

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie Chimique

Laboratoire : Valorisation des Energies Fossiles

**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

**Thème : Etude comparative des propriétés physico-chimiques de composites
polymère/argile et polymère/kieselguhr**

Imane MOULAY

Wahiba TADMOURT

Sous la direction de Mme Afia MEFTI

Maître de conférences A, ENP

Présenté et soutenu publiquement le 19 Juin 2016

Composition du jury :

Présidente :	Dr. Fairouz KIES	Maître de conférences B, ENP
Promotrice :	Dr. Afia MEFTI	Maître de conférences A, ENP
Examineurs :	Dr. Saliha HADDOUM	Maître de conférences A, ENP
	Pr. Rabah BOUARAB	Professeur, ENP

ENP 2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie Chimique

Laboratoire : Valorisation des Energies Fossiles

**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

**Thème : Etude comparative des propriétés physico-chimiques de composites
polymère/argile et polymère/kieselguhr**

Imane MOULAY

Wahiba TADMOURT

Sous la direction de Mme Afia MEFTI

Maître de conférences A, ENP

Présenté et soutenu publiquement le 19 Juin 2016

Composition du jury :

Présidente :	Dr. Fairouz KIES	Maître de conférences B, ENP
Promotrice :	Dr. Afia MEFTI	Maître de conférences A, ENP
Examineurs :	Dr. Saliha HADDOUM	Maître de conférences A, ENP
	Pr. Rabah BOUARAB	Professeur, ENP

ENP 2016

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail à nos très chers parents, Zohra et Mohamed, Haddou et Lahcen « allah yerahmou », qui ont été pour nous les meilleurs apports pendant toute la vie.

A nos chères sœurs.

A nos chers frères.

A nos chers nièces et neveux.

A toute la famille TADMOURT et AOUSSEDDIK.

A toute la famille MOULAY et AHMED YOUSFI.

A tous nos amis et nos camarades.

A tous ceux qui nous aiment.

Imane et Wahiba

Remerciements

Toutes nos gratitude, grâces et remerciements vont à Dieu le tout puissant qui nous a donné la force, la patience, le courage et la volonté de finir ce travail à temps.

Nous tenons à remercier infiniment Mme A. MEFTI, notre promotrice de mémoire, pour tout le soutien, l'aide, l'orientation, la guidance qu'elle nous a apportés, ainsi que pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de notre mémoire.

Nous voudrions adresser nos vifs remerciements aux membres du jury de thèse :
Madame F. KIES, pour l'honneur qu'elle nous avez fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Monsieur R. BOUARAB et Madame S. HADDOUM d'être parmi les membres de jury et de nous faire l'honneur d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également au Professeur T.AHMED ZAID pour son aide et pour ses conseils en méthodes et techniques d'analyse.

Nos sincères remerciements s'adressent également à Mr M. CHITROUB et nos camarades de département génie métallurgique « Amine et Oussama » pour leurs aides précieuses pour la réalisation de nos analyses au sein de leur département.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Nous remercions nos très chers parents, qui ont sacrifié pour leurs enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous nous avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

Nous sommes redevables d'une éducation dont nous sommes fiers.

Enfin, nous remercions nos amis et camarades de promotion pour ces années passées ensemble, dans les meilleurs moments comme dans les pires.

ملخص

الهدف من هذا المشروع هو إجراء دراسة مقارنة للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات البوليمر/ طين وبوليمر/دياتوميت.

البوليمرات المستخدمة في هذه الدراسة هي البولي بروبيلين والبولي اثيلين. لكل نوع من البوليمر تم دراسة خمس عينات وأعدت المركبات عن طريق الذوبان. التقنيات المستخدمة لوصف كل مركب حراريا وميكانيكيا هي: تحديد نقطة التليين بواسطة طريقة الحلقة والكرة، درجة حرارة الانصهار بواسطة جهاز نقطة الانصهار، وتحديد الصلابة بواسطة آلة الصلابة الدقيقة فيكرز. سمحت هذه التقنيات بملاحظة تحسن خصائص البوليمرات الناتجة عن إضافة الطين أو الدياتوميت مقارنة مع المصفوفات النقية. وبالإضافة إلى ذلك، تم إنشاء علاقة بين الكمية المضافة، طبيعة وخصائص البوليمرات.

الكلمات الدالة: مركب، البولي اثيلين منخفض الكثافة، البولي اثيلين عالي الكثافة، البولي بروبيلين، الطين، دياتوميت، طريقة الذوبان.

Abstract

The objective of this project is to conduct a comparative study of physicochemical properties of polymer composites / polymer clay and kieselguhr.

The polymers used in this study are: PP, HDPE, and LDPE. For each type of polymer five samples were studied. The composites were prepared by melt route.

The techniques used to characterize thermally and mechanically each composite are: the determination of the softening point by ring and ball method, the melting temperature with a melting point apparatus and the measurement of hardness by a Vickers microhardness device.

These techniques have revealed the improvement of the polymers properties resulting from the addition of clay or kieselguhr, compared to pure matrix. Furthermore, a connection between the added amount, nature and properties of the polymers has been established.

Key words: Composite, low density polyethylene, high-density polyethylene, polypropylene, clay, diatomite, melt route.

Résumé

L'objectif de ce projet est de réaliser une étude comparative des propriétés physico-chimiques de composites polymère/argile et polymère/kieselguhr.

Les polymères utilisés dans cette étude sont : le PP, le PEhd, et le PEbd. Pour chaque type de polymère cinq échantillons ont été étudiés. Les composites ont été préparés par voie fondue.

Les techniques utilisées pour caractériser thermiquement, et mécaniquement chaque composite sont : la détermination de point de ramollissement par la méthode bille et anneau, la température de fusion à l'aide d'un appareil à point de fusion et la détermination de la dureté par un appareil de microdureté Vickers. Ces techniques ont permis d'observer l'amélioration des propriétés des polymères apportée par l'ajout d'argile ou de kieselguhr, par rapport aux matrices pures. En outre, une relation entre la quantité ajoutée, sa nature et les propriétés des polymères a pu être établie.

Mots clés : Composite, polyéthylène basse densité, polyéthylène haute densité, polypropylène, argile, kieselguhr, voie fondue.

Table des matières

Liste des tableaux.

Liste des figures.

Liste des abréviations.

Introduction générale..... 13

Chapitre 1: Les produits naturels

1.1	Le kieselguhr	17
1.1.1.	Définition	17
1.1.2.	Propriétés physico-chimiques	18
1.1.3.	Origine et formation des gisements	19
1.1.4.	Extraction et traitement.....	20
1.1.5.	Production mondiale	21
1.1.6.	Applications industrielles.....	21
1.1.7.	Les différents types de kieselguhr.....	22
1.1.8.	Stockage	25
1.1.9.	Risques et précautions d'emploi	25
1.2	Les argiles	26
1.2.1	Origine du mot « argile ».....	26
1.2.2	Structure des argiles.....	26
1.2.3	Etude de la structure des argiles	28
1.2.4	Classification des espèces argileuses.....	29
1.2.5	Argiles interstratifiées.....	31
1.2.6	Pseudophyllites ou argiles fibreuses.....	31
1.2.7	Propriétés des argiles	32
1.2.8	Pontage des argiles	33
1.2.9	Applications des argiles.....	34

Chapitre 2: Les produits synthétiques: Les polymères

2.1.	Historique	37
2.2.	Définition d'un polymère.....	38
2.3.	Classification des polymères	39
2.3.1.	Selon leur nature chimique	39
2.3.2.	Selon l'origine.....	39
2.3.3.	Selon leur domaine d'application	40
2.3.4.	Selon leur structure des chaînes	40
2.3.5.	Selon leur comportement thermique	42

2.3.6.	Selon les usages technologiques	43
2.3.7.	Selon l'importance économique	44
2.4.	Synthèses des polymères	44
2.5.	Domaine d'application des polymères	45
2.5.1.	Polymère dans le secteur de l'emballage et du conditionnement.....	45
2.5.2.	Polymère dans le secteur mécanique	46
2.5.3.	Polymère dans le bâtiment et l'équipement.....	46
2.5.4.	Polymères dans l'industrie alimentaire et le textile.....	46
2.5.5.	Polymère dans le domaine biomédical	47
2.5.6.	Les polymères dans le domaine pharmaceutique.....	47
2.5.7.	Polymère dans l'industrie électronique	47
2.6.	Le Polyéthylène.....	48
2.6.1.	Généralités sur les polyéthylènes.....	48
2.6.2.	Histoire du polyéthylène	48
2.6.3.	Les types des polyéthylènes.....	49
2.6.4.	Propriétés du polyéthylène.....	50
2.7.	Le polypropylène.....	51
2.7.1.	Types de polypropylène	51
2.7.2.	Caractéristiques principales de polypropylène	52
2.7.3.	Propriétés du polypropylène	53
2.7.4.	Avantages particuliers du polypropylène.....	54
2.7.5.	Utilisations les plus courantes.....	54

Chapitre 3: Les matériaux composites

3.1.	Définition d'un nanocomposite.....	56
3.2.	Procédés d'élaboration de nanocomposites.....	56
3.2.1.	Mélange en solution	57
3.2.2.	Polymérisation in situ	57
3.2.3.	Mélange à l'état fondu	58
3.3.	Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites	59
3.3.1.	La diffraction des rayons X (DRX).....	59
3.3.2.	La microscopie électronique à transmission (MET).....	59
3.3.3.	Autres techniques	60
3.4.	Propriétés des nanocomposites.....	60
3.4.1.	Propriétés mécaniques	60
3.4.2.	Propriétés barrières	60
3.4.3.	Stabilité thermique et effet retardateur de flamme.....	61
3.4.4.	Influence sur la biodégradabilité.....	61

3.4.5.	Propriétés Optiques	61
3.5.	Applications des matériaux nanocomposites	61
3.5.1.	L'industrie automobile.....	62
3.5.2.	Les emballages.....	62
3.5.3.	L'isolation	62
3.6.	Le composite polymère/argile	63
3.6.1.	Morphologie des mélanges polymère/argile	63
3.6.2.	Propriétés des nanocomposites polymère/argile	64

Chapitre 4: Etude et méthodes expérimentales

4.1.	Présentation des produits.....	67
4.1.1.	Matrices (polymères)	67
4.1.2.	Renforts.....	67
4.2.	Elaboration des composites.....	68
4.3.	Techniques de caractérisation	70
4.3.1.	Caractérisation structurelle	70
4.3.2.	Caractérisation thermique	76
4.3.3.	Caractérisation mécanique	80

Chapitre 5: Résultats et discussions

5.1.	Caractérisation thermique : La température de ramollissement et le point de fusion ...	83
5.1.1.	Comparaison avec les résultats d'A. DJEBLOUN et I. HARIZI.....	89
5.2.	Caractérisation mécanique : la microdureté Vickers.....	91
5.2.1.	Comparaison avec les résultats d'A. DJEBLOUN et I. HARIZI.....	93

Conclusion générale	95
----------------------------------	----

Références bibliographiques	98
--	----

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition chimique du kieselguhr de différentes régions du monde.	18
Tableau 1.2 : Propriétés physiques et chimiques de base des kieselguhrs calcinés.	23
Tableau 1.3 : Propriétés physiques et chimiques de base des kieselguhrs calcinés.	24
Tableau 2.1 : Comparaison entre le PEhd et le PEbd.	50
Tableau 2.2 : Les propriétés du PP.	53
Tableau 4.1 : les caractéristiques techniques du PP.	67
Tableau 4.2 : les caractéristiques techniques du PEhd et du PEbd.	67
Tableau 4.3 : Composition chimique de la bentonite brute (% en poids)	68
Tableau 4.4 : Composition chimique du kieselguhr.	68
Tableau 4.5 : Nomenclature et compositions des échantillons à base de PP.	69
Tableau 4.6 : Nomenclature et compositions des échantillons à base de PEhd.	69
Tableau 4.7 : Nomenclature et compositions des échantillons à base de PEbd.	69
Tableau 5.1 : Températures de ramollissement et de fusion des différents échantillons.	82
Tableau 5.2 : Températures de ramollissement et de fusion des composites polymère/argile naturelle, polymère/argile modifiée et polymère/kieselguhr.	88
Tableau 5.3 : Les valeurs de la microdureté des différents échantillons.	90
Tableau 5.4 : la microdureté Vickers des composites polymère/argile naturelle, polymère/argile modifiée et polymère/kieselguhr.	92

Liste des figures

Figure 1.1 : Les diatomées	18
Figure 1.2 : Un exemple de diatomées en microscopie électronique	20
Figure 1.3 : Structure schématique d'une argile.....	26
Figure 1.4 : Couche tétraédrique siliceuse.	27
Figure 1.5 : Couche octaédrique alumineuse.	27
Figure 1.6 : Schéma des désordres possibles au sein de la structure des argiles lamellaires. .	28
Figure 1.7 : La Kaolinite.	29
Figure 1.8 : Structure d'un feuillet de Kaolinite.	29
Figure 1.9 : Structure de la montmorillonite.	30
Figure 1.10 : Le chlorite.	30
Figure 1.11 : Structure du chlorite.....	30
Figure 1.12 : Structure d'une argile fibreuse.....	31
Figure 2.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.	41
Figure 2.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.	41
Figure 2.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	42
Figure 2.4 : Représentation schématique de réactions permettant de produire des polymères	44
Figure 2.5 : Molécule de polyéthylène linéaire	48
Figure 2.6 : Structures des différents types de PE.....	49
Figure 2.7 : Polymérisation du polypropylène.	51
Figure 2.8 : Structure moléculaire du polypropylène	52
Figure 3.1 : Elaboration de nanocomposites polymère/argile par voie solvant	57
Figure 3.2 : Elaboration de nanocomposites polymère/argile par voie in situ	58
Figure 3.3 : Elaboration de nanocomposites par voie fondue	58
Figure 3.4 : Schéma et description des principales morphologies des nanocomposites	63
Figure 4.1 : Principe de la diffraction des rayons X.....	70
Figure 4.2 : Microscope métallographique.....	72
Figure 4.3 : Une machine polisseuse.....	73
Figure 4.4 : E01.	74
Figure 4.5 : E02.	74
Figure 4.6 : E03.	74
Figure 4.7 : E04.	74

Figure 4.8 : E05.....	74
Figure 4.9 : E06.....	74
Figure 4.10 : E07.....	74
Figure 4.11 : E08.....	74
Figure 4.12 : E09.....	74
Figure 4.13 : E10.....	75
Figure 4.14 : E11.....	75
Figure 4.15 : E12.....	75
Figure 4.16 : E13.....	75
Figure 4.17 : E14.....	75
Figure 4.18 : E15.....	75
Figure 4.19 : Support d’anneau et base.....	76
Figure 4.20 : Appareillage bille et anneau.....	76
Figure 4.21 : Les différentes étapes du processus de point de fusion d'un matériau dans un tube capillaire.....	78
Figure 4.22 : Dispositif de l’appareil à point de fusion.....	79
Figure 4.23 : Un microduromètre.....	80
Figure 5.1 : Histogramme des températures de ramollissement des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	83
Figure 5.2 : Histogramme des températures de fusion des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	84
Figure 5.3 : Evolution des températures de ramollissement du PP en fonction du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	85
Figure 5.4 : Evolution des températures de ramollissement du PEhd en fonction du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	85
Figure 5.5 : Evolution des températures de ramollissement du PEbd en fonction du pourcentage d’argile et de kieselguhr incorporé.....	86
Figure 5.6 : Evolution des températures de fusion du PP en fonction du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	86
Figure 5.7 : Evolution des températures de fusion du PEhd en fonction du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	87
Figure 5.8 : Evolution des températures de fusion du PEbd en fonction du pourcentage d’argile ou de kieselguhr incorporé.....	87
Figure 5.9 : Histogramme des températures de ramollissement des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d’argile naturelle, d’argile modifiée ou de kieselguhr incorporé.....	89

Figure 5.10 : Histogramme des températures de fusion des différents échantillons en fonction du type du polymère et du pourcentage d'argile naturelle, d'argile modifiée ou de kieselguhr incorporé.....	89
Figure 5.11 : Histogramme de la microdureté Vickers des différents échantillons pour les différents types de polymère en fonction du pourcentage d'argile naturelle, ou de kieselguhr incorporé.....	91
Figure 5.12 : Histogramme de la microdureté Vickers des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d'argile naturelle, d'argile modifiée ou de kieselguhr incorporé.....	92

Liste des abréviations

A: Argile.

A*: Argile modifiée.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

C.E.C : Capacité d'Echange Cationique.

DRX : Diffraction des Rayons X.

EVOH: Ethylène-alcool Vinylique.

HDT: Heat Distortion Temperature.

HRR: Heat Release Rate.

ICI : Imperial Chemical Industries.

K: Kieselguhr.

MET : Microscopie Electronique à Transmission.

MFA : Microscopie à Force Atomique.

Oc : Octaédrique.

PA6: Polyamide 6.

PE : Polyéthylène.

PEbd : Polyéthylène basse densité.

PEhd : Polyéthylène haute densité.

PEmd : Polyéthylène moyenne densité.

PET: Polyéthylène Téréphtalate.

PMMA: Polyméthylméthacrylate.

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PVC : Polychlorure de Vinyle.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

T° : Température.

Te : Tétraédrique.

UV : Ultraviolet.

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation quotidienne des matériaux polymères nécessite des progrès et des innovations permettant d'améliorer les propriétés de ces matériaux et d'augmenter la diversification de leurs champs d'applications.

Des nombreux développements réalisés dans ce domaine au cours de ces dernières décennies ont permis d'élargir la gamme d'application des matières plastiques au sein de divers secteurs industriels, tel que : l'emballage, la construction, le textile ou encore l'industrie automobile. Cependant, les performances des polymères s'avèrent parfois insuffisantes, notamment en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques. Il existe alors différents recours afin d'obtenir des matériaux correspondant aux critères exigés.

Parmi les techniques permettant d'améliorer les propriétés des polymères figure l'incorporation de charges solides, appelées renfort menant à des matériaux dites composites qui permettent de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Le noir de carbone, les fibres de verres ainsi que de nombreuses charges minérales en sont des exemples.

L'utilisation des charges possédant au moins une dimension de taille nanométrique permet d'obtenir une augmentation considérable de la surface. On parle alors de nanocomposites. Cette catégorie de matériaux a la particularité de montrer une amélioration des propriétés de la matrice hôte pour des faibles concentrations en charges.

Les nanocomposites à matrice thermoplastique peuvent être obtenus par un procédé de mélange à l'état fondu. Cette méthode consiste à incorporer les charges solides dans la matrice fondue et à homogénéiser le mélange par malaxage. Cette technique revêt un intérêt plus particulièrement au niveau industriel, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mise en forme classiques des thermoplastiques. Réalisée en absence de solvant, elle offre des avantages économiques.

Le kieselguhr est un produit utilisé dans divers domaines comme la filtration, l'absorption, comme charge de différents matériaux : béton, peinture, etc.

Le présent travail a pour but de réaliser une étude comparative des propriétés physico-chimiques des composites polymère/argile et polymère/kieselguhr.

Notre objectif est de caractériser les propriétés thermiques (point de fusion, et température de ramollissement), et mécanique (microdureté de Vickers) de chaque composite, puis de faire une comparaison des résultats afin de connaître le meilleur renfort.

Introduction générale

Le premier chapitre est un rappel sur les produits naturels utilisés : le kieselguhr et l'argile.

Le deuxième chapitre présentera des généralités sur les polymères notamment le PP, le PEhd, et le PEbd.

Le troisième chapitre est consacré aux matériaux composites. Dans ce chapitre seront présentées les différentes propriétés du composite : polymère/argile et leurs utilisations.

Le quatrième chapitre introduira les techniques et les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés des composites.

Enfin, les résultats obtenus par ce travail seront présentés dans le cinquième chapitre suivis d'une discussion et d'une conclusion.

Chapitre 1

Les produits naturels

1.1. Le kieselguhr

Utilisées dès l'antiquité comme adjuvant minéral dans certaines poteries ou dans la fabrication de briques légères, les terres à diatomées vont connaître à partir de la seconde moitié du XIXe siècle un développement économique remarquable lié à leurs propriétés naturelles.

A cette époque, les progrès des techniques d'observation microscopique vont largement contribuer à l'analyse de ces formations d'origine biologique et faciliter de la sorte la prospection et l'identification de leurs gisements.

L'apparition de nouvelles applications et l'évolution des procédés industriels dans les domaines de la calcination et du broyage sont les autres facteurs qui ont favorisé leur développement économique [1].

1.1.1. Définition

Reconnues comme des roches sédimentaires, les terres à diatomées sont formées par l'accumulation en milieu aquatique de carapaces siliceuses finement structurées de microorganismes : les diatomées. D'autres termes comme « diatomite » ou « kieselguhr » désignent ces roches légères, peu consolidées et de couleur claire principalement constituées de fins débris de diatomées [1].

La diatomite est une poudre, minérale non métallique composée du squelette fossilisé reste des plantes aquatiques unicellulaires microscopiques appelés diatomées. Plus de 10.000 espèces de ces algues microscopiques ont été reconnues, chacune avec sa propre forme distincte dont la taille varie de moins de 5 microns à plus de 100 microns [2].

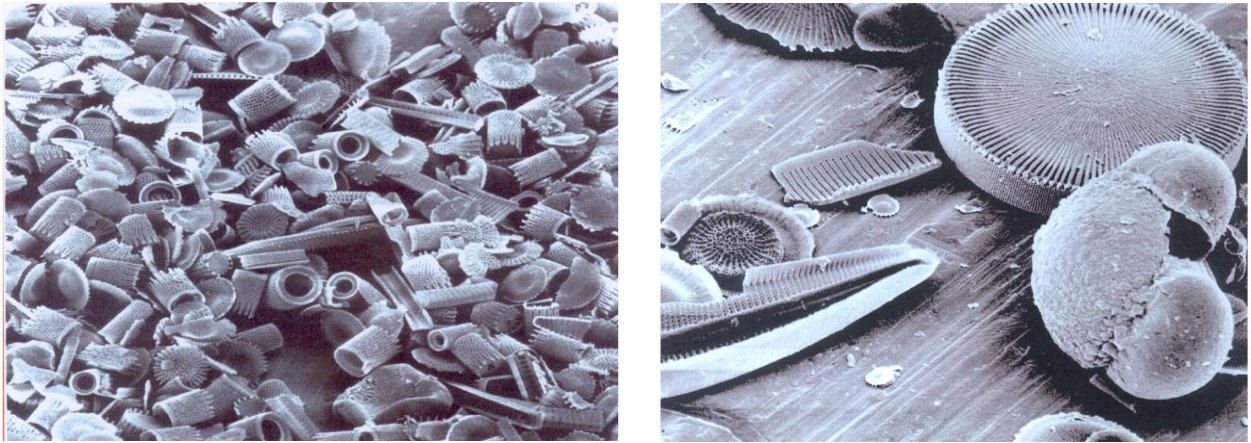


Figure 1.1 : Les diatomées [3].

1.1.2. Propriétés physico-chimiques

Le kieselguhr est constitué principalement de silice et d'impuretés (composés organiques, sable, argile, carbonate de calcium et magnésium, sels,.....).

La composition chimique moyenne du kieselguhr de différentes régions est présentée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition chimique du kieselguhr de différentes régions du monde [4].

Constituant	Californie	Nevada	France	Allemagne	Algérie
SiO₂	88.9	83.13	86	89.5	86
Al₂O₃	3	4.6	2.8	4.1	0.36
CaO	0.53	2.5	0.6	0.5	9.4
MgO	0.56	0.64	-	-	1.67
Fe₂O₃	1.69	2	4.7	1.6	-
Na₂O	1.44	1.6	0.7	3.6	0.99
K₂O	1.44	1.6	0.7	3.6	0.99
V₂O₅	0.11	0.05	-	-	-
TiO₂	3.60	5.3	-	-	0.01
Perte au feu	0.14	0.18	0.3	0.2	1

Chapitre 1 : Les produits naturels

La couleur du kieselguhr dépend de sa pureté. La couleur blanche correspond à un kieselguhr pur. La présence d'impuretés rend sa couleur plus ou moins grise.

La densité apparente varie de 112 à 320 kg/m³, mais dans certain cas, elle peut aller jusqu'à 960kg/m³. La température de fusion est généralement aux environs de 1590 °C [5].

Autres propriétés de diatomite [2] :

- Faible masse volumique.
- porosité élevée.
- Grande capacité d'absorption.
- Haute pureté.
- Multiforme.
- Rigidité.
- Inertie.

1.1.3. Origine et formation des gisements

Les diatomées peuvent vivre en eaux douces, saumâtres et salées, on les trouve même dans les sols ou les mousses en présence d'humidité. Mais ce n'est que sous certaines conditions environnementales qu'elles prolifèrent. Les facteurs les plus favorables sont :

- La limpidité des eaux et une faible profondeur pour l'éclairage nécessaire à leur activité photosynthétique.
- Un milieu de sédimentation à faible énergie avec de très faibles apports détritiques.
- Une température basse, l'altitude ou les refroidissements climatiques leur conviennent parfaitement.
- La présence de dioxyde de carbone, d'éléments nutritifs mais surtout l'abondance de silice soluble indispensable pour la formation des squelettes ou des frustules.
- L'absence, en revanche, de substances inhibitrices de croissance comme certains sels solubles.

Lorsque toutes ces conditions sont réunies, les frustules siliceux peuvent sédimenter à des rythmes pouvant varier de quelques millimètres à plus de 2 centimètres par an.

Une fois formées, l'accumulation de diatomées doit être épargnée voire protégée d'évènements géologiques postérieurs susceptibles de la détruire [1].

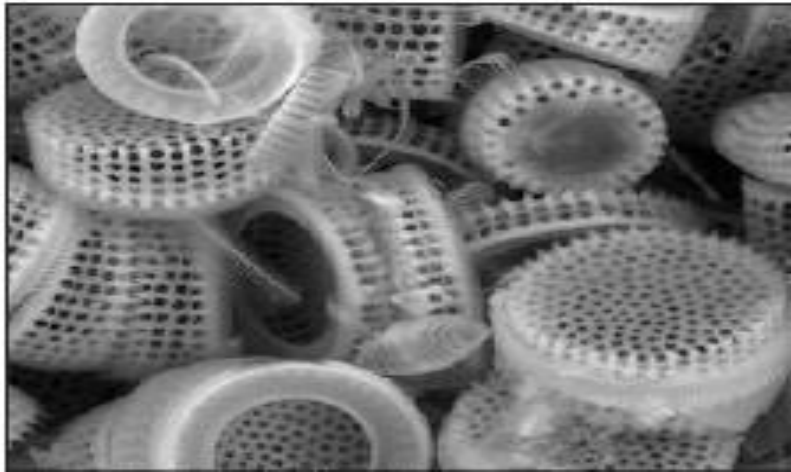


Figure 1.2 : Un exemple de diatomées en microscopie électronique [1].

1.1.4. Extraction et traitement

Compte tenu de leur caractère peu consolidé, les diatomites sont le plus souvent exploitées à ciel ouvert à l'aide d'engins conventionnels (pelles hydrauliques, chargeuses, camions,...). Les équipements sont généralement de taille modeste pour assurer une certaine sélectivité dans les gisements comportant des alternances de couches à diatomées avec des niveaux sédimentaires non valorisables. Il existe encore quelques exploitations souterraines en Chine et l'exploitation sur le Lac Myvatn en Islande est réalisée par dragage [1].

Une fois extraites, les diatomites sont acheminées vers l'usine pour subir des traitements dont la nature varie selon leur degré de pureté et leur domaine d'application. Séchage, broyage et sélection constituent les étapes inévitables pour éliminer l'humidité naturelle et les matières organiques. Les techniques de broyage utilisées ont pour but de diviser la matière sans pour autant détruire la structure des diatomées à l'origine de leur propriété en termes de porosité. Outre l'obtention de fuseaux granulométriques déterminés, le cyclone permet aussi d'éliminer certaines impuretés comme les cendres volcaniques. Les produits naturels ainsi obtenus peuvent être commercialisés ou subir d'autres traitements tels que la calcination avant d'être conditionnés.

La calcination est réalisée en four rotatif à des températures comprises entre 850°C et 1000°C avec ou sans ajout de fondant (carbonate de sodium) destiné à favoriser le processus de sintérisation, agglomération contrôlée des particules par ramollissement ayant pour conséquences une modification des propriétés de perméabilité. Ces traitements thermiques éliminent toute trace de matières organiques et sous certaines conditions améliorent la blancheur.

Les produits calcinés doivent être soumis à un nouveau cycle de broyage et sélection pneumatique afin d'obtenir les distributions granulométriques adaptées aux applications de la filtration ou des charges minérales auxquelles ils sont destinés.

Le conditionnement est la dernière étape de préparation des produits avant leur expédition chez les clients avec deux principaux modes d'expédition : sacs sur palettes et vrac en camions ou wagons-citernes [1].

1.1.5. Production mondiale

La production mondiale de diatomite s'élève à 1.8 Mt par an de matières sèches ou calcinées commercialisables. En tête des pays producteurs, les Etats-Unis qui réalisent près de 50% de la production mondiale suivis de loin par l'Europe 0.25Mt, le Japon 0.15Mt, la Chine 0.10Mt et le Mexique 0.10Mt [1].

1.1.6. Applications industrielles

Leurs propriétés naturelles telles que porosité, faible densité et forte inertie chimique combinées à l'évolution des technologies de calcination et sélection granulométrique font des diatomites d'excellents supports de filtration pour toutes sortes de liquides des industries agro-alimentaires, chimiques et pharmaceutiques . Elles sont notamment utilisées pour les différentes étapes de filtration de certaines boissons (dégrossissage, clarification et stabilisation).

Leur finesse, leur rigidité et leur microstructure ont permis de développer ces dernières années de nombreuses applications comme additifs fonctionnels (charge minérale). Parmi celles-ci figurent la plus ancienne : l'utilisation des terres à diatomées pour stabiliser la nitroglycérine et les applications les plus modernes comme les supports de catalyse en passant par les abrasifs doux pour le polissage (bois, métaux, marbres..) et les charges minérales pour les peintures, papiers et plastiques. Certaines de ces applications nécessitent l'emploi de diatomites calcinées et activées.

D'autres propriétés comme l'absorption, la faible masse volumique sont mises à profit dans le domaine des bétons, celui des absorbants industriels pour le nettoyage des sols, l'absorption des huiles et graisses et l'amendement de certains sols [1].

La nature amorphe de la diatomite et sa structure fortement poreuse vont induire une forte diffusion des phonons et une faible conductivité thermique. C'est ces caractéristiques qui définissent son application dans l'isolation thermique.

Le kieselguhr est utilisé dans les domaines suivants (exprimé en % de la production mondiale) :

- 60 % pour la filtration des huiles végétales et minérale, les jus de fruits et les eaux industrielles.
- 25 % pour la fabrication de peintures, pesticides et comme charge dans de nombreux autres produits.
- 15 % pour l'industrie d'isolation (très faible conductibilité thermique) [5].

1.1.7. Les différents types de kieselguhr [3]

a. Kieselguhrs naturels

La roche est séchée et désagglomérée dans un broyeur sécheur ventilé. L'opération de broyage doit être à la fois efficace, pour conduire à la séparation des diatomées en particules élémentaires, et suffisamment ménagée, pour éviter de briser les diatomées.

La diatomite désagglomérée est soumise à une épuration pneumatique destinée à éliminer les impuretés lourdes et grossières, qui, à l'origine sont déposées avec les diatomées. Le passage dans des cyclones de triage permet d'effectuer une classification par air des particules en fractions de granulométrie définie.

b. Kieselguhrs calcinés

Les adjuvants calcinés reçoivent le même traitement préliminaire que les naturels.

Ils sont ensuite calcinés dans un four rotatif à une température variable entre 850°C et 950°C, suivant les types de kieselgurs recherchés. La vitesse de passage dans le four est différente suivant les qualités produites.

A la sortie du four, les adjuvants sont soumis à un nouveau broyage contrôlé, à une épuration pneumatique et un fractionnement par cyclonage selon des tranches de granulométrie différentes.

La calcination a pour but d'une part, de détruire complètement les matières organiques plus ou moins colloïdales et gélatineuses toujours associées aux diatomées, et d'autre part, de modifier la structure et d'agglomérer par frittage les très fines particules d'argile, généralement très

Chapitre 1 : Les produits naturels

colmatantes qui peuvent alors être éliminées sous forme d'agglomérats au cours de l'épuration finale.

Elle réduit en outre fortement la réactivité et la solubilité des éléments constitutifs de la diatomite. Les produits simplement calcinés sont roses ou saumon clair, couleur due à la présence de fer ferrique. Ils sont fins ou très fins. En général, 60 à 80 % des particules sont inférieures à un diamètre équivalent de 10 microns et 40 à 60 % sont plus petits que 5 microns.

L'efficacité des kieselguhrs calcinés dans la filtration est élevée, mais leur perméabilité est relativement faible.

➤ Propriétés physiques et chimiques

Tableau 1.2 : Propriétés physiques et chimiques de base des kieselguhrs calcinés [6].

Couleur	Poudre rose à beige	Odeur	Sans odeur
Etat physique	Solide	PH (10% suspension)	6 - 8
Pression de vapeur	N'existe pas en tant que vapeur	Densité de vapeur	N'existe pas en tant que vapeur
Point d'ébullition	Se décompose avant ébullition	Point de fusion	> 1300°C
Point de combustion	N'est pas inflammable	Inflammabilité	Non inflammable
Limite d'inflammabilité	Non inflammable	Température de combustion spontanée	Non inflammable
Température de décomposition	>1300°C	Point spécifique/densité relative	2.2
Taux d'évaporation	Pas applicable	Coeff.-Eau/huile	Pas applicable
Seuil d'odeur	Pas applicable	Solubilité dans l'eau	Pas applicable
Coefficient de partition	Pas applicable	Viscosité	Pas applicable, n'existe pas en tant que liquide
Propriétés explosives	Pas explosive	Propriétés oxydantes	Pas applicable, n'est ni un oxydant ni un réducteur

➤ Stabilité et réactivité

Tableau 1.3 : Propriétés physiques et chimiques de base des kieselguhrs calcinés [6].

Réactivité	La substance n'est pas réactive
Stabilité chimique	La substance est chimiquement stable
Possibilité de réactions dangereuses	Ne pas utiliser avec de l'acide fluorhydrique. Peut réagir violemment
Conditions à éviter	Ne pas stocker dans un espace fermé en présence de produits hautement inflammables car la chaleur peut augmenter pendant de longues périodes et les matériaux inflammables peuvent éventuellement prendre feu.
Matériaux incompatibles	Acide fluorhydrique. Les produits contenant de la silice peuvent réagir violemment avec l'acide fluorhydrique.
Produits de décomposition dangereux	Aucun risque de décomposition dangereuse.

c. Kieselguhrs frittés

Pour obtenir des agents filtrants plus perméables, il est nécessaire d'accroître artificiellement les dimensions des particules.

Pour ce faire, on procède par frittage, à une agglomération contrôlée des diatomées élémentaires et de leur débris. Comme la diatomite est assez réfractaire, l'adjonction d'un fondant, tel que le carbonate de sodium précité, permet le frittage aux températures comprises entre 900°C et 1100°C. En faisant varier à la fois le taux de fondant, entre 2 et 8 % environ, et la température entre 900 et 1100 °C, on accroît le degré d'agglomération, par suite, la dimension moyenne des particules et la perméabilité spécifique. Les agents filtrants obtenus sont blancs.

Leur masse volumique en gâteau est plus élevée que celle des produits simplement calcinés d'environ 20 %, ce qui se traduit par une légère diminution de la porosité totale qui passe ainsi de 87 à 84-85 %.

Les adjuvants frittés reçoivent eux aussi le même traitement préliminaire que les naturels.

Chapitre 1 : Les produits naturels

Avant calcination, on incorpore un fondant, du carbonate de soude (2 à 8 %) puis ils sont calcinés, à une température comprise entre 900°C et 1100°C.

La calcination est suivie d'un broyage ménagé, d'une épuration pneumatique, et d'une sélection granulométrique.

1.1.8. Stockage

Il faut stocker les kieselguhrs dans des endroits secs, hors de portée de produits odorants car le kieselguhr a la propriété de fixer les odeurs [3].

1.1.9. Risques et précautions d'emploi

Une inhalation sévère peut causer un assèchement des voies respiratoires, une congestion des poumons, une toux et une irritation générale de la gorge. Une inhalation chronique des poussières doit être évitée. Il peut causer une irritation (rougeur et formation de larmes) en cas de contact avec les yeux. Bien que non absorbable par la peau, peut causer une sécheresse si l'exposition est prolongée.

L'ingestion de quantités faibles ou modérées n'est pas considérée comme dangereuse mais peut causer une irritation de la bouche, de la gorge et de l'estomac [6].

1.2. Les argiles

1.2.1. Origine du mot « argile »

Le terme argile désigne par convention les particules d'aluminosilicate hydratées de structure bidimensionnelle dont le diamètre est inférieur à 2 μm et qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins [7].

1.2.2. Structure des argiles

La particule argileuse est constituée d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espaces interfoliaire. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale.

Chaque feuillet comporte deux types de couche : le type tétraédrique (Te) et le type octaédrique (Oc).

L'espace interfoliaire peut être vide ou contenir des cations hydratés ou anhydres [8].

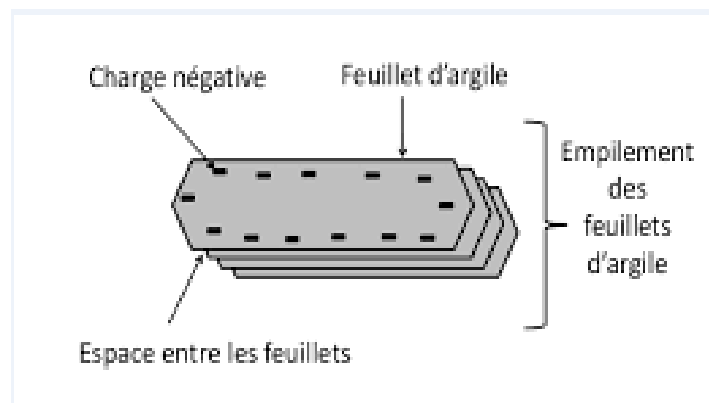


Figure 1.3 : Structure schématique d'une argile.

a) Le feuillet

C'est un empilement articulé de couches par exemple :

Feuillet 1/1 : une couche tétraédrique plus une couche octaédrique.

Feuillet 2/1 : une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques.

b) La couche

Formée par empilement de plans associés. Par exemple, couches tétraédriques et octaédriques.

➤ La couche tétraédrique

Elle est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués par des atomes qui forment les plans de base. Au centre de ces tétraèdres, on trouve les atomes de Si^{4+} [8].

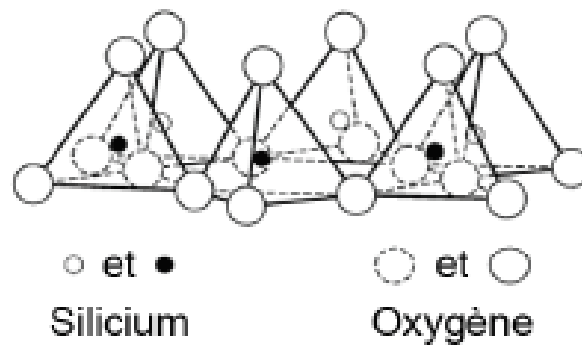


Figure 1.4 : Couche tétraédrique siliceuse [9].

➤ La couche octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement d'octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements d'hydroxydes. Les centres sont occupés par des cations de l'aluminium [8].

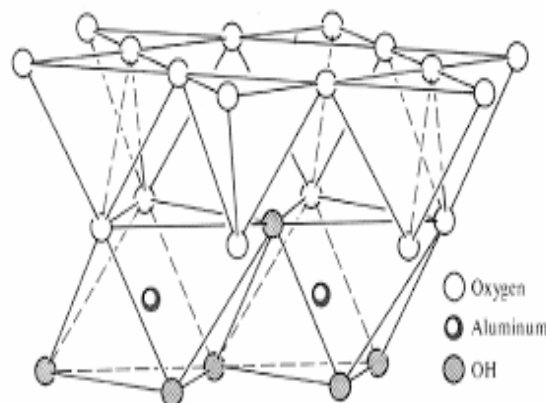


Figure 1.5 : Couche octaédrique alumineuse.

1.2.3. Etude de la structure des argiles

La composition chimique complexe des argiles rend cette catégorie de matériau particulièrement difficile à étudier. Les techniques de diffusion de rayons X, spectrométrie infrarouge et microscopie électronique en transmission permettent cependant d'obtenir un grand nombre d'informations sur la structure cristallographique des argiles, ainsi que sur la nature des liaisons entre les différentes espèces chimiques qu'elles contiennent et leur morphologie. Des méthodes thermiques peuvent également être employées, notamment via des analyses thermogravimétriques (ATG) dont l'interprétation de l'évolution de la perte de masse en fonction de la température permet de tirer des conclusions sur la composition des argiles. Certains phénomènes viennent encore compliquer l'analyse structurale des argiles. Parmi eux figure la distorsion des feuillets qui se traduit par une certaine souplesse des feuillets d'argile lorsque leurs dimensions latérales sont grandes par rapport à la taille de la maille. Les mouvements d'atomes, les substitutions isomorphiques et les lacunes sont autant de défauts qui peuvent intervenir au niveau de la structure à l'échelle de la maille. Enfin, il est également important de mentionner le désordre d'empilement des feuillets, caractérisé par une translation ou une rotation des feuillets l'un par rapport à l'autre, comme l'illustre la figure 1.6 Ces différents défauts restent difficiles à prendre en compte lors de l'étude des argiles et il est donc préférable de combiner les différentes analyses si l'on veut déterminer précisément la nature d'une argile [9].



Figure 1.6 : Schéma des désordres possibles au sein de la structure des argiles lamellaires.

[Caillère et al. (1982)]

1.2.4. Classification des espèces argileuses

La disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interfoliaire sont des facteurs qui déterminent l'existence de trois grandes familles d'argile.

a) Minéraux à 7 Å (type 1/1)

Cette famille est caractérisée par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique et une distance interfoliaire de 7 Å.

Dans ce type les minéraux appartiennent à la famille de la Kaolinite [10].



Figure 1.7 : La Kaolinite.

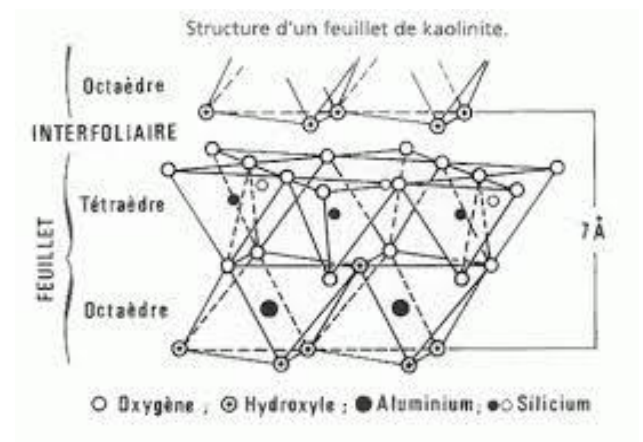


Figure 1.8 : Structure d'un feuillet de Kaolinite.

b) Minéraux à 10 Å (type 2/1)

Ce type est caractérisé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Cette famille est également nommée série Tétra-octa-tétra et la distance interfoliaire est de 10Å. Exemple : la vermiculite et la montmorillonite [10].

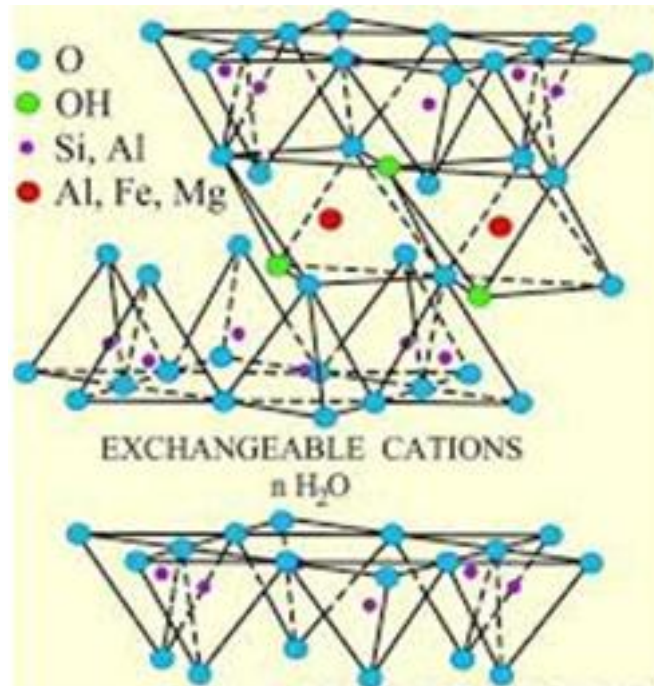


Figure 1.9 : Structure de la montmorillonite.

c) Minéraux à 14 Å (type 2/1/1)

Ils sont constitués par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques de type 2/1/1.

La distance interfoliaire est de 14 Å. Exemple : le chlorite [11].

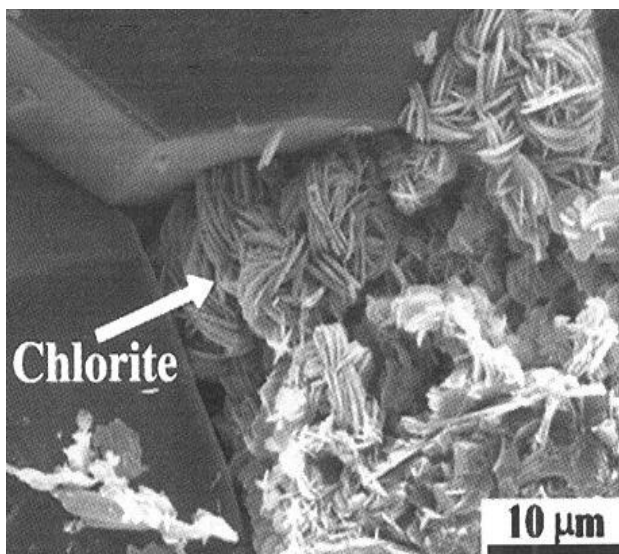


Figure 1.10 : Le chlorite.

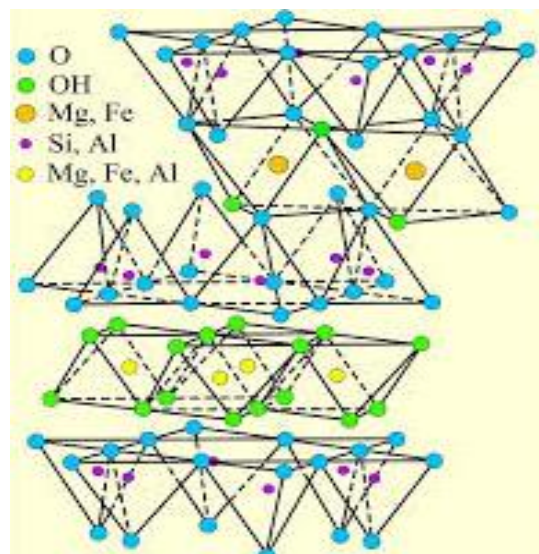


Figure 1.11 : Structure du chlorite.

1.2.5. Argiles interstratifiées

L'empilement de feuillets de même type n'est pas le seul mode d'empilement rencontré dans les formations naturelles, les minéraux argileux identifiés dans les sols et les sédiments résultent souvent de la superposition de feuillets de types différents :

- ABABABA.... (taux de stratification 50 %)
- ABBABBABBA.... (taux de stratification différent de 50 %)
- ABBBABBBA..... (taux de stratification différent de 50 %)

Soit dans un ordre aléatoire :

Exemple : ABBABABBB....

La notion d'interstratification peut être étendue à l'empilement de feuillets de mêmes types, séparés par des intervalles occupés par des cations interfoliaires différents.

Exemple : dans une montmorillonite bi-ionique (Na, Ca), les charges de certains feuillets seraient compensées par Na^+ , les charges d'autres feuillets par Ca^{++} [12].

1.2.6. Pseudophyllites ou argiles fibreuses

Le qualificatif « fibreux » tient à l'apparence de ces minéraux : au microscope électronique, ces argiles apparaissent comme de petites fibres rigides de 50 Å à 100 Å de large. Ces fibres se représentent comme un ensemble de longue bandes ou lattes séparées les unes des autres par des canaux. L'édifice présente ainsi un faciès en brique creuse [12].

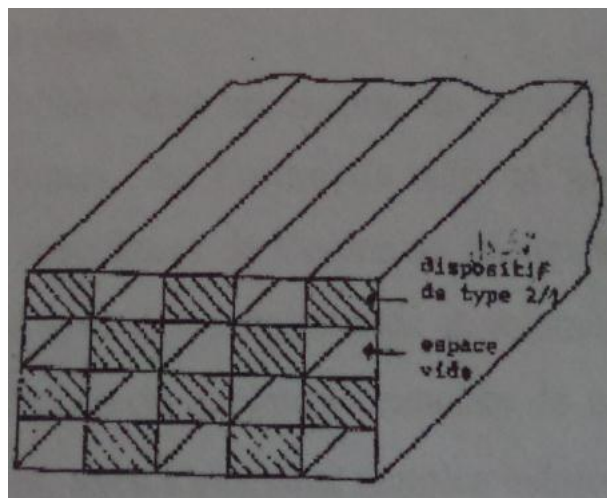


Figure 1.12 : Structure d'une argile fibreuse.

1.2.7. Propriétés des argiles

➤ Propriété de gonflement

L'introduction des molécules d'eau et de cations volumineux entre les feuillets augmente la distance interfoliaire. L'élimination de ces molécules par déshydratation ou décationisation qui sont des opérations réversibles, permet de restreindre cet espace interfoliaire. C'est d'ailleurs, la valorisation de cette propriété particulière qui a permis d'obtenir des argiles pontées.

➤ Propriétés colloïdales

Cette propriété a une grande importance dans les procédés de la purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

➤ Propriété d'adsorption

Si l'espace interfoliaire est accessible, les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, de l'ordre de 800 m²/g. Les argiles naturelles présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques dizaines de m²/g alors que les argiles échangées avec des cations lourds et volumineux ou pontées peuvent avoir des surfaces spécifiques de quelques centaines de m²/g, c'est-à-dire comme plusieurs types de Zéolites, avec l'avantage supplémentaire d'avoir des dimensions de pores souvent supérieures. Cette propriété d'adsorption est très intéressante en ce qui concerne également le séchage et la purification des gaz.

➤ Echange cationique

Les argiles étant des aluminosilicates cristallins, elles présentent également la propriété de pouvoir permuter leurs cations avec d'autres cations se trouva dans des solutions aqueuses imprégnantes. Cette propriété est souvent quantifiée par le taux de substitution :

$$\% \text{ Na substitué} = \frac{\text{moles de sodium extrait}}{\text{moles de sodium initial}}$$

Ce taux de substitution est calculé pour un gramme d'argile.

Il existe une manière de quantifier cette propriété, à savoir la capacité d'échange cationique (C.E.C) qui est exprimée en milliéquivalents de cations échangés pour 100 grammes d'argile.

Cette aptitude des argiles à libérer leurs cations dépend de la valence et de la masse atomique du cation présent dans la solution imprégnante.

➤ **Propriétés catalytiques**

La possibilité de modifier les propriétés de surface des argiles permet de promouvoir les propriétés catalytiques, à savoir l'activité et la sélectivité.

L'activité catalytique est due à la présence de centres acides de types Bronsted et Lewis sur la surface des feuillets [11].

1.2.8. Pontage des argiles

a) Définition

Les propriétés de gonflement et la capacité d'échange cationique de l'argile offrent la possibilité d'introduire entre les feuillets des espèces cationiques volumineuses, ces dernières remplacent les cations de compensation occupant initialement les sites d'échange. L'utilisation de ces propriétés importantes a permis d'obtenir des argiles pontées.

Des nombreux travaux ont été consacrés au pontage des différents types d'argiles : montmorillonites, beidellites, etc. Les éléments les plus utilisés dans le pontage des argiles sont l'aluminium, le chrome, le silicium, le titane, le tantale et le fer.

b) Principe de pontage

Le pontage consiste généralement l'utilisation du phénomène d'échange de cations constituant l'étape d'intercalation, suivi d'un traitement thermique qui est l'étape de pontage proprement dit.

➤ **L'intercalation**

Au cours de cette opération, un phénomène d'échange se produit entre le cation de compensation de l'argile et une espèce cationique volumineuse en solution.

Ceci se traduit par une insertion d'un nouveau cation de compensation qui va écarter les feuillets de l'argile d'où une distance interfoliaire importante mesurable par DRX.

➤ **Le traitement thermique**

L'argile intercalée est soumise à un traitement thermique pour transformer les espèces cationiques interfoliaires en oxydes. Cette transformation est accompagnée par la formation de liaisons entre les oxydes et les feuillets au sein desquels ils sont insérés en constituant ainsi des ponts, ce qui confère à l'argile une structure rigide.

c) Caractéristiques des argiles pontées

Le pontage d'une argile a pour but de lui conférer les caractéristiques suivantes :

- Une distance réticulaire élevée qui reste stable après le traitement thermique.
- Une surface totale accessible et développée supérieure à celle de l'argile collapée.
- Une porosité importante.
- Une acidité développée (acidité de Lewis et acidité de Bronsted) [13].

1.2.9. Applications des argiles

Les argiles possèdent des propriétés importantes : capacité d'échange et d'adsorption, colloïdalité... ce qui a donné une importance économique à leurs utilisations, soit à l'état naturel, soit après avoir subi un traitement.

Le domaine d'utilisation des argiles est très vaste, les exemples de leurs applications sont nombreux dans les forages pétroliers, le traitement des eaux, et la catalyse chimique .etc.

a) Application des argiles pontées en catalyse

Les argiles pontées sont utilisées comme catalyseurs dans un grand nombre de réactions chimiques. Les argiles pontées sont activées dans certaines réactions comme le craquage des molécules lourdes.

Le pontage avec des piliers minéraux ou organiques peut produire des distances interfoliaires de 19.5 Å très recommandées pour la catalyse de réactions de substitution nucléophile [11].

b) Application des argiles pour la purification des eaux

La forte consommation d'eau donne naissance automatiquement à des grandes quantités d'eau résiduaire indésirable contenant le plus souvent des composés polluants (toxiques).

Chapitre 1 : Les produits naturels

L'impact de ces eaux polluées ayant pour source généralement les industries chimiques et pétrochimiques occasionne des dégâts considérables sur l'environnement et constitue un problème de plus en plus sérieux pour les écologistes et les chercheurs.

De nos jours, les charbons actifs sont considérés jusqu'à l'heure actuelle comme les adsorbants les plus efficaces à cause de leur haut pouvoir adsorptif du aux grandes surfaces spécifiques très développées.

Malgré la grande performance de ce produit en tant qu'adsorbant, il présente cependant certains inconvénients en particulier l'instabilité thermique et le cout très élevé.

Les argiles présentent des capacités d'échanges cationiques élevés et une sélectivité importante pour les métaux lourds par rapport aux cations alcalins, et alcalino-terreux occupant initialement les sites d'échanges.

Par contre le simple fait de remettre le système argileux en suspension aqueuse en présence d'un autre cation, l'échange cationique ne conduisant pas à une fixation irréversible, donc il est indispensable de mettre au point des méthodes visant à immobiliser et fixer irréversiblement, ces métaux lourds au sein de l'argiles.

c) Nouvelles applications des argiles

De nombreux chercheurs tentent aujourd'hui de préparer de nouveaux adsorbants moins coûteux à base d'argiles naturelles intercalées par de grandes espèces polymériques organiques [14], ou inorganiques [15], [16] ou mixtes par les deux espèces afin d'obtenir des adsorbants avec des meilleures performances.

La modification des argiles par le pontage a permis d'obtenir des matériaux adsorbants poreux qui disposent de grandes surfaces spécifiques. Ces matériaux préparés sont utilisés pour l'élimination de quelques substances polluantes inorganiques sous forme de cation tel que Zn^{2+} et Cr^{2+} [17], Cu^{2+} [18], ou sous forme d'anion comme les phosphates PO_4^{3-} [19], et les chromates CrO_4^{2-} [20].

Les matériaux argileux peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques et particulièrement les phénols et les chlorophénols en modifiant ces argiles pour obtenir des adsorbants hydrophobes et organophiles préparés par l'intercalation mixtes de certains complexes hydroxymetalliques à base d'aluminium, de fer ou de titane et une solution de tension actif [19].

Chapitre 2

Les produits synthétiques

Les polymères

2.1. Historique

De tout temps, les polymères naturels ont été utilisés par l'homme sous la forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux avait mobilisé les chercheurs, lesquels étaient parvenus, dès la fin du 19^{ème} siècle, en transformant chimiquement des polymères naturels, à générer les polymères artificiels. Ainsi, ils avaient créé la nitrocellulose pour le remplacement de l'ivoire, de la soie..., ou bien des matériaux présentant des propriétés nouvelles susceptibles d'engendrer de nouvelles applications (ébonite par vulcanisation extrême du caoutchouc naturel).

Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (Bakélite, caoutchoucs synthétiques). Mais c'est à partir de la théorie proposée par Staudinger que leur variété s'est accrue de façon considérable. Il en fut le principal utilisateur et la plupart des polymères synthétiques vinyliques utilisés aujourd'hui sont issus de ses travaux.

En 1933, la firme ICI (Imperial Chemical Industries), au Royaume-Uni, a réussi, pour la première fois, à polymériser l'éthylène et à obtenir un matériau totalement nouveau quant à ses propriétés : le polyéthylène « basse densité ». Il s'agit d'un polymère d'une importance extrême, encore produit de nos jours à l'échelle de plusieurs dizaines de millions de tonnes.

C'est durant cette même décennie (1938), que W. Carothers et son équipe de recherche (DuPont de Nemours), ont découvert les polyamides (nylons) et ont montré que la chimie des polymères pouvait générer des matériaux dont les caractéristiques mécaniques pouvaient être supérieures à celles des polymères naturels.

Dès la décennie 1940-1950, on avait fait appel aux polymères pour qu'ils soient substitués à nombre de matériaux traditionnels. Cette opération n'a pas toujours été réalisée avec le sérieux qu'elle aurait mérité, ce qui a entraîné une réputation de médiocre qualité des objets fabriqués. Les recherches effectuées dans les laboratoires industriels et académiques ont conduit à pallier les principaux défauts des polymères, lesquels sont maintenant utilisés pour les applications les plus sophistiquées et les domaines les plus avancés de la technologie.

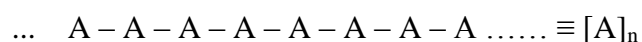
L'universalité des polymères est maintenant bien établie. Ils sont présents dans tous les domaines de la production industrielle en tant que matériaux de structure ou additifs et sont incontournables. L'amélioration de leurs propriétés a progressivement effacé leur mauvaise

réputation et, à l'heure actuelle, on peut considérer qu'« il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications » [21].

2.2. Définition d'un polymère

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules [22].

Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelées « mères ou unités » (provenant du grec « meros » qui signifie « partie »). Par exemple dans la macromolécule suivante :



L'unité constitutive est A, elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle d'une centaine de nanomètres (quelques 1000 Å) la plupart des macromolécules se présentent sous forme de fils longs et souples. Ces longues molécules souples confèrent aux polymères leur atout principal qui réside dans la fluidité de mise en œuvre et leur grande déformabilité. Les réactions chimiques qui permettent de passer d'un constituant chimique appelé monomère à la macromolécule $[\text{A}]_n$ du polymère, s'appellent polymérisation.

Ainsi, l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (monomère) par polymérisation conduit au polyéthylène $[\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_n$ (unité constitutive $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$) par ouverture de la liaison double. La molécule de polyéthylène peut comporter jusqu'à 50.000 atomes de carbone liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Cet assemblage de nombreux atomes conduit à des masses moléculaires très élevées des chaînes macromoléculaires. Dans le cas de beaucoup de polymères commerciaux, la masse molaire moyenne varie entre $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ jusqu'à $1000000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et même plus pour certains polymères particuliers [23].

2.3. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers critères.

2.3.1. Selon leur nature chimique

On distingue [24] :

➤ Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

➤ Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

➤ Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$) comme les silicones.

2.3.2. Selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques.

➤ Les polymères naturels

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur importance est considérable et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix. Exemples : Les polysaccharides (cellulose, amidon...), Les protéines (la laine, la soie ...), Le caoutchouc naturel...

➤ Les polymères artificiels

Dérivés des polymères naturels, ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Exemples : les esters cellulose (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.), ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

➤ **Les polymères synthétiques**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [25].

2.3.3. Selon leur domaine d'application

On regroupe les polymères en trois grandes catégories.

➤ **Les polymères de grande diffusion**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, ils sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

➤ **Les polymères techniques**

Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals...font partie de cette famille.

➤ **Les polymères spéciaux**

Ces polymères de fonction présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc [26].

2.3.4. Selon leur structure des chaînes

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories.

➤ **Polymères linéaires ou monodimensionnels**

Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Figure 2.1).

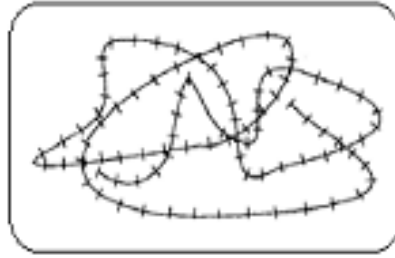


Figure 2.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

➤ Polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

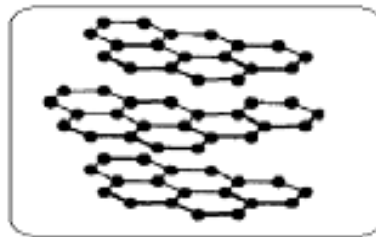


Figure 2.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

➤ Polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule [26].

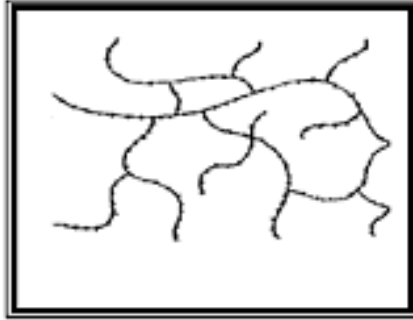


Figure 2.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

2.3.5. Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

➤ Les thermoplastiques

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, ou l'extrusion [27].

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

➤ **Les thermodurcissables**

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide. La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques [28].

➤ **les élastomères**

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grands allongements tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [28].

➤ **les élastomères thermoplastiques**

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique [26].

2.3.6. Selon les usages technologiques

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.

Chapitre 2 : Les produits synthétiques : Les polymères

- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels [26].

2.3.7. Selon l'importance économique

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène [26].

2.4. Synthèses des polymères

Il y a deux types de réactions permettant de produire des polymères [29].

- les réactions d'addition (mécanisme en chaîne).
- les réactions de condensation (mécanisme par étapes).

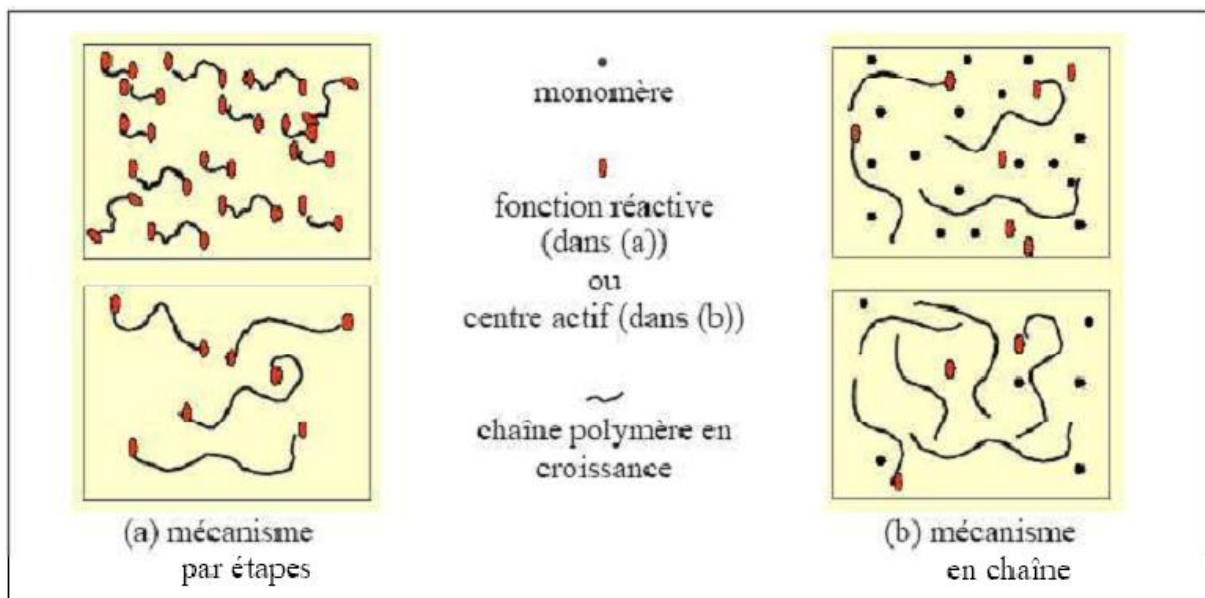
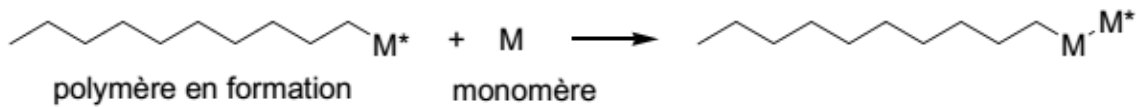


Figure 2.4 : Représentation schématique de réactions permettant de produire des polymères.

➤ Les réactions d'addition

Les polymères d'addition résultent de réactions en chaîne provoquées par des centres actifs prenant naissance dans le milieu. Il y a création d'un site actif localisé à l'extrémité du polymère en croissance. Une fois que la formation de cette entité réactive a eu lieu, il n'y a plus de barrière à la création d'un très grand nombre de liaisons successives [30].



La polymérisation en chaîne comporte trois étapes :

- Amorçage= étape au cours de laquelle il y a création d'un nombre limité d'espèces actives.
- Propagation= réactions successives de molécules de monomères sur une extrémité active ou activée conduisant à l'allongement de la chaîne macromoléculaire.
- Terminaison= désactivation de l'espèce ou de l'extrémité active et arrêt de la croissance de la chaîne.

➤ Les réactions de condensation

Les polymères de condensation sont formés généralement par condensation intermoléculaire par étapes de groupements réactifs. Au cours du processus, la formation du polymère s'effectue avec élimination d'une petite molécule [30].

2.5. Domaine d'application des polymères

Les polymères sont de nature très diverses et chacun d'eux est destiné à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques [30].

2.5.1. Polymère dans le secteur de l'emballage et du conditionnement

S'il y a un domaine où les polymères sont le plus utilisé, c'est bien celui du conditionnement. Autant les matériaux polymères sont utilisés pour l'emballage alimentaire, autant ils sont utilisés dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement.

Les polymères les plus utilisés dans ce domaine sont des thermoplastiques. En effet, ces derniers possèdent plusieurs avantages dont celui de la recyclabilité.

Chapitre 2 : Les produits synthétiques : Les polymères

On utilise généralement 7 types de produits. Parmi ceux-ci nous avons les polyoléfines (PEHD, PP, PEBD), le PVC...

La propriété principale des polyoléfines est leur coût très bas, mais aussi des propriétés physiques telles que l'imperméabilité, légèreté ...

On les utilise donc dans le conditionnement des produits de consommation directe (lait, beurre, chocolat, yaourt,...) et des produits non corrosifs.

2.5.2. Polymère dans le secteur mécanique

C'est le secteur où les polymères remplacent les métaux et les céramiques, mais aussi les verres minéraux. Les polyesters sont utilisés dans les carrosseries d'automobile, les coques de bateaux, soit purs, soit en mélange avec des fibres (verre, amiante) qui en renforcent les propriétés mécaniques.

2.5.3. Polymère dans le bâtiment et l'équipement

Les résines fluorées thermoplastiques (teflon) ne portant pas de groupes fonctionnels sont utilisées pour la protection des câbleries, le fretage de tubes métalliques et le revêtement. Ceux-ci présentent une bonne résistance aux UV. Le PP est utilisé pour la fabrication des tuyaux de protection de câbles électriques, de gaines pour câbles et de coque de valises.

Les polymères phénoliques, thermodurcissables, (bakélite, mélamine), présents dans l'électroménager où ils servent à la fabrication des coques de fer à repasser et de réfrigérateur à cause de leur résistance à la chaleur, sont aussi utilisés pour la fabrication des prises de courant et de plusieurs autres matériaux électriques. Ceux-ci présentent en effet d'importantes propriétés isolantes.

2.5.4. Polymères dans l'industrie alimentaire et le textile

L'alimentaire et le textile sont les grands domaines utilisateurs de polymères naturels. Par leur extrême abondance dans la nature, les polysaccharides jouent un rôle de premier choix dans ces domaines, notamment sous forme de cellulose, et d'amidon. C'est en effet à partir de la cellulose que l'on fabrique la soie artificielle. Mais l'industrie textile intègre aussi des produits de synthèse. Les fibres synthétiques polyester (Tergal), les fibres acryliques et vinyliques doivent une large part de l'intérêt qu'on leur porte à la facilité que l'on a de les mélanger avec des fibres naturelles, la laine et le coton en particulier.

Le PP est également employé sous forme de fibres en particulier dans l'industrie des tapis. Le PVC surchloré intervient aussi dans ce domaine pour la fabrication des vêtements chauds et de protection au feu. L'industrie alimentaire est grande utilisatrice de protéines et d'amidon.

2.5.5. Polymère dans le domaine biomédical

Les polymères interviennent en chirurgie, comme adhésif pour la réparation des fractures osseuses ou pour la fixation d'endoprothèses et enfin comme colles chirurgicales. Ces dernières sont toutes des produits qui permettent de réaliser un collage suffisamment fort entre deux tissus vivants. Parmi ces polymères, on peut citer : le polycyanoacrylate d'alkyle, le polyméthacrylate de méthyle pour les prothèses dentaires, le latex pour les gants chirurgicaux...

2.5.6. Les polymères dans le domaine pharmaceutique

Les médicaments usuels se répartissent dans l'organisme sans faire suffisamment de distinction entre les cibles biologiques qu'ils doivent atteindre et les sites tissulaires qu'ils rencontrent au passage ; ils se distribuent donc dans tout l'organisme. Pour remédier à ce problème, la galénique a encouragé le développement des nanoparticules biodégradables. Celles-ci permettent de transporter des médicaments sur des sites précis, par le concept de vectorisation des principes actifs. Au lieu d'être libre, le médicament est encapsulé dans un polymère pour former une nanoparticule.

A cette fin, on a utilisé des matériaux tels que les polycyanoacrylates stables vis-à-vis de la molécule active, mais biodégradables dans les tissus vivants, permettant la libération de cette dernière au niveau du site d'action pharmacologique. On améliore ainsi l'efficacité du médicament tout en réduisant sa toxicité.

En effet, en libérant progressivement le médicament par dégradation du polymère au niveau de son site thérapeutique, ces nanoparticules protègent le principe actif avant d'atteindre la cible et le rendent alors plus efficace.

2.5.7. Polymère dans l'industrie électronique

Outre la fabrication des circuits intégrés, la protection des parties actives des composants ou pour les boîtiers, les polymères dans l'électronique interviennent aujourd'hui dans l'électro-optique et la conception des composants pyroélectriques. C'est ainsi qu'ils sont utilisés dans les écrans plats, dans les fibres optiques et dans les systèmes d'imagerie infrarouge.

2.6. Le Polyéthylène

2.6.1. Généralités sur les polyéthylènes

Les polyéthylènes sont des polymères (macromolécules) qui font partie de la famille des polyoléfines. Ils sont issus de la polymérisation de l'éthylène gazeux [31] :

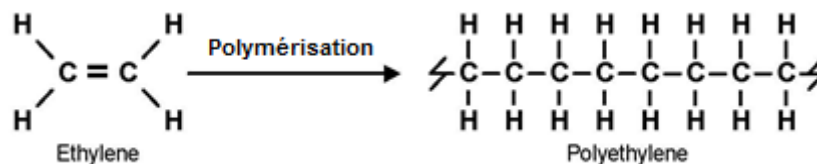


Figure 2.5 : Molécule de polyéthylène linéaire [32].

Les polyéthylènes font partie des thermoplastiques. C'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermo-plasticité réversible [31].

2.6.2. Histoire du polyéthylène

L'histoire des polyéthylènes commença en 1933, au sein de la société anglaise I.C.I, où l'on découvrit dans l'autoclave de faibles quantités d'une poudre blanche, le polyéthylène. Cependant, c'est seulement six ans plus tard que la première installation pour l'élaboration du polyéthylène vit le jour.

À l'époque, le polyéthylène fut appelé « polyéthylène haute pression », parce que la réaction d'éthylène en polyéthylène se fait grâce aux pressions très élevées. Le signe actuel normalisé est PEBD ou LDPE, c'est-à-dire polyéthylène basse densité (low density).

En 1953, presque simultanément, K. Ziegler, de l'institut Max-Planck, à EssenMühlheim, et les chimistes de la Phillips Petroleum Company, aux États-Unis, ont réussi la polymérisation d'éthylène à basses pressions, à l'aide de certains catalyseurs; ce matériau est appelé « polyéthylène basse pression ». Néanmoins, il s'agit d'un polyéthylène basse pression plus dense et, par conséquent, il est normalisé par PEHD ou HDPE, c'est-à-dire polyéthylène haute densité (high density) [33].

2.6.3. Les types des polyéthylènes

En fonction de leur densité, on peut classer les polyéthylènes à une température de 23°C en trois types principaux [34] :

- Le polyéthylène basse-densité « PEbd », (un polymère très ramifié), obtenu par une méthode de polymérisation à haute pression.
- A l'inverse, le polyéthylène haute densité « PEhd », (linéaire donc plus compact que le précédent d'où son nom), obtenu par un procédé à basse pression.
- Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEmd (moyenne densité), mais c'est en réalité un intermédiaire entre les 2 formes qui n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante qui mérite d'être développée.

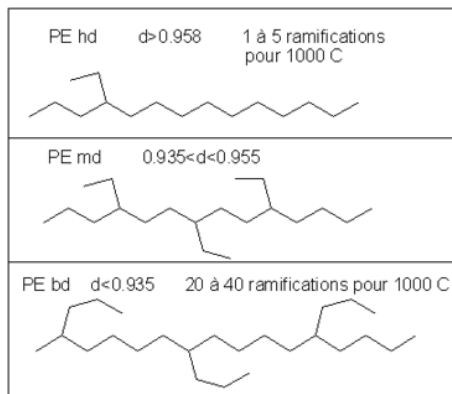


Figure 2.6 : Structures des différents types de PE [34].

Chapitre 2 : Les produits synthétiques : Les polymères

Tableau 2.1 : Comparaison entre le PEhd et le PEbd.

Type du polyéthylène	PEbd	PEhd
Propriétés physiques et chimiques		
Masse volumique	0.915-0.935	0.945-0.960
Taux de cristallinité	65-70%	65-80%
Masse molaire moyenne	10 000 g/mol	jusqu'à 8 million de g/mol
Propriétés mécaniques		
Structure	branchée	linéaire
Caractéristiques principales	souplesse	rigidité
	transparence	résistance mécanique
	soudabilité	résistance chimique
Contrainte au seuil (rupture)	10-13 MPa	24-30 MPa
Module de traction	200-300 MPa	800-1200 MPa
Module de flexion	60-400 MPa	1150-1500 MPa
Propriétés thermiques		
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	environ -110°C	environ -110°C
Plage de t° de résistance	de -70 à +60°C	de -70 à +90°C
Conductivité thermique	faible	faible
(Remarque : ils ont une grande résistivité électrique)		
Applications traditionnelles	Emballage industriel, adhésives, emballage alimentaire, emballage produits hygiéniques.	Bouteille de lait, bidon, flacons détergents, réservoirs à essence, palettes, jouets, planches à voile, transport de gaz, Sac.

2.6.4. Propriétés du polyéthylène

➤ Propriétés chimiques

Grâce à leur structure homopolaire, les PE ont une assez bonne résistance aux agents chimiques. Les PEMD et les PEHD se comportent encore mieux que les PEBD. La cristallinité et la densité déterminent également la résistance aux agents chimiques. La résistance est meilleure si la cristallinité est plus élevée, mais elle baisse légèrement si la température augmente.

Tous les PE sont peu perméables à la vapeur d'eau. En revanche, les PE sont perméables aux arômes et les laissent passer à forte dose. Si la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz est recherchée pour l'emballage, il faut élaborer un composite de PE et d'une autre matière plastique. La résistance aux agents chimiques est un plus faible pour les copolymères [35].

➤ Propriétés mécaniques

- **Comportement aux chocs** : les PEHD et PEMD ont une excellente résistance aux chocs et sont capables de dissiper une partie de l'énergie transmise au cours du choc par des mécanismes de déformation.
- **Résistance à la fissuration** : les nouvelles générations de PE présentent un excellent comportement à la fissuration des tubes.
- **Résistance à l'abrasion** : la structure du PE lui assure un coefficient de friction faible, permettant dans certaines limites un frottement à sec avec les métaux.
- **Ductibilité et flexibilité** : la ductibilité du PE permet de bien résister aux vibrations et contraintes liées aux mouvements [36].

2.7. Le polypropylène

Le Polypropylène (souvent dénommé «polypro» - PP) est la deuxième matière plastique la plus utilisée sur terre avec plus de 45 millions de tonnes en 2007 [37].

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine formule chimique : $-(\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3)_n$ résultant de la polymérisation des monomères propylènes en présence de catalyseurs suivant principalement le procédé Ziegler-Natta [38].

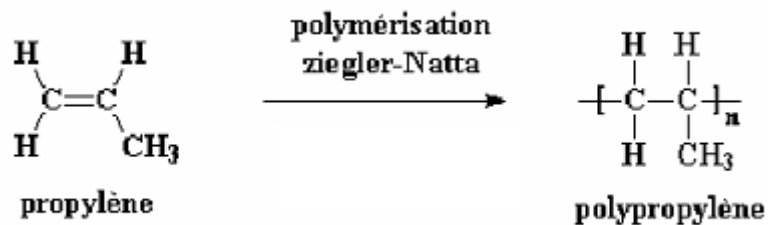


Figure 2.7 : Polymérisation du polypropylène.

2.7.1. Types de polypropylène

Le polypropylène peut être fait avec des tacticités différentes [39] :

- **Polypropylène isotactique** : les groupes méthyles sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène syndiotactique** : les groupes méthyles sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène atactique** : dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

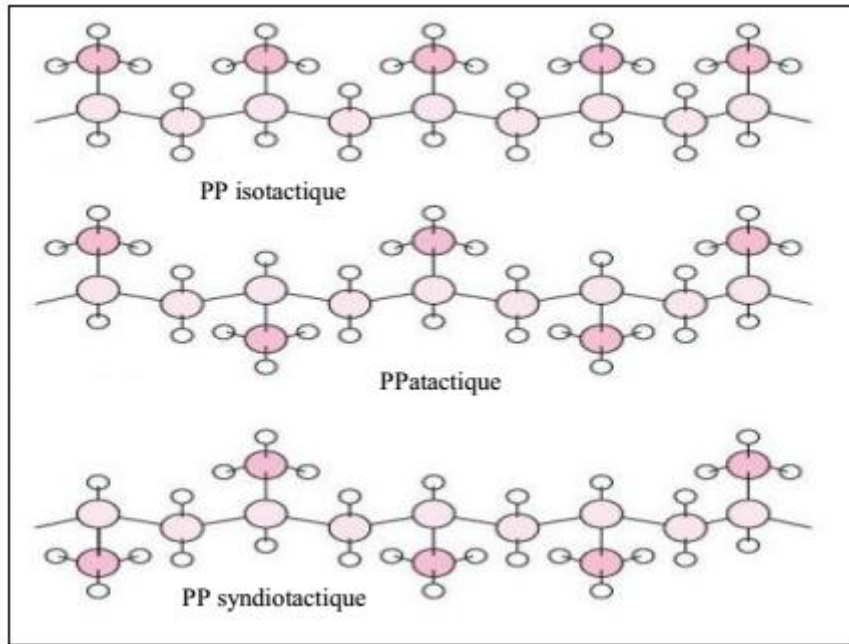


Figure 2.8 : Structure moléculaire du polypropylène [39].

Le polypropylène n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98 %. L'isotacticité est obtenue par l'emploi de catalyseurs ioniques de Ziegler dits stéréospécifiques. Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes :

- Les homopolymères : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- Les copolymères : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard.
- Les copolymères séquencés (à blocs) : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène.

2.7.2. Caractéristiques principales de polypropylène

- Faible densité.
- Très grande dureté.
- Très bonne résistance aux hautes températures.
- Grande résistance à la fissuration.
- Faible absorption d'eau.
- Grande résistance aux agents chimiques.

Chapitre 2 : Les produits synthétiques : Les polymères

- Thermo-formable.
- Inertie physiologique [38].

2.7.3. Propriétés du polypropylène

Les propriétés physiques, thermiques, électriques et chimiques sont résumées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Les propriétés du PP [38].

Propriétés physiques	Unités	Valeurs
Densité	g/cm ³	0,9
Absorption d'eau à 23 °C HR 50 %	%	0,02
Dureté	Echelle D	73-100
Résistance à la traction	N/mm ²	21-37
Etat à 20°C	-	Très dur
Propriétés thermiques		
T° d'utilisation en continu	°C	-30/+100
T° maxi d'utilisation temporaire	°C	140
Point de Fusion	°C	180
T° de déformation sous charge 1,85 N/mm ²	°C	65
Conductivité thermique	W/°C.m	0,22
Propriétés électriques		
Rigidité diélectrique	KV/mm	80
Propriétés chimiques		
Inertie vis-à-vis de	Acides, alcalis, solutions salées, solvants, alcools, benzène, eau, huiles, graisses, détergents, jus de fruits, lait.	
Attaqué par	Acides oxydants, hydrocarbures aromatiques, xylol, éviter le contact avec le cuivre	

2.7.4. Avantages particuliers du polypropylène

Extraordinaire résistance à la flexion, excellentes propriétés diélectriques, bonnes propriétés mécaniques, très bonne résistance aux produits chimiques, possibilité fibrillation [38].

2.7.5. Utilisations les plus courantes

La bonne résistance à la température et aux produits chimiques permettent l'utilisation du PP dans la fabrication de Pièces industrielles (automobile, équipement ménager, corps creux, bouchage tubes, tuyaux d'eau chaude, bandes de cerclage, composants électriques et électroniques).

Le PP, vu sa forte résistance mécanique est utilisé dans la fabrication de fils, cordages et tissu pour obtenir des sacs pour l'emballage alimentaire (semoule) et les matériaux de construction [38].

Chapitre 3

Les matériaux composites

La recherche scientifique sur le thème des nanocomposites a véritablement débuté à la fin des années 1980, avec les publications d'une équipe de chercheurs de l'entreprise Toyota [**Okada et al. (1987), Fukushima et Inagaki (1987)**]. Elle n'a cessé de s'intensifier depuis, explorant la grande diversité de matrices polymères (thermoplastique, élastomères et thermodurcissables) et de nanocharge (en particulier les argiles lamellaires organiquement modifiées et les nanotubes de carbone) dans le but d'améliorer certaines propriétés des matrices hôtes (principalement les propriétés mécaniques, la résistance au feu, les propriétés barrières aux gaz et la conductivité électrique).

3.1. Définition d'un nanocomposite

Définir les nanocomposites comme une simple incorporation de particules lamellaires ayant des dimensions nanométriques dans un polymère ne peut être qu'abusif. Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats de particules aussi appelés « agrégat primaire » ou « amas » ayant des dimensions micrométriques. Afin d'obtenir un nanocomposite proprement dit, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façon individuelle.

Le principal défi est de « compatibiliser » les charges avec la matrice hôte. Il est nécessaire de les rendre par exemple organophiles, augmentant ainsi leurs affinités et donc leurs miscibilités avec le polymère hôte. Compte tenu de la forme des charges et de leur agencement primaire, le but est d'obtenir des structures dites intercalées ou exfoliées. Ces deux cas permettent d'amplifier considérablement les interactions polymère-argile et d'augmenter le volume effectif des particules [40].

3.2. Procédés d'élaboration de nanocomposites

La préparation des nanocomposites a une importance considérable pour les propriétés visées. La littérature met en avant trois méthodes permettant d'obtenir des nanocomposites à structure intercalé/exfoliée : le mélange en solution, la polymérisation in situ et le mélange à l'état fondu [9].

3.2.1. Mélange en solution

Cette méthode consiste à utiliser la capacité de gonflement de l'argile. Le polymère est dissous dans un solvant avant l'addition de l'argile. Celle-ci est alors gonflée par les molécules de solvant et de polymère. La dernière étape consiste à évaporer le solvant afin de récupérer le nanocomposite (voir la **figure 3.1**). Le solvant doit être choisi en fonction de sa capacité à dissoudre la matrice ainsi que sa capacité à faire gonfler l'argile. L'importance quantité de solvant nécessaire rend cette méthode quasiment inapplicable à l'échelle industrielle et se limite donc à l'expérimentation au laboratoire.

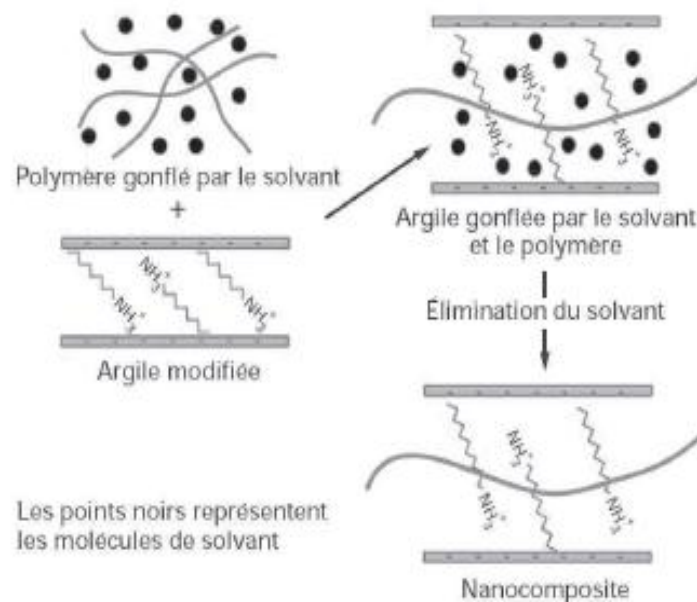


Figure 3.1 : Elaboration de nanocomposites polymère/argile par voie solvant

[Gloaguen et Lefebvre (2007)].

3.2.2. Polymérisation in situ

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile (**Figure 3.2**).

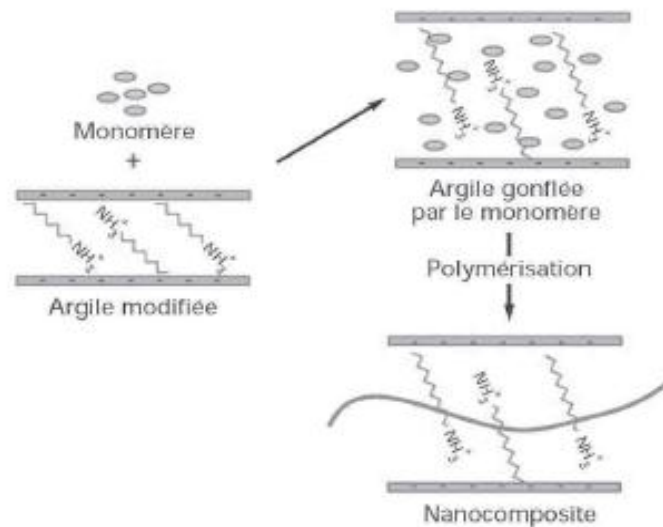


Figure 3.2 : Elaboration de nanocomposites polymère/argile par voie in situ
[Gloaguen et Lefebvre (2007)].

3.2.3. Mélange à l'état fondu

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à y incorporer l'argile. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Ainsi, la possibilité d'utilisation de procédé continu tel que l'extrusion fait de cette approche la mieux adaptée à la production industrielle. **Vaia et al. (1993 et 1995)** furent les premiers à affirmer que cette méthode permet l'obtention de matériaux hybrides polymère/argile à morphologie intercalée. En effet, les auteurs ont montré que les cinétiques d'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets d'argile, évaluée par diffraction de rayons X, sont compatibles avec les temps de séjour couramment utilisés en extrusion.

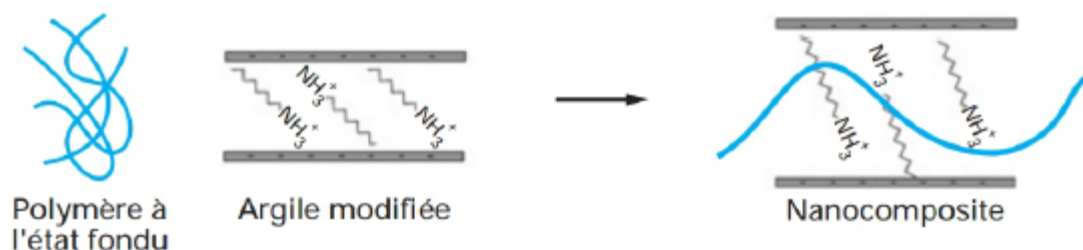


Figure 3.3 : Elaboration de nanocomposites par voie fondue [41].

3.3. Détermination des caractéristiques structurales des nanocomposites

Afin d'avoir une compréhension des caractéristiques physiques des nanocomposites, il est essentiel d'avoir une idée globale du type de dispersion (donc de la morphologie) obtenue lors de la préparation. La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux principales techniques utilisées pour déterminer les structures des nanocomposites.

3.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

En réalisant des spectres de diffraction aux grands angles, il est possible d'observer l'empilement des particules. Cet empilement correspond à un ordre qui se traduit par la présence d'un pic de Bragg sur les diffractogrammes. Les trois principaux cas pouvant être obtenus sont [42] :

- Observant un pic relativement fin à un angle correspondant à une distance comprise entre 12 et 13 Å. Dans ce cas les particules élémentaires restent empilées les unes sur les autres c'est-à-dire l'arrangement des feuillets de l'argile n'a été pas modifié durant la préparation. Cette structure correspond à un microcomposite.
- Un pic plus ou moins large se situe à un angle plus faible que celui correspondant à la distance basale de l'argile. Nous sommes alors en présence d'une structure intercalée. Des chaînes de polymère se trouvent entre les particules et les éloignent sensiblement les unes des autres, mais il y a toujours un ordre.
- Aucun pic n'est visible. Ceci est typique d'un échantillon où il y a une absence totale d'ordre. Dans le cas des nanocomposites, ceci correspond à une structure exfoliée où toutes les particules sont individualisées.

3.3.2. La microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique d'analyse microscopique est fréquemment utilisée par plusieurs auteurs. Le principal avantage que présente ce moyen d'analyse est la visualisation des particules grâce au contraste électronique existant avec la matrice. Il est ainsi possible de dénombrer les particules, mesurer leur espacement, regarder l'orientation ou estimer l'ordre. Dans certains cas, le degré de dispersion a pu être mesuré, permettant de mieux entrevoir et comprendre les propriétés du nanocomposite [43], [44].

3.3.3. Autres techniques

D'une manière moins systématique et plus confidentielle d'autres techniques d'analyses sont aussi utilisées. Ainsi, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide [45], [46], ou la Microscopie à Force Atomique (MFA) [47] grâce à une visualisation directe de l'échantillon (en distinguant les particules et le polymère) ont dans certains cas permis d'aider à la détermination des morphologies.

La communauté scientifique reste toujours à la recherche d'un moyen fiable et rapide de description de la dispersion des particules. La société Elementis Specialties a présenté en 2005 une nouvelle méthode d'analyse [48], [49]. En se basant sur l'absorption infrarouge des liaisons Si-O des particules et principalement sur la largeur du pic associé, ils peuvent déterminer si les particules sont agglomérées ou individualisées. En effectuant des rotations de l'échantillon et en regardant l'évolution de l'absorption associée à une position.

3.4. Propriétés des nanocomposites

3.4.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total. On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young [50] et de la limite élastique. Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [51], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte.

3.4.2. Propriétés barrières

Dès 1993, Yano et al. [52] ont montré que la présence de 2% en poids de Montmorillonite dans un polyamide permettait d'observer une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, au dioxygène et à l'hélium. Dès le début, la diminution de perméabilité a été associée à une augmentation de la tortuosité amenée par les charges.

Les simulations de Bharadwaj [53] indiquent que le phénomène de tortuosité est favorisé par une orientation des particules, une bonne individualisation et un facteur de forme élevée.

3.4.3. Stabilité thermique et effet retardateur de flamme

Les nanocomposites polymère/silicate lamellaire présentent en général des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Blumstein [54] fut le premier à montrer qu'un PMMA contenant 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevée. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. L'introduction de plaquettes d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition soit à l'oxygène, suivant les auteurs. Durant la dégradation il peut y avoir apparition d'une couche superficielle carbonisée [55] qui permet de diminuer la libération des produits volatiles issus de la dégradation du polymère [56].

Des tests effectués sur cône calorimétrique pour mesurer la quantité d'énergie dégagée (Heat Release Rate HRR) durant la combustion ont permis d'observer une diminution importante de celle-ci. La présence de charge permet aussi d'augmenter la température de ramollissement (le HDT Heat Distortion Temperature) [57].

3.4.4. Influence sur la biodégradabilité

L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture [58], [59].

3.4.5. Propriétés Optiques

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al. [60] montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

3.5. Applications des matériaux nanocomposites

Les analyses effectuées sur les nanocomposites ont montré l'incroyable potentiel que ces matériaux peuvent présenter. Le large éventail d'applications envisageables pour le marché fait que l'industrie a très vite intégré ces nouveaux matériaux et principalement dans l'automobile et l'emballage [9].

3.5.1. L'industrie automobile

Différents secteurs industriels sont intéressés par le potentiel des matériaux nanocomposites à base d'argile lamellaire. Les constructeurs automobiles s'intéressent particulièrement aux propriétés mécaniques obtenues sur une gamme de température étendue pour des faibles concentrations en argile, permettant le remplacement de matériaux conventionnels par des nanocomposites plus légers et plus performants. Depuis plusieurs années, un des objectifs premiers de l'industrie automobile est de concevoir des véhicules consommant moins de carburant, notamment grâce à la réduction de leur poids. Dans un premier temps, seule une production limitée de pièces nanocomposites à matrice polyamide était concernée (courroies de distribution produites par Toyota et capots de moteur produits par Mitsubishi Motors). En 2002, General Motors a lancé la première production à grande échelle de nanocomposites à matrice polyoléfine pour la réalisation de marchepieds équipant les modèles Chevrolet Astro et GMC Safari. L'entreprise General Motors a également choisi l'utilisation d'un matériau nanocomposite pour produire des baguettes de protection latérale afin d'équiper en série le modèle 1004 de la Chevrolet Impala, une des voitures les plus vendues aux Etats-Unis.

3.5.2. Les emballages

Les propriétés barrières des nanocomposites donnent lieu à de nombreuses applications, en particulier dans l'industrie de l'emballage alimentaire où l'imperméabilité à l'oxygène des films plastiques peut s'avérer particulièrement importante. Ainsi, la barrière à l'oxygène et au CO₂ de flacons de Ketchup a pu être améliorée en remplaçant la couche éthylène-alcool vinylique (EVOH) par un nanocomposite PA6/argile. Des résultats similaires sont obtenus pour des bouteilles PET multicouche destinées à la contenance de boissons gazeuses. La taille des feuillets d'argile ainsi que la faible concentration en argile permet de conserver la transparence des bouteilles en améliorant leur imperméabilité au gaz et leur capacité de conservation des arômes. Les nanocomposites à matrice polyamide sont également utilisés pour réaliser des réservoirs de combustibles limitant les émissions d'hydrocarbure.

3.5.3. L'isolation

Le comportement au feu des nanocomposites en fait de très bons candidats pour le remplacement de matériaux isolants classiques dans le secteur du bâtiment. En effet, en plus d'être une solution couteuse, l'ignifugation de composites par l'addition de dérivés halogénés s'accompagne d'une toxicité ne répondant plus aux normes environnementales [9].

3.6. Le composite polymère/argile

3.6.1. Morphologie des mélanges polymère/argile

L'introduction de particules d'argile dans une matrice peut mener à différents types de morphologies selon la capacité des chaînes de polymère à pénétrer entre les galeries d'argile (notion d'intercalation) ou à rompre la structure empilée des argiles par délamination des feuillets (notion d'exfoliation). La figure 3.4 illustre les principales morphologies de référence fréquemment évoquées dans la littérature.

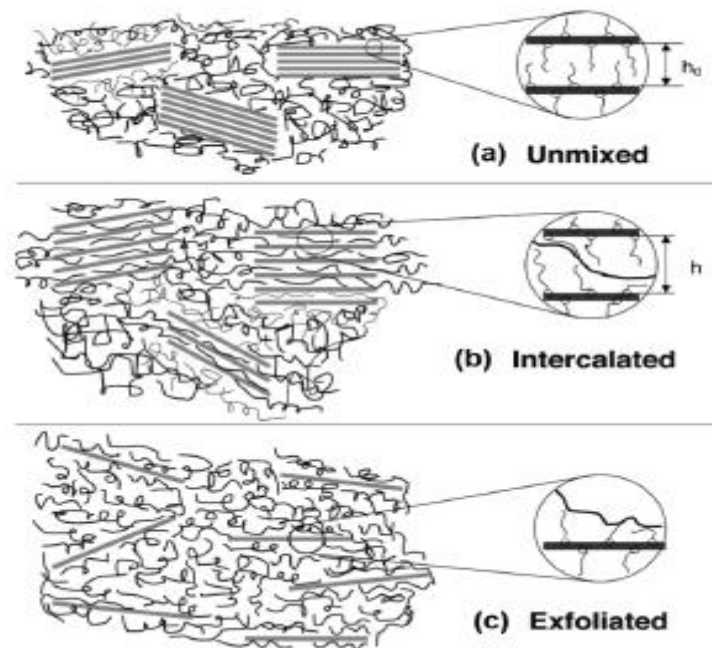


Figure 3.4 : Schéma et description des principales morphologies des nanocomposites

[Krishnamoorti et al. (2001)].

(a) **Microcomposite**

Les empilements de feuillets gardent leur distance interlamellaire d'origine sans se mélanger à la matrice.

(b) **Intercalée**

Les chaînes macromoléculaires de la matrice parviennent à accéder à l'espace interfoliaire, entraînant une expansion de la distance entre les feuillets.

(c) **Exfoliée**

Les feuillets sont individualisés et orientés aléatoirement dans la matrice.

De nombreux auteurs ont constaté que les nanocomposites polymère/argile présentent une morphologie mixte, combinant des structures intercalée et exfoliée à la présence d'agrégats [Morgan et Gilman (2003), Lertwimolnun (2006), Kim et al. (2007)]. La morphologie des nanocomposites semble effectivement dépendre de l'affinité physico-chimique entre les charges d'argile et la matrice polymère, ainsi que de la méthode employée lors de leur mise en œuvre [9].

3.6.2. Propriétés des nanocomposites polymère/argile

L'incorporation d'argiles lamellaires dans des matrices polymère entraîne des modifications des propriétés de la matrice qui ont clairement été mises en évidence dans les années 90, notamment au travers des publications d'une équipe du Toyota Central Research Laboratories [Usuki et al. (1993), Kawasumi et al. (1997)], bien que le premier brevet concernant le renforcement d'élastomère par une argile modifiée ait été déposé en 1950 [Carter et al. (1950)] [9].

a. Propriétés mécaniques

Bien que le terme propriétés mécaniques en ingénierie des matériaux puisse faire référence à de nombreux aspects de la mécanique des milieux continus, cette expression est souvent employée dans la littérature pour désigner les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de ténacité (résistance à la propagation de fissures). La rigidité des polymères à l'état solide s'avère parfois insuffisante pour certaines applications. L'ajout de charges rigides conventionnelles (fibres de verre, talc, noir de carbone ou silice) dans une matrice polymère permet d'obtenir un matériau composite plus rigide mais également moins tenace. La concentration massique en charge des matériaux composites est généralement comprise entre 30 et 60%, ce qui implique une masse plus importante comparativement au polymère pur étant donné que les charges conventionnelles sont deux à trois fois plus denses que la plupart des polymères industriels. Des essais de traction uniaxiale permettent d'évaluer la rigidité d'un matériau, notamment en déterminant son module d'Young (ou module d'élasticité). La ténacité d'un matériau est généralement caractérisée par sa résistance au choc lors d'essais de

résilience Charpy ou Izod. Les valeurs d'allongement à la rupture obtenues en traction sont également une indication de la ténacité du matériau.

b. Propriétés barrières

L'imperméabilité des matières plastiques aux gaz et à l'eau peut être améliorée par l'addition d'argile lamellaire. Yano et al. (1993) ont effectué des mesures de perméabilité sur des nanocomposites à matrice polyamide à base de différentes argiles. Les auteurs montrent que la perméabilité est d'autant plus réduite que les dimensions latérales des particules d'argile sont grandes.

c. Propriétés thermiques

Les nanocomposites présentent également des caractéristiques thermiques intéressantes. L'analyse thermogravimétrique permet de caractériser la stabilité thermique des matériaux, notamment en évaluant leur température de dégradation pour laquelle la perte de masse devient significative. Les nanocomposites à base d'argile lamellaire présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la matrice pure. Ce phénomène est interprété comme une capacité des nanocomposites à jouer le rôle d'isolant thermique grâce aux feuillets d'argile qui agissent comme des barrières au flux de chaleur. Une autre propriété thermique des nanocomposites est leur résistance au feu. Ces propriétés sont généralement déterminées à l'aide d'un calorimètre à cône.

Un autre point important est que l'incorporation de nanoparticules d'argile lamellaire dans une matrice polymère thermoplastique améliore sa stabilité dimensionnelle, à savoir sa capacité à maintenir ses dimensions lors de variations de la température.

D'autres propriétés telles que la biodégradabilité et la conductivité des matériaux nanocomposites sont également évoquées dans la littérature [Sinha Ray et Okamoto (2003)].

Chapitre 4

Etude et méthodes expérimentales

4.1. Présentation des produits

4.1.1. Matrices (polymères)

Dans cette étude, les polymères utilisés sont : le polypropylène, le polyéthylène à haute densité, et le polyéthylène à basse densité. Ils sont présentés sous forme de granulés sphériques de diamètre d'environ 2 à 3mm.

a. Caractéristiques des polymères

Le PP est fourni par l'entreprise EL WALID, qui l'importe elle-même de l'entreprise SABIC. Ses caractéristiques sont indiquées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : les caractéristiques techniques du PP [**Fiche technique de produit**].

Polymère	Densité à 23 °C	T _{fusion} (°C)	T _{ramollissement} (°C)
PP	0.905	165	150

Le PEhd et le PEbd sont fournis par l'entreprise G2M plast, d'Alger. Leurs caractéristiques principales sont indiquées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : les caractéristiques techniques du PEhd et du PEbd [**Fiche technique de produit**].

Polymère	Densité à 20 °C	T _{fusion} (°C)	T _{ramollissement} (°C)
PEhd	0.94-0.965	125-135	122-129
PEbd	0.915-0.929	105 - 115	76-109

4.1.2. Renforts

Les renforts utilisés dans cette étude sont la bentonite naturelle et le kieselguhr. La granulométrie des produits naturels est de 0.5 mm.

a. La bentonite naturelle

La bentonite naturelle est commercialisée par BENTAL (Société des Bentonites d'Algérie) et provient du gisement de Maghnia (Algérie). Sa composition chimique est décrite dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Composition chimique de la bentonite brute (% en poids) [Fiche technique du produit].

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
Pourcentage (%)	55-65	12-18	2,88	2,3	1,5	1,3	0,76-1,75	0,18	7,40

b. Le kieselguhr

Le kieselguhr provient d'un gisement situé à Tahalait (Commune de Sig), dans la Wilaya de Mascara. Sa composition chimique est décrite dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Composition chimique du kieselguhr [O. HADJADJ-AOUL, 2000].

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O
Pourcentage (%)	78.65	4.86	1.46	0.34	4.88	1.05	0.78

Comme prévu le minéral prédominant est la silice (près de 80%).

4.2. Elaboration des composites

Les composites polymère/argile et polymère/kieselguhr sont préparés manuellement par voie fondue. Cette technique a été détaillée dans le chapitre 3. L'expérience a été faite au niveau du laboratoire au département génie chimique.

Le protocole d'élaboration consiste à faire fondre dans un bécher le polymère (PP, PEhd ou PEbd) dans une étuve sous une température de 200 °C pour le PP, et 175 °C pour le PEhd et le PEbd, suivi par l'ajout des différents pourcentages de kieselguhr ou de bentonite naturelle tout en agitant le mélange avec une tige en verre. L'échantillon est laissé ensuite se refroidir à l'air ambiant pour faciliter son détachement du bécher.

Pour chaque polymère cinq échantillons ont été obtenus correspondant à différents pourcentages : 0%, 4% et 7% en charge de kieselguhr et de la bentonite. Le choix de 4% et 7% de renfort revient aux résultats des travaux précédents [A.TEMAM, 2014].

Chapitre 4 : Etude et méthodes expérimentales

La nomenclature et la composition des échantillons préparés sont regroupés dans les tableaux 4.5, 4.6 et 4.7.

Tableau 4.5 : Nomenclature et compositions des échantillons à base de PP.

Nomenclature	PP (%)	Argile (%)	Kieselguhr (%)
E01	100	0	0
E02	96	4	0
E03	96	0	4
E04	93	7	0
E05	93	0	7

Tableau 4.6 : Nomenclature et compositions des échantillons à base de PEhd.

Nomenclature	PEhd (%)	Argile (%)	Kieselguhr (%)
E06	100	0	0
E07	96	4	0
E08	96	0	4
E09	93	7	0
E10	93	0	7

Tableau 4.7 : Nomenclature et compositions des échantillons à base de PEbd.

Nomenclature	PEbd (%)	Argile (%)	Kieselguhr (%)
E11	100	0	0
E12	96	4	0
E13	96	0	4
E14	93	7	0
E15	93	0	7

4.3. Techniques de caractérisation

4.3.1. Caractérisation structurale

Les relations qui peuvent exister entre le procédé d'élaboration, la structure et les propriétés des nanocomposites sont fondamentales pour le développement de tels matériaux. Leur caractérisation structurale est donc une étape nécessaire.

a. Diffraction des rayons X

Cette technique permet de définir des paramètres microstructuraux (exfoliation, intercalation, répartition et orientation des plaquettes), de les relier aux propriétés du matériau et donc de vérifier l'état d'intercalation des macromolécules d'un polymère entre les feuillets et de calculer la distance inter-feuillets du renfort pur, et dans le matériau composite [61].

Un faisceau rayons X est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser avec un angle incident θ . Les distances inter réticulaires étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X, des phénomènes de diffraction se produisent selon certaines directions (Figure 4.1).

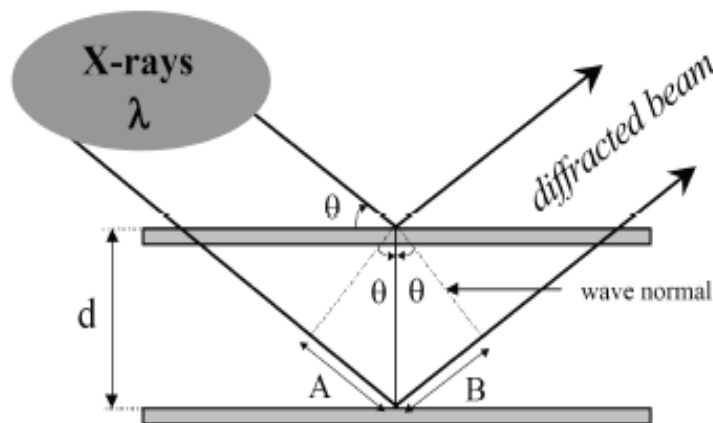


Figure 4.1 : Principe de la diffraction des rayons X

[Kornmann (2001)].

Chapitre 4 : Etude et méthodes expérimentales

La valeur de l'angle θ des pics de diffraction enregistrés par le détecteur permettent de remonter à la distance inter réticulaire d_{hkl} (h,k et l étant les indices de Miller) grâce à la loi de Bragg :

$$2 * d_{hkl} * \sin (\theta) = n * \lambda$$

Avec n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X. Cette méthode est très fréquemment utilisée dans la littérature afin de mesurer la distance basale d_{001} [9].

L'analyse de diffraction des rayons X employée seule peut conduire à une mauvaise interprétation de l'état d'exfoliation. Pour cette raison, de nombreux auteurs préconisent de croiser les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec des observations en microscopie électronique à transmission [62].

b. Microscopie électronique à transmission MET

La microscopie électronique en transmission est utilisée afin de caractériser la dispersion des feuillets.

Son principe est décrit par l'interaction d'un faisceau d'électrons par diffraction, accélérés par un potentiel de l'ordre de 100 à 300 kV, avec l'échantillon à observer comme dans le cas de diffraction des rayons X. La différence entre les deux méthodes réside dans le fait que dans le cas de la MET, les électrons sont tous focalisés à l'aide de lentilles électromagnétiques. L'image est observée sur un écran fluorescent ou enregistrée sur une plaque photographique. Pour que les électrons ne soient pas diffusés par les molécules de gaz et ne pas perdre leur énergie, l'ensemble doit être mis sous un vide de l'ordre de 10⁻⁶ torr (1.3 x 10⁻⁴ Pa). Le pouvoir de résolution du MET peut, dans les meilleures conditions, être aussi faible que 0.2 nm et permet d'obtenir des grossissements de 300 000 fois [63].

Les échantillons à observer doivent être suffisamment minces pour être transparents au faisceau d'électrons [64].

c. Microscope métallographique

La microscopie métallographique est une observation optique qui nous permet de visualiser les objets à l'échelle microscopique. Ainsi, nous pouvons voir des détails invisibles à l'œil nu. Le microscope métallographique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :

➤ L'objectif

Contenant les lentilles pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements).

➤ L'oculaire

Pour que les rayons arrivent parallèlement, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière « **le diaphragme** » ou la mise au point « **molettes liées à un système de crémaillère** » pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon [65].



Figure 4.2 : Microscope métallographique.

Pour réaliser l'observation par microscope métallographique, il faut que la surface de l'échantillon soit propre.

➤ Préparation des échantillons

• Découpage des échantillons

L'échantillon est fixé sur un étau en faisant attention à ne trop serrer les deux plaques pour éviter l'endommagement et le changement des propriétés de l'échantillon. A l'aide d'une scie on découpe des petits morceaux représentatifs de l'échantillon sous forme des rectangles.

• Enrobage à froid

Cette opération consiste à enrober les échantillons par une résine plastique thermodurcissante à froid afin de faciliter la manipulation de l'échantillon lors du polissage et de l'observation microscopique.

La résine utilisée est préparée par mélange de la résine Acrylique auto polymérisable, avec le méthyl méthacrylate liquide, elle est versée sur les échantillons après que ceux-ci aient été placés dans des moules d'enrobage en forme de cercles. Puis, On les laisse sécher. Après durcissement, les enrobages peuvent être, facilement, retirés du moule.

• Polissage

Le polissage est fait par une machine polisseuse (figure 4.3) qui contient deux disques rotatifs sur lesquels on fixe le papier abrasif à utiliser, suivant deux étapes :

- Une abrasion avec des disques de papiers abrasifs dont la granulométrie est décroissante variant de 80P jusqu'à 1200P.
- Un polissage de finition s'appliquant sur un papier feutre avec une petite vitesse de rotation de disque de finition pour avoir un bon polissage.



Figure 4.3 : Une machine polisseuse.

- **Lavage et séchage**

Les résines qui contiennent les échantillons sont lavées et séchées à l'aide d'un papier lisse pour ne pas rayer la surface.

A la fin, on obtient des échantillons qui présentent une surface plane, lisse et brillante.



Figure 4.4 : E01.



Figure 4.5 : E02.



Figure 4.6 : E03.



Figure 4.7 : E04.

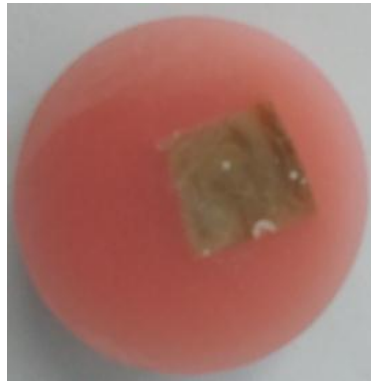


Figure 4.8 : E05.

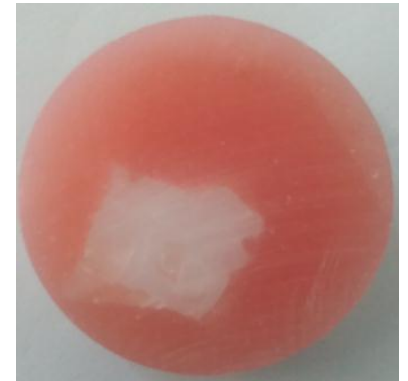


Figure 4.9 : E06.



Figure 4.10 : E07.



Figure 4.11 : E08.



Figure 4.12 : E09.



Figure 4.13 : E10.



Figure 4.14 : E11.



Figure 4.15 : E12.



Figure 4.16 : E13.



Figure 4.17 : E14.



Figure 4.18 : E15.

4.3.2. Caractérisation thermique

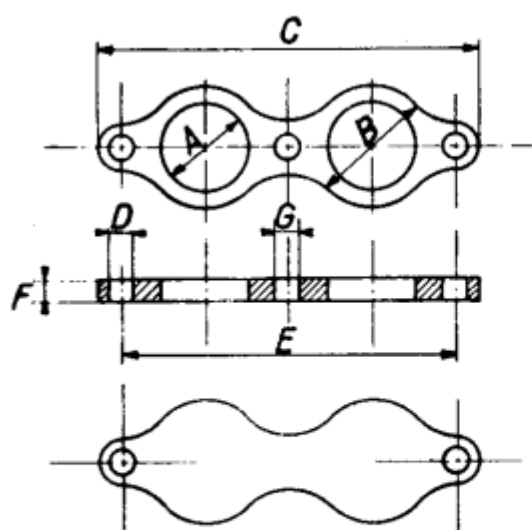
a. Point de ramollissement

Le point de ramollissement est la température à laquelle le produit soumis à l'essai atteint un certain degré de ramollissement dans des conditions normalisées (norme EN 1427 ,1999).

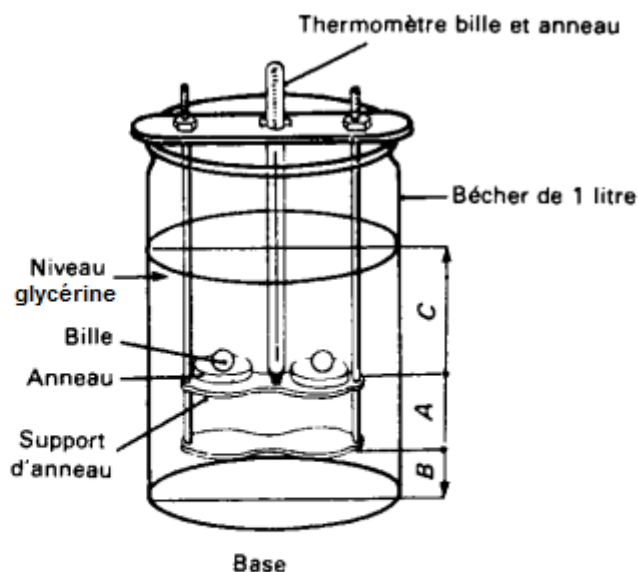
➤ Principe

Une bille de masse déterminée est placée sur une prise d'essai du produit, contenu dans un anneau de métal de dimensions normalisées. La température à laquelle la prise d'essai devient assez molle pour que la bille, ayant pénétré le produit, tombe enveloppée de celui-ci d'une hauteur déterminée, correspond au point de ramollissement [66].

➤ Appareillage



$A = 19,2 \text{ mm}$	$D = 5,5 \text{ mm}$
$B = 24,0 \text{ mm}$	$E = 67,0 \text{ mm}$
$C = 76,0 \text{ mm}$	$F = 1,5 \text{ mm}$
	$G = 5,5 \text{ mm}$



$A = 25 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$
$B = 25 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$
$C = 50 \text{ mm}$

Figure 4.19 : Support d'anneau et base.

Figure 4.20 : Appareillage bille et anneau.

L'appareillage illustré par la figure 4.20 comprend essentiellement :

- Deux billes en acier dont le diamètre est $9,50 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ et la masse $3,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$.
- Deux anneaux en laiton de dimensions définies (diamètre intérieur = $16 \pm 0,1 \text{ mm}$, hauteur = $6,4 \pm 0,1 \text{ mm}$).
- Des guides pour centrage des billes.
- Un support d'anneaux : la distance entre les deux plaques du support est de $25 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. La même distance sépare la plaque inférieure du support du fond du récipient.
- Bain de glycérine (cas des points de ramollissement supérieurs à $80 \text{ }^\circ\text{C}$) constitué par un bécher en verre d'une contenance de 1 litre.
- Un thermomètre.
- Une plaque de laiton.

➤ Préparation de l'échantillon

Chauffer l'échantillon en ayant soin d'éviter les surchauffes locales et en l'agitant constamment jusqu'à ce qu'il soit assez fluide pour être versé. La température voulue doit être atteinte en deux heures au plus et ne doit pas dépasser le point de ramollissement présumé de plus de 110 °C. Eviter l'introduction d'air dans l'échantillon.

Verser l'échantillon chauffé dans les deux anneaux, eux-mêmes préchauffés à la même température. Laisser refroidir pendant 30 min au moins mais sans que ce temps ne puisse entraîner une durée totale de l'essai supérieure à 240 min.

Après refroidissement, enlever l'excès de produit par arasement, en utilisant une spatule ou un couteau légèrement chauffé.

➤ Assemblage

Assembler l'appareillage avec les anneaux, le thermomètre et les guides en position correcte et remplir le bécher avec la glycérine à 30°C sur une hauteur comprise entre 102 et 108 mm. Ensuite, à l'aide d'une pince, placer une bille, préalablement amenée à la température du bain, au centre de chaque guide.

Chauffer de façon à élever la température de 5°C par minute.

➤ Mesure

La température de ramollissement notée doit correspondre à la moyenne des températures auxquelles les deux disques se ramollissent suffisamment pour permettre à chaque bille, enveloppée de liant de polymère ou de composite, de descendre d'une hauteur de 25 mm pour atteindre la plaque inférieure du support (norme EN 1427 ,1999).

b. Le point de de fusion

La température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. Elle peut être déterminée dans un tube capillaire à l'aide de l'appareil à point de fusion.

Le point de fusion est sans aucun doute la valeur thermique la plus souvent utilisée pour caractériser des matériaux.

➤ Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont broyés et séchés pendant 24 heures.

➤ Principe

La technique consiste à utiliser des tubes capillaires d'un diamètre de 1mm environ. Il faut remplir le tube sur une hauteur de 2 à 3 mm avec le matériau testé à l'état solide. Puis, il faut chauffer et observer la fusion.

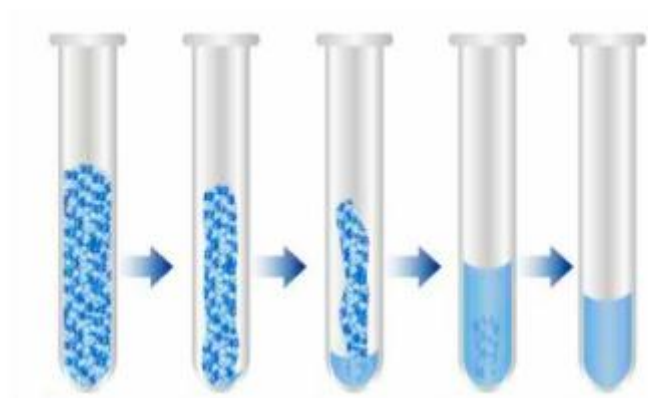


Figure 4.21 : Les différentes étapes du processus de point de fusion d'un matériau dans un tube capillaire.

➤ Mode opératoire

On règle le chauffage de manière que la température de l'enceinte augmente d'environ 1°C par minute dans un intervalle de température de 110°C à 220°C qui correspond à un encadrement de la température que l'on souhaite mesurer. On note la température à laquelle la substance devient complètement transparente : cette température constitue le point de fusion.

Les mesures des points de fusion ont été réalisées au laboratoire B2 du génie chimique, à l'aide d'un appareil à point de fusion de marque Electrothermal (figure 4.22) qui nous a permis de déterminer les températures de fusion des différents échantillons de manière précise.



Figure 4.22 : Dispositif de l'appareil à point de fusion.

4.3.3. Caractérisation mécanique

Le but de la caractérisation mécanique des matériaux composites est de connaître le comportement mécanique de ces matériaux car il est indispensable pour une étude et une maîtrise complète de la mise en œuvre dans leurs applications.

a. La microdureté Vickers

Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de normes précises. La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre.

Généralement utilisée en métallurgie, elle est caractérisée par l'empreinte faite par un pénétrateur sous une charge donnée durant 15 secondes. Le pénétrateur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° . La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est que quand on fait varier la charge (la force), on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. De plus, l'avantage du diamant est l'absence de déformation du pénétrateur quand on mesure des duretés élevées.

Chapitre 4 : Etude et méthodes expérimentales

Les mesures de la micro-dureté ont été faites par un appareil de marque Mitutoyo HM 100 (figure 4.23) au niveau du département de génie métallurgique.

Les conditions opératoires de la caractérisation par micro-dureté sont :

- Charge pondérale utilisée : 100 gf.
- Durée : 20 secondes.

Les échantillons choisis pour les essais de microdureté sont les mêmes que ceux préparés pour l'observation au microscope métallographique.

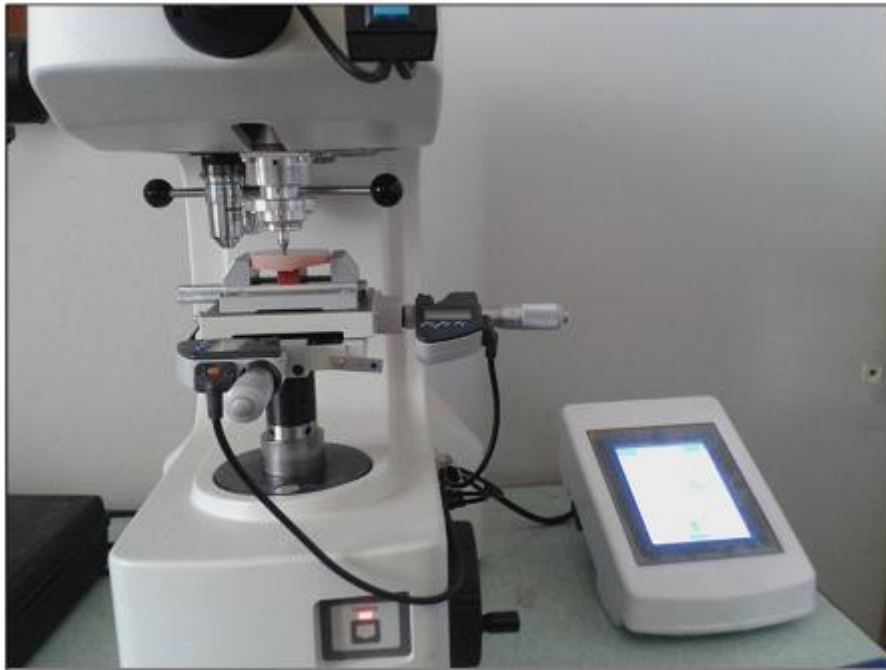


Figure 4.23 : Un microduromètre.

Chapitre 5

Résultats et discussions

Chapitre 5 : Résultats et discussions

Après la présentation de quelques méthodes de caractérisation, thermique et mécanique dans le chapitre précédent, ce chapitre va présenter les résultats obtenus lors de la caractérisation thermique : point de ramollissement et température de fusion, et de la caractérisation mécanique : par mesure de la microdureté suivis par leur discussion et une comparaison avec les résultats qui ont été fait par **A. DJEBLOUN et I.HARIZI, 2015.**

5.1. Caractérisation thermique : La température de ramollissement et le point de fusion

Les températures de ramollissement et de fusion obtenues pour les différents échantillons sont regroupées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Températures de ramollissement et de fusion des différents échantillons.

Polymère	Pourcentages Matrice/Renfort	Température de ramollissement (°C)			Température de fusion (°C)
PP	100%	150	149	149.5	165
	4% A	171	168	169.5	177
	4% K	168	167	167.5	173
	7% A	178	174	176	183
	7% K	169	167	168	172
PEhd	100%	122	124	123	133
	4% A	139	135	137	150
	4% K	136	133	134.5	145
	7% A	146	144	145	157
	7% K	137	135	136	147
PEbd	100%	112	108	110	120
	4% A	119	117	118	131
	4% K	115	111	113	127
	7% A	125	124	124.5	143
	7% K	116	114	115	128

Chapitre 5 : Résultats et discussions

Nous remarquons que les températures de ramollissement et de fusion des trois polymères (PP, PEhd et PEbd) sont améliorées en présence de l'argile naturelle et de kieselguhr par rapport à la matrice polymère pur (figure 5.1 et figure 5.2).

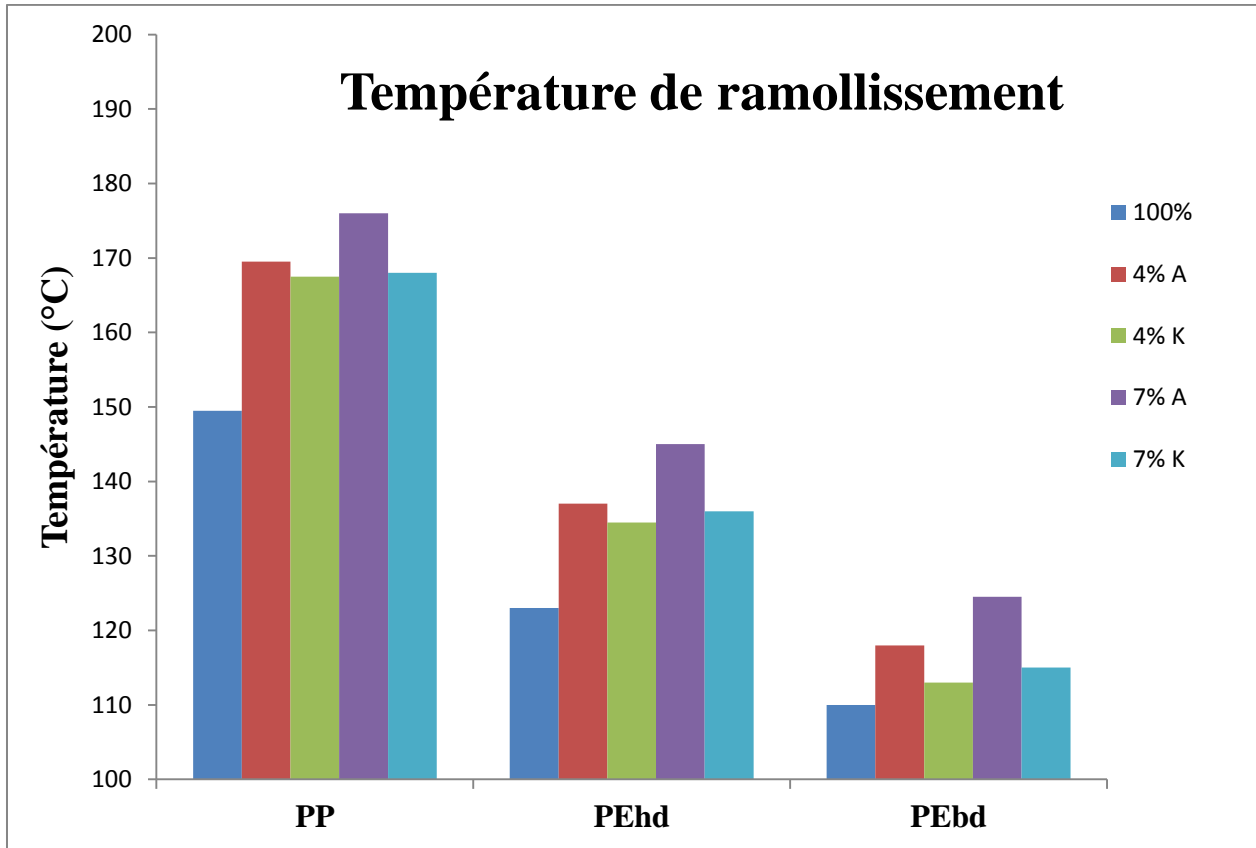


Figure 5.1 : Histogramme des températures de ramollissement des différents échantillons en fonction de type de polymère et du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

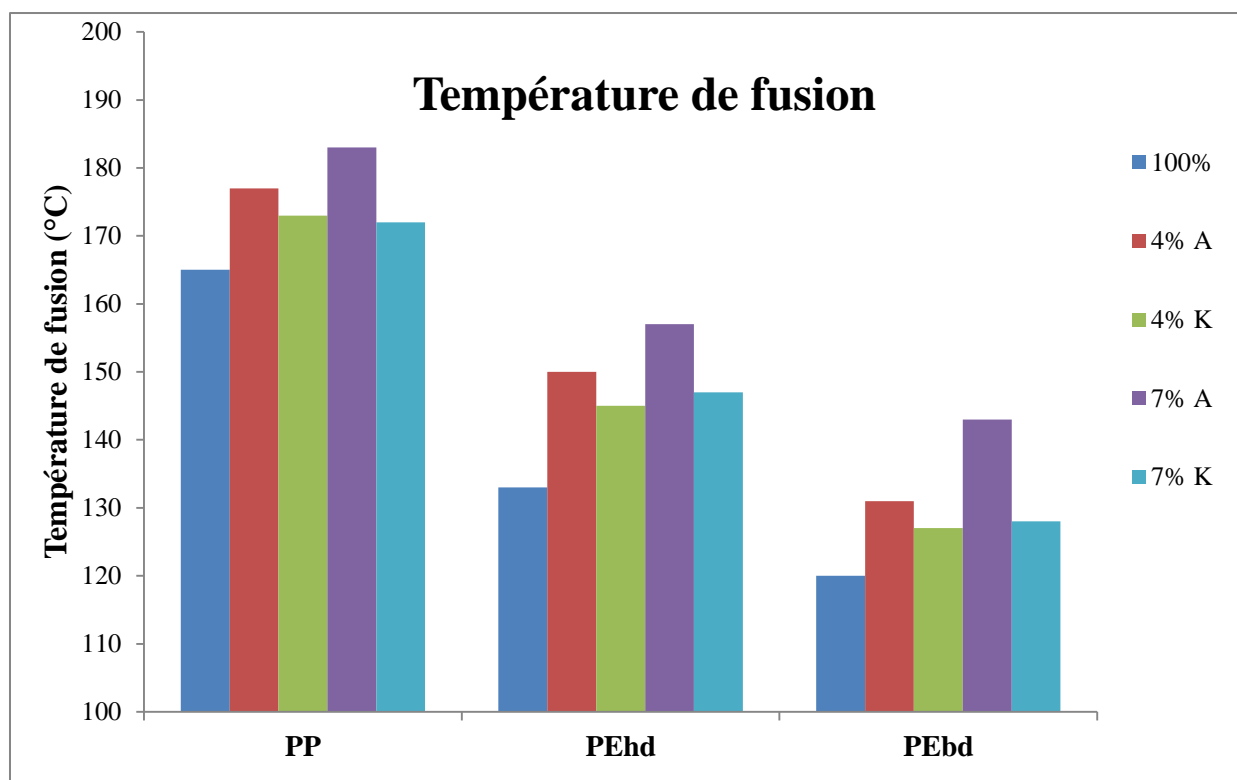


Figure 5.2 : Histogramme des températures de fusion des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

Nous remarquons aussi que les températures de ramollissement et de fusion augmentent avec l'ajout de renfort. Lors de l'ajout de renfort les liaisons intermoléculaires sont affectés ce qui influe sur les propriétés thermiques de changement d'état.

Nous pouvons dire que l'évolution de la température de ramollissement a la même allure de variation pour les trois types des polymères, comme représenté par les courbes de la figure 5.3, 5.4 et 5.5. Il en est de même pour la température de fusion (figure 5.6, 5.7 et 5.8)

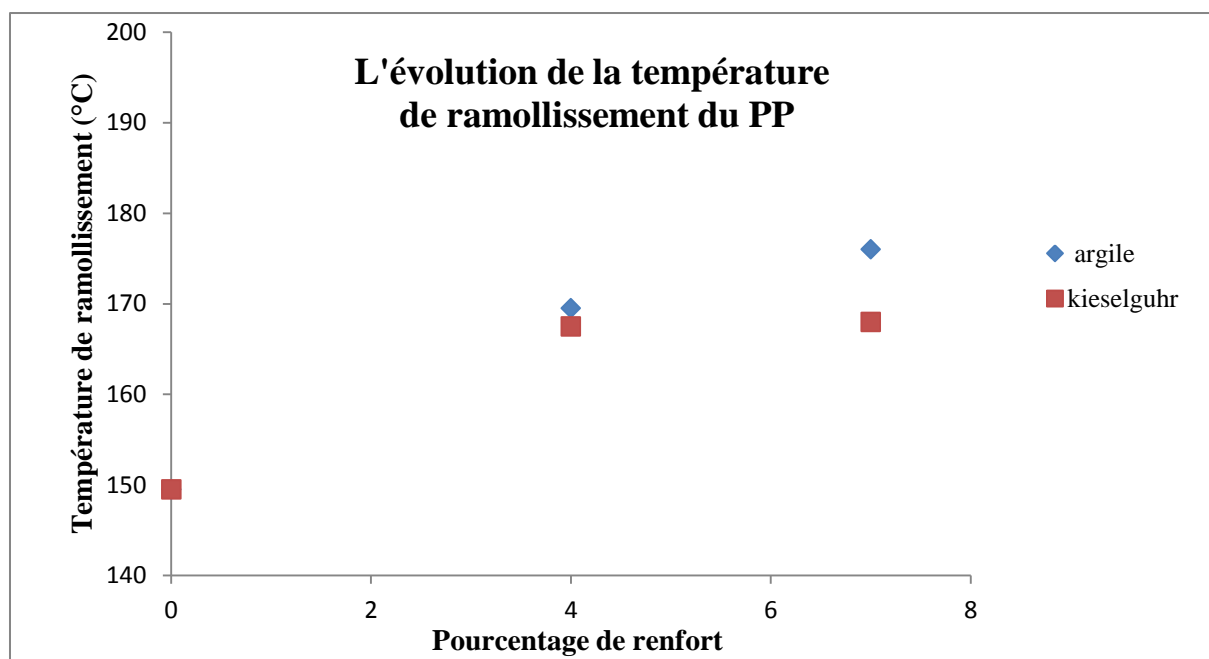


Figure 5.3 : Evolution des températures de ramollissement du PP en fonction du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

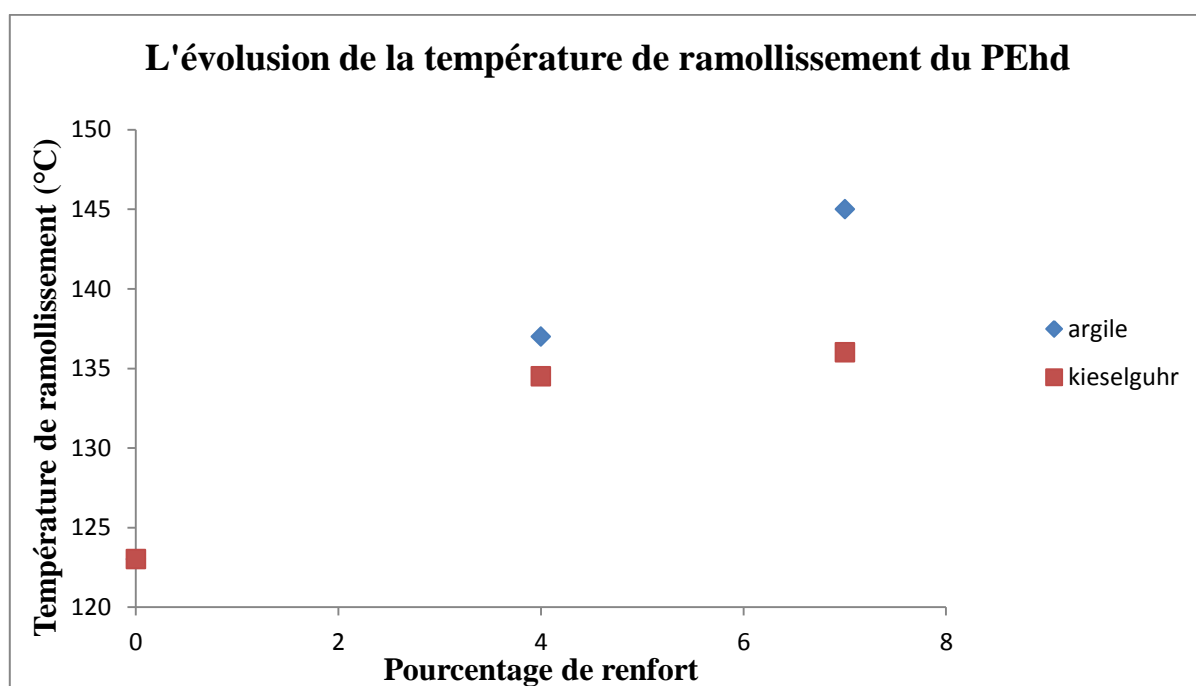


Figure 5.4 : Evolution des températures de ramollissement du PEhd en fonction du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

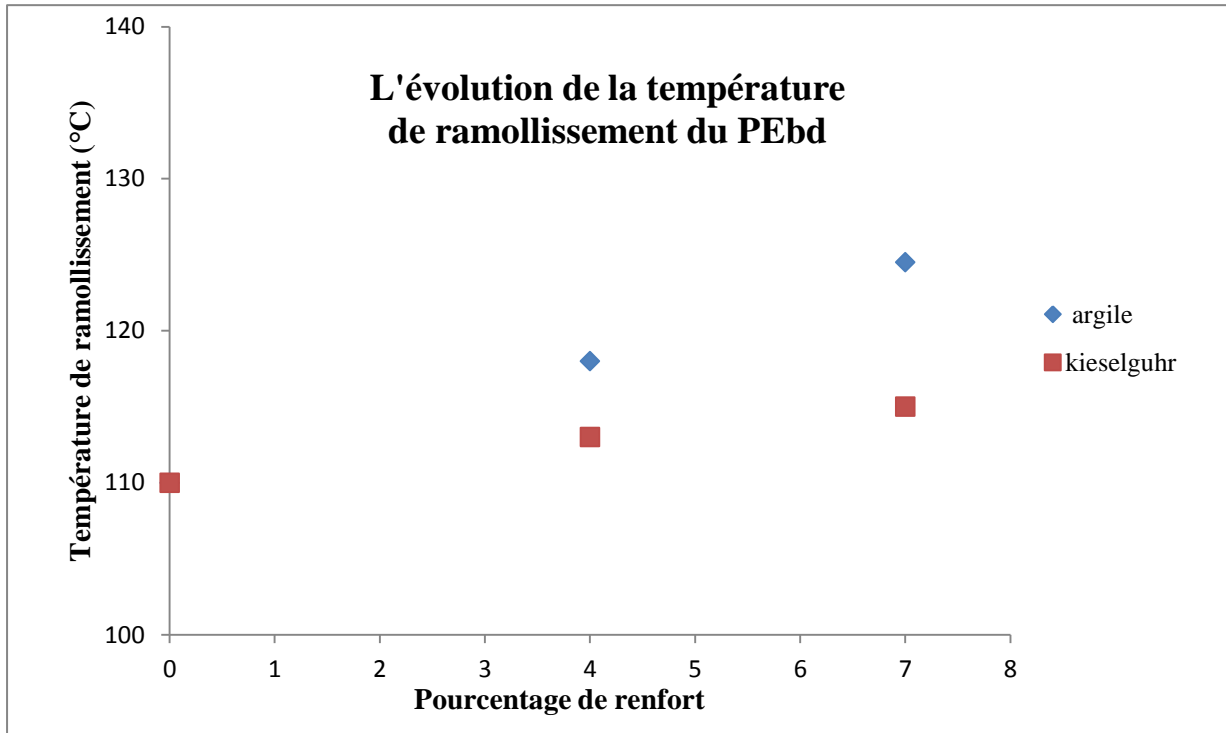


Figure 5.5 : Evolution des températures de ramollissement du PEbd en fonction du pourcentage d'argile et de kieselguhr incorporé.

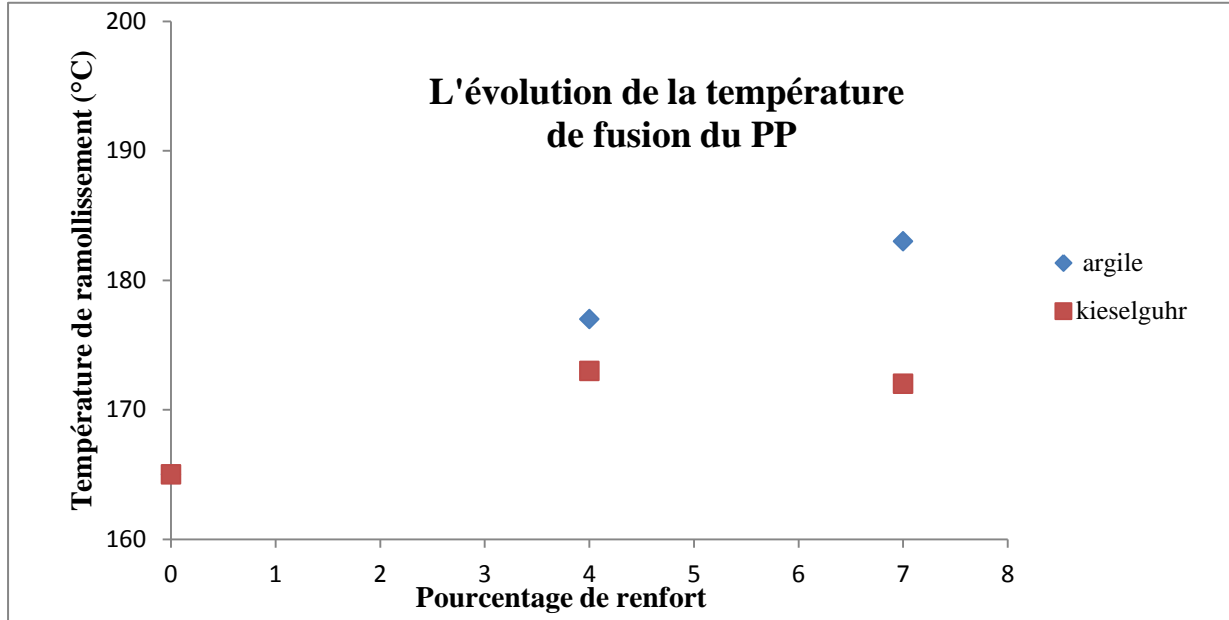


Figure 5.6 : Evolution des températures de fusion du PP en fonction du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

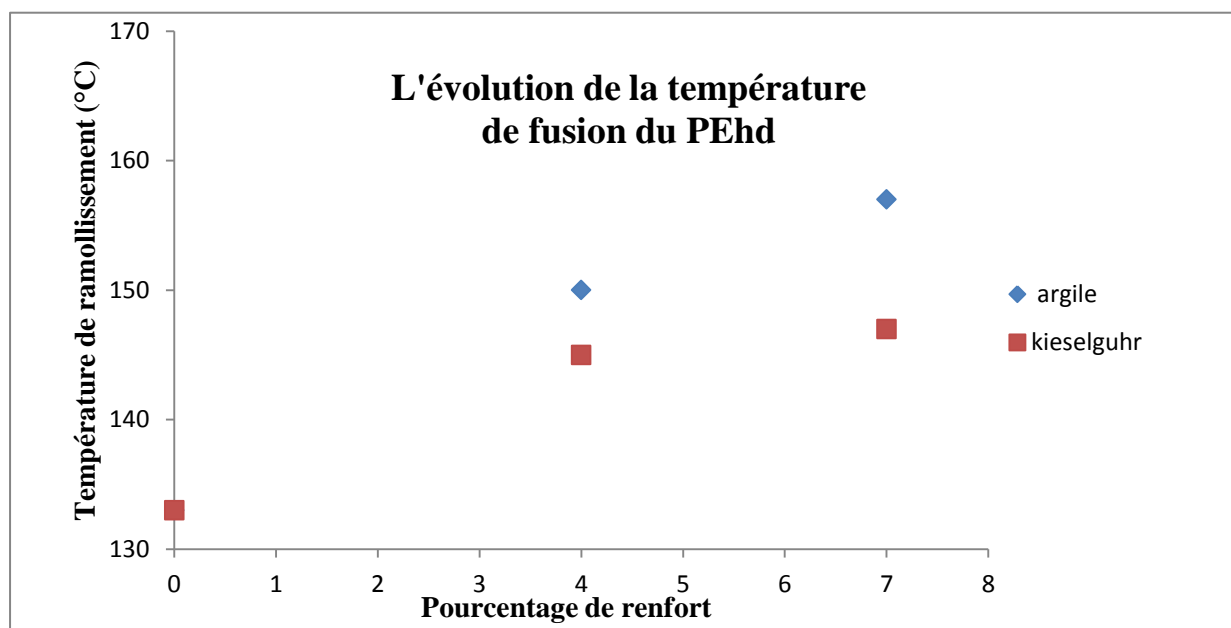


Figure 5.7 : Evolution des températures de fusion du PEhd en fonction du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

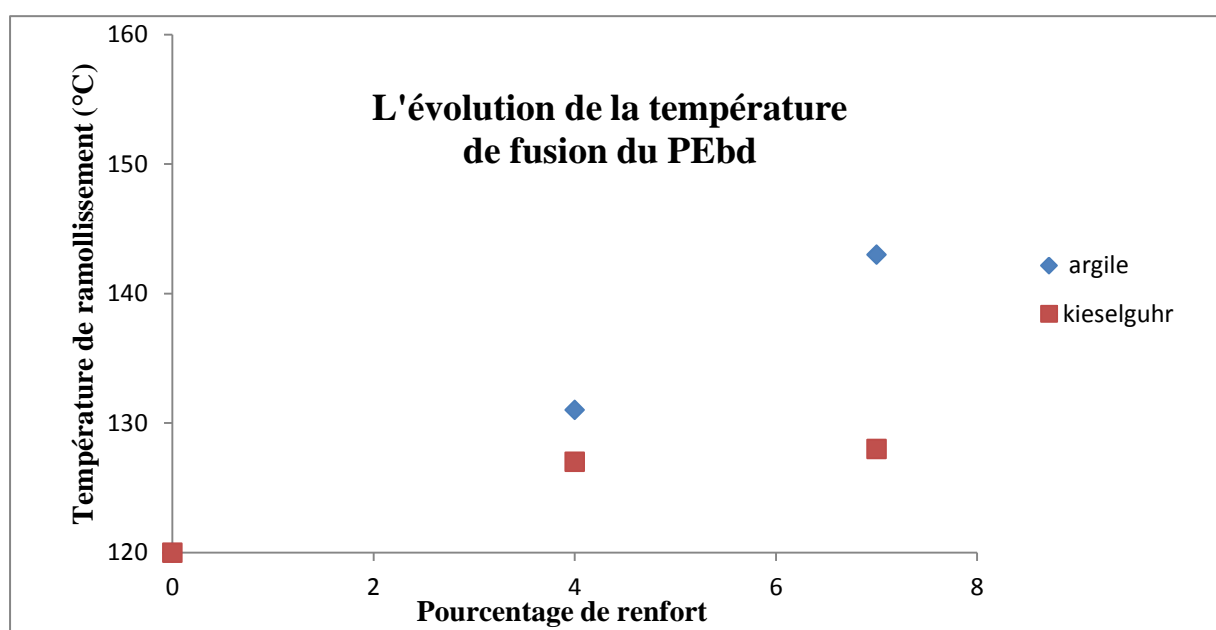


Figure 5.8 : Evolution des températures de fusion du PEbd en fonction du pourcentage d'argile ou de kieselguhr incorporé.

D'après les figures 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8, nous pouvons constater que l'utilisation du kieselguhr comme renfort a un effet positif jusqu'around de 4% à 5%, qui représente une limite au-delà de laquelle il n'y a pas d'amélioration.

Chapitre 5 : Résultats et discussions

D'autre part, nous constatons que l'utilisation de l'argile naturelle comme renfort donne de meilleurs résultats pour les températures de ramollissement et de fusion que le kieselguhr.

5.1.1. Comparaison avec les résultats d'A. DJEBLOUN et I. HARIZI

Nos travaux faisant suite aux travaux réalisés l'an dernier dans le cadre du PFE d'A. DJEBLOUN et I. HARIZI. Il nous a paru intéressant d'établir une comparaison avec ceux-ci, il s'agit des températures de ramollissement et de fusion des composites polymère/argile et polymère/kieselguhr.

Tableau 5.2 : Températures de ramollissement et de fusion des composites polymère/argile naturelle, polymère/argile modifiée et polymère/kieselguhr.

Pourcentages							
	100%	4% argile naturelle	4% argile modifiée	4% kieselguhr	7% argile naturelle	7% argile modifiée	7% kieselguhr
PP							
T _R	149.5	169.5	159.5	167.5	176	171	168
T _f	165	177	176	173	183	188	172
PEhd							
T _R	123	137	131.5	134.5	145	139	136
T _f	133	150	141	145	157	150	147
PEbd							
T _R	110	118	120.5	113	124.5	135	115
T _f	120	131	130	127	143	142	128

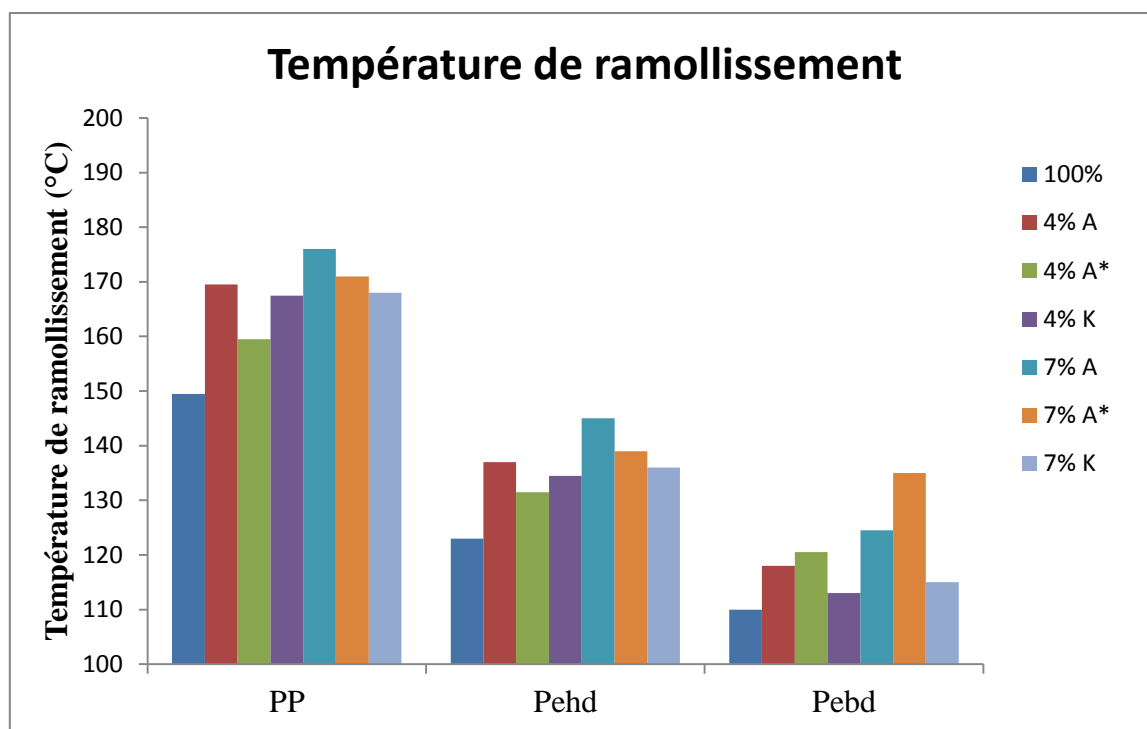


Figure 5.9 : Histogramme des températures de ramollissement des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d'argile naturelle, d'argile modifiée ou de kieselguhr incorporé.

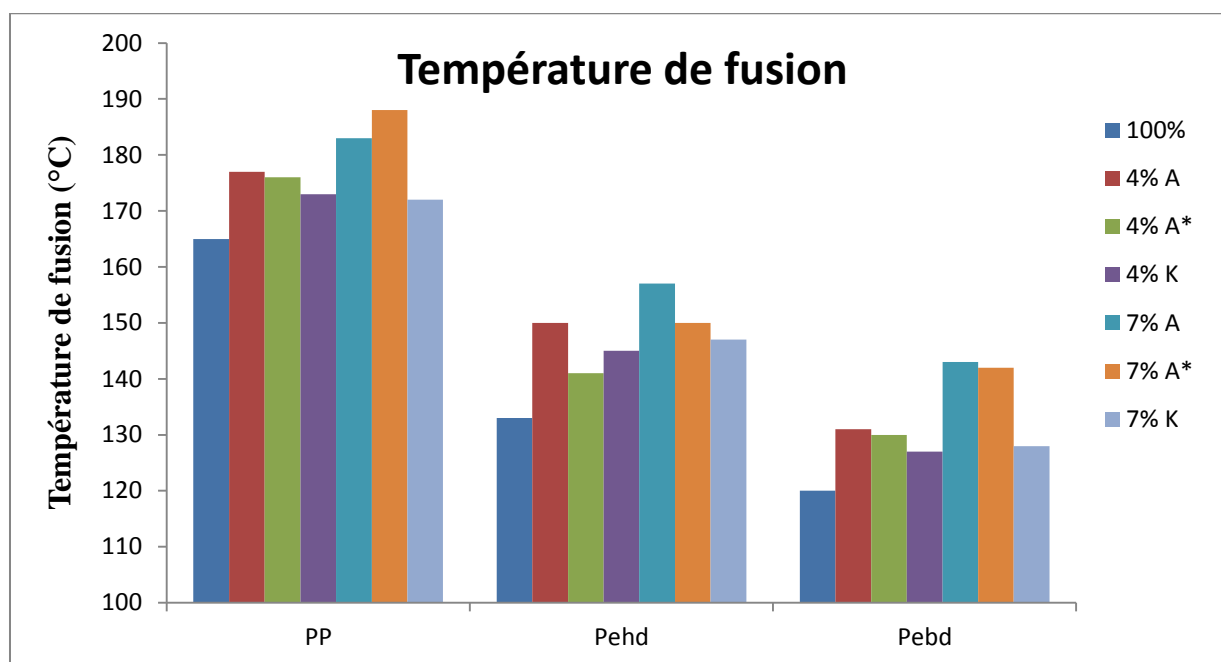


Figure 5.10 : Histogramme des températures de fusion des différents échantillons en fonction du type du polymère et du pourcentage d'argile naturelle, d'argile modifiée ou de kieselguhr incorporé.

Chapitre 5 : Résultats et discussions

D'après les figures 5.9 et 5.10, nous constatons que l'ajout de l'argile modifiée augmente les températures de ramollissement et de fusion. Donc, il a le même effet que l'ajout de kieselguhr ou de l'argile naturelle.

Une température de fusion ou de ramollissement plus élevée devrait permettre d'avoir une bonne tenue mécanique. Pour vérifier cette caractéristique nous avons fait par la suite des essais de la microdureté.

5.2. Caractérisation mécanique : la microdureté Vickers

Les résultats de la microdureté Vickers obtenus après l'analyse par un microduremètre des différents échantillons sont présentés dans le tableau 5.3 :

Tableau 5.3 : Les valeurs de la microdureté des différents échantillons.

polymère	essais	1	2	3	4	5	moyenne
	Pourcentage Matrice/Renfort						
PP	100%	12.8	11.8	11.6	12	12.1	12.06
	4% A	12.5	11.7	12.7	12.9	13.9	12.74
	4% K	12.1	12	12.9	13.1	14	12.82
	7% A	13.8	13.7	13.2	13	13.9	13.52
	7% K	14.1	14	14.2	14.3	13.9	14.10
PEhd	100%	6.2	6.6	6.3	6.5	6.7	6.46
	4% A	7.1	7.3	7.5	7.1	7.4	7.28
	4% K	7.4	7.5	7.9	7	7.6	7.48
	7% A	7.3	8.2	7.8	7.1	7.4	7.56
	7% K	7.5	8	8.2	7.5	7.9	7.82
PEbd	100%	3.9	3	3.5	3.4	3.3	3.42
	4% A	5.3	5.5	5.6	5.4	5.2	5.4
	4% K	5.8	6	6.6	6.2	6.7	6.26
	7% A	6	6.8	6.5	6.8	7	6.62
	7% K	6.3	6.7	6.5	6.9	7	6.68

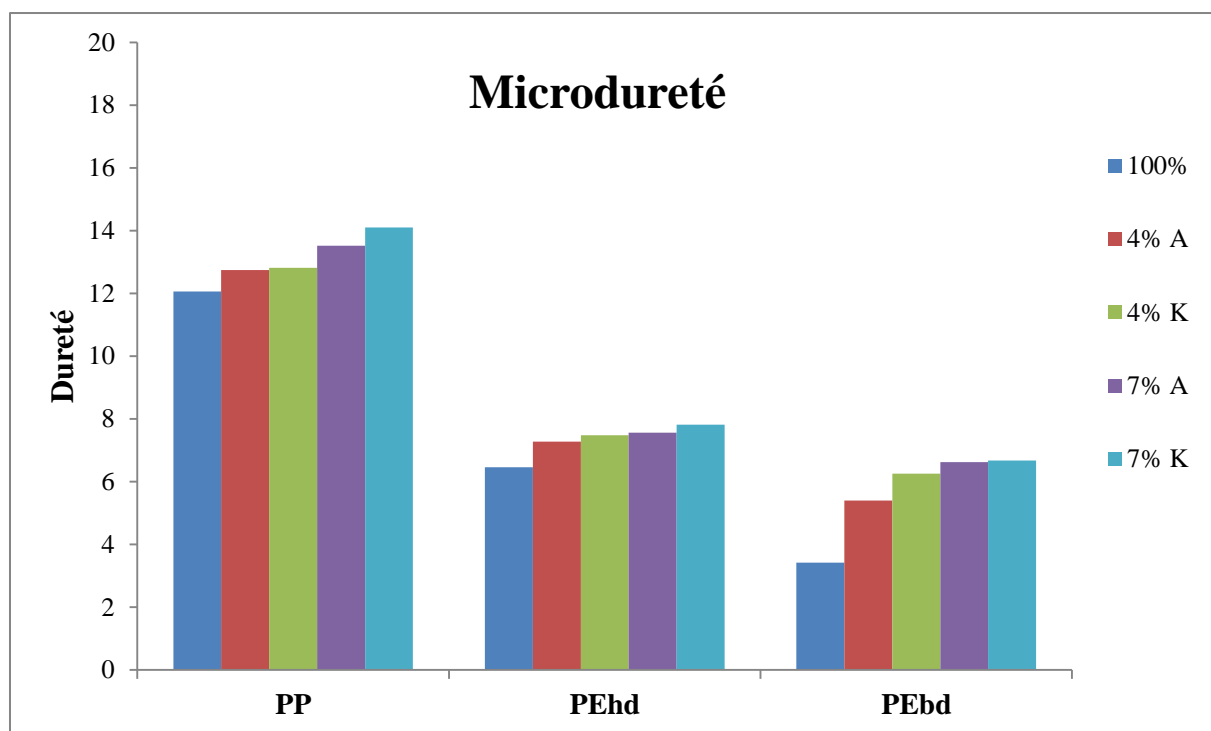


Figure 5.11 : Histogramme de la microdureté Vickers des différents échantillons pour les différents types de polymère en fonction du pourcentage d'argile naturelle, ou de kieselguhr incorporé.

D'après la figure 5.11, nous constatons que la microdureté des trois polymères est améliorée en présence de l'argile naturelle et de kieselguhr. Elle augmente avec le pourcentage du renfort.

Nous remarquons aussi que le kieselguhr donne de meilleurs résultats de microdureté que l'argile car il donne des résistances plus élevées.

5.2.1. Comparaison avec les résultats d'A. DJEBLOUN et I. HARIZI

Comme pour les températures de ramollissement et de fusion, nous avons établi une comparaison avec les résultats obtenus l'an dernier.

Tableau 5.4 : la microdureté Vickers des composites polymère/argile naturelle, polymère/argile modifiée et polymère/kieselguhr.

	Pourcentages						
	100%	4% argile naturelle	4% argile modifiée	4% kieselguhr	7% argile naturelle	7% argile modifiée	7% kieselguhr
	PP						
Dureté	12.06	12.74	13.1	12.82	13.52	14.6	14.10
	PEhd						
Dureté	6.46	7.28	7.5	7.48	7.56	7.7	7.82
	PEbd						
Dureté	3.42	5.40	5.6	6.26	6.62	6.6	6.68

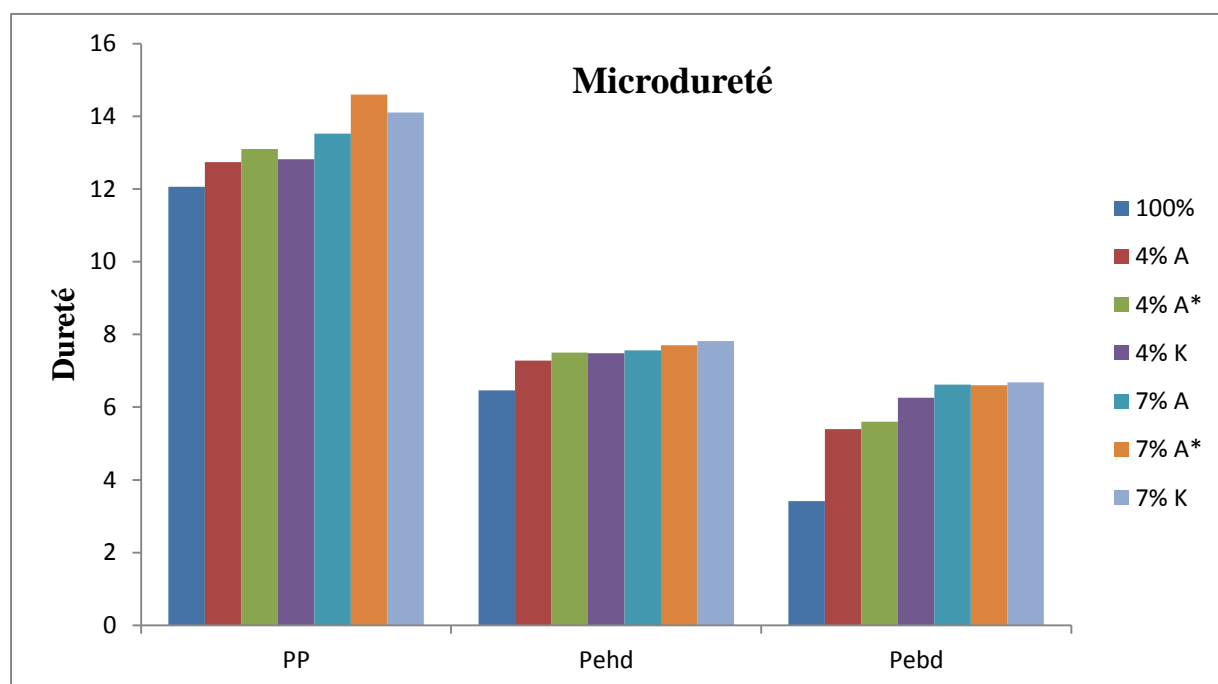


Figure 5.12 : Histogramme de la microdureté Vickers des différents échantillons en fonction de type du polymère et du pourcentage d'argile naturelle, d'argile modifiée ou de kieselguhr incorporé.

Chapitre 5 : Résultats et discussions

D'après cet histogramme, nous pouvons dire que l'effet du renfort sur la dureté du composite n'est pas le même selon le type de polymère. Car pour le PP, l'argile modifiée est meilleure que le kieselguhr mais pour le PEhd et le PEbd c'est le contraire.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude et la comparaison des propriétés physico-chimiques des composites polymère/argile et polymère/kieselguhr. Les polymères utilisés sont : le PP, le PEhd, et le PEbd.

Tout d'abord, nous avons préparé nos composites manuellement par voie fondu, en faisant varier la teneur en argile et en kieselguhr : 0, 4, et 7% pour chaque matrice polymère.

Ensuite, nous avons fait une étude des propriétés physico-chimiques de chaque composite. Pour cela plusieurs techniques ont été employées. Pour la caractérisation thermique, nous avons procédé à la méthode bille et anneau afin de déterminer les températures de ramollissement, et pour les températures de fusion nous avons utilisé un appareil à point de fusion. Pour la caractérisation mécanique, nous avons utilisé un microduremètre dans le but de mesurer la microdureté des composites.

Enfin, nous avons fait une comparaison entre les différents résultats obtenus pour les composites polymère/argile et polymère/kieselguhr, et une autre comparaison avec les résultats obtenus l'an dernier dans le cadre de PFE d'A.DJEBLOUN et I.HARIZI.

Au cours de cette étude nous avons pu constater que :

- les propriétés thermiques : « les températures de ramollissement et de fusion », et les propriétés mécaniques : « micro-dureté » sont améliorées en présence de renfort (argile et kieselguhr) par rapport à la matrice polymère pure.
- Les températures de fusion sont plus élevées que les températures de ramollissement car il faut plus d'énergie pour passer de l'état solide à l'état caoutchouteux puis à l'état liquide.
- L'évolution de la température de ramollissement et de fusion en fonction du pourcentage de renfort ajouté a la même allure de variation pour les trois types de polymère.
- L'utilisation du kieselguhr comme renfort a un effet positif jusqu' autour de 4% à 5% au-delà de ce pourcentage, il n'y pas d'amélioration car la matrice polymère est saturée.

Conclusion générale

- L'utilisation de l'argile naturelle comme renfort donne de meilleurs résultats pour les températures de ramollissement et de fusion que le kieselguhr car on observe des températures plus élevées.
- Le kieselguhr donne de meilleurs résultats de microdureté que l'argile car on obtient des résistances plus élevées.

Au cours de la préparation des échantillons nous avons pu observer que le renfort peut disperser dans le PP plus facilement que le PEbd et le PEhd.

D'après tout ce que nous avons vu dans cette étude, nous pouvons dire que le choix du renfort dépend du domaine d'utilisation du composite. Si nous souhaitons avoir une bonne résistance thermique, nous avons intérêt à travailler avec l'argile naturelle. Et si nous souhaitons avoir un composite dur, il vaut mieux travailler avec le kieselguhr.

Il serait fort intéressant d'étudier la dispersion de renfort dans la matrice polymère des composites préparés en faisant appel à un microscope électronique à balayage. La réalisation de cet essai permettrait de compléter et de mettre en valeur davantage ce travail. A côté d'autres techniques de caractérisation physico-chimique qui pourraient éclairer davantage les résultats obtenus, et nous orienter vers des applications viables économiquement à même d'absorber une partie des déchets plastiques qui s'accumulent dans notre environnement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J.M. NEGRONI Géologue Groupe, Imerys « Fiches détaillées » rédaction 2007.
- [2] IMA Europe « Diatomite », web site: www.ima-europe.eu.
- [3] B. GAUTIER « Aspect pratique de la filtration des vins », 1984.
- [4] R. AMRI, « Influence du temps de traitement thermique sur les différentes propriétés du kieselguhr utilisé dans la filtration », mémoire de magister, université d'Annaba, 2004.
- [5] H. MERADI, « Synthèse et caractérisation d'une poudre thermo protectrice à 1600°C », mémoire de magister, université d'Annaba, 2009.
- [6] EP Minerals Europe GmbH & Co. KG (importateur/distributeur), Rehrhofer Weg 115, D-29633 Munster, Allemagne « Fiche de données de sécurité (en accord avec la réglementation (EC) 1907/2006, comme modifiée par la réglementation (EC) 453/2010, et la réglementation (EU) 1272/2008) ».
- [7] S.CAILLIERE, S.HENIN, M.RAUTUREAU, « Minéralogie des argiles Tome 2. Masson », 1982.
- [8] S.KHACHAI, H.KALLOUM, « Contribution à la valorisation de l'argile pour l'élimination de quelques polluants minéraux cas du manganèse et fer », mémoire d'ingénieur d'état, université de Béchar, juin 2002.
- [9] T.DOMENECH, « Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu », 2012.
- [10] L.S. BELAROUI « Synthèse et étude d'un catalyseur à partir d'argile pontée au fer », mémoire de magister, université d'Oran, 1998.
- [11] A.AZZOUZ, « Physico-chimie des tamis moléculaires », 1994.
- [12] R.MOREL, « les sols cultivés », 1989.
- [13] B.ZAHRAOUI, « Pontage d'une bentonite algérienne par le fer analyse par spectroscopie Mössbauer du fer -57 application à l'élimination du chrome (VI) », mémoire de magister, université de Mostaganem, 1998.
- [14] S.YAMANAKA, M. HATTORL, « Iron oxide pillared clay », 1988.
- [15] N.LAHAV, U.SHANI, J.SHABTAI, « Crosslinked smectite synthesis and properties of, hydroxy aluminium montmorillonite », 1978.
- [16] E.M.F.TORRES, P.GRANGE « Préparation of sulfate promoted zirconium pillared montmorillonite : attempt of explain the super-acidity », 1991.

Références bibliographiques

- [17] A.BAKHTI, « Contribution à l'étude de l'argile de Maghnia, étude de fixation de deux cations Cr^{3+} , Zn^{2+} », mémoire de magister UST. Oran, 1997.
- [18] L.BERGAOUI, J.F.LAMBERT, R.FRANK, H.SUQUET, J.L.ROBERT « Al-pillared saponites: Effet of parent clay layer charge on the intercalation pillaring mechanism and structural propertie », 1995.
- [19] O.BOURAS, M.HOUARI, H.KHALAF, « Traitement par emploi de bentonites pontées organophiles des eaux polluées par certains pesticides », 2000.
- [20] S.ALIKHAN, RIAZ-UR-REHMAN, M.ALIMHAN, « Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite» 1995.
- [21] M. FONTANILLE, Y. GNANOU, DUNOD, « Chimie et physico-chimie des Polymères », Paris, 2002.
- [22] P.G. DEGENNES, « Scaling concept in polymer physics », Cornell university press, Ithaca London, 1979.
- [23] A. RAM, « Fundamentals of polymer engineering », Ed, plenum press, New York, 1997.
- [24] P.COMBETTE, I.ERNOULT, « Physique des polymères », chapitre : Polymère, organisation d'une macromolécule, presses internationales polytechnique, pour l'édition canadienne. 2005.
- [25] S.MAOU, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVCPEHD et les phénomènes de dégradation », thèse magister 2012.
- [26] H. KAUSCH, N. HEYMANS, C.J. PLUMMER, P. DECROLY, « Matériaux Polymères : Propriétés mécaniques et physiques », presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [27] J.C. MARTIN, « Incendies et explosions d'atmosphère », traité de sécurité intérieure, 2008.
- [28] C.A. NAUDIN, « Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères », Technique de l'ingénieur, réf A3035, 1995.
- [29] E. MARECHAL, « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'ingénieur, réf. AM3041, 1998.
- [30] A. MAHARBI, « Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS) », mémoire de fin d'étude en master, université Mohamed KHIDER, Biskra, 2013 – 2014.

Références bibliographiques

- [31] M. FONTANILLE., Y. GNANOU, « Chimie et physico-chimie des polymères » (cours), 2e et 3 e cycles, Ecoles d'ingénieurs, nouvelle présentation 2005.
- [32] V. KAILAS, « Applications and processing of polymers », Indian Institute of Science, India, 2010.
- [33] « PE : élaboration et propriétés », technique de l'ingénieur, 0708.
- [34] N. SCHULTZ (2^{ème} Année DUT Chimie), Mars 2000.
- [35] B. LEVRESSE, « Polyéthylène basse densité », Technique de l'ingénieur, J6539, 1993.
- [36] <http://www.canalisation.org>.
- [37] Fiche éditée par la SPW - DGO6 - Département du développement technologique, direction de l'évaluation et de la sensibilisation.
- [38] <http://www.psrc.usm.edu/french/pp.htm>.
- [39] <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>.
- [40] A. LOISEAU, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles laponite/polyoxyde d'éthylène », 2006.
- [41] J.M. GLOAGUEN, J.M. LEFEBVRE, « Nanocomposites polymères/silicates en feuillets », Techniques de l'ingénieur, réf Am 5205.
- [42] R.A. VAIA, E.P. GIANNELIS, « Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment macromolecules », 30 (25): p 8000-8009.1997.
- [43] P.H. NAM, P. MAITI, M. OKAMOTO, T. KOTAKA, N. HASEGAWA, A. USUKI, « A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites », 2001.
- [44] F. CHAVARRIA, D.R. PAUL, « Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66 » 2004.
- [45] D.L. VANDERHART, A. ASANO, J.W. GILMAN, «NMR Measurements Related to clay-dispersion quality and organic-modifier stability in nylon-6/Clay nanocomposites », 2001.
- [46] D.L. VANDERHART, A. ASANO, J.W. GILMAN, «Solid-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 2. Measurement of clay dispersion, crystal stratification, and stability of organic modifiers », chemistry of materials, p. 3796-3809, 2001.

Références bibliographiques

- [47] B. YALCIN, M. CAKMAK, «The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study». *Polymer*, p. 6623-6638 2004.
- [48] R. KLEIN, «New method for determining the quality of smectite clay/plastic nanocomposites », San Francisco, CA, USA, 2005.
- [49] I. WOUTER, « An infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay/polymer nanocomposites. Montreal, Canada 2005.
- [50] Y. KOJIMA, M. USUKI, M. KAWASUMI, A. OKADA, Y. FUKUSHIMA, T. KURAUCHI, O. KAMIGAITO, « Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid», 1993.
- [51] M. ALEXANDRE, P. DUBOIS, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », *Materials science and engineering*, 28 (1-2): p. 1-63, 2000.
- [52] K. YANO, A. USUKI, A. OKADA, T. KURAUCHI, O. KAMIGAITO, « Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid ». *Journal of polymer science, part A : Polymer chemistry*, 31 (10): p. 2493-2498, 1993.
- [53] R.K. BHARADWAJ « Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites », *Macromolecules*, 34 (26): p. 9189-9192, 2001.
- [54] A. BLUMSTEIN, « Polymerization of adsorbed monolayers, II. Thermal degradation of the inserted polymer, *journal of polymer science* », part A: general papers, 3 (7): p. 2665- 2672, 1965.
- [55] A.B. MORGAN, D.J. HARRIS, T. KASHIWAGI, L.J. CHYALL, et J.W. GILMAN, « Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: carbonaceous char formation », *Fire and materials*, 26: p. 247 253, 2002.
- [56] J.W. GILMAN, C.L. JAKSON, A.B. MORGAN, « Flammability properties of polymer/layered-silicate nanocomposites, polypropylene and polystyrene nanocomposites ». *Chemistry of materials*, 12 (7) : p. 1866-1873, 2000.
- [57] S. SINHA, K. YAMADA, M. OKAMOTO, K. UEDA, « New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology ». *Polymer*, 44 (3): p. 857-866, 2003.
- [58] S. SINHA, M. BOUSMINA, « Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world », *Progress in materials Science*, 50 (8): p. 962-1079, 2005.

Références bibliographiques

- [59] M. OKAMOTO, « Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: A Review, in handbook of biodegradable polymeric materials and their applications », 2005.
- [60] K. STRAWHECKER, E. MANIAS, « Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites », *Chemistry of materials*, 12 (10): p. 2943-2949, 2000.
- [61] N. KERBOUA, « Etude du recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) utilise pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales) », thèse de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie, 2010.
- [62] S. KHELOUFI, « Etude de possibilités de recyclage de déchets plastiques de la wilaya de Bejaia », mémoire magister, université Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie, 2012.
- [63] C. OUDET « Polymères, structure et propriétés, introduction », Ed. Masson, 1994.
- [64] A. GABOUNE, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », mémoire pour l'obtention du grade de maître en science (M. Sc.), Québec, 2006.
- [65] Futura sciences, « Microscope optique », 2005, [En ligne], Available : <http://www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/dico/d/medecinemicroscope-optique-7773>.
- [66] T. AHMED ZAID, « Support de travaux pratiques », cours de raffinage, 4^{ème} année génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2014.
- [67] A. TEMAM, « Contribution à l'étude de matériaux composites à base de polymère recyclé », 2014.
- [68] O.HADJADJ-AOUL, « Etude de support de colonne chromatographique à base de matériaux locaux algériens », Thèse de Doctorat d'Etat, ENP, 2000.