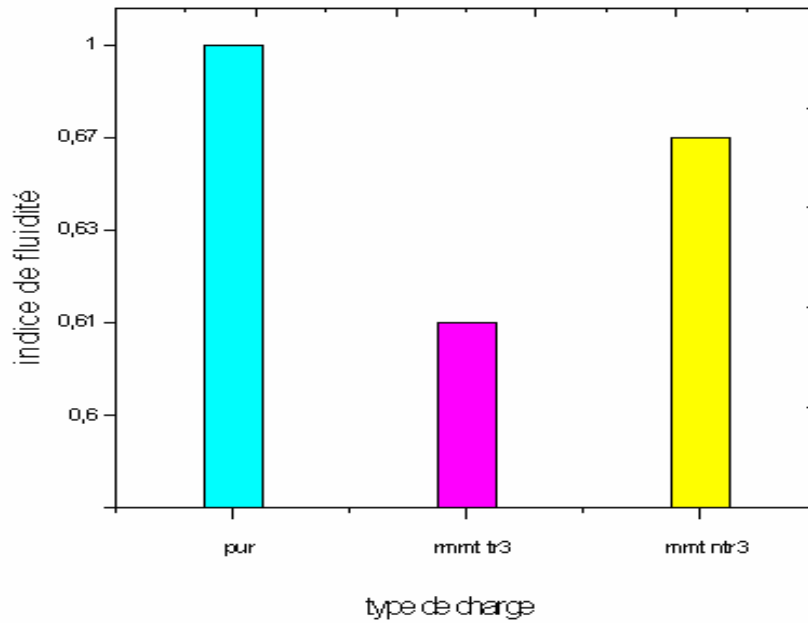
**Figure.24 :** influence du taux de chargé sur indice de fluidité pour la transformation directe.

**Tableau.14:** valeurs de l'indice de fluidité en fonction du taux de charge (effet de la méthode de transformation directe et masterbatch)

matériau	Masterbatch N-traité	direct N-traité
	IF (g/10mn)	IF(g/10mn)
PP pur	1	1
PPMAH	-	0.88
MMT 1	0.654	-
MMT 2	0.576	-
MMT 3	0.67	0.67
MMT 4	0.75	0.60
MMT 5	-	0.63



**Figure.25:** Effet de la transformation sur l'indice de fluidité en fonction du taux de charge



**Figure.26:** Effet du traitement de surface sur l'indice de fluidité du nanocomposite PP/PP-g-MAH/3%MMT

## II.4.2. Viscosité

### a) Transformation masterbatch

La figure (27) montre la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les nanocomposites contenant 5% de la MMT traitée et non traitée préparée par la méthode de masterbatch avec ou sans compatibilisant PP-g-MAH, l'ajout de 5% de la charge dans ce cas a entraîné une augmentation de la viscosité bien que l'effet du traitement de surface avec ce taux n'est pas remarquable, la viscosité était identique que ce soit pour le nanocomposite contenant la charge traitée ou le nanocomposite contenant la charge non traitée. Ces résultats expliquent la diminution du module de Young et de la contrainte au seuil d'écoulement obtenu avec 5% de la MMT traitée des échantillons préparés par masterbatch.

Dans la figure (28), le taux 3% de la MMT traitée en présence de PP-g-MAH dans le nanocomposite présente une augmentation de la viscosité pour des vitesses de cisaillement élevées, ce qui peut être expliqué par l'amélioration des interactions entre le polymère, le compatibilisant PP-g-MAH et la MMT, ces résultats confirment aussi l'augmentation des propriétés mécaniques pour 3% de la MMT traitée.

La transformation directe et la transformation masterbatch montrent une diminution de la viscosité en augmentant les vitesses de cisaillement ; cela signifie que l'ajout de la montmorillonite dans le polypropylène n'a pas changé le nature pseudo plastique de la matrice polypropylène dans les deux méthodes.

Certains auteurs [92] ont trouvé que la viscosité du polypropylène et le taux de cisaillement diminuent avec l'augmentation du taux de cisaillement indiquant un comportement pseudo plastique, les mêmes auteurs ont confirmé que la viscosité des nanocomposites dépend fortement des caractéristiques des particules à la surface. L'incorporation de la charge avec les différents pourcentages a entraîné une augmentation de la viscosité.

Pour les faibles vitesses de cisaillement les feuillets de silicates avec le haut rapport de forme sont bien séparées, ce qui a augmenté la viscosité mais au contraire pour les hautes vitesses de cisaillement, les feuillets sont orientés dans la direction de l'écoulement ce qui conduit par conséquent à la réduction de la viscosité ceci est consistant avec les résultats de Boucart et coll. [93] et selon J.Li et coll. [94] une interaction intense entre des feuillets exfoliés et les chaînes de polymère fait augmenter la viscosité et cause un cisaillement marqué c'est ce qui a été observé pour 3% et aussi 1% et l'amélioration de leurs propriétés mécaniques.

## **b. Transformation directe**

Les courbes tendent vers les hautes vitesses de cisaillement. Pour ces grandes vitesses, nous pensons que l'effet de la charge est moins important. Lors de l'écoulement plus la vitesse augmente plus la distance entre les molécules diminue, la charge détruit les forces de cohésion existant entre les molécules ce qui diminue la densité d'enchevêtrement et diminue par conséquent la viscosité.

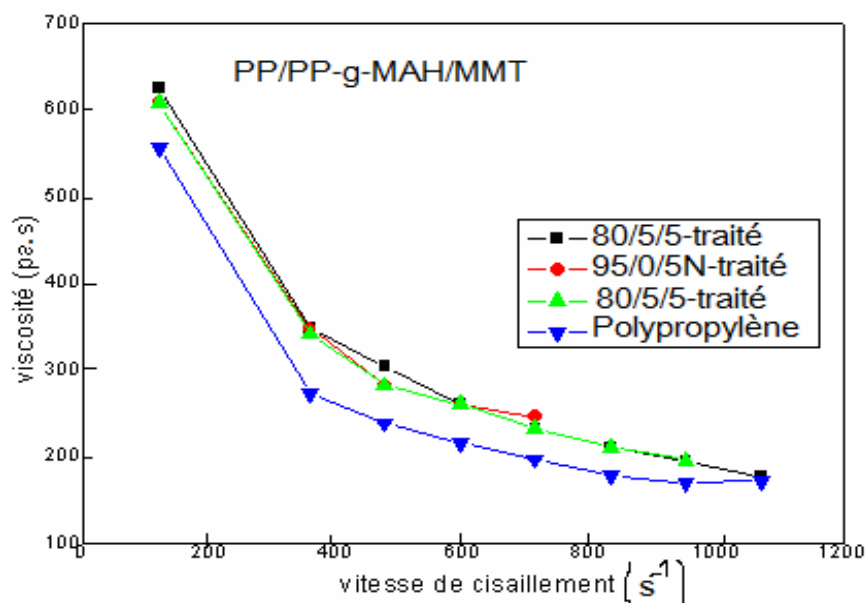
- La diminution de la viscosité des composites par l'introduction de l'agent de couplage dans la figure (29) est liée à un bon transfert de chaleur assurant ainsi une bonne fluidification des matériaux.
- Une nette augmentation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation directe. Plus le taux de charge augmente plus la viscosité augmente.

La figure (30) montre pour le taux 2 % de la MMT non traitée entraîne une augmentation de la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement et pour le taux de 4 % une augmentation de la viscosité mais cette fois ci aux grandes vitesses de cisaillement.

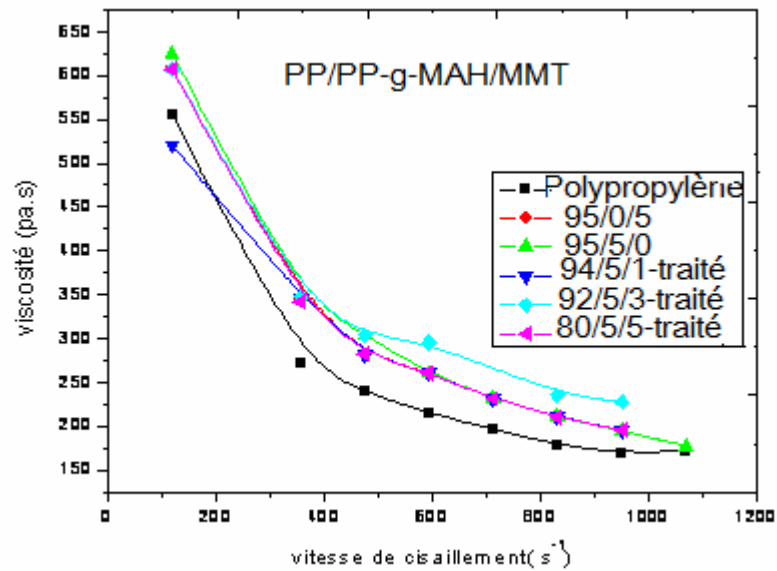
L'augmentation de la viscosité pour 2% explique l'amélioration du module de Young et la contrainte au seuil de la MMT non traitée en utilisant la voie directe.

**Tableau.15** : Valeurs de la viscosité et de la contrainte de cisaillement et de l'indice d'écoulement des différents nanocomposite (PP/MAH/MMT) préparé par la transformation de masterbatch.

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	72	120	140	150	160	170	180	184
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.416	12.36	14.42	15.45	16.5	17.5	18.5	18.95
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.870	5.092	5.159	5.189	5.217	5.243	5.267	5.277
$\eta$ (Pa.s)	624.61	346.99	303.64	260.26	231.62	210.56	194.77	177.34



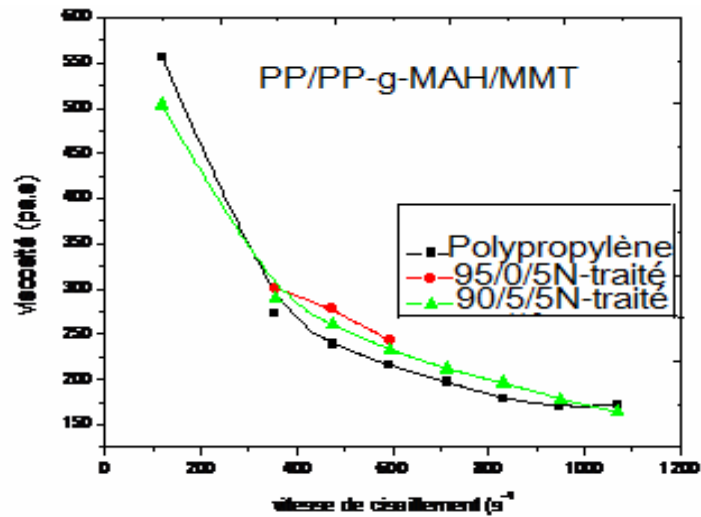
**Figure.27** : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation masterbatch à 190 °C (effet du traitement de surface)



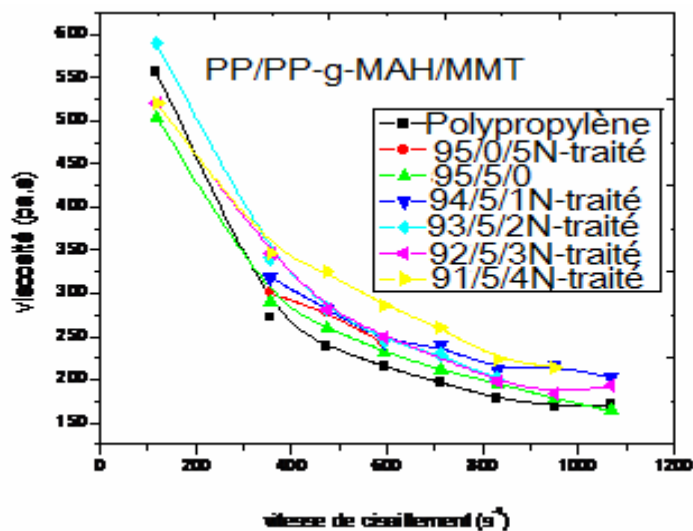
**Figure.28:** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation masterbatch à 190°C (effet du taux de la charge)

**Tableau.16 :** Valeurs de la viscosité, de la contrainte de cisaillement et de l'indice d'écoulement du polypropylène pur préparé par la transformation directe.

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	64	94	110	124	136	144	156	178
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.91	593.63	712.35	831.084	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.6	9.7	11.33	12.77	14	14.83	16.07	18.3
Log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.1804	3.9864	4.0547	4.1067	4.1469	4.1717	4.2064	4.2637
$\eta$ (Pa.s)	555.88	272.32	238.6	215.11	196.53	178.44	169.2	171.54



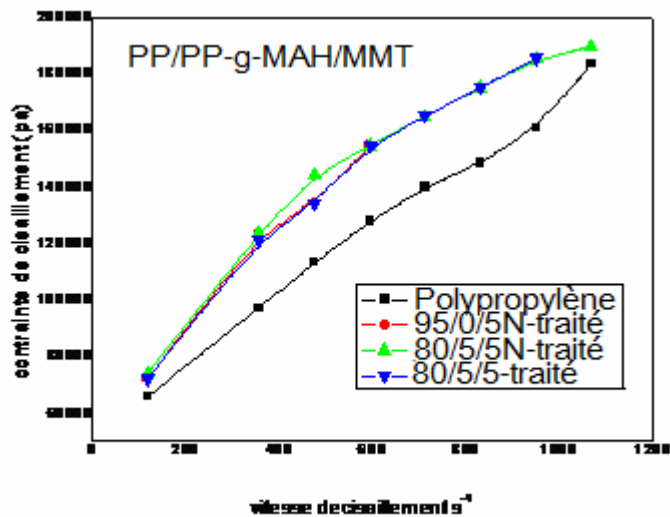
**Figure.29 :** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation directe à 190°C (effet de l'agent compatibilisant)



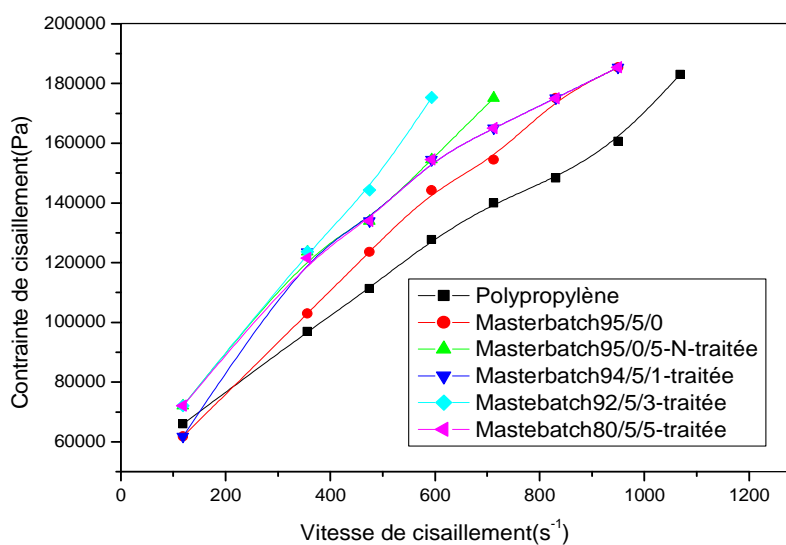
**Figure.30:** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la transformation directe à 190°C (effet du taux de la charge)

### II.4.3. Contrainte de cisaillement

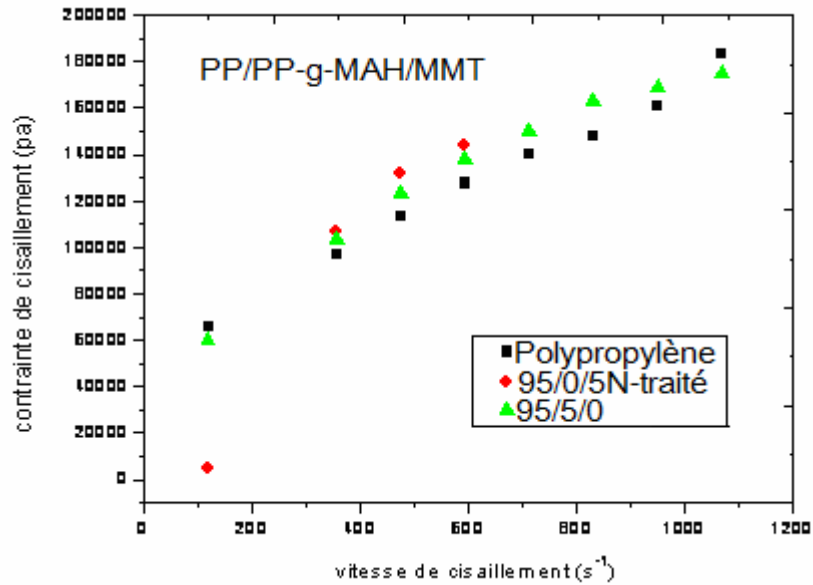
Les figures (31-34) représentant la variation de la contrainte de cisaillement des différents nanocomposites en fonction de la vitesse de cisaillement avec la transformation directe et la transformation master batch montrent une augmentation de la contrainte en augmentant les vitesses de cisaillement ; la contrainte de cisaillement varie selon la même tendance que la viscosité avec tous les échantillons.



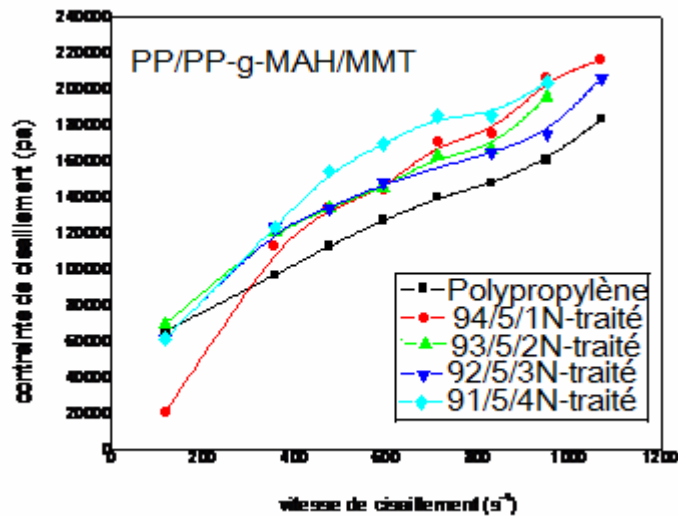
**Figure.31:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation masterbatch à 190°C (effet du traitement de surface)



**Figure.32:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation masterbatch à 190°C (effet du taux de charge)



**Figure.33:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation directe à 190°C (effet du compatibilisant)

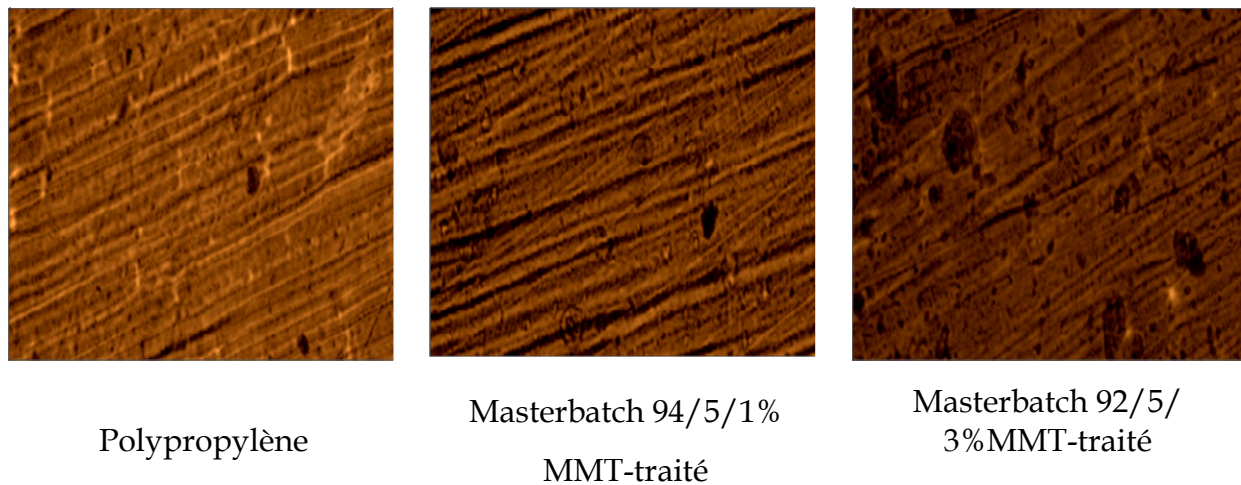


**Figure.34:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation directe à 190°C (effet du taux de la charge)

## II-5. Interprétation de la microscopie optique

Les images de la microscopie optique ont montré une amélioration de la dispersion en utilisant 3% de la MMT traitée et 1% de la MMT traitée. L'absence des agglomérats dans ces images indiquent que les particules de la charge sont sous forme des agrégats. La taille des agrégats ne peut être observée qu'avec le MET.

L'ajout de 5% de l'agent de couplage présente dans la figure 35 montre une différence de polarité des matrices, le greffage de PP-g-MA sur les chaînes de PP donne simultanément une agrégation à l'échelle macromoléculaire de particules de MMT-organophile [95], plus une intercalation à l'échelle nanoscopique [96].



**Figure.35 :** Microscopie optique du Polypropylène et ses nanocomposites préparés par voie directe et par masterbatch (fois 10).

# **Conclusion**

Le travail que nous venons d'exposer dans ce présent mémoire avait pour objectif l'étude et la maîtrise des paramètres qui influent sur la préparation des nanocomposites polypropylène/argile par extrusion réactive à l'état fondu.

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur les échantillons suivant : l'argile brute, la montmorillonite échangée au sodium MMT-Na et la montmorillonite échangée au tétrabutylchlorure ammonium MMT-CTBA. Nous avons incorporés un agent de couplage de type polypropylène greffé à l'anhydride maléique pour augmenter les interactions entre les différents composants.

La montmorillonite algérienne provenant de Maghnia la MAGHNITE a une composition d'un minéral silico-aluminate avec présence de magnésium.

Les nanocomposite sont préparés de deux manières : la voie directe en fondu et la voie par masterbatch. Les échantillons destinés aux propriétés mécaniques sont refroidis par recuit et par trempe. Ces nanocomposites sont caractérisés par spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF) et par diffraction de rayons X (DRX).

Les résultats de spectroscopie (IRTF) du greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes de PP montrent une nouvelle bande, celle du carbonyle de MAH sur les chaînes de PP, alors que la modification de la montmorillonite échangée au sodium MMT-Na par le surfactant le chlorure tétrabutyl ammonium (CTBA) montre une nouvelle bande, celle de C-N et l'absence des C-H du CTBA sur Le spectre IRTF du composé MMT-Na, confirmant ainsi la réussite de nos réactions.

#### **Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) obtenus montrent :**

- Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, ainsi qu'une apparition de nouvelles raies masquées initialement surtout vers  $2\theta=15^\circ$  et  $17^\circ$ .
- Un pic de diffraction de  $2\theta=6.25^\circ$  qui correspond à  $14.12 \text{ \AA}$  pour l'argile brute. La montmorillonite échangée au sodium présente un pic de diffraction  $2\theta=7.4^\circ$  et  $d=12 \text{ \AA}$  tandis que la montmorillonite organophile MMT-CTBA présente une augmentation assez élevée de  $2\theta=5^\circ$  et  $d=17.9 \text{ \AA}$  indiquant ainsi que les chaînes de CTBA ont augmenté l'espace interfoliaire de notre argile.
- L'évolution de la distance interfoliaire de la MMT traitée ( $d_{001}(\text{MMT-Na}) < d_{001}(\text{MMT-CTBA})$ ).

- Le pic  $2\theta$  du nanocomposite PP/PP-g-MAH/5%MMT traitée est déplacé vers les angles les plus élevés ( $2\theta = 6.4^\circ$ ), tandis que pour le nanocomposite; PP/PP-g-MAH/5 non traitée, le pic  $2\theta$  est maintenu constant ( $2\theta=7.4^\circ$ ). Dans ce cas l'exfoliation ou l'intercalation n'était pas achevée.
- La position du pic de la MMT-Na qui a été observé à  $2\theta = 7.4^\circ$  avec une distance interfoliaire  $d_{001}=12\text{\AA}$  a été maintenu dans le composite PP/PP-g-MAH/3%MMT-N-traitée, il a été observé à  $2\theta = 7.5^\circ$  avec une distance interfoliaire  $d_{001}= 11.77\text{\AA}$ , ce résultat implique que l'espace interfoliaire du nanocomposite à 3% de la MMT-N-traitée n'a pas changé en faisant la transformation par voie masterbatch.
- Le pic du nanocomposite PP/PP-g-MAH/3%MMT traitée a été disparu en ajoutant la charge traitée et le compatibilisant PP-g-MAH. Cette observation indique clairement l'exfoliation ou au moins l'intercalation de la montmorillonite dans la matrice PP. Le PP-g-MAH ici joue le rôle d'un compatibilisant en faisant des interactions suffisantes avec la MMT traitée et le polypropylène.

### **Les résultats des propriétés mécaniques**

- L'incorporation de 5% d'agent de couplage (MAH) avec les taux optimisés de 2.1% d'anhydride maléique (MAH) et 0.75 de dicumylde peroxyde (DCP), améliore la dispersion de la MMT dans la matrice d'où l'augmentation des propriétés mécaniques du matériau.
- La méthode masterbatch, avec refroidissement par recuit, a montré une amélioration de la résistance au choc avec 1% de la MMT non traitée et traitée et aussi avec 3% de la MMT non traitée tandis que le module de Young n'est pas amélioré pour les pourcentages 1% et 3% traités et non traités. La contrainte au seuil d'écoulement a été améliorée avec 3% de la MMT traitée.

Pour les échantillons préparés par voie masterbatch avec refroidissement par trempe.

- Le module de Young s'est amélioré pour le composite à base de 1% et 3% de la MMT traitée et à faible taux avec 3% de la MMT non traitée.
- L'amélioration également de la résistance au choc a été constatée respectivement pour 1% et 3 % de la MMT traitée et non traitée.
- Une augmentation de la résistance au choc dans le cas de 5 % de montmorillonite traitée et non traitée a été notée avec une diminution du module de Young.
- Une amélioration de la contrainte au seuil d'écoulement est notée surtout pour 1% et 3% de la MMT traitée, cela signifie que cette propriété varie selon la même tendance que le module de Young, la MMT traitée a entraîné une augmentation de cette propriété par rapport à celle non traitée.

Pour les échantillons préparés par voie directe et par voie masterbatch avec refroidissement par trempe.

- La méthode directe a démontré une amélioration du module de Young par rapport à la méthode masterbatch avec la MMT non traitée.
- Une nette augmentation de la résistance au choc est notée avec 1% et 2% de la MMT non traitée préparée par voie masterbatch et aussi avec 3% et 4% de la MMT non traitée par voie directe.
- Pour 4% d'argile non traitée, une diminution du module de Young dans les deux méthodes est constatée ; ceci est dû à la diminution de la dispersion uniforme qui a favorisé l'agrégation de la montmorillonite.
- Une augmentation de la contrainte au seuil dans le cas de la méthode directe surtout pour 3% de MMT non traitée est notée par rapport à la méthode masterbatch.

#### **Les résultats des propriétés rhéologiques ont montré que :**

- Une diminution de l'IF avec le taux 2% puis une augmentation lorsque le taux augmente à 4 % pour la transformation masterbatch. Cette augmentation reflète la diminution de quelques propriétés comme la résistance au choc et la contrainte au seuil pour 3% et 4 % de la MMT non traitée.

- Une diminution de l'indice de fluidité est remarquable pour la MMT traitée pour le taux 3%. Ceci montre l'effet du traitement qui a augmenté les interactions et a joué un rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques.
- Pour la méthode de masterbatch, avec ou sans compatibilisant PP-g-MAH, l'ajout de 5% de la charge a entraîné une augmentation de la viscosité bien que l'effet du traitement de surface avec ce taux n'est pas remarquable, la viscosité était identique que ce soit pour le nanocomposite contenant la charge traitée ou le nanocomposite contenant la charge non traitée. Le taux 3% de la MMT traitée en présence de PP-g-MAH dans le nanocomposite présente une augmentation de la viscosité pour des vitesses de cisaillement élevées.
- Pour la transformation directe et la transformation masterbatch, une diminution de la viscosité en augmentant les vitesses de cisaillement a été constatée, cela signifie que l'ajout de la montmorillonite dans le polypropylène n'a pas changé le nature pseudo plastique de la matrice polypropylène dans les deux méthodes.
- Une augmentation de la viscosité pour 2% : ceci explique l'amélioration du module de Young et la contrainte au seuil de la MMT non traitée en utilisant la voie directe.
- La transformation directe et la transformation masterbatch montrent une augmentation de la contrainte de cisaillement en augmentant les vitesses de cisaillement ; la contrainte de cisaillement varie selon la même tendance que la viscosité pour tous les échantillons.

### **Les résultats de la microscopie optique**

Une amélioration de la dispersion en utilisant 3% de la MMT traitée et 1% de la MMT traitée a été notée. L'absence des agglomérats dans ces images indiquent que les particules de la charge sont sous forme d'agrégats. La taille des agrégats ne peut être observé qu'avec le MET.

En perspective, nous envisageons :

- De faire l'analyse par la diffraction de rayons RX avec tous les pourcentages.
- Une étude par DSC afin de confirmer l'effet du traitement de surface et l'interface.
- Une étude par MET pour voir la dispersion à l'échelle nanométrique.

# **Références bibliographiques**

## *Bibliographie*

- [1] B.K.G.Theng, «The chemistry of clay –Organic Reactions»,Wiley,New York, 1974.
- [2] M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer-layered silicate Nanocomposite: preparation, properties and a new class of materials ».Mater.Sc. Eng. 28, 1-63, (2000).
- [3] A.Okada,Y.Fukushima, US Patent No.4739007;1988[assigned to Toyota Motor Co.,Japan].
- [4] P.Reichert, H.Nitz, S.Klinke, R.Brandsch, R.Thomann, R.Mulhaupt, Macromol Mater Eng 275, 8-17, (2000)
- [5] R.A.Vaia, E.P.Giannelis,MRS Bull 26(5),394-401(2001)
- [6] H.R.Dennis, D.L.Hunter,. Polymer 42(23)9513-9522(2001)
- [7] P.Amarellis, «Nanocomposite polyméthacrylate de méthyle–silicates lamellaires». Thèse de doctorat, PARIS 6, (2005)
- [8] R.Doufnoune, « Contribution à l'étude du comportement de composites PP/CaCO<sub>3</sub> en présence d'agents de couplage».Thèse de doctorat d'état, Université Ferhat ABBAS de Sétif, (1997)
- [9] 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 Ferhat ABBAS de Sétif, (2009).
- [10]D.Janeba, P.Cpcova, Z.Weiss, H.Schenk, «Characterisation of intercalated Smectites using XRD profile analysis in the low-angle region,Clays and Clay Minerals».46, 63-68(1998)
- [11] J-M.Gloaguen, J-M.Lefebvre, «Nanocomposites polymères/silicates en feuillets» Techniques de l'ingénieur, AM 5205-11
- [12] S.M.B.Nachtigall, M.Miotto, E.E.Schneider, R.S.Mauler, M.M.C.Forte «Macromolecular coupling agents for flame retardant materials». Eur. Polym. J. 42. 990-999, (2006)
- [13] T.S.Ellis and J.S.D'Angelo, J Appl Polym Sci, 90(6)1639-1647, (2003)
- [14] Na. Wang, «Influence de la particule MCM-41 sur le comportement mécanique et morphologique du polypropylène ». Sci.mat.tech. 497. 363-368 (2008)
- [15] N.Hasewaga, M.Kawasumi, M.Kato, A.Usuki, A.Okada, J Appl PolymSci 67(1)87-92, (1998)
- [16] P.C.LeBaron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, Appl Clay Sci 15,11-29, (1999)

- [17] J.M.Garces,D.J.Moll, *Adv Mater*12(23)1835-1839, (2000)
- [18] N.Hasewaga,H.Okamoto,M.Kawasumi, M.Kato, A.Tsukigase, A.Usuki, *Macromol Mater Eng*, 280/281,76-79(2000)
- [19] H.Ishida, S.Campbell, J.Blackwell, *Chem Mater*, 12(5)1260-1267(2000)
- [20] V.Mittal, « Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay». *Eur. Polym. Jour.* 43. 3727-3736 (2007)
- [21] D.Marchant, K.Jayaraman, *Ind Eng Chem Res*, 41(25)6402-6408, (2002)
- [22] N.Hasewaga , A.Usuki, *J Appl Polym Sci*, 93(1)464-470, (2004)
- [23] S. Fuzesséry, «Polypropylènes »Techniques de l'ingénieur .Paris.A3320-2(1999)
- [24] J.W.Gilman,A.Morgan, E.P.Giannelis, M.Wuthenow, E.Manias, «10<sup>th</sup> Annual BBC(Business Communications Co.,Inc) Conférence,(1999).
- [25] V.Favier, H.Chanzy, J.Y.Cavaillé, *Macromolécules*, 28,6365-6367, (1995).
- [26] C.Journet, «Conférence ARATEM-ARAMM,nouveaux matériaux et capteurs, Valence, (Octobre2000).
- [27] A.Dufresne, J.Y.Cavaillé, M.R.Vignon, *J.App.Polym.*, 64,1185-1194, (1997).
- [28] Y.Bréchet, J .Y.Cavaillé, E.Chabert, L.Chaseau, R.Denviel, L.Flandin, C.Gauthier, *Ad.Eng.Mater*, 3,571-577, (2001)
- [29] B.Hoffmann, C.Dietrich, R.Thomson, C.Friedrich, R.Mulhaupt, *Macromol.Rapid commun* 21,57, (2000)
- [30] G.Lagaly, *Appl.Clay Sci*, 15,1, (1997)
- [31] K.Yano, A.Usuki, A.Okada, *J.Polym Sci*,35,2289, (1997)
- [32] S.S.Ray, M.Bousmina, «Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposite :In greening the 21<sup>st</sup> century materials world». *Prog.Mat.Sci.*50. 962-1079, (2005).
- [33] S.Benfarhi, «Synthèse de matériaux nanocomposites par photopolymérisation», Thèse de doctorat d'état, Université de Batna, (2004)
- [34] P.F.Luckham, S.Rossi, «Colloidal and Rheological properties of bentonites suspensions» *Adv.Colloid Interface Sci*, 82, 43-92, (1999)
- [35] R.C.Mackenzi, «The montmorillonite differential thermal curve », 14-15, 1957

- [36] M.Boutahala, «Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée. Application à la conduction ionique». Thèse de magister, Université Ferhat ABBAS de Sétif, (1992)
- [37] A. Calvet, « Le Sol.Propriétés et fonctions» Tome.1: France Agricole, (2003)
- [38] L.Lepluart, «Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux » Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002)
- [39] R.Dohmann , «Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method» .Applied clay Sci, 34.38-46, (2006)
- [40] J.Golebiewski, A.Galeski, «Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA».J.Comp.Sci.Tech. 67.3442-3447, (2007)
- [41] A.Tijani, «Polypropylene-graft-maleic-nanocomposites: II- Fire behavior of nanocomposites produced under nitrogen and in air- ».Polym.Degrad.Stab.87. 43-49, (2005)
- [42] Y.C.Kim, S.J.Lee, J.C.Kim and H.Cho, «Effect of Maleated Polyethylene on the Rheological Properties of LLDPE/CLAY Nanocomposite». Polym.J. 37. 206-213, (2005)
- [43] K-N.Kim, H.Kim, J-W.Lee, Polym Eng Sci41 (11)1963-1999, (2001)
- [44] MJ.Chung, LW.Jang, J Appl Polym Sci 95(2) 307-311, (2005).
- [45] X.Liu, Q.Wu, Polymer 42 (25)10013-10090, (2001)
- [46] PH.Nam, P.Maiti, M.Okamoto,T.Kotaka, N.Hasewaga, A.Usuki, Polymer 42(23)9633-9640, (2001)
- [47] M.Kawasumi, N.Hasewaga, M.Kato, A.Usuki, A.Okada, Macromolecules 30, 6333-6338, (1997)
- [48] A.Usuki, M.Kato, Okada, T.Kurauchi, J Appl Polym Sci, 63,137-139, (1997)
- [49] JH.Kim, CM.Koo, Polymer 45 (22)7719-7727, (2004)
- [50] D.Dupuis, « nanocomposites à nanocharges lamellaires »Techniques de l'ingénieur, AM 3223-14
- [51] H.Sélogène; Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2006).

- [52] D.Garcia-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino, J.M.Pastor, « Polypropylene-clay nanocomposites : effet of compatibilizing agents on clay dispersion » Eur.Polym.Jour. 39. 945-950, (2003)
- [53] F.Perrin-Sarasin, M-T.Ton-That, M.N.Bureau, J.Denault, «Micro-and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites ». Polym.46. 11624-11634, (2005)
- [54] M.K ato, A.Usuki, A.Okada, «Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds». J Appl Polym Sci, 6.1728-1734, (1997)
- [55] T.Krishnamoorti, RA.Vaia, EP.Giannelis, «Structure and dynamics of polymer - layered silicate nanocomposites». Chem Mater, 9.1728-1734, (1996)
- [56] A.Usuki, Y.Kojima, M.Kawasumi, A.Okada, Y.Fusushima, T.Kurauchi, «Synthesis of Nylon -clay hybrid».J Mater Res. 8.1179-1184, (1993)
- [57] EP.Giannelis, «Polymer layered silicate nanocomposites». Adv Mater. 8.29-35, (1996)
- [58] SD.Hudson, Polyolefin nanocomposites,US Patent 5910,523,1999.
- [59] JW.Lee, YT.Lim, OO.Park, Polym Bull 45.191-198, (2000)
- [60] E.Manias, A.Touny, L.Wu, K.Strawhecker, B.Lu, TC.Chung, Chem Mater; 13.3516-3523, (2001)
- [61] JG.Ryul, PS.Lee, HS.Kim, JW.Lee, ANTEC, SPE Tech Pap. 47.2135-2139, (2001)
- [62] MT.Ton-That, K.Cole, J.Denault, Y.Simard, G.Enright, in: «Proceedings of ECM, Inc., nanocomposites 2002- the second world congress on nanocomposites», San Diego CA, September 2002.
- [63] Y.Tang, Y.Hu, L.Song, R.Zong, Z.Gui, Z.Chen, Polym Degrad Stabil. 82.127-131, (2003)
- [64] EC. Lee, DF.Mielewski, RJ.Baird, Polym Eng Sci 44.1773-1782, (2004)
- [65] J.N.Hay, S.J.Shaw, « A Review of nanocomposites». Private Communication. Chair of Materials Chemistry, University of Surrey, UK, (2000).
- [66] X.Kormann, «Synthesis and characterization of Thermoset-Clay nanocomposites». Ph.D Thesis , 41 Lulea University of Technology, Eden, (1999).
- [67] P.Reichert, J.Kressler, R.Thamann, R.Mulhaupt and G.Stopellmann, Acta Polym., 49, p. 116-123(1998).
- [68] J.Ma, Z.Qi, Z.Hu, J.Appl.Polym.Sci. 1, 82, 3611-3617, (2001).
- [69] F.S.D'yachkovskii, Trends in Poly.Sci. 1, 274, (1993).

- [71] J.G.Doh, I.Cho, « Synthesis and properties of Polystyrene-Organ ammonium montmorillonite Hybride». *Polym.Bull.* 41, 511-517(1998).
- [72] M.W.Weimer, H.Chen, E.P.Giannelis and D.Y.Sogah, «Direct Synthesis of dispersed nanocomposites by In Situ Living Free Radical Polymerisation using a silicate-anchored Initiator». *J Am.Chem.Soc.* 121, 1615-1616(1999)
- [73] M.Okamoto, S.Morita, H.Taguchi, Y.H.Kim, T.Kotaka et H.Tateyama, «Synthesis and Structure of Smectic Clay/Poy(methyl methacrylate) and Clay/Polystyrene nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerisation». *Polymer*,41, 3887-3890 (2000).
- [74] X.Fu, S.Qutubuddin, «Polymer-clay nanocomposites:exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene». *Polymer*,42,807-813, (2001)
- [75] B.Hoffmann, C.Dietrich, R.Thomson, C.Friedrich, R.Mulhaupt, *Macromol. Rapid commun*, 21, 57, (2000)
- [76] T.Koch, M.Menning, L.H.Schmidt, *Adv.Sci*, 681, (1999).
- [77] W.Huimin, M.Minghua, J.Yongei, L.Quingaschan, Z.Xiachong, W.Shikang, *Polym.Intern.*51,7, (2002)
- [78] N.Hasegawa, « The effect of cristallisation on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites». *Polym.Eng and Sci*, 12.1863-1864 (2002)
- [79] N. T. ThanhVan; thèse de doctorat, « Matériaux polymères et composites ».Institut national des sciences appliquées de Lyon , (2007)
- [80] O.Bouras ; Thèse de doctorat, «Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation» Université de Limoges , (2003)
- [81] D.Bensmail, «Adsorption de l'albumine humaine sur des matériaux à base de montmorillonites modifiées par différents cations» Thèse de magister, Université Ferhat ABBAS de Sétif, (2002)
- [82] S.Bertin, J.-J.Robin, «Study and characterisation of virgin and recycled LDPE/PP blends » *Europ.Polym.J*38. 2255-2264 (2002).
- [83] C.Ding, J.Demin, H.He, B.Guo, H.Hong, «How organo-montmorillonite truly affects the structure and the properties of polypropylene». *Polymer.Testing.* 24. 94-100 (2005)
- [84] A. Mellouki, « Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau hybride organo-minéral » Thèse de magister, Université Ferhat ABBAS de Sétif, (1998)

- [85] F-C.CHIU, S-M.Lai, J.W.Chen, P-H.Chu, «Combined effect of clay modification and compatibilizers on the formation and physical properties of melt-mixed PP/Clay nanocomposites »wiley.interscience,(2004)
- [86] N. Affes, « Effet de la trempe sur les propriétés mécaniques, thermiques et physiques du mélange PEBD/PP », Mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS de Sétif, (2006)
- [87] H.H. Kausch, P. Beguelin, and M.Fisher, *Mech. Compos. Mater.*,36,177(2000)
- [88]D.Schmidt, D. Shah, and E.P.Giannelis, *Curr.Opin. Solid State Mater.* 6,205(2002)
- [89] E.Fekete, SZ.Molnar, GM.Kim, GH.Michler, B.Pukanszky, «Aggregation, fracture initiation, and strength of PP/CaCO<sub>3</sub> composites». *J Macromol Sci Phys*; B38,885-899 (1999)
- [90] J.Jancar, A.Dianselmo, AT.Dibenedetto, «The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites». *Polym Eng Sci*; 32,1394-1399, (1992)
- [91] C.L.Wu, M.Q.Zhang, M.Z.Rong, K.Friedrich, «Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites ». *Compos.Sci.and.Tech.*62.1327-1340, (2002)
- [92] L.Zhao, J.Li, S.Guo, Q.Du, «Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites». *Polymer.* 47. 2460-2469, (2006)
- [93] S.Boucart, J.Duchet, JF.Gerard, P.Prele, S. Gonsalez, *Macromol Symp*;194,241-246,(2003)
- [94] J .Li, C.Zhou, G .Wang, D.Zhao, *J Appl Polym Sci*, 89,3609-3617, (2003)
- [95] D.Shi, W.Yu, Robert K.Y.Li, Z.Ke, J.Yin, « An investigation on the dispersion of montmorillonite (MMT) primary particles in PP matrix ». *Europ.Polym.J.*43.3250-3257(2007)
- [96] A.Hedayati, A.Arefazar, «Multi-scale analysis of polypropylene based organoclay containing composites ». *Polym.Test.*28. 128-138 (2009).

# **Annexes**

## Annexe :

### Annexe 01 : Transformation directe

**Tableau .1 : PP pur**

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	64	94	110	124	136	144	156	178
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.91	593.63	712.35	831.084	..949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.6	9.7	11.33	12.77	14	14.83	16.07	18.3
Log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.1804	3.9864	4.0547	4.1067	4.1469	4.1717	4.2064	4.2637
$\eta$ (Pa.s)	555.88	272.32	238.6	215.11	196.53	178.44	169.2	171.54

**Tableau 2 : Transformation directe de PP+PPgMa 5% + mmtnt 0%**

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	58	100	120	134	146	158	164	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.91	593.63	712.35	831.084	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	5.979	10.31	12.36	13.8	15.04	16.3	16.9	17.51
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	3.7766	4.0132	4.0924	4.1403	4.1775	4.2118	4.228	
$\eta$ (Pa.s)	503.58	289.44	260.26	232.468	211.13	196.13	177.93	163.87

**Tableau 3 : Transformation directe de PP+PPgMa 0% + mmtnt 5%**

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	5	104	128	140				
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.91	593.63	712.35	831.084	..949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	0.515	10.71	13.18	14.42				
log $\gamma$	2.074	2.55	2.676	2.77	2.85	2.919	2.977	3.028
log $\tau$	3.711	5.029	5.11	5.15				
$\eta$ ( Pa.s)	43.37	300.67	277.53	242.9				

**Tableau 4 : Transformation directe de PP+ PPgMa 5% +mmtnt 1%**

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	20	110	130	140	166	170	200	210
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.91	593.63	712.35	831.084	..949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	2.06	11.33	13.4	14.42	17.09	17.51	20.6	21.63
log $\gamma$	4.313	5.054	5.127	5.158	5.232	5.243	5.313	
log $\tau$	3.852	4.329	4.454	4.551	4.630	4.697	4.755	4.806
$\eta$ ( Pa.s)	173.5	318.08	282.16	242.91	240.02	210.7	216.88	202.43

**Tableau .5 :** Transformation directe de PP+ PPgma 5% + mmtnt 2%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	68	118	130	142	158	162	188	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7	12.15	13.4	14.6	16.3	16.7	19.36	
log $\gamma$	2.074	2.551	2.676	2.773	2.852	2.920	2.970	3.030
log $\tau$	3.845	4.085	4.127	4.165	4.211	4.222	4.287	
$\eta$ (Pa.s)	589.6	341.1	282.16	245.94	228.82	200.94	206.36	

**Tableau .6 :** Transformation directe de PP+ PPgma5% +mmtnt3%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	60	120	130	144		160	170	200
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.18	12.36	13.4	14.83		16.5	17.5	20.6
log $\gamma$	2.074	2.551	2.676	2.773	2.852	2.920	2.970	3.030
log $\tau$	4.79	5.092	5.127	5.171		5.217	5.243	5.313
$\eta$ (Pa.s)	520.5	346.99	282.16	249.81		198.53	184.24	192.8

**Tableau .7 :** Transformation directe de PP+ PPgma 5% + mmtnt 4%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	70	120	140	150	160	180		
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.21	12.36	14.42	15.45	16.5	18.54		
log $\gamma$	2.074	2.551	2.676	2.773	2.852	2.920	2.970	3.030
log $\tau$	4.857	5.092	5.158	5.188	5.217	5.268		
$\eta$ (Pa.s)	607.26	346.99	303.64	260.26	231.62	223.08		

## Annexe 02 : Transformation master

### 1. Transformation master avec la charge non traitée

**Tableau .1 :** Transformation master de PP+ppgma 5% + mmtnt 0%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	60	100	120	140	150	170	180	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.18	10.3	12.36	14.42	15.45	17.51	18.54	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.790	5.012	5.092	5.158	5.188	5.243	5.268	
$\eta$ ( Pa.s)	520.5	289.16	260.26	242.91	216.88	210.68	195.2	

**Tableau .2 :** Transformation masterbatch de PP+ ppgma 0% + mmtnt 5%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	70	120	140	150	170			
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.21	12.36	13.4	15.45	17.51			
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.858	5.092	5.127	5.189	5.243			
$\eta$ ( Pa.s)	607.26	346.99	282.16	260.26	245.8			

**Tableau .3 :** Transformation masterbatch de PP+ppgma 5% + mmtnt 1%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	60	110	120	140		160	200	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.18	11.33	12.36	14.42		16.48	20.6	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
Log $\tau$	4.790	5.054	5.092	5.159		5.217	5.3138	
$\eta$ ( Pa.s)	520.5	318.08	260.26	242.91		198.3	216.88	

**Tableau .4 :** Transformation masterbatch de PP+ ppgma 5% + mmtnt 2%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	60	110	120	140	150	160	170	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.18	11.33	12.36	14.42		16.48	20.6	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.790	5.054	5.092	5.159	5.188	5.217	5.243	
$\eta$ ( Pa.s)	520.5	318.08	260.26	242.91	216.88	198.3	184.35	

**Tableau .5 :** Transformation masterbatch de PP+ppgma 5% + mmtnt 3%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	65	120	130	150		160	180	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.7	12.36	13.40	15.45		16.5	18.54	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.826	5.092	5.127	5.188		5.217	5.248	
$\eta$ (Pa.s)	564.3	346.99	282.16	260.26		198.53	195.19	

**Tableau .6 :** Transformation masterbatch de PP+ppgma 5% + mmtnt 4%

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	70	120	140	150	160	180		
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.21	12.36	14.42	15.45	16.5	18.54		
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.858	5.092	5.159	5.189	5.217	5.268		
$\eta$ (Pa.s)	564.3	346.99	282.16	260.26		198.53	195.19	

**Tableau .7 :** Transformation masterbatch de PP+ ppgma 5% + mmtnt 5 %

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	72	120	140	150	160	170	180	184
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.416	12.36	14.42	15.45	16.5	17.5	18.5	18.95
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.870	5.092	5.159	5.189	5.217	5.243	5.267	5.277
$\eta$ (Pa.s)	624.61	346.99	303.64	260.26	231.62	210.56	194.77	177.34

### Annexe 03 : Transformation master avec la charge traitée

**Tableau .1 :** Transformation masterbatch de PP+ ppgma 5% + mmtt 1 %

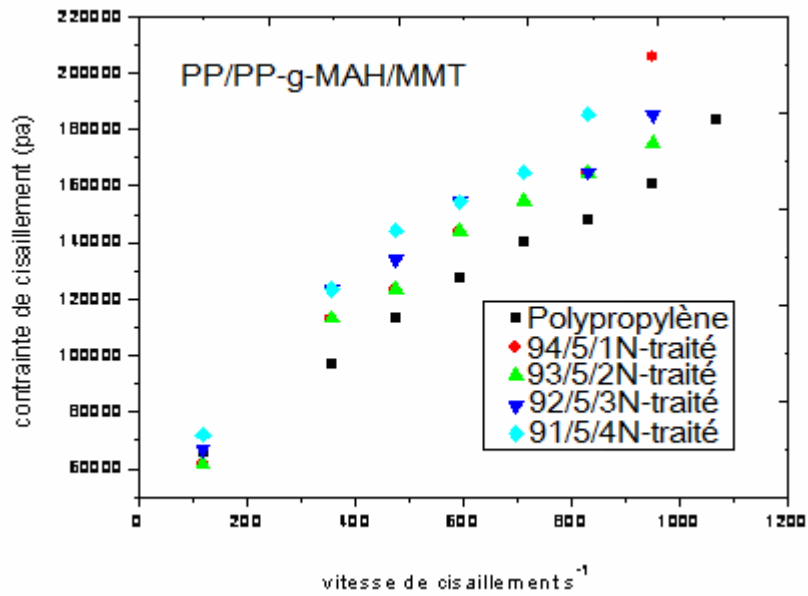
V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	60	120	130	150	160	170	180	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	6.18	12.36	13.4	15.45	16.5	17.51	18.54	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
Log $\tau$	4.790	5.092	5.127	5.189	5.217	5.243	5.268	
$\eta$ ( Pa.s)	520.5	346.99	282.16	260.26	231.62	210.56	195.2	

**Tableau.2 :** Transformation masterbatch de PP+ ppgma 5% + mmt 3 %

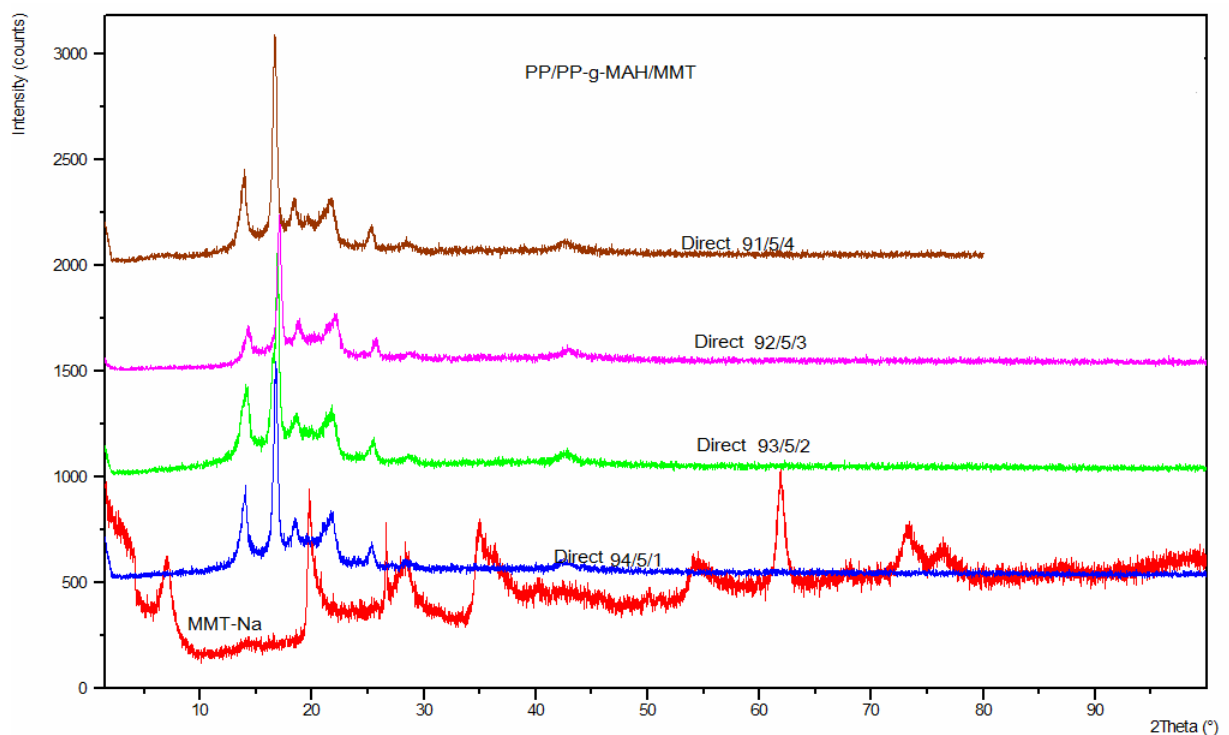
V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	70	120	140	170		190	210	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.21	12.37	14.43	17.53		19.60	21.65	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.860	5.092	5.159	5.244		5.292	5.335	
$\eta$ ( Pa.s)	624.61	346.99	303.64	260.26	231.62	210.56	194.77	177.34

**Tableau .3 :** Transformation masterbatch de PP+ ppgma 5% + mmt 5 %

V(mm/mn)	10	30	40	50	60	70	80	90
P(kg/cm <sup>2</sup> )	70	118	130	150	160	170	180	
$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	118.73	356.2	474.9	593.63	712.35	831.08	949.81	1068.5
$\tau \cdot 10^{-4}$ (MPa)	7.21	12.15	13.4	15.45	16.5	17.5	18.54	
log $\gamma$	3.8526	4.3298	4.4547	4.5516	4.6308	4.6977	4.7557	4.8069
log $\tau$	4.860	5.084	5.127	5.189	5.217	5.243	5.268	
$\eta$ ( Pa.s)	607.26	341.1	282.16	260.26	231.63	210.56	195.2	



**Figure.01 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents mélanges pour la transformation masterbatch à 190°C (effet de la charge)



**Figure.02 : A)** Superposé des spectres DRX des échantillons préparés par voie directe de l'argile et les nanocomposites PP/PP-g-MAH/MMT ayant les formulations :  
 1) MMT-Na ; 2) 94/5/1% MMT-N-traitée ; 3) 93/5/2% MMT-N-traitée ; 4) 92/5/3% MMT-N- traitée 5) 91/5/4% MMT- N- traitée

**Annexe 04 :**

**Tableau-1 :** Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des trois échantillons argile brute, MMT-Na, MMT-CTBA

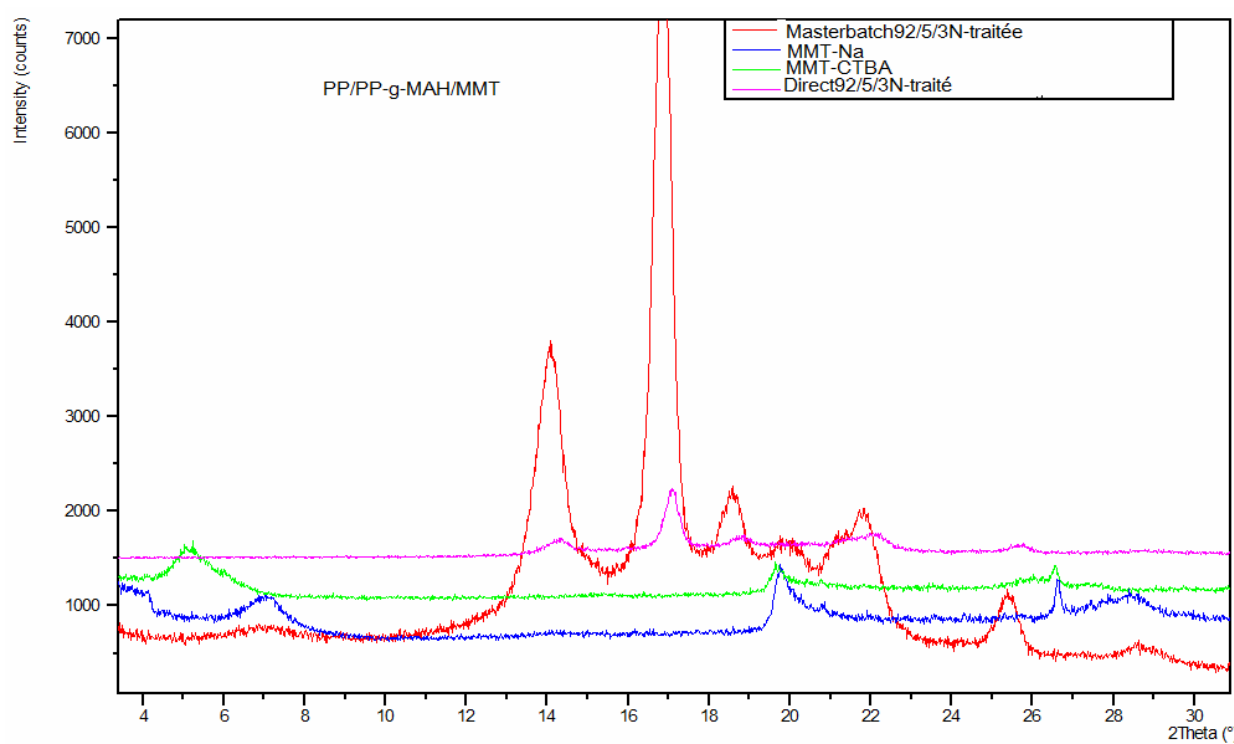
Argile brute		MMT-Na		MMT-CTBA	
2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)
6.25	14.12	7.4	12	5	17.9
20	4.45	20	4.45	20	4.45
20.7	4.3	26.25	3.39	26.25	1.74
23.6	3.77	28.32	3.15	35	2.56
26.25	3.39	35	2.56	62.5	1.48
28.12	3.18	36.35	2.46	73.75	1.28
35	2.56	54.2	1.69	76.25	1.24
36.35	2.46	62.5	1.48		
39	2.31	73.75	1.28		
42.5	2.12	76.25	1.24		
50.2	1.81				
55	1.82				
60	1.54				
62.5	1.48				
68.75	1.36				
73.75	1.25				
76.25	1.25				

**Tableau-2 :** Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des échantillons préparés par voie directe avec 5% d'anhydride maléique et de taux de charges non traitées à :1% ;2% ;3% et 4% .

Nanocomposite 1%direct		Nanocomposite 2%direct		Nanocomposite 3%direct		Nanocomposite 4%direct	
2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)
14.5	6.11	14.37	6.16	14.37	6.16	13.75	6.47
16.87	5.27	17.5	5.06	17.5	5.06	17.5	5.06
18.45	4.81	18.75	4.75	22.5	3.95	18.75	4.73
21.87	4.07	21.25	4.18	26.25	3.4	21.87	4.07
25.1	3.54	25	3.56	42.5	2.13	25	3.56
42.5	2.12	42.5	2.12			28.75	3.1
						42.5	2.13

**Tableau-3 :** Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des nanocomposites préparés par voie de masterbatch PP/PP-g-MAH/MMT ayant les formulations; 1)polypropylène pur (PP) 2) 95/0/5N- traitée) 3) 90/5/5 traitée et 4)90/5/5 N- traitée

PP pur		Masterbatch 95%/0/5%N-traitée		Masterbatch 90/5/5 traitée		Masterbatch 90/5/5N-traitée	
2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)
14.37	6.16	13.85	6.41	14.25	6.25	13.85	6.39
16.87	5.27	17.5	5.06	15	5.9	17.4	5.09
18.75	4.75	18.7	4.8	17.5	5.06	18.7	4.75
21.25	4.18	22.3	3.98	22.5	3.95	15.77	4.45
21.87	4.07			26.5	3.6	21.35	4.16
25.62	3.5			42.5	2.13	23.85	3.74
42.5	2.13					25.1	3.55
						27.5	3.24
						42.7	2.11

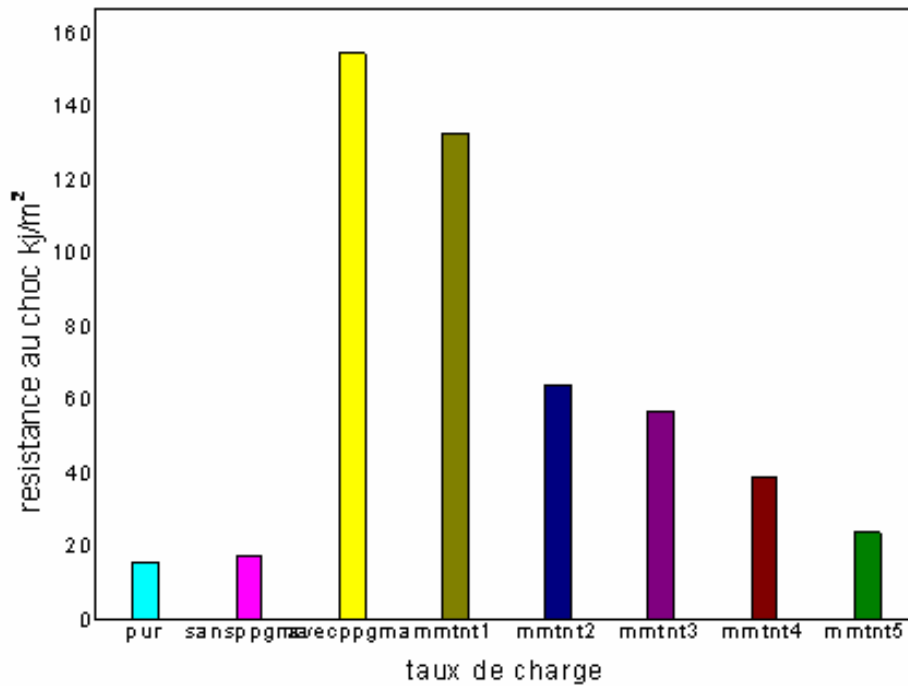


**Figure.01** : Spectre DRX de **A)** Superposé des spectres DRX des échantillons préparés par voie directe de l'argile et les nanocomposites PP/PP-g-MAH/MMT ayant les formulations :

- 1) MMT-Na ; 2) mesterbatch 94/5/3% MMT-N-traitée ; 3) direct 93/5/3% MMT-N-traitée ; 4) MMT - CTBA

## Annexe 05 : Propriétés mécaniques

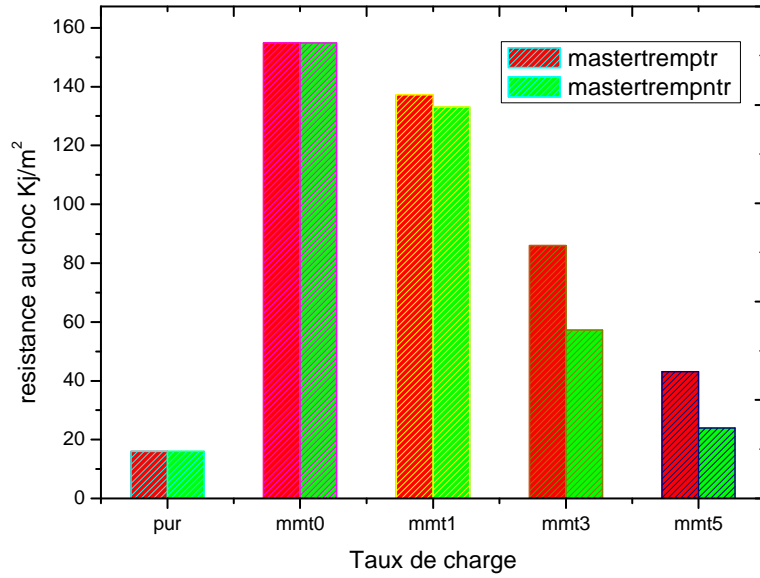
### 1. Transformation master :



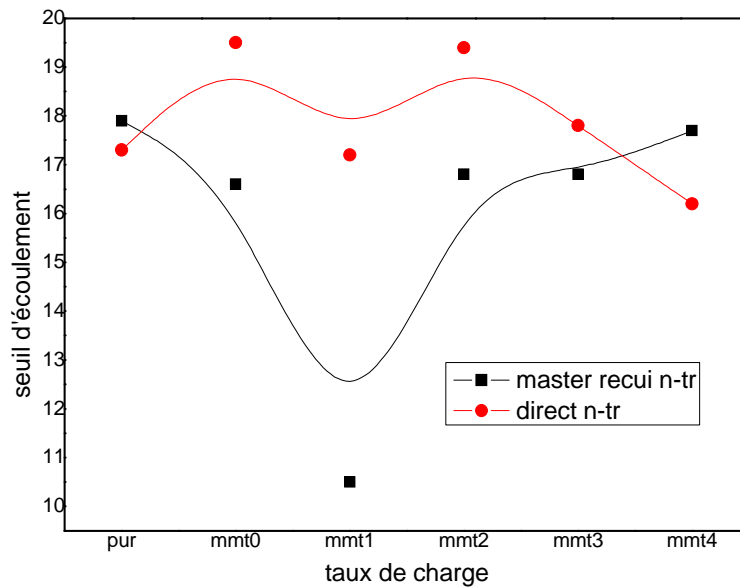
**Figure .1 :** Variation de la resistance au choc en fonction de la charge non traité cas master

**Tableau .1 :** Valeurs de la résistance au choc en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface par la transformation par master batch avec trempe)

matériau	master trempe traité	master recuit traité
	$a_k(KJ/m^2)$	$a_k(KJ/m^2)$
PP pur	16.05	69.675
MMT 0	154.9	110.75
MMT 1	137.2	147.45
MMT 3	86	38.84



**Figure .2 :** Variation de la résistance au choc en fonction du taux de charge (effet du traitement de surface par la transformation par master batch avec trempe)



**Figure .3 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de la charge (comparaison entre la méthode de transformation masterbatch et directe)



قمنا من خلال هذه الدراسة بتحضير مركب نانومتري بطريقة الإنصهار الهدف هو تحديد بعض المعايير التي تعمل كمفاتيح لتحضيره بخصائص ميكانيكية محسنة بكمية طين لا تتجاوز 5% هذا المركب هو البولي بروبلين بإضافة عون التجانس و هو البولي بروبلين المتغير بالاندريد مالييك وإضافة أيضا الطين الصلصالي بطريقتين مباشرة و عن طريق الماسترباتشر. هذه المركبات النانومترية تم تحضيرها بطين صلصالي معالج برباعي الكلور امونيوم و آخر غير معالج. بينت النتائج تحسن الخصائص الميكانيكية مثل معامل المرونة ومقاومة الصدم بالطريقة المباشرة على عكس الماسترباتشر، لاحظنا أيضا نقص مؤشر السيولة وتحسن الزوجة بزيادة كمية المنتوريونيت في كلتا الطريقتين.

## RESUME

L'objectif de notre étude est de cerner quelques paramètres qui opéreront en clé pour l'obtention d'un nanocomposite polypropylène-montmorillonite (PP/MMT) par intercalation à l'état fondu avec une charge dont le taux ne dépasse pas les 5% en utilisant cette voie par deux méthodes l'une directe et l'autre par masterbatch. Un polypropylène fonctionnalisé anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé comme compatibilisant afin d'améliorer la qualité de la dispersion avec une montmorillonite non traitée sodique MMTsodique et celle traitée par le chlorure de Tétrabutyl-ammonium (CTBA-MMT). La formation et les propriétés des interfaces PP/PP-g-MAH/MMT ont été étudiées à travers leurs propriétés mécaniques, rhéologiques, spectroscopiques et par la diffraction de rayon X(DRX). L'effet de la concentration de PP-g-MA et des conditions opératoires a été examiné. L'intercalation du produit organique a montré une augmentation de la distance interfoliaire. Les résultats des propriétés mécaniques ont montré que **Pour la montmorillonite non traitée** la méthode directe a démontrée une amélioration du module de Young par rapport à la méthode masterbatch. Les propriétés rhéologiques ont montré aussi une diminution de l'indice de fluidité avec une augmentation de la viscosité par l'introduction de la montmorillonite dans les deux transformations directe et par masterbatch.

**MOTS CLE:** nanocomposite; Feuilles de silicates ; extrusion réactive ; anhydride maléique greffé sur le polypropylène ; master batch

## ABSTRACT

The objective of our study is to determine some parameters which will operate out of key for obtaining a nanocomposite polypropylene-montmorillonite (PP/MMT) via melt intercalation, with MMT loading which does not exceed the 5% using two transformations direct transformation and master batch. The maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) was used to improve the dispersibility of the clay by using sodium-MMT untreated montmorillonite and that treated by chloride Tétrabutylammonium (CTBA-MMT). The formation and the properties of interface PP/PP-g-MAH/MMT are studied through the mechanical properties, as well as melt rheology, spectroscopical and X-ray diffraction. The effects of concentration of PP-g-MA and processing parameters were investigated. The intercalation of organic compound showed an increase in the basal spacing. The results of the mechanical properties showed that the direct method involves an improvement of the Young modulus compared to the method masterbatch. The rheological properties also showed a reduction in the melt flow index (MFI) with an increase in viscosity by the introduction of montmorillonite into the two transformations direct and by masterbatch.

**KEY WORDS:** nanocomposite; nanofillers; reactive extrusion; polypropylene-graft-maleic anhydride; masterbatch.