

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Département Génie Chimique**

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

**Thème**

**Elaboration et caractérisation de matériaux  
composites polymère / argile**

**Etudié par :**

DJEBLOUN Abdelfattah  
HARIZI Intissar

**Proposé et dirigé par :**

Dr MEFTI Afia

Soutenu le 13 Juin 2015, devant le jury suivant :

<b>Président :</b>	Pr. A. SELATNIA	Professeur, ENP
<b>Examinatrices :</b>	Dr F. MOHELLEBI	Maitre de conférences A, ENP
	Mme Y. TCHOULAK	Maitre assistante A, ENP
<b>Rapporteur :</b>	Dr A. MEFTI	Maitre de conférences A, ENP

**PROMOTION 2015**

## « اعداد وتوصيف المواد المركبة بوليمير / طين »

### ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير ادماج الطين المعدل بواسطة الكيل امونيوم داخل نسيج البوليمير على الخصائص الحرارية الميكانيكية للمواد المركبة بوليمير / طين معدل.

البولي ايثيلان عالي الكثافة، البولي ايثيلان منخفض الكثافة والبولي بروبيلان هي البوليميرات المستعملة من اجل تحضير العينات النقية ومواد مركبة مع دمج نسب كتلية مختلفة من الطين المعدل 4 و 7. تم تحضير هذه المواد المركبة باستعمال خاصية التداخل عن طريق الانصهار.

استخدمت العديد من التقنيات من اجل توصيف خصائص المواد المركبة المحضرة. حيث مكنتنا استعمال المجهر من ملاحظة حالة توزع الطين داخل البوليمير. كما سمح لنا توصيف الخصائص الحرارية (درجة حرارة تليين وانصهار) والخصائص الميكانيكية (الصلابة الدقيقة) للمواد المركبة بمعرفة مساهمة دمج الطين المعدل في تحسين خصائص هذه الاخيرة وملاحظة العلاقة بين درجة تحسنها، نسبة الطين المدمجة، وحالة توزع الطين داخل نسيج البوليمير.

**الكلمات المفتاحية:** مادة مركبة، بولي ايثيلان عالي الكثافة، بولي ايثيلان منخفض الكثافة، بولي بروبيلان، طين معدل، بينتونيت، المونتموريونيت، التداخل عن طريق الانصهار.

## « Elaboration et caractérisation de matériaux composites polymère / argile »

### Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation de l'argile organophile, modifiée par un alkyle ammonium, dans une matrice polymère sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux composites polymère/argile.

Le PEhd, le PEbd et le PP sont les polymères utilisés pour préparer, en plus des échantillons à matrices polymères pures, des composites polymère/argile modifiée en leur incorporant 4 et 7% en masse d'argile organophile. Ces composites ont été préparés par voie fondue.

Plusieurs techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés de composites obtenus. Des observations au microscope métallographique permettent d'observer la dispersion de l'argile au sein du polymère. En outre, la détermination des propriétés thermiques (températures de fusion et de ramollissement) et mécaniques (microdureté) de ces composites a permis de mettre en évidence l'amélioration de leurs propriétés apportées par l'ajout d'argile organophile, par rapport aux matrices seules, et d'observer la relation entre la quantité ajoutée, le gain de propriétés et l'état de dispersion des grains d'argile à l'intérieur des matrices polymères.

**Mots clés :** Composite, polyéthylène basse densité, polyéthylène haute densité, polypropylène, argile organophile, bentonite, montmorillonite, voie fondue.

## « Elaboration and characterization of composites materials polymer / clay »

### Abstract

The objective of this work is to study the effect of the incorporation of the organoclay, modified with alkyl ammonium, in a polymer matrix on the thermal and mechanical properties of composite polymer / clay materials.

HDPE, LDPE and PP are the polymers used to prepare, in addition to pure samples of polymer matrices, composite polymer / clay modified by incorporating 4 and 7% by mass of organoclay. These composites were prepared by melt intercalation process.

Several techniques are used to characterize the properties of composites obtained. The metallurgical microscope allows to observe the dispersion of the clay within the polymer. Moreover, determination of thermal properties (melting and softening temperatures) and mechanical properties (microhardness) of these composites allows to highlight the improvement of their properties provided by the addition of organoclay, compared to matrices alone, and to observe the relationship between the added amount, the gain properties and the state of dispersion of the clay granules within polymer matrices.

**Key words:** Composite, organoclay, low-density polyethylene, high-density polyethylene, polypropylene, bentonite, montmorillonite, melt intercalation process.

## REMERCIEMENTS

Nous aimerions en premier lieu remercier le bon Dieu, Allah, tout puissant, de nous avoir donné la force, la volonté, le courage et la patience pour dépasser toutes les difficultés et accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier infiniment Mme A. MEFTI, notre directrice 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 remercions plus particulièrement nos enseignants : Pr. A. SELATNIA de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury. Mme F. MOHELLEBI et Mme Y. TCHOULAK d'avoir accepté d'être membres du jury et de juger notre travail avec leurs colossaux backgrounds.

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 la technicienne RADIA pour nous avoir donné le matériel nécessaire pour réaliser les différents essais de ce travail, ainsi qu'à la technicienne du département de génie d'environnement et sans oublier Mr M. CHITROUB et nos camarades de département génie métallurgique pour leurs aide précieuse pour la réalisation de nos analyses au sein de leur département, qu'ils soient vivement remerciés.

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, Abdelhafid et Nora, Ali et Laâldja qui ont toujours été là pour nous, « Vous avez tout sacrifié pour vos 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 ».

A Abdeljalil et Atika, « Vous étiez plus que mes parents pour moi, vous m'avez soutenus, protégés et encouragés durant toutes ces années ; vous étiez toujours présents quand j'avais besoin de vous ; je n'aurais pu achever ce travail sans votre générosité et votre affection ; Que le tout puissant soit à vos côtés et vous protège ».

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

## DEDICACES

Nous dédions ce modeste travail à nos très chers parents, Ali et Laâldja, Abdelhafid et Nora, qui ont été pour nous les meilleurs apports pendant toute la vie.

A Abdeljalil et Atika.

A nos chères sœurs.

A nos chers frères.

A toute la famille DJEBLOUN et NINE.

A toute la famille HARIZI et BENMIROUH.

A nos chères grand-mères.

A tous nos amis et nos camarades.

*Ontissar et Abdelfattah*

# TABLE DES MATIERES

RESUME.....	II
REMERCIEMENTS .....	III
DEDICACES.....	IV
TABLE DES MATIERES.....	V
LISTE DES FIGURES .....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	XI
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>

## Chapitre I : LES POLYMERES

I.1	Définition.....	6
I.2	Préparation des polymères.....	7
I.3	Classification des polymères .....	7
I.3.1	Classification selon l'origine .....	7
I.3.2	Classification selon le comportement thermique.....	8
I.4	Utilisation des polymères .....	9
I.5	Les matières plastiques et les emballages.....	11
I.5.1	Matériaux utilisés dans l'emballage .....	11
I.5.2	Les polymères thermoplastiques.....	12
I.5.3	Polyéthylène.....	13
I.5.4	Polypropylène .....	16
I.5.5	Polychlorure de vinyle .....	18
I.6	Recyclage des matières plastiques.....	18
I.6.1	Définition du recyclage.....	19
I.6.2	Les différentes méthodes de recyclage .....	19

## Chapitre II : LES ARGILES

II.1	Structure cristallographique des argiles (phyllosilicates).....	22
II.2	Classification des argiles .....	23
II.3	La Bentonite .....	24
II.3.1	Structure de la montmorillonite.....	25
II.3.2	Principales caractéristiques physiques et chimiques de la montmorillonite .....	26
II.3.2.1	Capacité d'échange cationique CEC.....	26
II.3.2.2	La surface spécifique .....	26
II.3.2.3	Hydratation et gonflement .....	26
II.3.3	Modification de la montmorillonite .....	27

## **Chapitre III : LES MATERIAUX COMPOSITES**

III.1	Définition des matériaux composites .....	31
III.2	Classification des composites .....	31
III.2.1	Les Composites à Matrice Polymère (CMP).....	31
III.2.2	Les Composites à Matrice Métallique (CMM) .....	32
III.2.3	Les Composites à Matrice Céramique (CMC) .....	32
III.3	Nanocomposite Polymère / Argile .....	33
III.3.1	Structure des nanocomposites .....	33
III.3.2	Élaboration des nanocomposites .....	34
III.3.2.1	Polymérisation in situ.....	34
III.3.2.2	Utilisation de solvant .....	35
III.3.2.3	Mélange à l'Etat fondu .....	36
III.3.3	Les propriétés attendues .....	38
III.3.3.1	Les propriétés mécaniques .....	38
III.3.3.2	Propriétés thermiques.....	39
III.3.3.3	Propriétés barrière .....	40
III.3.4	Applications des nanocomposites polymère /argile .....	40
III.3.4.1	Utilisation des composites polymère / argile dans le domaine automobile	41
III.3.4.2	Utilisation en articles de sport.....	41
III.3.4.3	Utilisation dans l'emballage .....	42
III.3.4.4	Utilisation pour tuyaux fils et câbles.....	42
III.3.4.5	Utilisation dans le domaine biomédical .....	43

## **Chapitre IV : ETUDE ET METHODES EXPERIMENTALES**

IV.1	Présentation des matériaux .....	45
IV.1.1	Matrices (polymères).....	45
IV.1.2	Renfort (bentonite) .....	45
IV.2	Méthodes d'élaboration .....	46
IV.2.1	Préparation de l'argile organophile .....	46
IV.2.2	Elaboration des échantillons de composites polymère / argile par voie fondue	47
IV.3	Techniques de caractérisation.....	49
IV.3.1	Caractérisation structurale .....	49
IV.3.1.1	La diffraction des rayons X (DRX).....	49
IV.3.1.2	La microscopie électronique à transmission (MET).....	51
IV.3.1.3	Microscope métallographique.....	51
IV.3.2	Caractérisations thermiques .....	54
IV.3.2.1	Calorimétrie différentielle (DSC) .....	54
IV.3.2.2	Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau .....	56
IV.3.2.3	La température de fusion.....	57
IV.3.3	Caractérisation mécanique .....	58
IV.3.3.1	La microdureté Vickers.....	58

## **Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

V.1	Caractérisation structurale par microscope.....	61
V.2	Caractérisation thermique par la température de fusion et de ramollissement.....	62
V.3	Caractérisation mécanique par la microdureté .....	66
V.4	Estimation d'autres propriétés .....	70
V.5	Conclusion .....	70
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>71</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>		<b>75</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Le polymère polyéthylène obtenu à partir du monomère l'éthylène.....	6
<b>Figure I.2 :</b> Représentation schématique des différentes structures moléculaires des polymères.....	6
<b>Figure I.3:</b> Représentation schématique de différents exemples de polymères linéaires .....	6
<b>Figure I.4 :</b> Molécule de polyéthylène linéaire .....	13
<b>Figure I.5 :</b> Molécule de polyéthylène non linéaire .....	13
<b>Figure I.6 :</b> Structures des différents types de PE .....	15
<b>Figure I.7 :</b> Formule chimique générale du PVC .....	18
<b>Figure I.8 :</b> Différentes possibilités de recyclage d'un produit plastique.....	20
<b>Figure II.1 :</b> Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	22
<b>Figure II.2 :</b> Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O .....	23
<b>Figure II.3 :</b> Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T .....	23
<b>Figure II.4 :</b> Représentation de la structure du feuillet de chlorite .....	24
<b>Figure II.5 :</b> Schéma structural de la montmorillonite .....	25
<b>Figure II.6 :</b> Surface totale de la montmorillonite (interne et externe) .....	26
<b>Figure II.7 :</b> Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite .....	27
<b>Figure II.8 :</b> Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs. ....	28
<b>Figure II.9 :</b> Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets	29
<b>Figure III.1 :</b> Exemples de quelques formes de renforts utilisés .....	33
<b>Figure III.2 :</b> Différentes structures des nanocomposites à matrice polymère .....	34
<b>Figure III.3 :</b> Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ .....	35
<b>Figure III.4 :</b> Schéma de l'élaboration de nanocomposites par l'utilisation de solvant .....	35
<b>Figure III.5 :</b> Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu.....	36
<b>Figure III.6 :</b> Concept de dispersion et distribution dans les nano composites .....	37
<b>Figure III.7 :</b> Une balle de tennis de Wilson avec un cœur recouvert par un nanocomposite polymère argile.....	42
<b>Figure IV.1 :</b> Formule chimique du CTAB.....	45
<b>Figure IV.2 :</b> Schéma présentatif d'une extrudeuse mono vis .....	47
<b>Figure IV.3 :</b> Schéma représentatif de la technique du mélange à l'état fondu .....	48
<b>Figure IV.4 :</b> Spectre de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de composites .	50
<b>Figure IV.5 :</b> Microscope métallographique .....	52
<b>Figure IV.6 :</b> Une machine polisseuse .....	53

<b>Figure IV.7</b> : Les différents échantillons préparés .....	54
<b>Figure IV.8</b> : Principe de fonctionnement de la DSC .....	55
<b>Figure IV.9</b> : Exemple de thermogramme .....	55
<b>Figure IV.10</b> : Dispositif de la méthode bille et anneau .....	56
<b>Figure IV.11</b> : Dispositif de l'appareil à point de fusion .....	57
<b>Figure IV.12</b> : Pénétrateur de type Vickers et géométrie de l'empreinte.....	58
<b>Figure IV.13</b> : Machine de microdureté utilisée dans notre étude .....	59
<b>Figure V.1</b> : Histogramme des températures de ramollissement des différents échantillons en fonction du type du polymère et du pourcentage d'argile incorporée. ....	63
<b>Figure V.2</b> : Histogramme des températures de fusion des différents échantillons en fonction du type de polymère et du pourcentage d'argile incorporée. ....	64
<b>Figure V.3</b> : Evolution des températures de ramollissement en fonction du pourcentage d'argile incorporée.....	65
<b>Figure V.4</b> : Courbe des températures de fusion en fonction du pourcentage d'argile incorporée. ....	65
<b>Figure V.5</b> : Courbe de la microdureté Vickers des échantillons des différents polymères en fonction du pourcentage d'argile incorporée. ....	67

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Exemples d'application des polymères dans les différents domaines .....	9
<b>Tableau I.2</b> : Quelques types de polymères et leurs applications .....	10
<b>Tableau I.3</b> : Principales matières plastiques utilisées et leurs champ d'applications .....	12
<b>Tableau I.4</b> : Principales propriétés des différents types de PE .....	16
<b>Tableau I.5</b> : Quelques propriétés du PP.....	17
<b>Tableau I.6</b> : Principales propriétés des différents types de PVC .....	18
<b>Tableau III.1</b> : Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées .....	32
<b>Tableau IV.1</b> : Caractéristiques techniques du PEhd et du PEbd. ....	45
<b>Tableau IV.2</b> : Caractéristiques techniques du PP.....	45
<b>Tableau IV.3</b> : Composition chimique de la bentonite brute (% en poids).....	46
<b>Tableau IV.4</b> : Nomenclature et composition des échantillons préparés. ....	48
<b>Tableau V.1</b> : Morphologies des échantillons.....	61
<b>Tableau V.2</b> : Températures de ramollissement et de fusion des échantillons. ....	63
<b>Tableau V.3</b> : Valeurs expérimentales de la microdureté des échantillons.....	66
<b>Tableau V.4</b> : Taux d'augmentation de la microdureté des composites par rapport à la matrice pure. ....	68

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>ABS</b>	Acrylonitrile - Butadiène – styrène	<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalate
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique	<b>PF</b>	Polymère formophénolique
<b>CMC</b>	Composites à matrice céramique	<b>PMMA</b>	Polyméthylméthacrylate
<b>CMM</b>	Composites à matrice métallique	<b>PP</b>	Polypropylène
<b>CMP</b>	Composites à matrice polymère	<b>PPgAM</b>	polypropylène greffé anhydride maléïque
<b>CTAB</b>	Cetyltrimethylammonium Bromide	<b>PS</b>	Polystyrène
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X	<b>PTFE</b>	Polytétrafluoroéthylène
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage	<b>PU</b>	Polyuréthane
<b>EVOH</b>	Alcool polyvinylique	<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle
<b>MET</b>	Microscopie électronique à transmission	<b>SI</b>	Silicone
<b>O</b>	Octaédrique	<b>T</b>	Tétraédrique
<b>PA</b>	Polyamide	<b>Tf</b>	Température de fusion
<b>PAN</b>	Polyacrylonitrile	<b>Tr</b>	Température de ramollissement
<b>PB</b>	Polybutadiène	<b>Tm</b>	Température moyenne
<b>PC</b>	Polycarbonate	<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>PCL</b>	Polycaprolactame		
<b>PDMS</b>	Polydiméthylsiloxane		
<b>PE</b>	Polyéthylène		
<b>PEbd</b>	Polyéthylène basse densité		
<b>PEgAM</b>	Polyéthylène greffé anhydride maléïque		
<b>PEhd</b>	Polyéthylène haute densité		
<b>PEmd</b>	Polyéthylène moyenne densité		

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'incorporation des charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges que l'on rencontre le plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. Le noir de carbone et les poudres métalliques sont essentiellement utilisés pour rendre les polymères conducteurs de l'électricité ou de la chaleur, et parfois pour augmenter leur densité.

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ, qui sous-tend le développement des nanocomposites, consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final. De plus, certaines propriétés spécifiques ne peuvent être obtenues qu'à l'échelle du nanomètre, comme par exemple la transparence optique, parce que les nanoparticules ont des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible.

Il existe une multitude de nanocharges, telles que les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone, les nanofils ou les silices colloïdales. Parmi elles, les argiles lamellaires sont une des charges les plus attirantes, en raison de l'existence de ressources naturelles importantes et facilement exploitables. En outre, elles possèdent une structure en feuillet dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 nanomètre avec une dimension latérale de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques microns. Cette structure feuilletée augmente le potentiel en terme d'amélioration, en dehors des propriétés mécaniques, des propriétés barrières aux gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) ainsi que de la résistance au feu. À noter que ces deux dernières propriétés sont propres aux polymères nanocomposites à base d'argile lamellaire.

La difficulté principale pour réaliser des nanocomposites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein de la matrice. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. En effet, les argiles sont généralement des matériaux hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. Cette étape préalable consiste à remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques, le plus souvent des ammoniums quaternaires porteurs de groupements de type benzyle ou alkyle (comme le Cetrimonium bromide qui sera utilisé dans notre travail). Ces argiles modifiées, connues sous le nom générique anglais de "organoclay". La modification des argiles, ainsi que leur impact sur les propriétés finales, sont l'un des sujets de recherche menés à l'heure actuelle. Un autre aspect, aussi important que la modification des argiles, concerne les techniques de fabrication. On peut citer trois méthodes principales que l'on rencontre le plus souvent :

- La polymérisation in situ, ou la séparation des feuillets se passe durant la polymérisation des monomères dans l'espace entre les feuillets, conduisant à la séparation de ces derniers.
- L'utilisation de solvants dans lesquels l'argile est dispersée avant l'introduction dans une solution de polymère. Le solvant est ensuite éliminé.
- L'intercalation à l'état fondu, lorsque l'argile est mélangée directement dans un polymère fondu à l'aide d'un outil de mélange.

Parmi les techniques citées ci-dessus, nous sommes particulièrement intéressés à la réalisation de nanocomposites par mélange à l'état fondu. 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. En outre, elle permet de travailler en l'absence de solvant et éventuellement de réaliser les nanocomposites en continu, ce qui offre un avantage non négligeable en matière de sécurité et de production de masse.

Au-delà des problèmes de compatibilité entre l'argile et la matrice polymère, la façon de procéder pour réaliser les nanocomposites a également une influence importante sur l'établissement des morphologies et, par conséquent, sur les propriétés finales.

Notre objectif est d'élaborer et de caractériser les matériaux composites à base des polyéthylènes haute et basse densité et des polypropylènes avec les charges argileuses (Bentonite) incorporées par voie fondue.

Pour démarrer notre travail, nous effectuons tout d'abord une étude bibliographique qui présentera dans le premier chapitre des généralités sur les polymères et leur propriétés (en particulier celle qui sont utilisés dans notre travail ; les polyéthylènes haute et basse densité et les polypropylènes). Ensuite nous consacrerons le deuxième chapitre aux charges argileuses en montrant leurs propriétés, leurs structures et la méthode de modification pour les rendre organophile. Quant au troisième chapitre, il s'intéresse aux différentes techniques utilisées pour réaliser les nanocomposites polymère / argile et leurs morphologies, déterminer leurs principales propriétés physico-chimiques et leurs applications.

Dans la seconde partie de ce travail (chapitre IV), nous présenterons les caractéristiques des matériaux employés au cours de ces travaux, ainsi que les techniques utilisées pour élaborer et caractériser les différents matériaux composites préparés.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la discussion des principaux résultats expérimentaux obtenus et nous tirerons les principales observations et conclusions quant aux améliorations apportées aux propriétés des composites précédemment obtenus, à leur possibles utilisations et aux perspectives qu'offre ce travail.

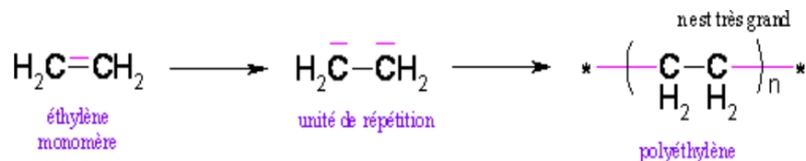
**Chapitre I :**  
**LES POLYMERES**

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années quarante. A la fin de la Seconde Guerre mondiale, ils avaient montré leur capacité à se substituer à de nombreux matériaux traditionnels mais n'avaient cependant pas réussi à se départir d'une réputation de qualité médiocre des objets qu'ils servaient à fabriquer. Des investigations ont abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et les polymères maintenant sont utilisés dans tous les aspects de la vie quotidienne et ils sont pénétrés même les secteurs les plus avancés de la technologie.

## I.1 Définition

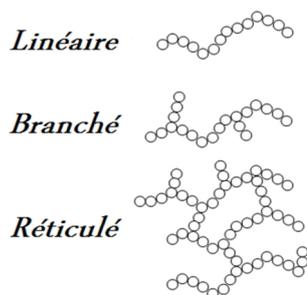
Le mot polymère est dérivé du mot grec 'poly' (beaucoup) et 'meros' (parties), signifiant «plusieurs parties» [1]. Par « haut polymère » ou plus généralement « polymère » on entend un produit constitué de molécules de masse moléculaire élevée (macromolécule) caractérisées par la répétition d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) (motifs constitutionnels), (ISO 472) [2].

La figure I.1 montre un exemple d'un polymère polyéthylène (PE). L'unité de répétition est (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>). Avec n est un nombre très grand.

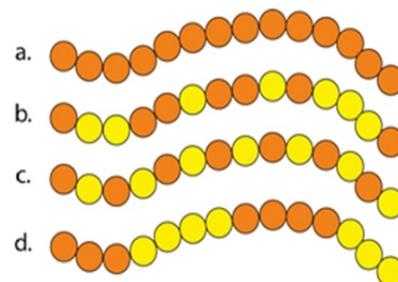


**Figure I.1 :** Le polymère polyéthylène obtenu à partir du monomère l'éthylène.

Les macromolécules peuvent se présenter sous forme linéaire, ramifiée ou être réticulées reliant les chaînes entre elles (figure I.2). Elles peuvent être composées d'un seul type de monomère (homopolymère) ou de différents types de monomères (copolymère) (figure I.3) [3].



**Figure I.2 :** Représentation schématique des différentes structures moléculaires des polymères [4].



**Figure I.3:** Représentation schématique de différents exemples de polymères linéaires  
a) homopolymère    b) copolymère statistique  
c) copolymère alterné    d) copolymère séquencé [5].

## I.2 Préparation des polymères

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères s'appelle la polymérisation. Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé le degré de polymérisation ; il est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères ; lorsqu'il est faible le composé est un oligomère [6]. On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

### ➤ La polymérisation en chaîne

C'est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté \*) pour produire, par exemple, le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène [7].

On peut schématiser la réaction comme suit :  $-M_n^* + M \rightarrow -M_{n+1}^*$

Où : M représente le monomère et n un nombre très grand.

### ➤ La polycondensation

Appelée aussi polymérisation par étapes, pour produire un polycondensat par exemple le Polyéthylène téréphtalate (PET). Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ) [7].

## I.3 Classification des polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

### I.3.1 Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- **Les polymères naturels** : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- **Les polymères artificiels** : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Un exemple de cette catégorie est le méthylcellulose.

- **Les polymères synthétiques** : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères : les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs... [6] [8]

### I.3.2 Classification selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

- **Les thermoplastiques**

Sous l'effet de la chaleur, ils ramollissent, deviennent souples et malléables, et ils durcissent à nouveau quand on les refroidit en conservant leurs propriétés, ils sont facilement **recyclable**. Le plus souvent, ils sont constitués par un réseau mono dimensionnel ou des chaînes faiblement ramifiées. Les plus courants sont le polyéthylène, le plexiglas et les textiles de type nylon [9].

- **Les thermodurcissables (ou thermo-rigides)**

Un thermodurcissable est un produit transformé **irréversiblement** par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble, Ils sont obtenus :

- Soit par polycondensation ou polymérisation de petites molécules possédant des sites réactifs.
- Soit par réticulation de macromolécules linéaires (ou pontage) par des durcisseurs, généralement en présence d'un catalyseur.

La rigidité ainsi acquise ces matières pendant la mise en œuvre ne peut plus être modifiée par la suite de façon réversible par chauffage, contrairement aux thermoplastiques. Exposé à la chaleur, ces plastiques se décomposent en dégageant des produits volatils accompagnés de résidus. Les plus utilisés sont le polyuréthane, les résines phénoliques ou glycérophtaliques [10].

- **Les élastomères**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants : le polyisoprène (caoutchouc naturel), le polyisoprène de synthèse, le polychloroprène (Néoprène), les polysiloxanes (silicones).

## I.4 Utilisation des polymères

Les polymères avec leurs natures très diverses ont envahi notre vie quotidienne. Ils sont la base de plusieurs matériaux et chacun d'eux est destiné à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques.

On les retrouve maintenant dans toutes les branches de l'activité humaine; dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment... [11] [12] [13]

Le tableau I.1 montre quelques exemples d'application des polymères dans les différents domaines.

**Tableau I.1** : Exemples d'application des polymères dans les différents domaines [14].

<b>Domaine</b>	<b>Utilisations</b>
Vêtement et textiles	Fibres textiles, non tissés, skaï, simili cuir.
Maroquinerie-chaussure	Skaï, simili cuir, mousses isolantes.
Ameublement	Skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses.
Articles ménagers	Boîtes en plastique, poubelles, seaux, vaisselle.
Sports loisirs	Cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD.
Emballages alimentaires	Bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs, flacons de détergents, sacs et sachets, casiers, sacs poubelles).
Transport et automobiles	Boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence, pare-chocs.
Industrie électrique et électronique	Boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs.

Industrie chimique	Tuyauteries, cuves, revêtements.
Bâtiment et travaux publics	Peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles.
Agriculture	Irrigation, arrosage, serres, bâches, citernes.
Hygiène	Verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier, couches, brosses à dents.

Certains polymères ont été vulgarisés dans leur utilisation. C'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène, du polypropylène (PP), du polyméthaméthyle acrylate (PMMA)...

Le tableau I.2 présente quelques polymères et des exemples de leurs applications [15] [16].

**Tableau I.2 :** Quelques types de polymères et leurs applications.

Polymère	Utilisation	
PE	Bouteilles, articles ménagers, tuyaux, casiers à bouteilles, corps creux, bidon.	
	PEhd : bidon d'huile ou d'essence, boîtes de lait.	PEbd : Feuilles (emballages, construction), câbles, film pour l'agriculture, sacs poubelles.
PP	Tuyaux, pare - chocs, bandes d'emballages, coques de valises, câbles.	
PS	Pièces pour l'électroménager, gobelet, casier de réfrigérateur. Expansé : plaques isolantes du froid, du chaud et du son pour le bâtiment, emballage antichoc...	
PMMA	Verres organiques (plexiglas, altuglas), vitrage d'avion et de véhicules, boîtiers de clignotant, verrerie...	
PAN	Fibres textiles acrylique (Tergal).	
PVC	Rigide : tuyaux, gaine électrique, bouteilles corps creux, volets roulants et gouttières, revêtement de sols et muraux, profilés pour bâtiment, tableau de bord automobile. Souple : blisters de médicaments, films et feuilles, chaussures, jouets.	
Elastomères	Pneumatiques, chambres à air, tuyaux...	
PF	Colles à durcisseur, vaisselle, revêtements.	

PU	Chaussures de ski, garniture pour sièges et voitures, peintures, vernis et revêtements de sol.
Polymères phénolique	Colles, poignée de casserole et de fers à repassé, stratifiés pour électronique, liants d'abrasifs, supports de circuits intégrés, boutons...
SI	Prothèses orthopédiques et dentaires, prothèses mammaires, huiles à graisse haut VI.
PTFE	Isolant électrique, filtres résistants aux produits chimiques, anti adhérent.
ABS	Cuves ou contre-portes de réfrigérateurs, cassettes audio ou vidéo, tableau de bord automobile, capot d'aspirateurs.

## **I.5 Les matières plastiques et les emballages**

Depuis quelques dizaines années, les emballages en matière thermoplastique ont pris un essor considérable. Ces matériaux thermoplastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux plus légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre. Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques [17].

### **I.5.1 Matériaux utilisés dans l'emballage**

L'emballage est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des produits allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation [18].

Dans l'alimentation, les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont, par ordre décroissant selon l'utilisation [18] [19] :

- Le papier et le carton (boîtes de céréales, fromage, levure).
- Le plastique (jus, eau minérale, beurre).
- Le verre (boissons gazeuses, huile d'olive).
- Le métal (boîtes de conserves, canettes métalliques).

Chaque type de matériau présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui justifie son utilisation pour une ou plusieurs catégories d'aliments [20].

### I.5.2 Les polymères thermoplastiques

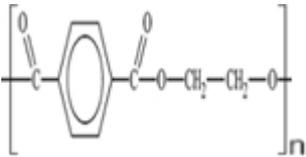
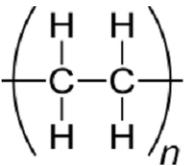
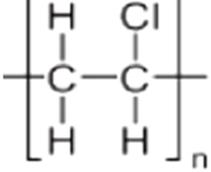
Est couramment appelées « plastiques » ou « matières plastiques » toute matière contenant, comme ingrédient essentiel, un haut polymère (ISO 472) et (NF EN ISO 472).

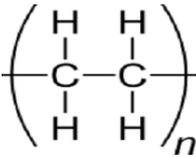
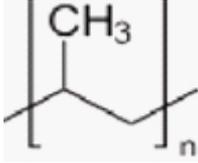
Parmi les matières plastiques, les polyoléfines représentent le plus fort pourcentage de matière plastique consommée. Les principales polyoléfines industrielles sont : PE et PP [21] [22].

Les matières thermoplastiques sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne elles représentent plus de 95 % de l'utilisation des plastiques dans l'emballage [23] et ce, grâce à toutes leurs qualités.

Le tableau I.3 résume les principales matières plastiques utilisées et leurs champs d'applications.

**Tableau I.3 :** Principales matières plastiques utilisées et leurs champs d'applications [24] [19].

Nomenclature	Formule	Applications
 PET		<p>Plastique très employé notamment dans les bouteilles d'eau, boissons gazeuses, l'huile de cuisine, etc. On le retrouve également dans certaines barquettes alimentaires voire dans certains sacs en plastique de cuisson car il résiste à des températures plus élevées.</p> <p>En film, il est surtout utilisé pour ses propriétés de scellage à n'importe quel autre matériau d'emballage, et comme film moulant. C'est actuellement le plastique le plus recyclé.</p>
 PEhd		<p>Souvent utilisé pour les bouteilles de lait, détergents, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons.</p> <p>Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique.</p> <p>En film, il est souvent utilisé pour des doublures pour baril et boîtes en industrie alimentaire. Coût bas et bonne barrière à l'oxygène.</p>
 PVC		<p>C'est le 2ème plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %), mais il est très peu utilisé comme emballage alimentaire. Cependant, il est utilisé pour des bouteilles et pots de miel, de confiture et de mayonnaise avec une excellente transparence.</p>

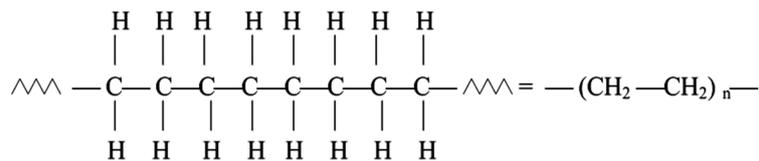
 PEbd		Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsules, les aliments congelés mais également dans les tasses qui sont destinées à accueillir des aliments chauds. En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirables ou thermorétractables). Coût bas et barrière moyenne à l'oxygène.
 PP		Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yaourt, de lait et de margarine. Il est surtout le plus utilisé pour le remplissage à chaud et les couvercles. Coût bas et barrière à l'humidité.

### I.5.3 Polyéthylène

#### I.5.3.1 Présentation

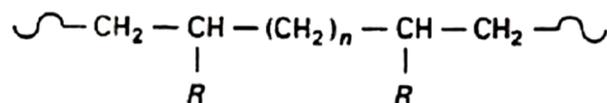
C'est l'un des polymères les plus simples et les moins chers Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène [25].

- La polymérisation de l'éthylène seul, selon un procédé à basse pression, conduit au polyéthylène homopolymère :



**Figure I.4 :** Molécule de polyéthylène linéaire [26].

- La polymérisation de l'éthylène en présence d'une oléfine comonomère (propylène, butène-1, hexène-1, octène-1) produit un copolymère [27] :



**Figure I.5 :** Molécule de polyéthylène non linéaire [27].

### I.5.3.2 Types de polyéthylène

En fonction de leur densité, on peut classer les polyéthylènes à une température de 23°C en trois types principaux [22] [28] :

- **Le Polyéthylène Haute Densité (PEhd)**

Est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97, également linéaire obtenu par un procédé dit basse pression, ce qui lui donne une structure plus compacte [29].

C'est un thermoplastique semi-cristallin commercialisé sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaires, blanchâtre, translucides, semi-opaque, il a une dureté relativement faible (il est rayé par l'ongle), nettement plus solide et rigide que PEbd. Par sa nature paraffinique non polaire il offre une meilleure résistance chimique, il résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes, en revanche Il est attaqué par les substances très oxydantes telles que les halogènes et les acides minéraux oxydants concentrés (acides nitrique et perchlorique), Le polyéthylène haute densité est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV) [29] [30].

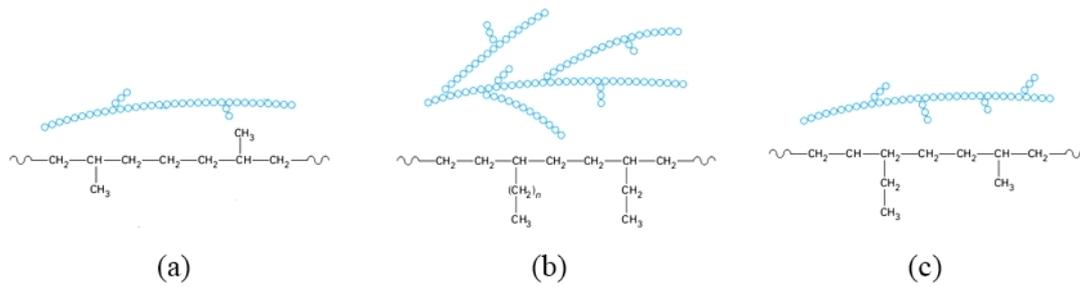
- **Le Polyéthylène Basse Densité (PEbd)**

Est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935, C'est un polymère à haut degré de ramification des chaînes.

la polymérisation se fait suivant deux types de procédés : le procédé haute pression conduisant au polyéthylène basse densité radicalaire (figure I.6.b) , et le procédé Basse pression conduisant au polyéthylène basse densité linéaire (figure I.6.c).

Le PEbd est un thermoplastique commercial semi-cristallin, blanchâtre, semi-opaque, souple. Molécule de polyéthylène ramifiée flexible et dur - même à basses températures- avec des propriétés électriques remarquables mais une faible résistance aux températures. Il a également une très bonne résistance chimique mais a tendance à se rompre sous charge ; il a une faible résistance aux UV (à moins d'être modifié) et de faibles propriétés de protection hormis avec l'eau [29].

La figure I.6 présente les structures des différents types de PE.



**Figure I.6 :** Structures des différents types de PE [31]

a) PEhd, b) PEbd radicalaire, c) PEbd linéaire.

- **Polyéthylène Moyenne Densité (PEmd)**

Il est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. On le réalise soit par mélange des deux précédents soit par polymérisation directe (moins connue que les 2 précédents).

Les propriétés des PE sont souvent très différentes et elles varient avec la variation de leur densité.

### I.5.3.3 Propriétés du polyéthylène

- **Propriétés physiques et mécaniques**

La viscosité de tous les PE est élevée, tout comme l'aptitude à l'allongement à la rupture qui peut atteindre 100 % en fonction du matériau. Ces deux propriétés en font un excellent matériau d'emballage. Ils résistent bien aux fissurations sous contrainte. Un certain nombre d'agents chimiques fragilisent les PE donc pour améliorer sensiblement la résistance aux fissurations sous contrainte des additifs et des antioxygènes sont utilisés [32].

- **Propriétés thermiques et optiques**

- La résistance à la chaleur est moins bonne que celle de la plupart des thermoplastiques, néanmoins, celle du PEhd est plus élevée que celle des PEbd (tableau I.4).
- En fonction de l'épaisseur des parois, les PE semi-cristallins vont de l'état opaque à l'état légèrement transparent [32].

- **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.

Tous les PE sont peu perméables à la vapeur d'eau ; par conséquent, le PE est un des matériaux les plus utilisés dans le secteur de l'emballage. En revanche, les PE sont perméables aux arômes et les laissent passer à forte dose [29] [30].

Les principales propriétés des trois types de PE sont données dans tableau I.4.

**Tableau I.4** : Principales propriétés des différents types de PE [25].

Propriétés	Unités	PEbd	PEmd	PEhd
Masse volumique	g.cm-3	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Cristallinité	%	<40	40 à 60	60 à 80
Température de fusion	°C	105 à 115	120-130	130 à 145
Température de transition vitreuse	°C	- 133 à -103	-	-120
Contrainte à la rupture	MPa	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement rupture	%	150 à 1000	200 à 1200	400 à 1000

## I.5.4 Polypropylène

### I.5.4.1 Présentation

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine formule chimique :  $-(CH_2-CH-CH_3)_n$  résultant de la polymérisation des monomères propylènes en présence de catalyseurs suivant principalement le procédé Ziegler-Natta. C'est un thermoplastique de grande diffusion semi-cristallin plus transparent, très facile à colorer. Sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques [33].

### I.5.4.2 Propriétés du Polypropylène [34] [35]

- **Propriétés physiques**

- Masse volumique : La masse volumique du polypropylène  $\rho = 904 \text{ kg.m}^{-3}$  en fait le polymère industriel le moins dense.
- Absorption d'eau : le PP a une absorption d'eau et une perméabilité très faibles.

- **Propriétés thermiques**

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145 °C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un

comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Quelques degrés en dessous de  $T_g$ , le matériau devient fragile et cassant.

- **Propriétés barrières**

Le polypropylène offre une bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend du taux de cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués. La partie cristalline est moins perméable.

Un film en PP est deux fois moins perméable aux gaz. La perméabilité à l'oxygène est trop élevée pour un certain nombre d'applications dans l'emballage alimentaire. Cela conduit à fabriquer des récipients multicouches comportant généralement une couche d'alcool polyvinylique (EVOH) intermédiaire.

- **Propriétés mécaniques**

Le PP est plus rigide que le PE et présente une meilleure résistance à la traction. La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes. Les articles en PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente. La résistance à l'abrasion du PP est également bonne et voisine de celle des polyamides.

- **Résistance aux ultraviolets**

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués. En conséquence, pour les applications en extérieur du PP, la résine doit être protégée contre les radiations UV. Les fabricants ont mis au point des stabilisants anti-UV très efficaces pour le PP, connus sous la désignation HALS (hindered amine light stabilizers) qui sont des stabilisants aminés à empêchement stérique.

**Tableau I.5 :** Quelques propriétés du PP [36].

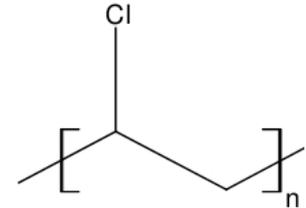
Propriété	Valeur
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,85 -0,91
Température de transition vitreuse (°C)	-20 - -10
Température de ramollissement (°C)	140 - 150
Température de fusion (°C)	160 - 170
Dureté shore D (J/m)	67 -74

Contrainte à la rupture (MPa)	28 - 42
Allongement rupture (%)	450 - 700

### I.5.5 Polychlorure de vinyle

Le PVC est un polymère linéaire de grande consommation obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle.

On distingue, habituellement le PVC non plastifié, qu'on appelle «PVC rigide», du PVC plastifié qui contient une grande quantité de plastifiant et qu'on appelle «PVC souple». [37] Ces deux matériaux présentent des propriétés physiques et mécaniques différentes (tableau I.6).



**Figure I.7 :** Formule chimique générale du PVC [37].

**Tableau I.6 :** Principales propriétés des différents types de PVC [38].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	$\text{g.cm}^{-3}$	1,4	1,2 à 1,3
Cristallinité	%	7 à 15	< 7
Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse	$^{\circ}\text{C}$	75 à 105	- 40
Contrainte à la rupture	MPa	50	10 à 20
Allongement à la rupture	%	10 à 50	200 à 500

## I.6 Recyclage des matières plastiques

Les matières plastiques ont un effet sur l'environnement durant toutes les étapes de leur vie, (matière première, produit manufacturé, produit recyclé ou remanufacturé et majoritairement comme déchets) [39]

La production mondiale des matières plastiques n'a cessé de croître. Mais le plus grand problème, c'est leur élimination après usage. Car, léger, le plastique s'envole au premier coup

de vent, jonche les bords des routes et les fonds marins tuant la faune et la flore marine. Quand il n'est pas récupéré, le plastique est un désastre. Dans la très grande majorité des cas le plastique est brûlé ou mis en décharge. En revanche cette dernière engendre l'accumulation et la saturation rapide des sites dédiés à ce mode de gestion, et l'incinération est rendue plus difficile car très toxique [40] [41].

### **I.6.1 Définition du recyclage**

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets et de réintroduction des matériaux qui en sont issus dans le cycle de production d'autres produits équivalents ou différents. Le recyclage permet de réduire les volumes de déchets, et donc leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en réutilisant des matières premières déjà extraites. C'est ce que l'on appelle « la deuxième vie des emballages » [42] [43].

### **I.6.2 Les différentes méthodes de recyclage**

Les méthodes de recyclage ou valorisation des déchets plastique en plus de la réutilisation, dans laquelle le produit sera utilisé tel quel et dans la même ou une différente application, peuvent être divisées en deux catégories :

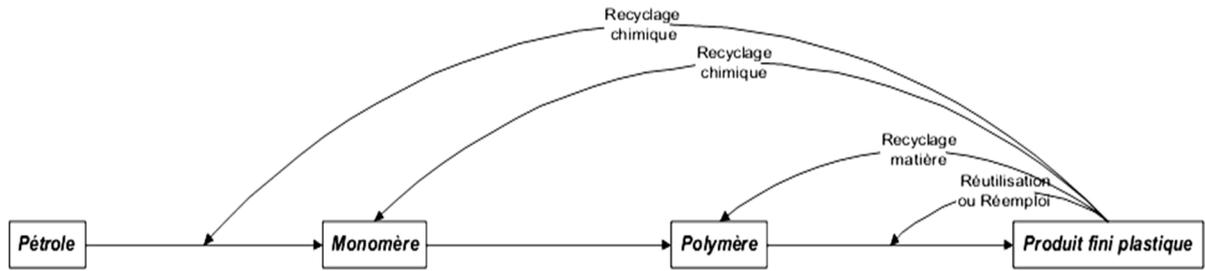
#### ➤ **Le recyclage chimique**

Le recyclage chimique se réfère à la décomposition de la structure macromoléculaire en monomères d'origines, oligomères ou combustible, réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie.

- La dépolymérisation.
- La pyrolyse.

#### ➤ **Le recyclage mécanique**

Le recyclage mécanique est un processus de récupération des déchets plastiques pour une réutilisation dans la fabrication de nouveaux produits plastiques. Une fois que les déchets sont collectés est triés, le recyclage mécanique des déchets plastiques implique un certain nombre de traitements et des étapes de préparation. Généralement la première étape consiste à réduire la taille de ces plastiques (pastilles, poudre ou flocons) accompli par un broyage et un déchiquetage.



**Figure I.8 :** Différentes possibilités de recyclage d'un produit plastique [44].

Deux techniques de valorisation chimique sont actuellement à l'étude dans les industries de raffinage et de pétrochimie : la première permet de revenir au monomère de départ par une dépolymérisation, la seconde va plus loin en amont et fait revenir les polymères en produits pétrochimiques de base (pétrole ou naphta) [44].

**Chapitre II :**  
**LES ARGILES**

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » vient du grec Argilos dérivé d'Argos qui veut dire blanc ou du latin Argila, en effet ce terme recouvre plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4  $\mu\text{m}$ ), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique.

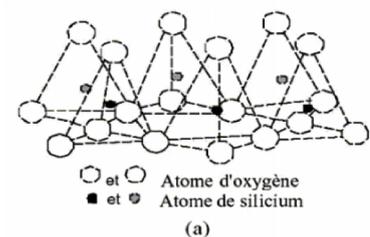
De nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des **phyllosilicates**. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silicium, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium) [45].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [46].

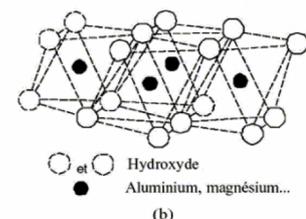
## II.1 Structure cristallographique des argiles (phyllosilicates)

Une particule d'argile est formée d'un empilement de feuillets élémentaires constitués par l'association de deux unités structurales de base qui sont [47] :

Le tétraèdre de silice  $\text{SiO}_4$  (T) : 4 atomes d'oxygène disposés au sommet d'un tétraèdre régulier enserrant un atome de silicium. Les tétraèdres se combinent entre eux pour former des couches planes dites couches tétraédriques (figure II.1.a).



l'octaèdre d'alumine  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  et éventuellement de magnésium  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  (O) : 6 ions hydroxydes enserrant un atome d'aluminium ou de magnésium. Les octaèdres se combinent également pour former des couches planes dites couches octaédriques (figure II.1.b).



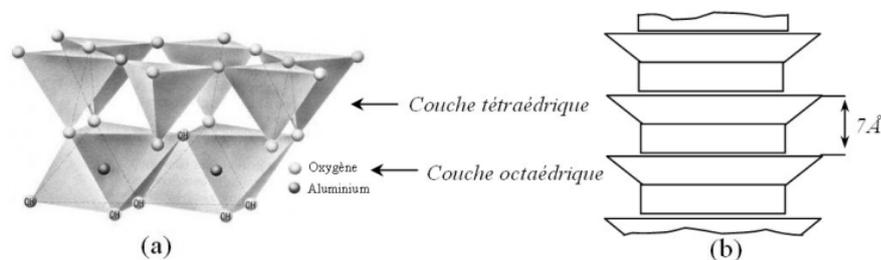
**Figure II.1 :** Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [47].

## II.2 Classification des argiles

Les feuillets des argiles résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphe, les argiles peuvent être dénombrées en un très grand nombre d'espèces. La classification principale, selon les minéralogistes, est la suivante [45] :

### ➤ Minéraux argileux T-O ou 1/1

Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions  $OH$  de la couche octaédrique (figure II.2). A noter qu'en général, il n'y a aucun espace libre accessible entre les feuillets.



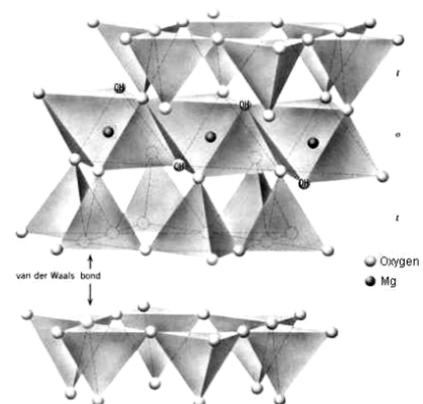
**Figure II.2 :** Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O, (ex. kaolinite,  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ) [48].

Dans ce groupement, l'argile la plus connue et la plus utilisée comme renfort dans les polymères est la **kaolinite**.

### ➤ Minéraux argileux T-O-T ou 2/1

Dans ce groupement, les feuillets élémentaires sont composés d'une couche d'alumine (octaèdres) comprise entre deux couches de silice (tétraèdre), la seconde couche de silice étant inversée par rapport à la première (figure II.3). Les trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène.

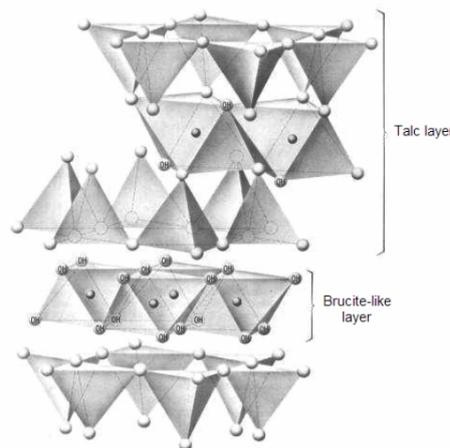
Plusieurs argiles situées dans ce classement ont été utilisées comme renfort pour les composites classiques et ils comportent de nombreux groupes (illites, smectites, interstratifiés, vermiculites).



**Figure II.3:** Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T (ex Talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)$ )) [53].

➤ **Minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1**

Ce groupe d'argile représente en général les chlorites (figure II.4). Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles. Leur structure est assez complexe. Elle se compose de deux feuillets ayant une structure T-O-T. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite



**Figure II.4 :** Représentation de la structure du feuillet de chlorite [53].

### II.3 La Bentonite

La bentonite est une argile sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique dont le nom a été proposé la première fois en 1898 par Wilbur C. Knight pour l'argile inhabituelle qui a été découverte dans la ville de Fort Benton (Wyoming, États-Unis) [49].

Elle est essentiellement composée de smectite et plus particulièrement de montmorillonite, mais on trouve également d'autres minéraux en faible quantité comme le quartz, le feldspath, la pyrite ou la calcite. La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon 1847 par Damour et Salvétat et identifiée par Knight en 1986 [50] [51].

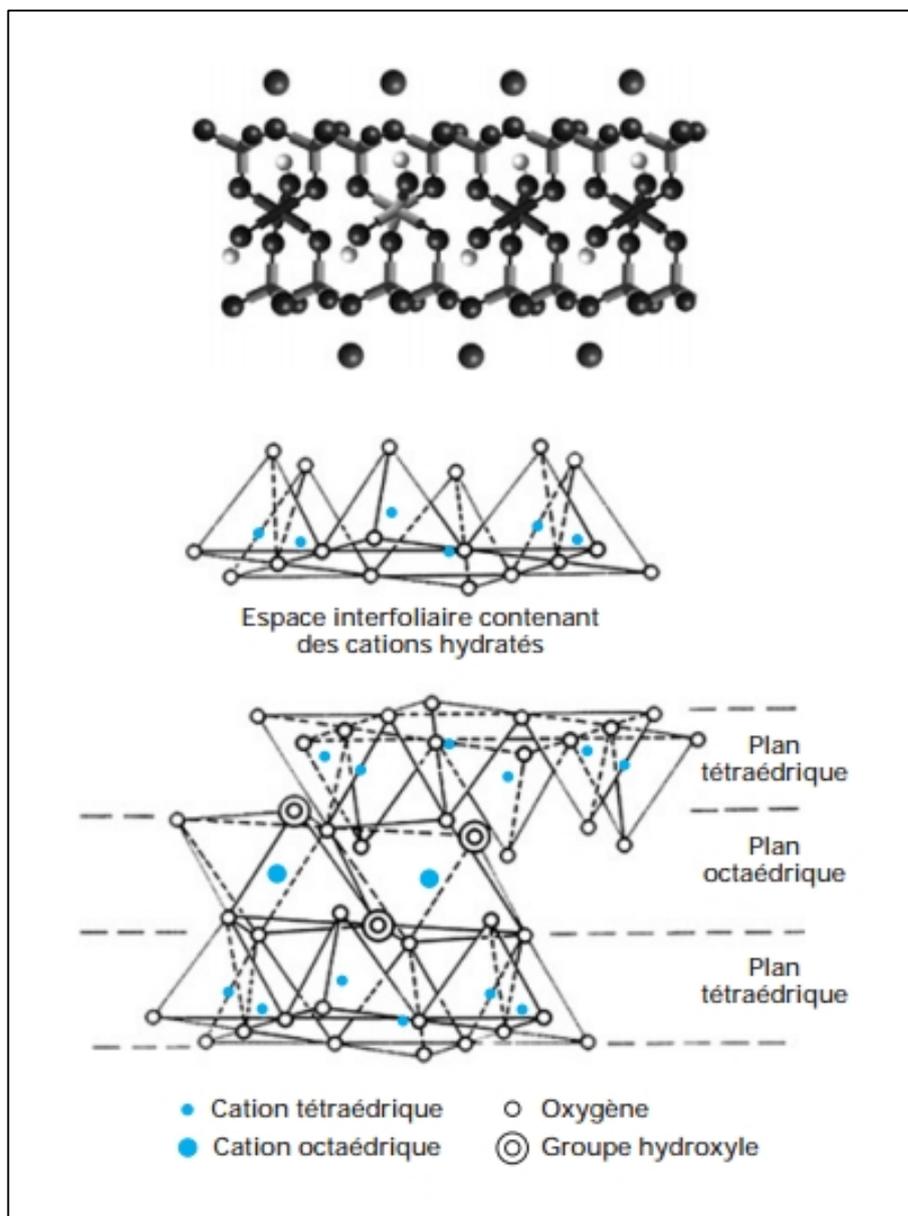
C'est une argile très répandue ; il est possible de trouver des argiles de même structure dans le monde entier. C'est une des raisons pour laquelle elle est aussi couramment utilisée dans le domaine des polymères nanocomposites.

### II.3.1 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est de la famille phyllosilicate de type T-O-T ou 2:1 qui fait partie du groupe de la smectite, leur formule générale est :



Comme déjà mentionné dans le paragraphe II.2 les smectites sont formés de deux couches tétraédriques inversées et une couche octaédrique entre eux (figure II.5). Les cations coordonnés sont essentiellement des cations  $\text{Si}^{4+}$  dans les sites tétraédriques et  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites octaédriques [51].



**Figure II.5 :** Schéma structural de la montmorillonite [51].

## II.3.2 Principales caractéristiques physiques et chimiques de la montmorillonite

### II.3.2.1 Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g) [45].

La CEC de la montmorillonite est comprise généralement entre 80 et 150 meq/100g [53].

### II.3.2.2 La surface spécifique

Elle est définie comme étant la surface totale (interne et externe) accessible à un ion ou une molécule donnée par unité de masse du produit. Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante. La mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 77.54 à 104 m<sup>2</sup>/g [54].

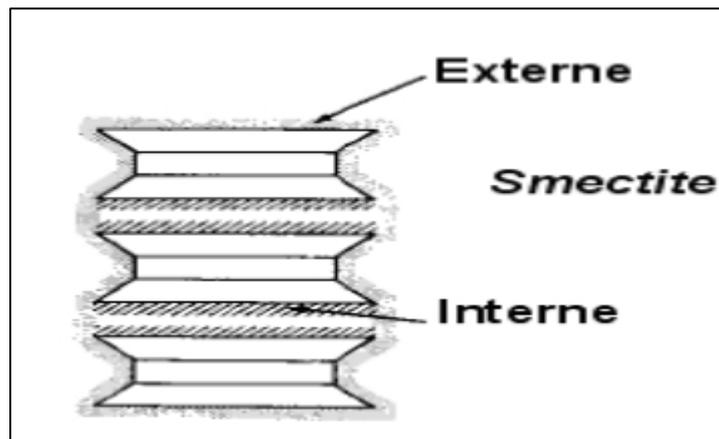
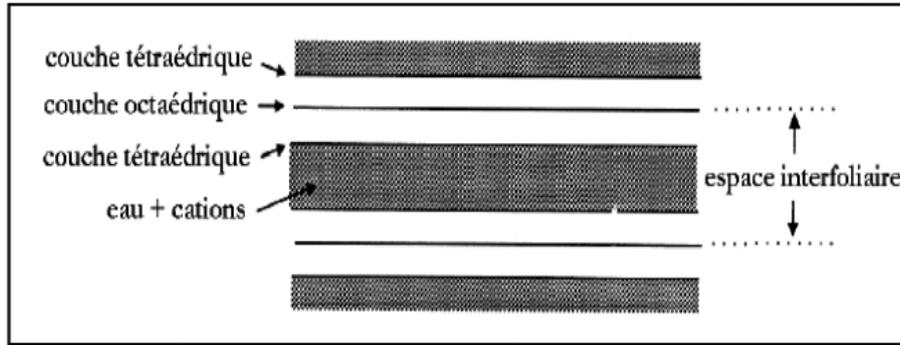


Figure II.6 : Surface totale de la montmorillonite (interne et externe) [55].

### II.3.2.3 Hydratation et gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La montmorillonite possède des cations hydratés dans les galeries interfoliaires. A l'état naturel, la montmorillonite est donc hydrophile ce qui lui permet entre autre d'absorber des molécules d'eau et d'augmenter ainsi la distance interfoliaire. C'est le phénomène de gonflement [56].



**Figure II.7 :** Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite [57].

La propriété de gonflement a un lien direct avec la capacité d'échange cationique. Le gonflement passe tout d'abord par la présence de cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une force d'attraction électrostatique forte qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement [58].

### II.3.3 Modification de la montmorillonite

La modification des propriétés surfaciques des argiles est une première étape indispensable pour la fabrication des composites polymère/argile. En effet, l'argile est fortement hydrophile et donc incompatible avec la majorité des matrices polymères généralement organophiles. La modification de l'argile a donc pour but de rendre l'argile organophile, afin de permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries formées par les feuillets. Elle nécessite de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique.

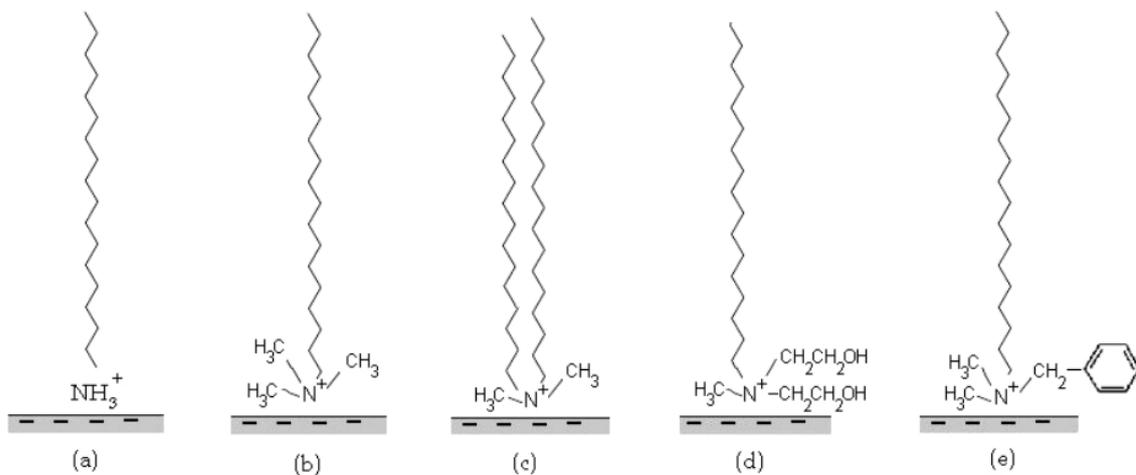
De fait, les cations compensateurs situés dans l'espace entre les feuillets sont remplacés par des agents de surface ou des tensioactifs. Par la suite, nous les appellerons ces argiles des "argiles organophiles" [51] [45].

#### ➤ *Tensioactif ou agent d'interface*

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles. Ils comportent deux parties de polarités différentes. En effet, ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire, qui est

soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau [59].

Les tensioactifs utilisés pour modifier la surface des argiles dans le cas des nanocomposites sont les tensioactifs cationiques, caractérisés par une tête polaire chargée positivement en solution aqueuse. Pour la plupart des argiles organophiles commercialisées, on utilise fréquemment des sels d'ammoniums quaternaires, dont le contre-ion est l'halogène chlore. La figure II.8 présente un exemple de tensioactifs souvent utilisés pour modifier les argiles [45].



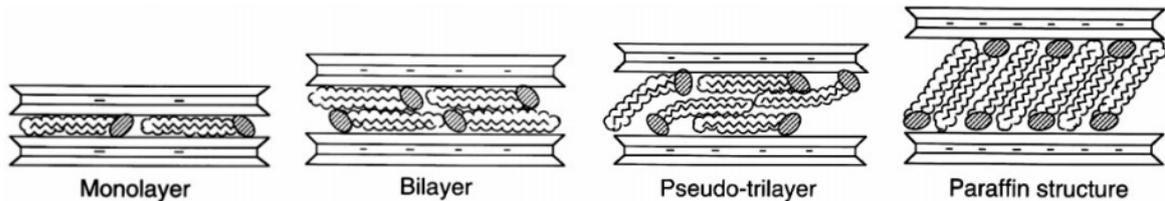
**Figure II.8 :** Représentation schématique de quelques exemples de molécules de tensioactifs.

(a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium  
(d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyl diméthylammonium [45].

### ➤ *La méthode de modification*

La méthode de modification se fait en général par la réaction d'échange cationique à l'état liquide. Les protocoles exacts utilisés dans la littérature ne sont pas tous identiques. Nous décrivons ici seulement quelques principes de base. Le mode opératoire consiste, en général, à disperser l'argile dans l'eau afin d'obtenir une argile totalement délamainée (les feuillets sont séparés). Puis, on l'introduit dans une solution d'ions alkylammoniums, avec une certaine quantité d'ammoniums quaternaires, afin de réaliser l'échange. Les cations organiques, ainsi libérés, s'échangent avec les cations minéraux et tendent à occuper chaque site échangeable de la surface. Ce mécanisme d'adsorption est appelé "échange cationique". Une fois la réaction terminée, l'argile organophile est rincée, séchée et broyée pour l'obtenir sous forme de poudre [45].

Par ailleurs, la structure finale de l'espace interfoliaire est également gouvernée par la capacité des chaînes et leur organisation. En effet, pendant l'échange d'ions, les têtes cationiques des alkylammoniums vont s'adsorber préférentiellement sur les feuillets chargés négativement, en laissant les chaînes organiques s'organiser librement par rapport à la surface. Ces chaînes peuvent prendre différents arrangements, parallèles ou inclinés par rapport à la surface du feuillet comme l'illustre la figure II.9 [60].



**Figure II.9 :** Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets [58].

Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu dans le processus d'échange et influencer les caractéristiques finales des argiles organophiles, à savoir la température à laquelle est réalisé l'échange, la concentration de tensioactif introduite par rapport à la capacité d'échange cationique de l'argile et la nature des argiles (valeur de CEC notamment) [45].

**Chapitre III :**  
**LES MATERIAUX COMPOSITES**

Afin de répondre à la course incessante vers l'amélioration des propriétés des matériaux tout en préservant des coûts faibles, différentes voies de recherches ont été explorées et notamment le renforcement des matériaux par l'insertion d'autres objets. Le mot composite est un terme récent mais le concept n'est pas nouveau. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement [61]. Les nanocomposites polymère/argile connaissent un essor particulier. Il y a une vingtaine d'années, une équipe de recherche du laboratoire Toyota, Okada et al [62], a montré l'intérêt d'incorporer de la montmorillonite aux polymères de type polyamide afin d'améliorer leurs propriétés [63] [64].

Dans cette synthèse bibliographique, nous nous sommes focalisés sur les nanocomposites thermoplastique – argile, et plus précisément sur l'incorporation de montmorillonite dans une matrice polymère

### **III.1 Définition des matériaux composites**

Un matériau composite est un matériau obtenu par l'assemblage d'au moins deux matériaux de natures différentes aux caractéristiques complémentaires en vue de lui conférer un ensemble des propriétés et des performances supérieures que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre [65] [66].

Il est constitué principalement d'une ou plusieurs phases discontinues appelées renforts qui se présentent sous forme de particules ou de fibres plus ou moins longues, dispersées dans une phase continue appelée matrice [67] [68].

### **III.2 Classification des composites**

La nature du matériau constituant la matrice permet de répertorier trois grandes classes de composites dans l'ordre croissant du domaine des températures d'utilisation : les composites à matrice polymère (CMP), les composites à matrice métalliques (CMM) et les composites à matrice céramique (CMC) [69] [70].

#### **III.2.1 Les Composites à Matrice Polymère (CMP)**

La fabrication des CMP emploie deux types de matrices :

- les résines thermodurcissables qui représentent trois quart des CMP actuels (époxyde, polyester, polyuréthane...)

- les résines thermoplastiques (polypropylène, polyamide...) qui sont moins utilisées mais en pleine progression du fait notamment d'une plus grande recyclabilité, elles ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [71].

### III.2.2 Les Composites à Matrice Métallique (CMM)

Pour des applications plus haute température, on fait appel aux composites à matrice métallique (CMM) dont la température peut atteindre 600°C. L'aluminium, le titane et le magnésium sont les métaux les plus couramment utilisés.

### III.2.3 Les Composites à Matrice Céramique (CMC)

Enfin, lorsque les températures d'utilisation sont supérieures à 1000°C on a recours aux composites à matrice céramique. Leur renfort est généralement constitué de fibres longues en carbone, en silice ou en carbure de silicium [72].

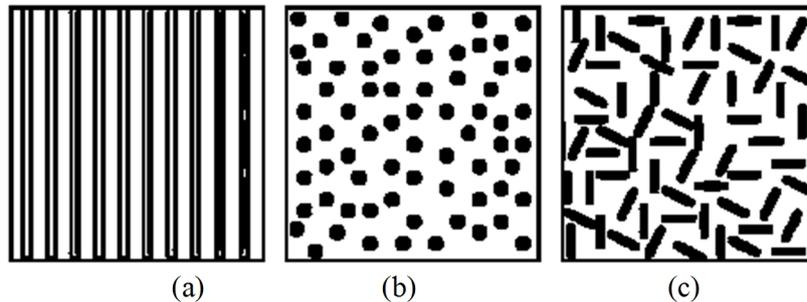
Les composites à matrice polymère sont les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) et plus particulièrement ceux utilisant des renforts de type argile qui seront discutés en détail dans cette partie [61].

D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les composites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). (tableau III.1) résume les dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

**Tableau III.1** : Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées [51].

Type de renfort	Forme	Dimension typiques
Particules de silice	Sphère	Diamètre : 30 à 150 nm
Whiskers de cellulose	Batonnets rigides	Diamètre : 15 µm Longueur : 1 µm
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm Longueur : 10 à 50 µm
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50 à 500 nm Epaisseur : 1 nm

Il est ainsi possible de distinguer les composites à renforts lamellaires, fibrillaires, tubulaires, sphériques et autres, (figure III.1) présente quelques formes de renforts utilisés.



**Figure III.1** : Exemples de quelques formes de renforts utilisés  
a) Fibres longues b) nanoparticules c) fibres courtes [67].

Dans l'espoir d'une amélioration des propriétés mécaniques et barrière, des renforts fortement anisotropes sont préférés, plus particulièrement les structures lamellaires [51].

### III.3 Nanocomposite Polymère / Argile

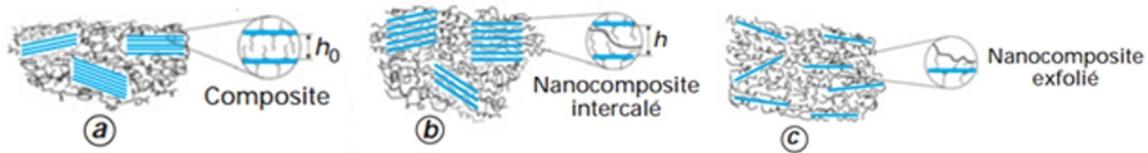
L'idée d'incorporer de l'argile à des résines polymères n'est pas récente. Elle a été pour la première fois utilisée en 1961 par Blumstein [73] dans le but d'intercaler un monomère de vinyle par polymérisation au sein de la montmorillonite. Cependant, les recherches consacrées aux systèmes polymère/argile ont connu un grand foisonnement vers la fin des années 80, notamment avec les travaux du centre de recherche de Toyota en 1987 (Okada et al., Fukushima et al.) [62] [74] Qui ont démontré la possibilité d'élaborer des nanocomposites polyamide-6/montmorillonite présentant des propriétés supérieures à celles de la matrice polyamide-6. Suite à ces travaux, différents hybrides polymère/argile ont été réalisés [75].

#### III.3.1 Structure des nanocomposites

La dispersion des feuillets phyllosilicates dans un polymère n'est pas facile à réaliser. La nature de l'argile utilisée, la nature de la matrice polymère ainsi que la méthode de préparation sont des paramètres cruciaux dans l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère [75]. De ce fait, lors de l'élaboration des systèmes polymère/argile, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes [51] :

- Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (figure III.2.a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

- Le deuxième type c'est la première structure typique des nanocomposites qu'est la structure intercalée (figure III.2.b). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.
- Enfin lorsque les feuilles d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (figure III.2.c). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée.



**Figure III.2** : Différentes structures des nanocomposites à matrice polymère [51].

### III.3.2 Élaboration des nanocomposites

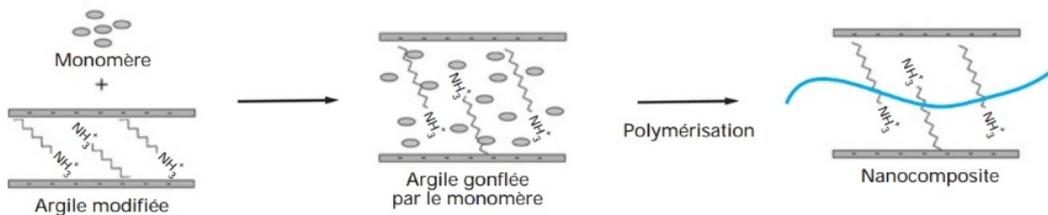
L'intercalation du polymère entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des nanocomposites [76]. Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [77] [78] [79] :

- Polymérisation in situ ;
- Utilisation de solvant ;
- Mélange à l'Etat fondu.

#### III.3.2.1 Polymérisation in situ

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant

un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (figure III.3). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation.

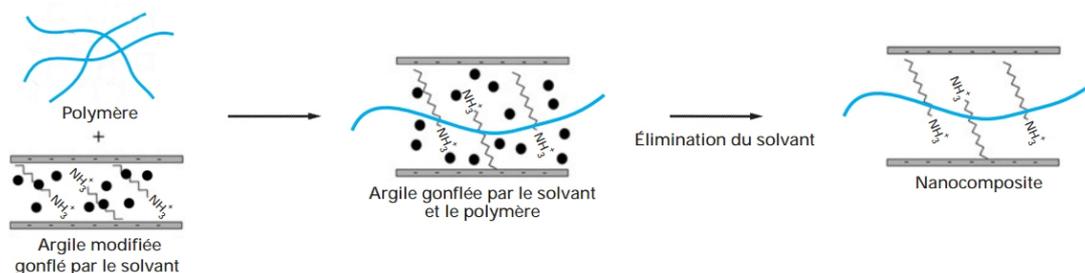


**Figure III.3 :** Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [51].

Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ de l' $\epsilon$ -caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite [80] [81], les nanocomposites époxydes [82], les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle [83] [84].

### III.3.2.2 Utilisation de solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (figure III.4). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite le polymère est introduit, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [85] [86].



● Les points noirs représentent les molécules de solvant

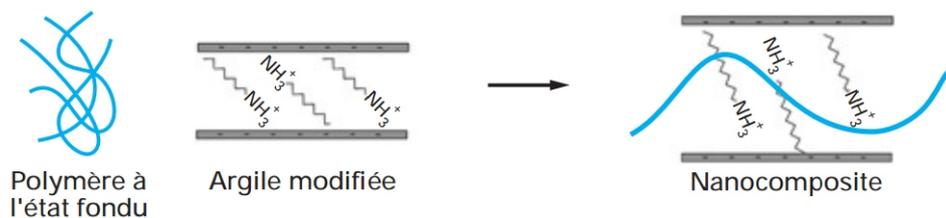
**Figure III.4 :** Schéma de l'élaboration de nanocomposites par l'utilisation de solvant [51].

Toutefois, du point de vue industriel, cette méthode implique l'utilisation abondante des solvants organiques, ce qui est coûteux et défavorable pour l'environnement.

### III.3.2.3 Mélange à l'Etat fondu

Le procédé de réalisation par voie fondue peut être décrit succinctement de la façon suivante. Les nanocharges sont introduites dans un outil de mélange type malaxeur (Haake, Brabenders...) ou en extrudeuse (monovis, bivis...) soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque ces composants sont fondus.

Le mélange à l'état fondu consiste donc à simplement mélanger le polymère à l'état fondu avec l'argile traitée (figure III.5).



**Figure III.5 :** Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [51].

C'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels. Cette technique ne nécessite pas de solvant et elle utilise des machines courantes de mise en œuvre. Elle est potentiellement moins onéreuse, plus propre et moins contraignante [63].

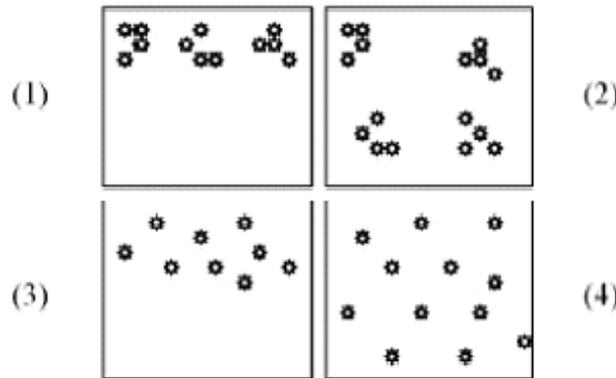
Voici quelques matrices pour lesquelles ce procédé a été testé : les polyamides [87] [88], le poly ( $\epsilon$ -caprolactone) [89], le polystyrène [90], les copolymères styrène-méthacrylate [91], les copolymères éthylène-vinylacétate [92], les copolymères éthylène-alcool vinylique [93], le polypropylène [94], le polyéthylène [95], le polyéthylène greffé anhydride maléïque (PEgAM) [95], le polypropylène greffé anhydride maléïque (PPgAM) [96], le poly(4-méthyl-1-pentène) [97], le polyfluorure de vinylidène [98], le polyetherimide [99], le polytéréphtalate de butène [100], l'éthylène propylène diène monomère greffé anhydride maléïque [101], les polyester [102]...

- ***L'addition d'agents compatibilisants***

Les propriétés rhéologiques des nanocomposites sont directement liées à l'état de dispersion et de distribution de l'argile à l'intérieur de la matrice polymère, donc l'amélioration des

performances du nanocomposite passe nécessairement par l'obtention d'une bonne distribution et dispersion.

La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon (figure III.6) [51].



**Figure III.6 :** Concept de dispersion et distribution dans les nano composites.

1 : Mauvaises dispersion et distribution, 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution, 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution, 4 : Bonnes dispersion et distribution [61].

Généralement, avec l'approche de préparation des composites par voie fondue, la dispersion de l'argile dans un polymère s'avère facile à réaliser grâce à l'affinité entre les deux surfaces de l'argile et celle du polymère. Ceci est mis en évidence par les travaux de Liu et al [103]. Vaia et Giannelis [104] ont aussi montré que grâce à un mélange mécanique à l'état fondu les chaînes de polymère peuvent diffuser entre les feuillets d'argile.

Mais, réellement, il est difficile d'obtenir des nanocomposites avec une bonne dispersion par simple mélange à l'état fondu surtout lorsqu'il s'agit d'un polymère apolaire (le cas des polyoléfines) où la structure apolaire du squelette carboné réduit l'affinité entre l'argile et le polymère [105] [85] [104] [106].

Ainsi, en cherchant à augmenter la compatibilité entre l'argile et la matrice, les recherches ont surtout porté sur la génération d'interactions, voire de liaisons entre la phase organique et la argile modifiée afin de faciliter l'intercalation et l'exfoliation. Pour cela des auteurs ont proposé d'employer un agent appelé agent compatibilisant. Les compatibilisants sont des macromolécules contenant une longue partie alkyle proche du motif de la matrice employée et qui sont fonctionnalisées par des liaisons polaires compatibles avec les feuillets [63].

Par ce fait, Usuki et al [107] ont utilisé du polypropylène (polyéthylène) greffé à des groupements hydroxyles et dans une autre recherche [108] greffé à l'anhydride maléique

comme compatibilisants pour préparer des nanocomposites PP/montmorillonite-organo-modifiée par simple mélange à l'état fondu.

En conclusion des différents travaux réalisés dans la préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu, le choix du surfactant, le degré de compatibilité entre le surfactant et la matrice, les conditions de mise en œuvre, sont tous des paramètres clés dans l'obtention de nanocomposites exfoliés présentant les propriétés recherchées.

### **III.3.3 Les propriétés attendues**

L'incorporation de charges dans les matrices des polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés mécaniques, les propriétés barrières et les propriétés thermiques des nanocomposites [45].

#### **III.3.3.1 Les propriétés mécaniques**

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des argiles dans une matrice polymère. Deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés par l'apport des nano-feuillets.

- **Evolution de la rigidité (comportement élastique)**

En général, l'addition d'argile organophile à des matrices polymères conduit à des améliorations significatives de module de Young (qui est caractéristique de la rigidification de la matrice). Par exemple, Gorassi [89] a rapporté une augmentation de 216 à 390 MPa pour des nanocomposites Polycaprolactame (PCL) contenant 10% poids de montmorillonite modifiée par un ammonium. Une autre étude décrit une augmentation du module de Young de 120 à 445 MPa lors de l'addition de 8% poids d'argile modifiée par un ammonium dans le PCL [109]. Le même comportement a été noté dans le cas de nanocomposites de nylon-6 obtenus par polymérisation par ouverture du cycle de  $\epsilon$ -caprolactame et ce, quelle que soit la méthode de préparation [110].

Il a été démontré que l'augmentation du module est plus importante pour des nanocomposites exfoliés. Ainsi, pour des nanocomposites intercalés à base de PMMA [111] ou PS [112] obtenus par polymérisation en émulsion, l'augmentation du module de Young est relativement faible, allant de 1,21 à 1,30 GPa pour le PMMA pur et le PMMA contenant 11,3 % poids de montmorillonite intercalée, respectivement. Ceci reflète l'inefficacité des structures intercalaires pour améliorer la rigidité des nanocomposites ainsi obtenus.

Donc le comportement à la rigidité des nanocomposites est fonction de l'état de dispersion des nanocharges [113].

- **Plasticité, rupture et dureté**

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent un allongement à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure, pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse [114] [115], mais ces matériaux présentent une augmentation de la dureté à cause de l'augmentation de la rigidité du polymère [116].

Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié [77], ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme. L'adhésion interfaciale entre le polymère et l'argile semble être aussi un élément essentiel à prendre en compte [117].

### III.3.3.2 Propriétés thermiques

- **Stabilité thermique**

L'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère a été mise en évidence par les premiers travaux de Blumstein [118] en 1965 dans le cas d'un système PMMA/montmorillonite intercalée (10 % en masse). Cette étude montre que le PMMA intercalé entre les feuillets d'argile résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. Par analyse thermogravimétrique, les différents nanocomposites présentent une température de décomposition thermique 40 à 50 °C supérieure à celle de la matrice PMMA non chargée.

Aussi, Burnside et Giannelis [119] ont observé un comportement similaire dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, pour lequel 10 % en masse de montmorillonite modifiée sont exfoliés. L'analyse thermogravimétrique montre une température de

décomposition 140°C plus élevée que pour le PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition, elle-même pouvant s'expliquer par une amélioration des propriétés barrière aux gaz liée à la présence de l'argile sous forme exfoliée [51]

La présence de charge permet aussi d'augmenter la température de ramollissement [120] [121].

- **Propriétés de retard du feu**

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. L'addition de produits antifeu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés dans ce sens [122] [123] [124].

L'autre intérêt des charges d'argiles est l'augmentation de la tenue au feu. Gilman J.W. [64] a montré une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps après introduction de charges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polyamide 6, le polypropylène, le polystyrène et le polyéthylène.

### **III.3.3.3 Propriétés barrière**

Depuis les travaux du groupe de recherche Toyota, la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et à diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz, et cela dès quelques pour-cent de taux de renfort, a été mise en évidence. Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage ; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence puisque la distribution des tailles des renforts est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière [51].

### **III.3.4 Applications des nanocomposites polymère /argile**

Les matériaux composites à matrice polymères connaissent un large succès, ils présentent une importance économique considérable dans plusieurs domaines [125].

Grâce à leurs principaux avantages : légèreté, performances mécaniques et thermiques et aux procédés de fabrication qui sont largement maîtrisés et à faible coût [126], ils intéressent des

applications de plus en plus nombreuses, en particulier, les domaines de l'automobile, de l'emballage et des petits équipements domestiques, applications dans les revêtements. Ils sont introduits progressivement depuis quelques années dans le domaine de l'espace et de l'aéronautique [127], ils sont aussi très utilisés dans le domaine d'électricité et l'électronique (composants électriques et circuits imprimés) [128].

#### **III.3.4.1 Utilisation des composites polymère / argile dans le domaine automobile**

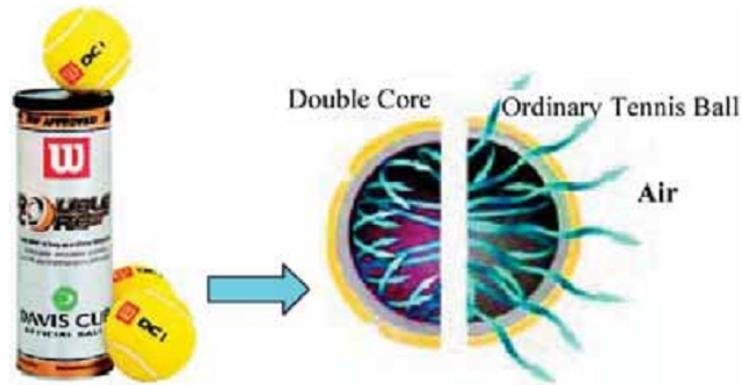
Composites polymères argiles (CPA) sont une réalité dans le monde de l'automobile depuis de nombreuses années. Les principales forces motrices pour l'utilisation des CPA dans ce domaine peuvent être résumées comme suit :

- Un poids plus léger du véhicule ;
- Une économie et une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> du carburant ;
- Une plus grande sécurité ;
- Une meilleure maniabilité ;
- Un confort accru.

Les nanocomposites à base de polymères ont été intégrés dans la fabrication de plusieurs parties dans les voitures comme les moteurs, systèmes d'échappement, les convertisseurs catalytiques, les cadres, les parties du corps, les portes, les peintures et revêtements, la lubrification, les pneus ... [128].

#### **III.3.4.2 Utilisation en articles de sport**

Les CPA ont d'abord été appliqués et commercialisés pour les équipements sportifs, en particulier, pour les ballons de sport (balles de tennis) et d'autres applications pneumatiques. L'application de CPA dans le domaine de ballons de sport visait à améliorer le maintien de la pression sans nuire à d'autres propriétés, à savoir, le rebond, la sensation et la reproductibilité des performances [128]. Un des articles de sport récemment commercialisés est le double noyau de balle de tennis de Wilson (figure III.7). Le revêtement d'argile nanocomposite des balles de tennis de Wilson maintient la pression interne pendant une période de temps prolongée du fait de l'amélioration des propriétés barrière.



**Figure III.7 :** Une balle de tennis de Wilson avec un cœur recouvert par un nanocomposite polymère argile [129].

### III.3.4.3 Utilisation dans l'emballage

Les nanocomposites présentent beaucoup d'avantages pour l'industrie de l'emballage : citons la transparence, la ténacité /force, saveur/odeur barrière, résistance à la perforation, à l'abrasion et la fissuration par flexion, la résistance à la chaleur dans les applications de remplissage à chaud, ainsi que la résistance à l'huile et la graisse. Une autre application était pour la viande transformée (charcuteries), le fromage, les fruits de mer...

On espère, par l'utilisation de nanocomposites, pouvoir conserver la fraîcheur des aliments sur une période de près de trois ans.

L'utilisation, dans le cas de réservoirs à combustible et carburant, exploite pleinement leur capacité à diminuer les émissions d'hydrocarbure [128].

### III.3.4.4 Utilisation pour tuyaux fils et câbles

L'utilisation possible de CPA dans les fils et câbles est basée sur les propriétés améliorées de barrière et de résistance à la flamme et des retardateurs obtenus en combinant de l'argile avec des retardateurs de flamme traditionnels [130] [131]. Une application concrète et plutôt insolite a été trouvée dans la dispersion d'herbicide dans les systèmes souterrains d'irrigation. La durée d'utilisation du dispositif est augmentée en limitant la diffusion de l'herbicide présent dans les tuyaux [51] [128].

### **III.3.4.5 Utilisation dans le domaine biomédical**

Le domaine biomédical/biotechnologique est caractérisé par un intérêt croissant pour les nanoparticules, les nanocomposite et les nanotechnologies. Pour préparer échafaudages de nanofibres, électrofilage, poches de sang... [128]

Les nanocomposites sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique. Plusieurs propriétés sont visées par l'élaboration de ces matériaux, propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou électrochimiques ..., dont le renforcement des propriétés mécaniques de polymères est l'un des développements technologiques les plus marquants.

**Chapitre IV :**  
**ETUDE ET METHODES**  
**EXPERIMENTALES**

Ce chapitre débute par une présentation des différents matériaux utilisés pour les besoins de notre étude sur les matériaux nanocomposites. Dans un deuxième temps, les différents outils ayant servi à la préparation de nos matériaux sont répertoriés. Enfin les différentes techniques de caractérisation envisagées pour cette étude aussi bien pour la structure du matériau que de ses propriétés sont explicitées.

## IV.1 Présentation des matériaux

### IV.1.1 Matrices (polymères)

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

- PEbd et PEhd : Leurs caractéristiques principales sont indiquées dans le tableau IV.1 [132].

**Tableau IV.1 :** Caractéristiques techniques du PEhd et du PEbd.

	Densité à 20°C	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ramollissement</sub> (°C)
PEbd	0.915-0.929	105 - 115	76-109
PEhd	0.94-0.965	125-135	122-129

- Polypropylène est fourni par l'entreprise EL WALID, qui l'importe elle-même de l'entreprise SABIC, Ses caractéristiques sont indiquées dans le tableau IV.2.

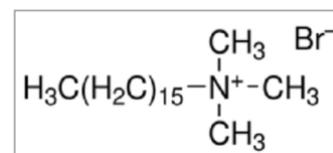
**Tableau IV.2 :** Caractéristiques techniques du PP. [Fiche technique du Produit]

	Densité à 23°C	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ramollissement</sub> (°C)
PP	0.905	165	150

### IV.1.2 Renfort (bentonite)

Au cours de cette étude nous avons utilisé la bentonite organiquement modifiée à partir de la bentonite naturelle commercialisée par BENTAL (Société des Bentonites d'Algérie) qui provient du gisement de Maghnia (Algérie) dont les compositions chimiques sont décrites dans (tableau IV.3). Cette argile est modifiée par un agent d'interface (surfactant) : le cetyltriméthylammoniumde bromure (CTAB) dont les propriétés sont décrites ci-dessous :

- Formule :  $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$  (figure IV.1)
- Apparence : poudre blanche à blanc cassé
- Odeur : Ammoniacale (Légère)
- Masse molaire : 364.45 g/mol
- Point de fusion : 248°C [133]



**Figure IV.1 :** Formule chimique du CTAB [133].

La composition chimique de la bentonite brute est indiquée dans le tableau IV.3 suivant :

**Tableau IV.3** : Composition chimique de la bentonite brute (% en poids). [Fiche technique du Produit]

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

## IV.2 Méthodes d'élaboration

### IV.2.1 Préparation de l'argile organophile

Cette étape sert à modifier la bentonite naturelle pour obtenir la bentonite organophile, elle se résume en deux phases :

#### ➤ Obtention de la bentonite sodique

La bentonite est rendue sodique grâce à trois traitements successifs par imprégnation à l'aide d'un litre d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) (1M), agitée pendant 24 heures, Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée (5 à 6 lavages) pour enlever tous les ions chlorure et d'autres minéraux et impuretés.

La bentonite sodique ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 80°C pendant 48 heures, broyée dans un mortier et tamisée puis conservée dans des flacons propres et secs.

#### ➤ Etape d'organophilisation de la bentonite sodique

La modification de bentonite, comme mentionné dans le paragraphe II.3.3 est une étape indispensable pour la fabrication des composites polymère/argile, a donc pour but de rendre l'argile organophile afin de permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries formées par les feuillets [45].

Pour cela nous adoptons la méthode de modification par la réaction d'échange cationique, qui se fait selon le protocole suivant :

Nous prenons 5g de bentonite sodique séchée à 105°C pendant 2h. Cette quantité a été dispersée dans 500 ml d'eau distillée pendant 24 heures à température ambiante sous une forte agitation, pour lui permettre de gonfler et donc faciliter l'échange.

Dans une fiole, on introduit une solution aqueuse de 6 mmoles de cetyltriméthylammoniumde bromure noté (CTAB), 6ml de solution d'acide chlorhydrique une fois molaire (1N) (afin de

protoner la fonction amine) et 100ml d'eau distillée, le tout est agité pendant 2 heures à température ambiante sous une faible agitation.

Lorsque la température est stable (70°C) on ajoute la solution aqueuse préparée de CTAB, HCl et H<sub>2</sub>O goutte à goutte à 5g de la Bentonite-Na gonflée. Tout le mélange est agité pendant 24 heures pour réaliser l'échange entre l'ion sodium et l'ion alkylammonium. Après 24 heures la suspension est filtrée, rincée trois fois successivement à l'eau chaude à 60°C afin d'éliminer les cations inorganiques. Lorsque les phases de lavage et de rinçage sont terminées, la suspension est centrifugée, la montmorillonite récupérée puis séchée à l'étuve à 105°C pendant 24 h, elle est ensuite broyée finement puis conservée.

#### IV.2.2 Elaboration des échantillons de composites polymère / argile par voie fondue

Nous allons tout d'abord décrire le principe de mise en œuvre des matériaux composites à base de polymère ensuite nous décrirons les outils utilisés au cours de notre étude.

Pour bien disperser l'argile dans la matrice polyéthylène et obtenir des mélanges parfaitement homogènes à l'état fondu plusieurs méthodes sont utilisées pour la préparation des matériaux composites. Ces derniers sont généralement préparés par le biais d'une extrudeuse dont le principe de fonctionnement consiste à utiliser deux sources d'énergie, la température et le cisaillement [63].

Une extrudeuse peut être divisée en trois parties. Une première zone où les matériaux sont introduits puis fondus, une seconde zone de travail mécanique où les constituants sont mélangés et homogénéisés et enfin une troisième zone où le mélange est mis sous pression de manière à franchir la filière en sortie (figure IV.2) [63] [159].

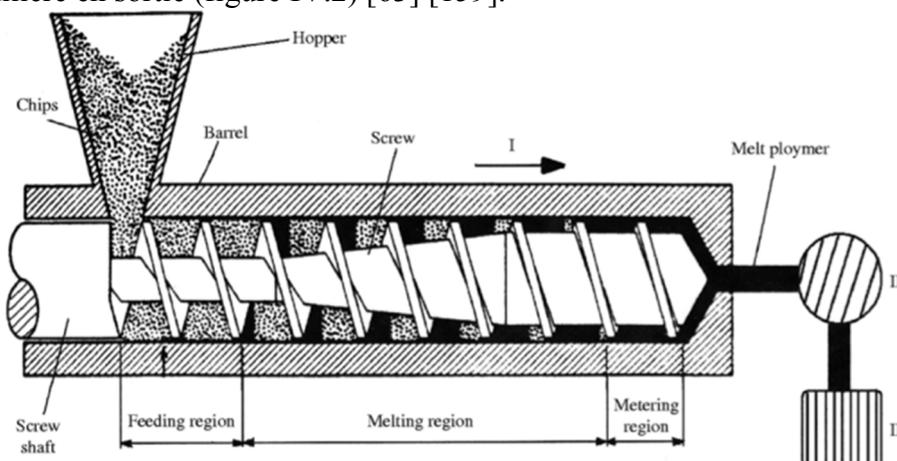
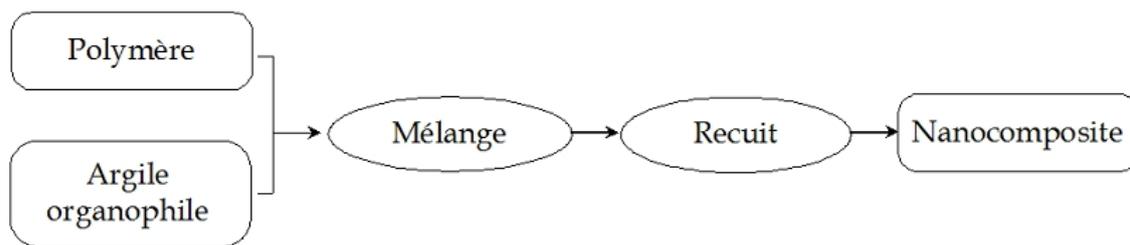


Figure IV.2 : Schéma présentatif d'une extrudeuse mono vis [134].

Dans notre cas, les composites polymère/argile pour les trois types de polymères étudiés PEhd, PEbd et PP ont été préparés manuellement par une voie fondue au niveau du laboratoire, au département génie chimique.

Le protocole d'élaboration consiste à mélanger dans un bécher le polymère (PEhd / PEbd / PP), avec des pourcentages différents de bentonite organophile préparée précédemment avec une agitation manuelle à l'aide d'une tige en verre, sur une plaque chauffante et/ou en utilisant l'étuve, la température est augmentée progressivement jusqu'à atteindre l'état fondu du mélange, en ayant soin de ne pas atteindre la température de décomposition du CTAB qui est de 180 °C [158]. L'échantillon est laissé ensuite se refroidir à l'air ambiant pour faciliter son détachement du bécher.

Les nanocharges (bentonite) sont introduites soit en début de procédé en même temps que la matrice polymère qui est à l'état solide, soit en cours de procédé lorsqu'elle est fondue. La figure IV.3 résume les étapes de préparation des composites.



**Figure IV.3** : Schéma représentatif de la technique du mélange à l'état fondu [45].

Pour chaque type de polymère trois échantillons ont été obtenus correspondant à différents pourcentages : 0%, 4% et 7% en masse de bentonite organophile.

La nomenclature et la composition des échantillons préparés sont données dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4** : Nomenclature et composition des échantillons préparés.

Nomenclature	Composition	Matrice polymère (% en masse)	Bentonite modifiée (% en masse)
E1	PEbd	100	0
E2	PEbd/ Bentonite modifiée	96	4
E3		93	7

E4	PEhd	100	0
E5	PEhd/ Bentonite modifiée	96	4
E6		93	7
E7	PP	100	0
E8	PP/ Bentonite modifiée	96	4
E9		93	7

### IV.3 Techniques de caractérisation

#### IV.3.1 Caractérisation structurale

La connaissance de la morphologie des composites préparés, est obtenue par la combinaison de différents modes de caractérisation qui permet de mieux comprendre l'état de dispersion de la bentonite organophile à l'intérieur de la matrice polymère et les relations structures / propriétés [135].

L'étude de l'état de dispersion des nanoparticules se fait généralement par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) et l'observation par la microscopie électronique à transmission (MET). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est généralement la plus utilisée pour étudier la structure du nanocomposite [136] [78].

##### IV.3.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet de définir des paramètres microstructuraux (exfoliation, intercalation, répartition et orientation des plaquettes, distribution des épaisseurs) et de les relier aux propriétés du matériau et donc de vérifier l'état d'intercalation les macromolécules d'un polymère entre les feuillets et de calculer la distance inter-feuillets de l'argile modifiée pure, et dans le matériau composite [137].

Le principe de la mesure est basé sur la diffraction des rayons X par les plans cristallins qui composent le matériau. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde  $\lambda$  qui va frapper l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile sous un angle  $\theta$  générant un phénomène de diffraction et chaque intensité de signal diffracté se manifeste par un pic de diffraction sur diffractogramme. Ensuite le signal diffracté est analysé et la distance

'd' qui sépare les plans réticulaires du corps cristallin de l'argile est déterminée à partir de la loi de Bragg [75]:

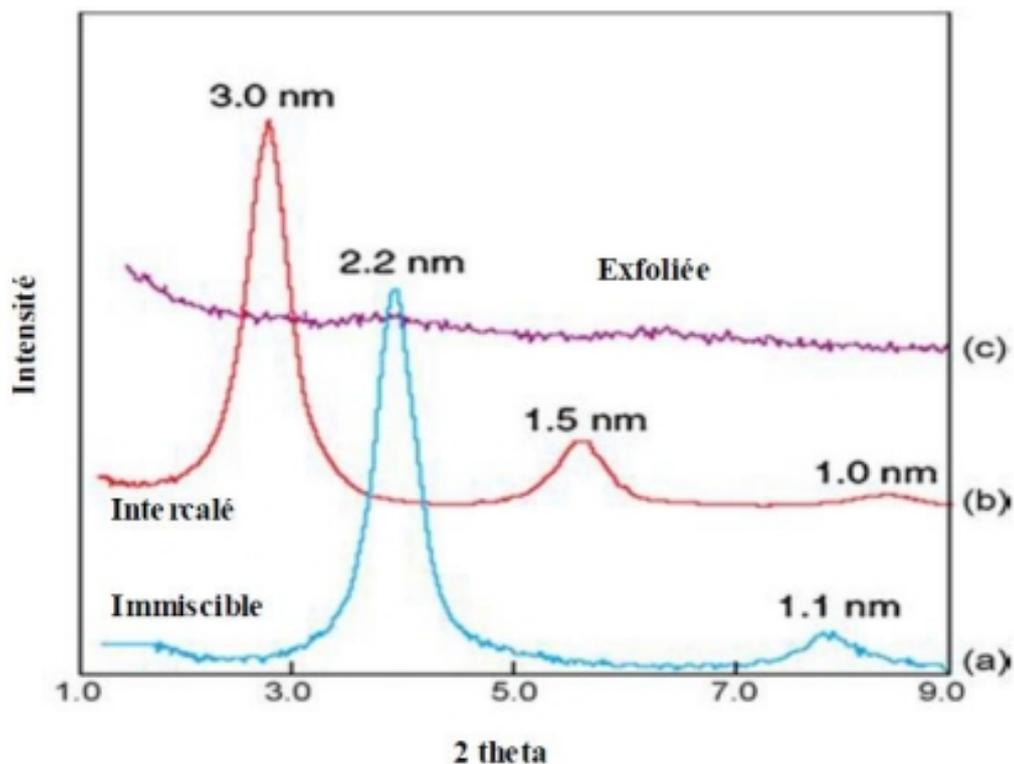
$$2 \times d \times \sin (\theta) = \lambda$$

Avec :

- $\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau utilisé (Å).
- d : Distance entre les plans de diffraction (Å).
- $\theta$ : La moitié de l'angle de déviation.

L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

La figure IV.4 présente un exemple de spectres de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies des composites en fonction de l'angle de déviation. Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles. La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction [75].



**Figure IV.4** : Spectre de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de composites [75].

Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des composites [138]. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée [139]. Cette disparition du pic peut être causée par une autre désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X [140].

Par conséquent, la 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 [138].

### **IV.3.1.2 La microscopie électronique à transmission (MET)**

Elle permet de mesurer des distances inter-réticulaires. Cette technique est utilisée pour caractériser le taux d'exfoliation, les structures cristallines, et avoir une estimation de l'épaisseur des plaquettes.

La MET permet d'observer la morphologie et l'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice employée.

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 ( $1.3 \times 10^4$  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 [141].

Les échantillons à observer doivent être suffisamment minces pour être transparents au faisceau d'électrons [75].

### **IV.3.1.3 Microscope métallographique**

#### **Description**

La microscopie métallographique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible. Cependant, dans le cas de ce travail, l'analyse par

microscopie métallographique a été utilisée uniquement pour observer la morphologie et l'état de dispersion de l'argile dans la matrice employée.

Le microscope métallographique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :

- L'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements).
- L'oculaire, pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, 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 [142].

L'observation des microstructures a été réalisée au niveau du département de génie métallurgique ; à l'aide d'un microscope métallographique de marque **EUROMAX** (figure IV.5) qui nous a permis d'observer les échantillons avec différents grossissements (100, 200, 500 $\mu\text{m}$ ). Ce microscope est connecté, grâce à un logiciel de traitement d'image **Image Focus**, à un ordinateur muni d'une caméra numérique qui nous a permis de prendre des photos des échantillons analysés.



**Figure IV.5 :** Microscope métallographique.

## Préparation des échantillons

### 1. 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.

### 2. 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 Acrilique 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. On les laisse sécher sous rayon solaire qui accélère le processus de durcissement dès la résine. Après durcissement, les enrobages peuvent être, facilement, retirés des moules.

### 3. Polissage

Le polissage est fait par une machine polisseuse (figure IV.6) 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 120P 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.

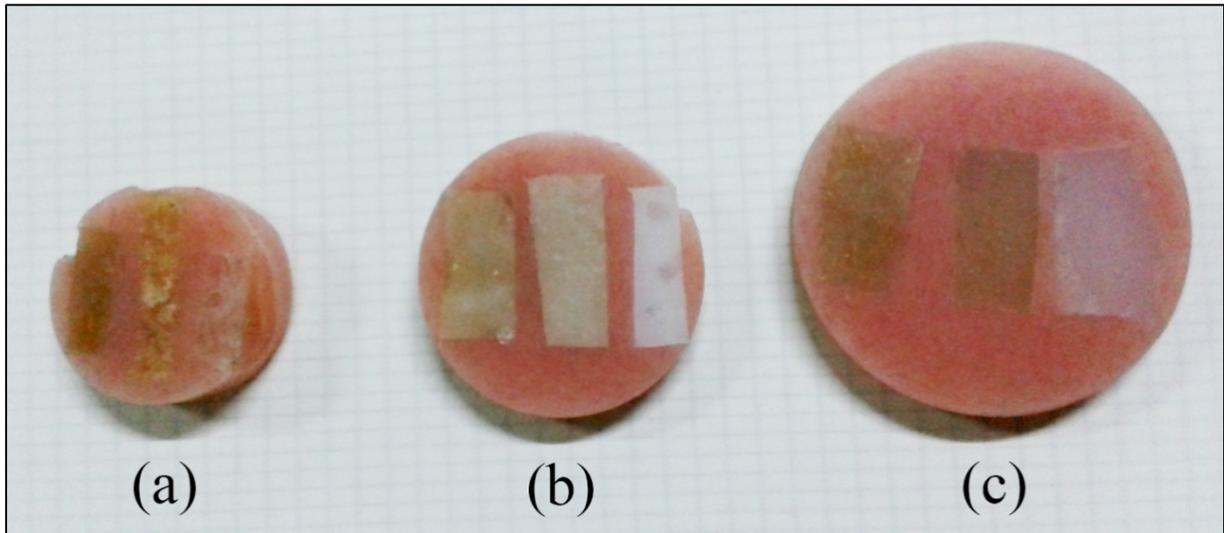


**Figure IV.6 :** Une machine polisseuse.

#### 4. 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 prêts à être observés au microscope (figure IV.7).



**Figure IV.7 :** Les différents échantillons préparés :  
(a) PP            (b) PEhd        (c) PEbd

- **Observation**

Les échantillons sont placés sur le microscope et observés avec le plus grand grossissement 500 $\mu$ m.

### IV.3.2 Caractérisations thermiques

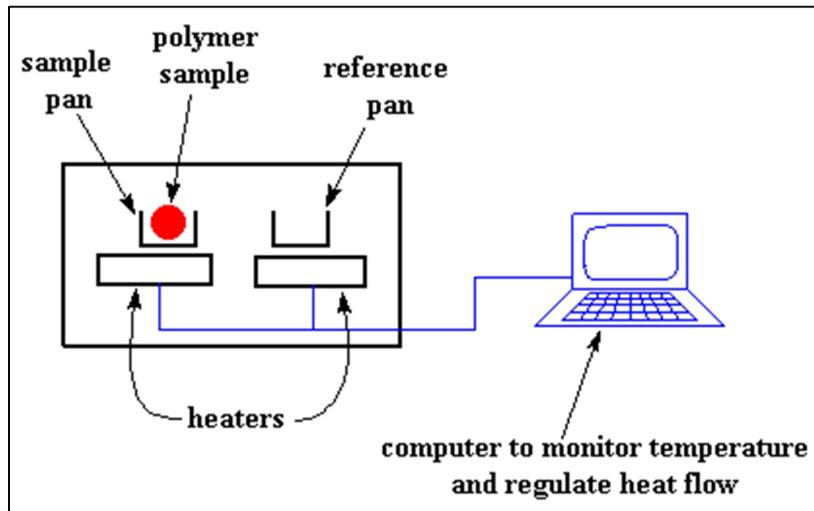
#### IV.3.2.1 Calorimétrie différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse et de quantification des phénomènes thermiques. Son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de flux de chaleur échangé entre un échantillon à analyser et une référence, en faisant varier la température du four (figure IV.8).

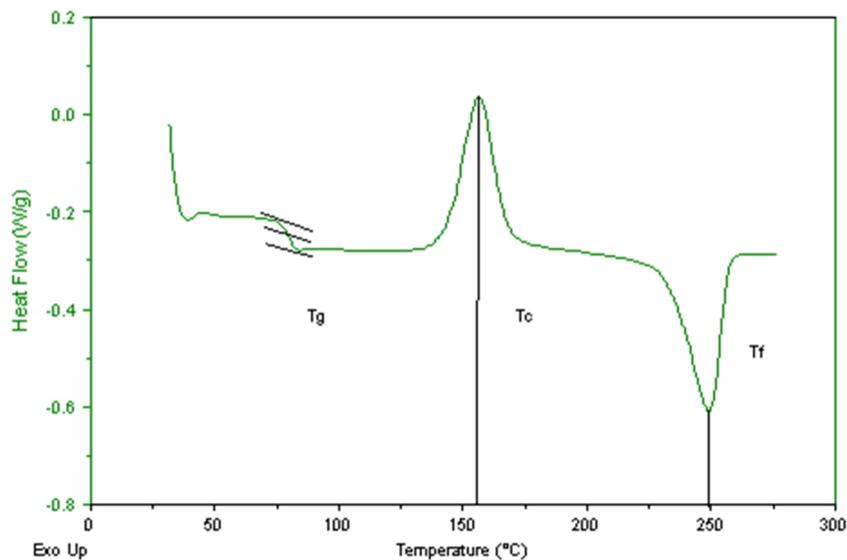
Cette technique est réalisée pour étudier les transitions du premier et de second ordre comme la fusion, la cristallisation et la transition vitreuse des matériaux nouvellement obtenus. Elle permet de déterminer les températures caractéristiques d'un matériau (la température de fusion

$T_f$ , température vitreuse et la température de cristallisation), la chaleur de fusion  $H_f$  et le taux de cristallinité du polymère [143].

L'exploitation des résultats de mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes (figure IV.9) représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température. Dans le cas de polymères cristallins ou semi-cristallins le thermogramme montre trois transitions de phase : les transitions vitreuses, les cristallisations et les fusions. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. La température de fusion permet d'estimer la taille des cristaux et la masse molaire du matériau.



**Figure IV.8 :** Principe de fonctionnement de la DSC [144].



**Figure IV.9 :** Exemple de thermogramme [144].

### IV.3.2.2 Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau

Le point de ramollissement par la méthode bille et anneau concerne typiquement les résines sous forme solide et les matériaux thermoplastiques. Dans notre étude cette méthode a été utilisée pour évaluer la température de transition vitreuse des différents échantillons préparés (vu la non disponibilité de la DSC) : cette caractéristique est de toute première importance lors de l'utilisation du produit.

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

#### Description et préparation des échantillons

Les deux anneaux, en laiton de dimensions définies (diamètre intérieur =  $16 \pm 0,1$  mm, hauteur =  $6,4 \pm 0,1$  mm), sont remplis du matériau à tester et placés sur le support. Le cadre support est ensuite immergé dans un bain liquide et chauffé sur une plaque chauffante, dans notre cas le liquide utilisé est le glycérol qui a une température de vaporisation plus élevée que l'eau permettant de chauffer à  $T > 100^\circ\text{C}$  (formule :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , densité :  $1,26 \text{ g/cm}^3$ , point d'ébullition :  $290^\circ\text{C}$ ), chaque anneau soutient une bille d'acier (diamètre =  $9,53$  mm, masse =  $3,5 \pm 0,05$  g) placée sur la pastille de la prise d'essai en son milieu, l'évolution de la température est suivie sur le thermomètre à mercure plongé dans le bain.



**Figure IV.10 :** Dispositif de la méthode bille et anneau.

#### 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  $25,0$  mm (norme EN 1427 ,1999).

Les essais ont été effectués au laboratoire de Raffinage du département génie chimique. La figure IV.10 montre le dispositif opératoire pour la détermination de la température de ramollissement par la méthode bille et anneau.

### IV.3.2.3 La température 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.

#### Mesure

Tout d'abord, les échantillons sont broyés et séchés pendant 24 heures. Ils sont introduits dans des tubes capillaires secs de 1 mm de diamètre intérieur de façon à former une colonne d'environ 3 mm de hauteur.

Ensuite on chauffe l'appareil à point de fusion et on règle le chauffage de manière que la température de l'enceinte augmente d'environ 10°C par minute dans un intervalle de température de 100°C à 170°C (correspondant à l'échantillon analysé).

Enfin, on introduit le tube capillaire contenant la substance dans l'enceinte chauffée et on note la température à laquelle la substance devient complètement transparente : cette température constitue le point de fusion.

La mesure du point de fusion a été réalisée au niveau du département de génie chimique ; à l'aide d'un appareil à point de fusion de marque **Electrothermal** (figure IV.11) qui nous a permis de déterminer les températures de fusion des différents échantillons de manière précise.



**Figure IV.11** : Dispositif de l'appareil à point de fusion [145].

### IV.3.3 Caractérisation mécanique

Le but de la caractérisation mécanique est de connaître le comportement mécanique des matériaux pour ne pas dépasser les contraintes maximales permises lors de leur utilisation afin d'éviter la rupture.

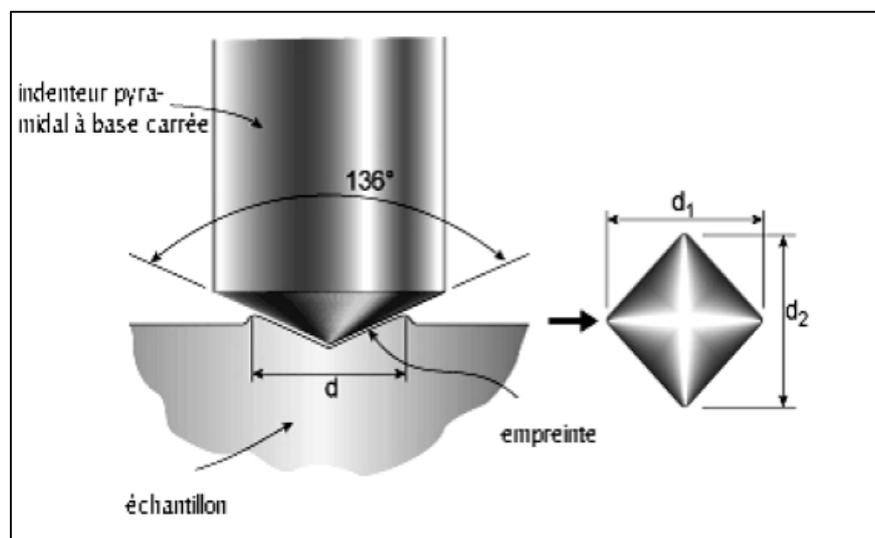
En général, pour la caractérisation mécanique des matériaux, plusieurs analyses sont faites afin d'avoir une idée complète sur le comportement du matériau étudié à savoir : les essais de traction, de résistance au choc, de la dureté... [146]

#### IV.3.3.1 La microdureté Vickers

La dureté d'un matériau définit la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon, par exemple une bille en acier trempé (dureté Brinell) ou une pyramide en diamant (dureté Vickers). La dureté se mesure sur différentes échelles selon le type de matériau considéré.

Le procédé Vickers est le procédé de mesure de dureté le plus précis, et concerne le domaine de mesure le plus large. L'essai de microdureté Vickers fait appel à un pénétrateur de forme pyramidal (figure IV.12). La pyramide est en diamant et a une base carrée d'angle au sommet  $136^\circ$ , appliquée avec une force. Cette force est appliquée en 10 à 15s, sans à-coup, jusqu'à sa valeur maximale. Elle est ensuite retirée.

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est 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 [147].



**Figure IV.12** : Pénétrateur de type Vickers et géométrie de l'empreinte [147].

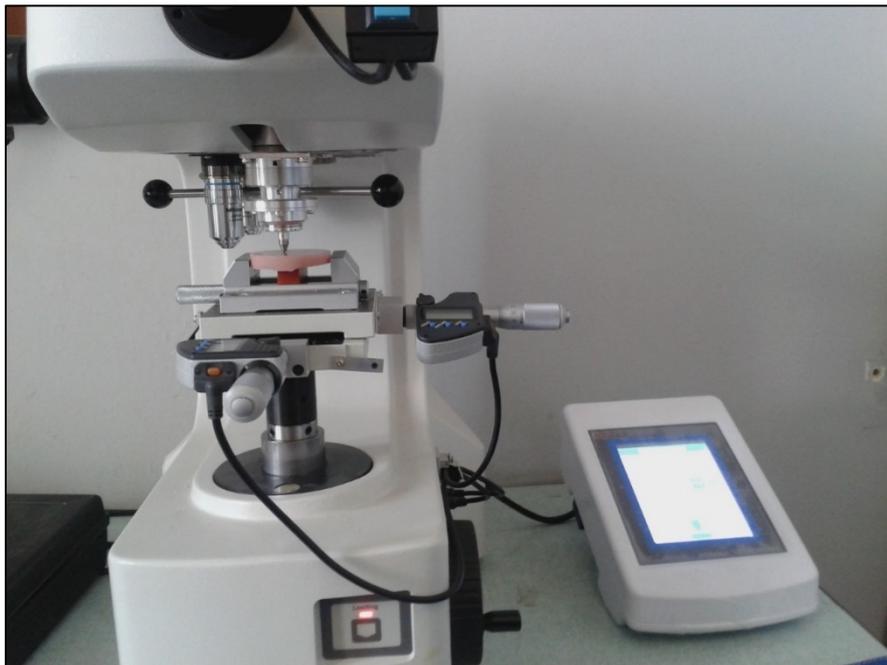
La microdureté est calculée après l'essai, par mesure de la surface de l'empreinte en fonction de la charge appliquée. Le résultat obtenu s'exprime dans une unité liée à la géométrie du pénétrateur.

Dans notre étude, nous avons utilisé un pénétrateur pyramidal de type Vickers photographié et présenté sur la figure IV.12. La machine de microduromètre utilisée est située au niveau du département de génie métallurgique, de marque **Mitutoyo** HM 100 (figure IV.13), elle permet de convertir et d'afficher la valeur de microdureté sur un écran LCD.

La taille de l'empreinte est tributaire de la charge appliquée. Les conditions opératoires de la caractérisation par microdureté sont :

- Charge pondérale utilisée : 10 gf pour PEbd et PEhd, 100 gf pour PP.
- Durée : 15 secondes.

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



**Figure IV.13** : Machine de microdureté utilisée dans notre étude.

**Chapitre V :**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Après la présentation de quelques méthodes de caractérisation structurale, thermiques et mécaniques dans le chapitre précédent, nous essayerons dans ce chapitre d'exposer et de discuter les principaux résultats obtenus au cours de l'observation microscopique, l'analyse thermique (mesures des températures de ramollissement et de fusion) et mécanique (la microdureté), et d'en tirer les principales observations et conclusions.

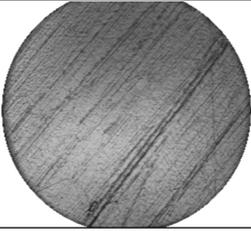
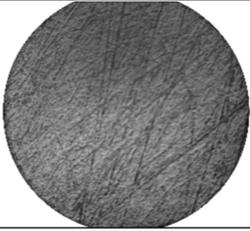
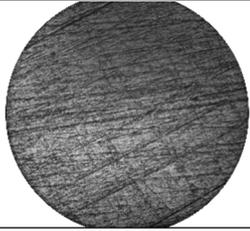
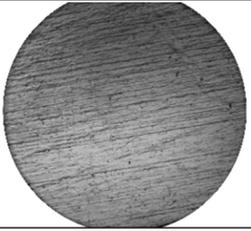
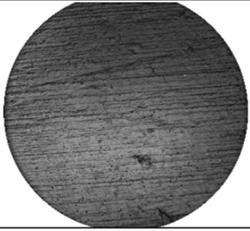
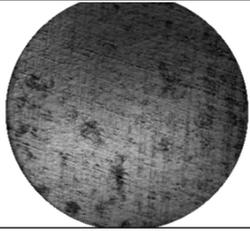
### V.1 Caractérisation structurale par microscope

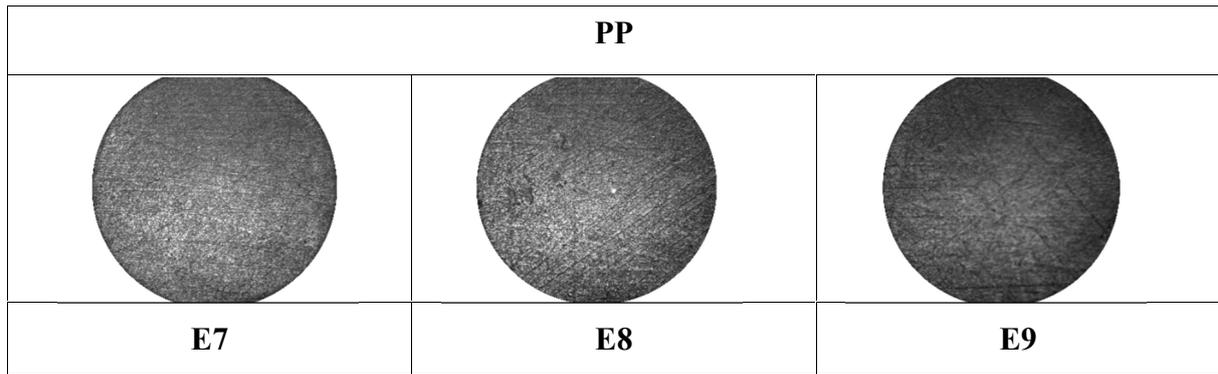
En théorie, la microscopie permet d'observer l'état de dispersion et de la distribution de l'argile organophile à l'intérieur de la matrice polymère, qui sont des deux caractéristiques essentielles qui vont influencer sur les propriétés finales des composites.

Cependant l'observation par microscope métallographie (optique) ne nous a permis que d'avoir une idée sur l'état de dispersion et de la distribution de l'argile parce que le grossissement maximal du microscope utilisé (500 $\mu$ m) ne permet pas d'observer les grains d'argile qui sont de l'échelle nano. Une bonne observation de l'état de dispersion et de distribution nécessiterait un microscope électronique à transmission où les grossissements est beaucoup plus élevés allant jusqu'à deux millions de fois.

Cependant les résultats d'observation par microscope métallographie avec un grossissement de 500 $\mu$ m sont présentés dans le tableau V.1 :

**Tableau V.1** : Morphologies des échantillons

<b>PEbd</b>		
		
<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
<b>PEhd</b>		
		
<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>



En observant les figures, nous remarquons que les composites E2, E3, E5, E6, E8, E9 (à 4% et 7%) sont plus denses que les matrices seules E1, E4 et E7 du fait de la présence des nano-charges.

En outre, la distribution de la bentonite à l'intérieur de la matrice polymère semble homogène, sauf pour l'échantillon E6 (7%) où nous observons la présence des taches plus opaques qui peuvent être des agrégats formés par agglomération des grains d'argile, la formation de ces agrégats peut être interprétée par une mauvaise agitation pendant la mise en œuvre de l'échantillon.

Donc, pour avoir une bonne distribution et dispersion d'argile dans la matrice polymère, éviter la formation des agrégats et obtenir un état d'exfoliation des feuilles d'argile une bonne agitation doit être assurée pendant la mise en œuvre des matériaux composites ce qui est assuré par l'utilisation d'une extrudeuse ou malaxeur. De plus, le pourcentage d'argile incorporé aussi peut favoriser l'agglomération des grains, plus il est grand plus nous risquons d'avoir plus d'agrégats.

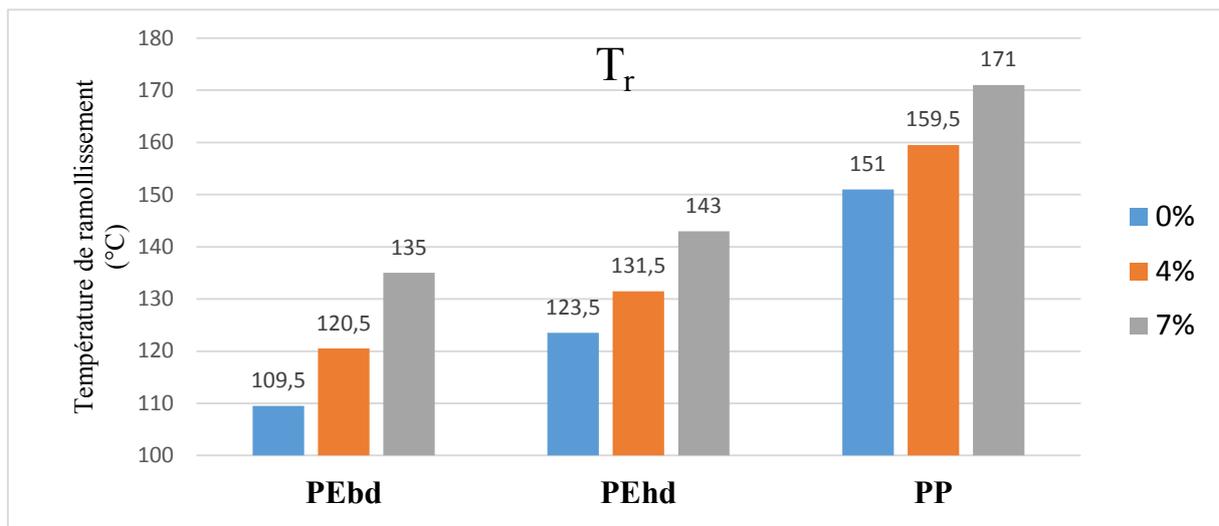
## **V.2 Caractérisation thermique par la température de fusion et de ramollissement**

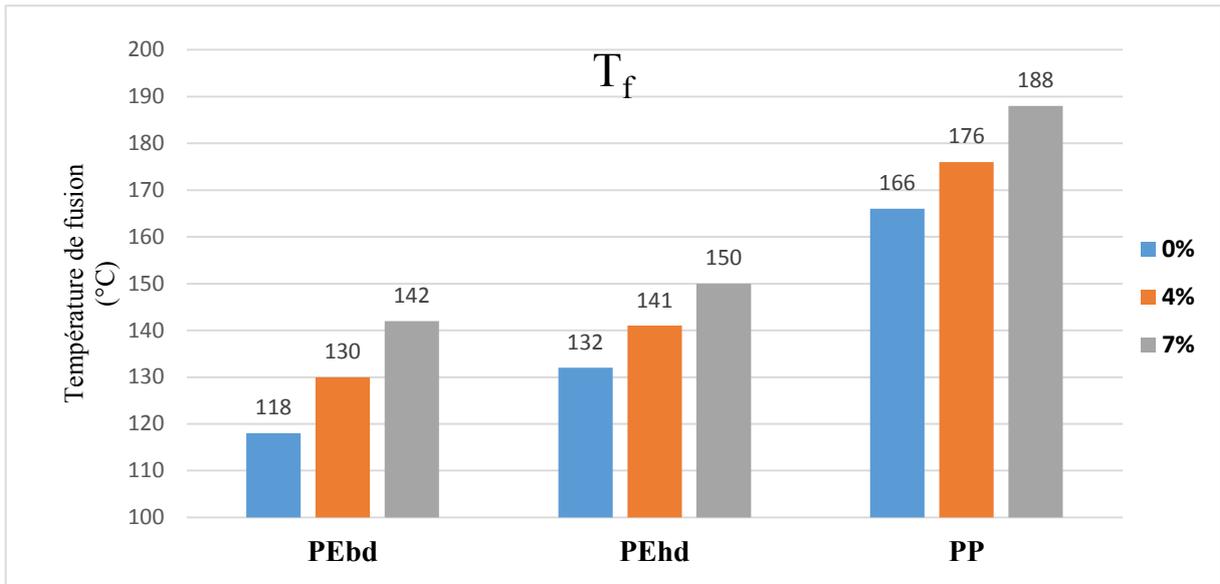
Les résultats des températures de fusion et de ramollissement obtenus pour les différents échantillons sont regroupés dans le tableau V.2, avec une précision de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

On remarque d'après ces résultats obtenus, que les températures de fusion et de ramollissement pour les trois types des polymères (PEbd, PEhd et PP) sont améliorées en présence de l'argile organophile par rapport à la matrice polymère tout seul (figure V.1 et figure V.2).

**Tableau V.2** : Températures de ramollissement et de fusion des échantillons.

Nomenclature	Composition	Température de ramollissement (°C)			Température de fusion (°C)
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>m</sub>	
E1	PEbd 100%	109	110	109,5	118
E2	PEbd/ Bentonite modifiée 96% / 4%	120	121	120,5	130
E3	PEbd/ Bentonite modifiée 93% / 7%	136	134	135	142
E4	PEhd 100%	124	123	123,5	132
E5	PEhd/ Bentonite modifiée 96% / 4%	132	131	131,5	141
E6	PEhd/ Bentonite modifiée 93% / 7%	138	140	139	150
E7	PP 100%	150	152	151	166
E8	PP/ Bentonite modifiée 96% / 4%	160	159	159,5	176
E9	PP / Bentonite modifiée 93% / 7%	173	172	171	188

**Figure V.1** : Histogramme des températures de ramollissement des différents échantillons en fonction du type du polymère et du pourcentage d'argile incorporée.



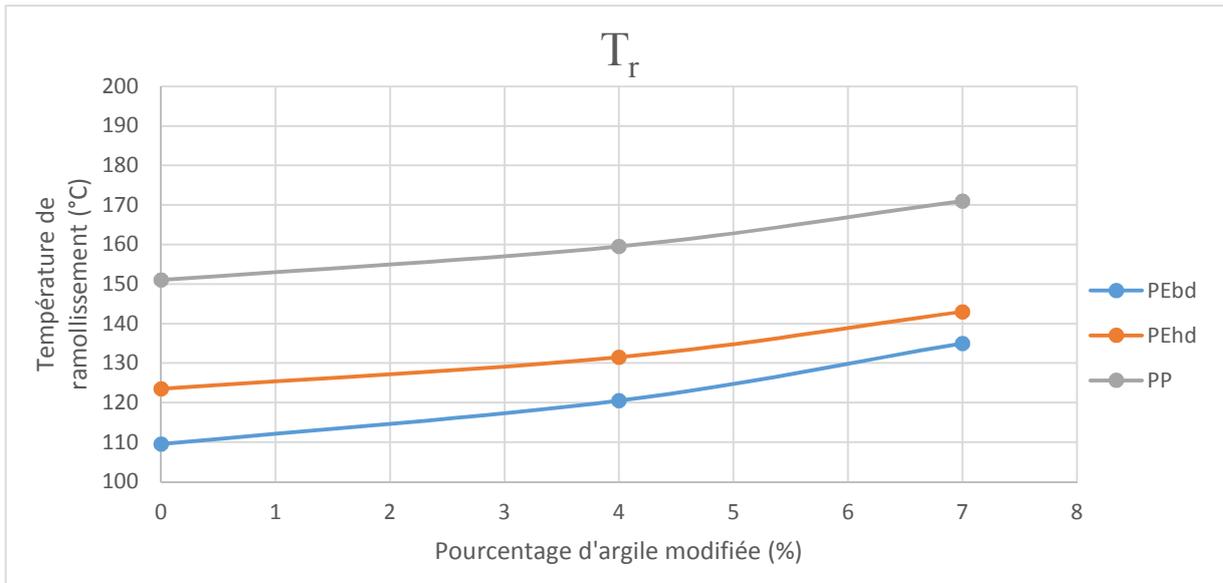
**Figure V.2 :** Histogramme des températures de fusion des différents échantillons en fonction du type de polymère et du pourcentage d'argile incorporée.

Ces résultats correspondent à la littérature concernant l'effet de l'addition de la montmorillonite modifiée sur le comportement thermique de la matrice [148] [79].

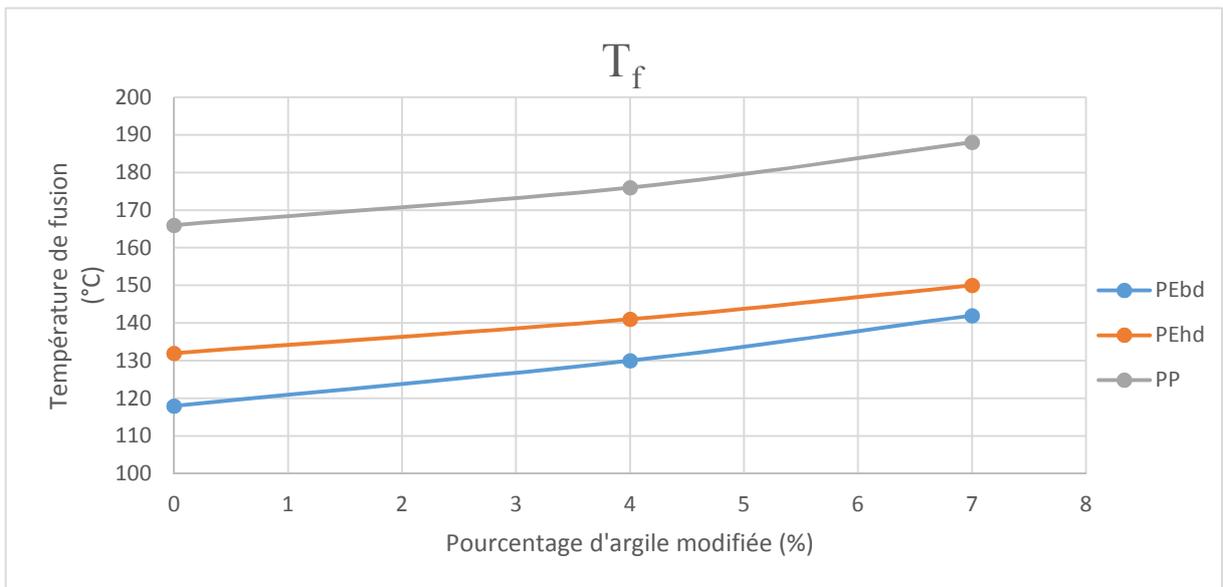
En effet, l'ajout de la bentonite organophile influence la mobilité des chaînes carboniques, les feuillets de la bentonite qui sont intercalés à l'intérieur de la matrice polymère gênent les chaînes carboniques et diminuent leur mouvement (cela nécessite une quantité d'énergie plus importante pour passer de l'état rigide à l'état caoutchouteux puis à l'état liquide) d'où des températures de fusion et de ramollissement plus élevées.

Mais pour que l'effet sur les propriétés thermiques de ces composites soit plus important il faut que la bentonite soit bien dispersée et bien distribuée à l'intérieur de la matrice polymère, ce qui est montré par les recherches de Gilman [149]. Aussi d'après Wache [150] l'utilisation d'un agent compatibilisant comme PPgAM ou PEgAM améliore les propriétés thermiques par rapport aux composites polymère/argile tous seuls, parce qu'il joue le rôle de liaison entre la matrice polymère et la bentonite ce qui implique plus d'énergie pour passer de l'état rigide à l'état liquide.

Nous remarquons aussi que l'évolution de la température de fusion et de ramollissement a la même allure de variation pour les 3 types des polymères, cela est indiqué par les courbes suivantes : (figure V.3 et figure V.4)



**Figure V.3 :** Evolution des températures de ramollissement en fonction du pourcentage d'argile incorporée.



**Figure V.4 :** Courbe des températures de fusion en fonction du pourcentage d'argile incorporée.

L'amélioration des températures de fusion et de ramollissement implique une amélioration du domaine d'utilisation, domaine de température où le matériau a la propriété désirée, et une résistance au feu plus importante. De plus, l'intercalation des feuillets de bentonite diminue la dilatation thermique, qui est un facteur important dans l'utilisation des thermoplastiques.

Une température de fusion ou de ramollissement plus élevée devrait permettre d'avoir une bonne tenue mécanique. Pour le vérifier nous avons procédé par la suite à des essais de résistance permettant de confirmer cette hypothèse.

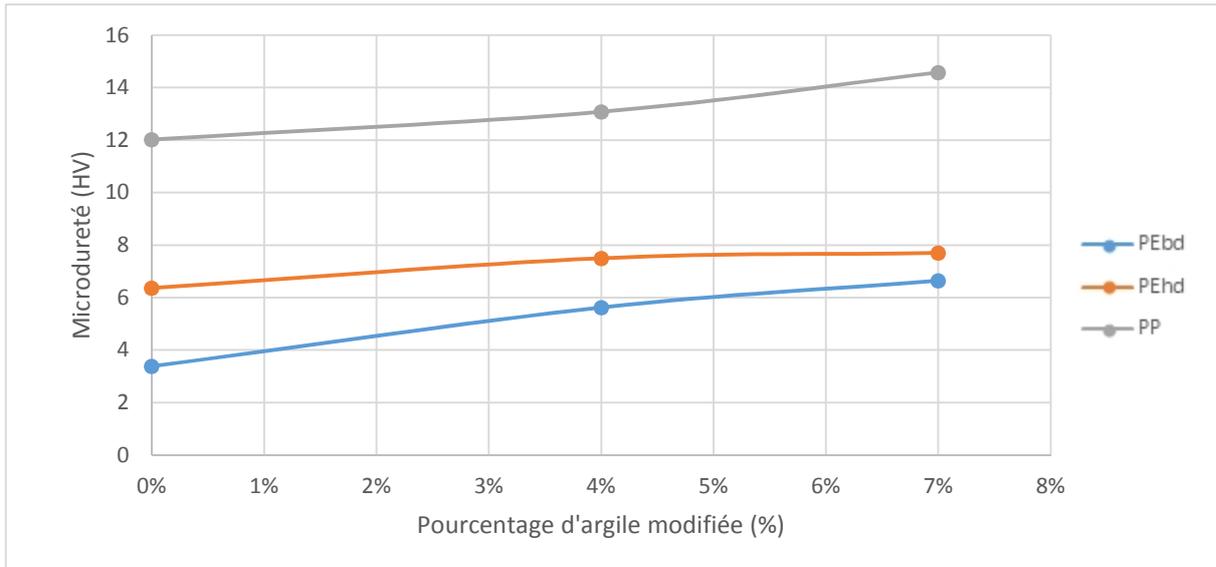
### V.3 Caractérisation mécanique par la microdureté

Les résultats de la microdureté Vickers obtenus après l'analyse par un microduromètre des neuf échantillons préparés sont présentés dans le tableau V.3 :

**Tableau V.3 :** Valeurs expérimentales de la microdureté des échantillons.

Nomenclature	Composition	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Dureté moyenne
E1	PEbd 100%	3,7	3,1	3,2	3,5	3,4	3,4
E2	PEbd/ Bentonite modifiée 96% / 4%	5,4	5,8	5,6	5,7	5,6	5,6
E3	PEbd/ Bentonite modifiée 93% / 7%	6,2	6,9	6,4	6,5	7,2	6,6
E4	PEhd 100%	6,3	6,5	6,2	6,3	6,5	6,4
E5	PEhd/ Bentonite modifiée 96% / 4%	7,3	7,4	7,9	7,4	7,5	7,5
E6	PEhd/ Bentonite modifiée 93% / 7%	7,4	8,5	8	7,5	7,1	7,7
E7	PP 100%	12,7	11,7	11,8	11,9	12	12,0
E8	PP/ Bentonite modifiée 96% / 4%	13,6	12,9	12,8	13	13,1	13,1
E9	PP / Bentonite modifiée 93% / 7%	14,1	14,4	15	14,7	14,7	14,6

Les valeurs de la microdureté obtenues sont portées, en fonction du taux d'argile incorporé, sur le graphe suivant (figure V.5).



**Figure V.5 :** Courbe de la microdureté Vickers des échantillons des différents polymères en fonction du pourcentage d'argile incorporée.

Les résultats de la microdureté obtenus montrent que pour un même échantillon, si on néglige les erreurs dues aux expériences, les valeurs de la microdureté oscillent autour de la même valeur moyenne sauf pour quelques échantillons, principalement les matériaux composites à 7% d'argile modifiée (E3, E6, E9), où l'intervalle de variation est plus important du fait que quelques endroits peuvent contenir plus d'argile que d'autres. Les propriétés des composites tendent à être isotropes car les grains sont orientés aléatoirement à l'intérieur de la matrice polymère, donc plus la dispersion de l'argile est homogène plus les valeurs sont proches les unes des autres.

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'il y a une nette croissance de la microdureté des composites polymères/argile modifiée par rapport aux matrices polymères pures (100%) pour les trois types de polymères utilisés PEbd, PEhd et PP. Ainsi, pour la même matrice polymère la microdureté croît avec le pourcentage d'argile organophile incorporée où les composites à 7% présentent une microdureté plus importante que ceux à 4%. Les échantillons à matrice PP présentent des duretés supérieures à celles des échantillons à matrice PEhd qui eux même présentent une dureté plus importante que ceux à matrice PEbd. L'échantillon E6 (à 7% d'argile) présente une dureté proche de celle de l'échantillon E5 (à 4% d'argile) où la courbe de la microdureté du PEhd présente une croissance moins importante entre 4% et 7% pour cause de présence d'agrégats. Cela permet de dire que la dureté des composites est influencée par le type de matrice, le taux d'argile incorporé ainsi que l'état de dispersion des nano-charges au sein de la matrice.

Pour mieux observer l'effet de l'ajout de l'argile modifiée à la matrice polymère on calcule le taux d'augmentation ( $\tau$ ) de la microdureté du matériau composite par rapport à la matrice seule :

$$\tau = \frac{D_i - D_j}{D}$$

Avec :

$\tau$  : Taux d'augmentation de la microdureté.

$D_i$  : La dureté du polymère pur  $E_i$  ( $i = 1, 4, 7$ ).

$D_j$  : La dureté du matériau composite  $E_j$  à matrice  $E_i$  ( $j = 2, 3, 5, 6, 8, 9$ ).

Par exemple, pour l'échantillon E2 on a :  $\tau = \frac{5,6 - 3,3}{3,3} * 100 = 66,27\%$

Le reste des résultats est présenté dans le tableau V.4.

**Tableau V.4** : Taux d'augmentation de la microdureté des composites par rapport à la matrice pure.

La matrice	Echantillon	Taux d'augmentation par rapport à la matrice pure (%)
<b>PEbd</b>	E2	66
	E3	96
<b>PEhd</b>	E5	18
	E6	21
<b>PP</b>	E8	9
	E9	12

L'incorporation de l'argile organophile à la matrice polymère permet d'augmenter **significativement** la microdureté du matériau et le taux d'augmentation par rapport à la matrice pure peut atteindre des pourcentages élevés et même très élevés ce qui est le cas pour les composites à matrice PEbd pour lesquels la microdureté est fortement améliorée : l'échantillon E2 présente une microdureté de 66% plus élevée que la matrice pure qui a une microdureté relativement faible et cela pour un taux d'incorporation d'argile organophile de 4% avec l'incorporation de 7% d'argile organophile le gain de dureté est de 96%.

Ces améliorations sont le résultat de l'action de renforcement de la matrice polymère par les couches de l'argile modifiée. La taille, la dispersion des renforts ainsi que l'existence de fortes interactions polymère/ renfort à cause des grandes surfaces spécifiques de la bentonite et donc

des fortes interactions physiques avec le polymère sont responsables de cette augmentation observée. Un résultat similaire a été observé par Zhao et al [151] en étudiant les propriétés mécaniques des composites polyéthylène/argile. En effet l'intérêt majeur de nanocharges lamellaires de type montmorillonite réside dans leur facteur de forme élevé qui offre un avantage pour le renforcement, mais pour exploiter pleinement cette caractéristique il faut améliorer l'état de dispersion des charges à l'intérieur de la matrice polymère en favorisant les interactions argile polymère ce qui est assuré par l'utilisation des agents compatibilisants adéquats [152].

Cette amélioration peut être aussi expliquée par l'augmentation de la rigidité de la fraction amorphe confinée à cause l'amélioration de la cristallinité due à l'intercalation et l'arrangement des macromolécules entre les feuillets de l'argile organiquement modifiée et donc l'obtention d'une structure plus cristalline qui est plus compacte [153].

Comme déjà mentionné au paragraphe (III.3.3.1), pour une majeure partie des nanocomposites dont les nanocomposites à matrice polypropylène et polyéthylène, la rigidité et la dureté du matériau augmentent au détriment de sa ductilité (allongement à la rupture) [62] [82] présentant un allongement à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pure pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse [51] [154].

En effet, en présence d'argile, le glissement des feuillets limite les transferts de charge et favorise l'apparition de cavités critiques qui rend la déformation des nanocomposites à matrices thermoplastiques majoritairement cavitationnelle. L'analyse par MET permet d'observer le phénomène de cavitation et de fibrillation, qui est aussi confirmé par les mesures de variation de volume en cours d'essai de traction [155] [156].

En revanche, la perte de ductilité est souvent considérée comme négligeable pour des taux de charge faibles (5-7%) car le matériau conserve un allongement raisonnable contrairement aux taux d'argile plus élevés [155].

Logiquement les effets s'accroissent avec le taux d'argile, car avec un taux élevés d'incorporation les grains d'argile tendent à s'agglomérer en formant des unités défavorisées à une plus grande échelle appelés 'agrégats' ce qui mène à un mauvais état de distribution provoquant une perte en terme de propriétés mécaniques. Donc il semble y avoir un optimum des propriétés pour certains taux d'argile ce qui est prouvé au cours de plusieurs recherches qui ont montré que cet optimum se trouve autour de 5-6% [121] [94] [157].

#### **V.4 Estimation d'autres propriétés**

En plus de l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques que nous avons vues et en se basant sur la littérature, nous pouvons estimer l'amélioration d'autres propriétés. Citons par exemple la capacité des nanocomposites à réduire l'absorption d'humidité et diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz du fait de la présence des grains d'argile qui diminuent ou empêchent la pénétration des molécules de gaz ou d'eau à travers la matrice polymère, et cela dès quelques pour-cent de taux de renfort.

Il aurait été également intéressant de mesurer la densité des échantillons et de corrélérer leur variation avec les autres paramètres : nature du polymère, pourcentage d'argile et les résultats des autres essais de caractérisation.

#### **V.5 Conclusion**

Dans notre travail, nous avons pu modifier la bentonite sodique par un échange cationique et l'utiliser comme renfort pour préparer, par voie fondue, des matériaux composites à matrice thermoplastique à base de trois types de polymères : PEhd, PEbd et PP.

Pour voir l'effet d'incorporation de l'argile modifiée dans les matrices polymères nous avons fait varier le pourcentage d'argile et procédé à quelques essais pour une caractérisation structurale, thermique et mécanique des échantillons préparés.

Les résultats de l'observation par microscope métallographique montrent une bonne dispersion de la bentonite modifiée au sein des matrices polymères sauf pour quelque cas où nous avons observé la présence d'agrégats de tailles différentes. Les caractérisations thermiques (températures de ramollissement et de fusion) et mécanique (la microdureté) montrent qu'il y a une amélioration de ces propriétés en comparaison avec la matrice vierge, et que cette amélioration est influencée par le taux d'argile incorporé puisque les échantillons à 7% d'argile présentent un gain de propriétés par rapport aux composites à 4%.

# **CONCLUSION GENERALE**

Le travail présenté a été consacré à l'élaboration et l'étude de matériaux composites à matrice polymères et à renfort minéral. Notre choix s'est porté sur trois types de polymères : le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité et le polypropylène mélangés à une argile organiquement modifiée.

Dans un premier temps nous avons procédé à la modification de l'argile sodique par l'agent modifiant : le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium en mettant en jeu la propriété d'échange cationique de la bentonite, dans laquelle les ions  $\text{Na}^+$  sont remplacés par les cations d'hexadécyltriméthyl ammonium, dans le but de la rendre compatible avec la matrice organique et élargir la distance interlamellaire entre ses feuillets pour faciliter l'intercalation des macromolécules et obtenir un bon état de dispersion.

Ensuite nous avons utilisé cette bentonite modifiée comme renfort pour l'élaboration des matériaux composites avec différents pourcentages. La préparation des échantillons de composites a été faite manuellement par voie fondue, en faisant varier la teneur d'argile : 0, 4, et 7% pour chaque matrice polymère.

La deuxième partie de notre travail a été consacrée à l'étude et la caractérisation des composites préparés afin de voir l'effet d'incorporation de la bentonite modifiée dans la matrice polymère sur la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques du matériau. Dans ce but, plusieurs techniques ont été utilisées : pour une caractérisation structurale les échantillons ont été soumis à une observation par microscope métallographique; pour une caractérisation thermique, nous avons utilisé la méthode des billes et anneaux et l'appareil point de fusion pour déterminer les températures de ramollissement et de fusion respectivement, et enfin, pour une caractérisation mécanique nous avons utilisé le microduromètre afin de mesurer la microdureté des différents échantillons préparés.

Dans une dernière étape nous avons mentionné, en nous basant sur les études et les recherches déjà faites, quelques autres propriétés améliorées par l'ajout de l'argile aux polymères.

Au cours de notre étude nous avons pu constater que l'incorporation de la bentonite modifiée au sein des matrices polymères améliore les propriétés de ces derniers par rapport à la matrice seule, principalement les propriétés mécaniques et thermiques, à conditions d'obtenir une bonne dispersion et distribution des particules de l'argile modifiée à l'intérieur du polymère. L'observation par microscope métallographique montre que nous avons obtenu une dispersion bonne et homogène pour tous les composites préparés sauf pour l'échantillon à matrice PEhd où le taux d'argile incorporée est de 7%, une mauvaise dispersion qui peut être due à une

mauvaise agitation pendant la mise en œuvre de l'échantillon et qui se traduit par l'agglomération des particules d'argile en formant des agrégats de tailles différentes.

La caractérisation thermique nous a permis de remarquer une augmentation importante des températures de ramollissement et de fusion des matériaux composites par rapport à celles des polymères purs, une augmentation significative qui offre des avantages d'utilisation de ces matériaux pour d'autres applications comme dans l'industrie électronique de puissance où les composants peuvent être soumis à des températures élevées. Aussi, nous avons pu prouver par une caractérisation mécanique de la microdureté que les composites sont plus durs que le polymère tout seul, une dureté qui augmente avec le taux d'argile incorporé, cependant, la mauvaise distribution et la présence des agrégats influence le taux d'amélioration de la propriété ceci indique que les propriétés des composites dépendent de la quantité de nanocharge incorporée, de l'état de dispersion des grains d'argile à l'intérieur de la matrice et des interactions à l'interface entre ces derniers, une adhésion qui peut être améliorée en utilisant des agents compatibilisants.

En plus de ces propriétés mécaniques et thermiques dont nous avons pu montrer l'amélioration ; celle d'autres propriétés est prévisible et peut être mise en évidence comme les propriétés barrières, l'imperméabilité aux gaz et à l'eau, la résistance au feu, au choc. En revanche, l'inconvénient majeur est que les nanocomposites polymère argile présentent une déformation à la rupture limitée par rapport à la matrice pure, à partir d'un certain taux d'argile incorporé, à cause des cavitations qui se développent autour des particules d'argile provoquant une rupture anticipée du matériau.

En conclusion, l'une des applications les plus prometteuses des argiles gonflantes est leur incorporation dans les matériaux polymères pour réaliser des nanocomposites à propriétés améliorées par rapport aux matrices polymères seules. La bonne dispersion de la charge au sein de la matrice est un paramètre crucial et ne peut être obtenue que par une bonne agitation au cours de la mise en œuvre des matériaux composites. Les propriétés des composites dépendent non seulement des types de matrice et de renforcement, mais aussi de leurs proportions relatives, de la géométrie des charges et de la nature de l'interphase. D'après la littérature, l'ajout de ces particules d'argile, à un taux de 5-6%, dans des polymères améliore fortement leur résistance au choc, leur élasticité et rupture, leur stabilité thermique et dimensionnelle, leur conductivité électrique, leur perméabilité aux gaz, comme l'oxygène ou la vapeur d'eau ainsi que leur propriétés de retard à la flamme, surtout s'il y a une compatibilité entre l'argile et le

polymère. L'amélioration des propriétés mécaniques est souvent le facteur qui motive les différentes études, on peut très certainement envisager leur rôle pour des progrès technologiques et industriels.

Il serait donc fort intéressant d'étudier d'autres caractéristiques physico-chimiques des composites préparés en faisant appel à des techniques élaborées telles que celle exposées au chapitre IV, et de préparer des composites en utilisant des agents compatibilisants pour voir l'effet d'amélioration des interactions entre la matrice et les renforts.

La réalisation de ces essais permettrait de compléter et de mettre en valeur davantage ce travail.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**Bibliographie**

- [1] A. Ram, « Fundamentals of polymer engineering », Ed. Plenum Press, New York, 1997.
- [2] P.G. De Gennes, « Scaling Concept in Polymer Physics », Cornell University Press, Ithaca London, 1979.
- [3] La commission européenne, « Fabrication des polymères », Document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des polymères, 2007.
- [4] I. Teraoka, « Polymer Solutions : An introduction to physical properties », Ed. Wiley Interscience, p. 1-10, 2002.
- [5] P.Weiss, « La chimie des polymères », Ed. SFBD, 2010.
- [6] M. Fontanille, Y.Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », 2e et 3e Ed. Dunod, Paris, 2005.
- [7] E. Maréchal, « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'ingénieur, Réf. AM3041, 1998.
- [8] « Polymère », Microsoft ® Encarta [CD], 2007.
- [9] J.C. Martin, « Incendies et explosions d'atmosphère », traité de sécurité intérieure, 2008.
- [10] C.A. Naudin, « Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères », Technique de l'ingénieur, Réf A3035, 1995.
- [11] J. Cowie, M. Arrighiet, G.Valeria, « Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials », 3e Ed. CRC Press, 2007.
- [12] J. L. Halary, F. Lauprêtre, « De la macromolécule au matériau polymère », Ed.Belin, 2006.
- [13] J. L. Halary, F. Lauprêtre, L. Monnerie, « Mécanique des matériaux polymères », Ed.Belin, 2008.
- [14] H. Zeggai, « Etude de la fissuration des canalisations en polyéthylènes haute densité », Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2014.
- [15] P. Arnaud, « Cours de chimie organique », 15eme Ed. Dunod, Paris, 1993.
- [16] V. Sailhan, L. Girol, C. Monginoul, F. Schué, « L'actualité chimique, les acryloacrylates : propriétés et utilisations », 17eme Ed. Dunod, Paris, 1995.
- [17] Z. Oussama, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2008.

- [18] H. Marcel, « Fonction emballage : Conception d'emballage », Technique de l'ingénieur Réf. 42133210, 2002.
- [19] R. Dimitrion, « Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement : emballage et environnement », 1996.
- [20] W. Lakhdar, S.Saidi, « Etude des interactions contenants-contenus : Cas des emballages destinés aux corps gras », Mémoire de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie, 2013.
- [21] J. P. Trotigne, J. Verdu, A. Dobracz Et M. Piperand, « Matières plastiques, structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation », Ed. Nathan, Paris, 1996.
- [22] D. Wyart, « Polyéthylènes (PE) : transformation, façonnage, recyclage », Technique de l'ingénieur, Réf. 0709, 2015.
- [23] R. Maurice, « Emballages plastiques », Ed. Hermes, Paris, 1991.
- [24] Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation, « emballage alimentaire », Bulletins Technique et réglementaire, Québec, 2009.
- [25] M. et Co. Carrega, « Matériaux polymères », 2eme Ed. Dunod, Paris, 2007.
- [26] V. Kailas, « Applications and processing of polymers », Indian Institute of Science, India, 2010.
- [27] R. Dossogne, « polyéthylène haute densité PE-HD », Techniques de l'Ingénieur Réf. A3315, 1996.
- [28] R. Maurice, « le plastiques dans l'emballage », Ed. Hermès, Paris, 1991.
- [29] S. Heddar, « Etude comparative d'un blindage électromagnétique à base de polymères conducteurs composites en champs proche et lointain », Mémoire de Magister. Université de Telemcen, Algérie, 2011.
- [30] C. Penu, « Polyéthylène haute densité PE-HD », Techniques de l'Ingénieur Réf. am3315, 2011.
- [31] S.Fuzessery, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'Ingénieur Réf. A3310, 1996.
- [32] M. Lesavre, « Polyéthylènes (PE) : élaboration et propriétés », Techniques de l'Ingénieur Réf. 0708, 2015.
- [33] M. Bouterfa, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique "effet du compatibilisant sur ce paramètre », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, 2001.
- [34] J. M. Bechet, « Polypropylènes » Techniques de l'Ingénieur Réf. j6545, 1995.

- [35] D. WYART, « PP : Elaboration et propriétés », Techniques de l'Ingénieur Réf. 0714, 2015.
- [36] M. Biron, « Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs », Techniques de l'Ingénieur Réf. am3306, 2015.
- [37] I. Mkacher, « Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques », thèse de doctorat, institut des sciences et de technologies ParisTech, France, 2012.
- [38] J. E. Mark, « Physical Properties of Polymer Handbook », 2ème Ed. J.E. Mark, Oxford University Press, New York, 2007.
- [39] M. B. Shriver, K. Beiter, K. Ishii, « Characterisation of recycled Injection molded plastics for material life-cycle analysis », Ed.SPE ANTEC Proceedings, 1994.
- [40] Plastics Europe, « An analysis of European latest plastics production demand and waste data », rapport : Plastics – the Facts 2013, 2011.
- [41] N. Cherfa, « Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé, Polymères et composites », mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie, 2007.
- [42] Valorlux, « Emballages, Tri et Recyclage », guide d'enseignant, 2009.
- [43] Futura Sciences, « recyclage », [En ligne], Available : <http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dico/d/developpement-durable-recyclage-5774/> [Accès le 3/06/2015]
- [44] Cercle nationale de recyclage, « Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation », dossier des plastiques, Lille, France, 1999.
- [45] W. Lertwimolnun, « Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion », Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [46] M. F. Brigatti, F. Corradini, G. C. Franchini, S. Mazzoni, L. Medici, L. Poppi, « Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water : exchange of Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution », Applied Clay Science, Vol. 9, p. 383-395, 1995.
- [47] F. Bultel, « Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement de revêtements des tunnels », Thèse de doctorat, Ecole nationale des Ponts et Chaussées, France, 2001.
- [48] D. Moore, R. Reynolds, « X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals », 2ème Ed. Oxford University Press, 1997.
- [49] J. W. Hosterman, S. H. Patterson, « Bentonite and fuller's earth resources of the united states », US Geological survey professional p. 1522, 1992.

- [50] O. Karnland, « Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository », Clay Technology AB, 2010.
- [51] J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, « Nanocomposites Polymères/Silicates En Feuilletés », Techniques de l'ingénieur, Réf Am 5205.
- [52] V. Sontevska, G. Jovanovskiet, P. Makreski, « Minerals from Macedonia. Part XIX. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some sheet silicate minerals », Molecular Structure Vol. 834, p. 327–318, 2007
- [53] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature », 2ème Ed. Masson, Paris, 1982.
- [54] P. Cai, Q. Huang, M. Li, W. Liang, « Binding and dégradation of DNA on montmorillonite coated by hydroxyl aluminum species », Colloids and Surfaces B : Bio interfaces Vol. 62, p. 299-306, 2007.
- [55] A. Rachini, « Nanocomposites argiles-photopolymères : Préparation, caractérisation et application », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, 2007.
- [56] B. Swobada, « Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, 2007.
- [57] A. Benchabane, « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères. Effets de l'ajout de polymères », Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur-Strasbourg, France, 2006.
- [58] N. Touati, « Etude du Recyclage et du Vieillissement Accéléré de Nanocomposites à Base de Polypropylène/Montmorillonite », Thèse de doctorat, Université A/Mira de Bejaia, Algérie, 2011.
- [59] C. Larpent, « Tensioactifs », Techniques de l'Ingénieur, Ref. K342, 1995.
- [60] K. Bouarouri, « Synthèse et caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés Application dans le domaine des nanocomposites », Mémoire De Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2003.
- [61] A. Illaïk, « Synthèse et caractérisation de nano composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) », Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008.
- [62] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, « Synthesis and characterization of Nylon 6-Clay Hybrid », Polymer Preprints Vol. 28, p.447-448, 1987.
- [63] S. Boucard, « Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.

- [64] Y. Jose, El. Jose, M. Paint, « An ancient nanostructured material », Science Vol.273, p. 223 -225, 1996.
- [65] J.M. Berthelot, « Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures », 5ème Ed. Masson, Paris, 1996.
- [66] A. Kelly, « Concise encyclopaedia of composite materials », Ed. Elsevier, New York, 1994.
- [67] Collectifs, « Vade-mecum des matériaux », Ed. SFV, Paris, 2006.
- [68] F. Boudahi, « Contribution à l'étude théorique de la conductivité électrique des polymères conducteurs composites », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, Algérie, 2008.
- [69] D. Gay, « Matériaux composites », 3ème Ed. Hermès, Paris, p. 569, 1991.
- [70] M. Reyne, « Technologie des composites », 2ème Ed. Hermès, Paris, p.190, 1995.
- [71] J.M. Berthelot, « Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures », Ed. Masson, Paris, 2004.
- [72] M. Lissouck, E. Georges, « Contribution à la détermination des paramètres ultrasonores des gondolements des fibres dans un matériau composite à matrice céramique renforcé des fibres du à rhextophyllumcamerunense », Mémoire fin d'étude, Université Douala, Cameroun, 2008.
- [73] A. Blumstein, « Etude des polymérisations en couche adsorbée I », Bulletin de la Société chimique de France, p. 899-914, 1961.
- [74] Y. Fukushima, S. Inagaki, « Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide », J. of Inclusion Phenomena, Vol. 5, p. 473-482, 1987.
- [75] A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyethylene/montmorillonite », Mémoire pour l'obtention du grade de maître en science (M. Sc.), Québec, 2006.
- [76] S. Chaoui, « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale », Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie, 2014.
- [77] M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposite : preparation, properties and uses of a new class of materials », Mater. Sci. Eng., Vol. 28, p. 1-63, 2000.
- [78] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, « Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview », Applied Clay Science, Vol.15, p. 11-29, 1999.

- [79] S. Ray, M. Okamoto, « Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing », *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [80] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, « Synthesis of nylon 6-clay hybrid », *J. Mater. Research*, Vol. 8, p. 1179-1184, 1993.
- [81] A. Okada, A. Usuki, *The chemistry of polymer-clay hybrids*, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 3, p. 109-115, 1995.
- [82] T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia, «Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites», *Chemistry of Materials*, Vol. 7, p. 2144-2150, 1995.
- [83] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. Kim, T. Kotaka, H. Tatayana, « Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposite via In Situ intercalative polymerization », *Polymer*, Vol. 41, p. 3887-3890, 2000.
- [84] P. Ammarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicate lamellaires », Thèse de doctorat, Université de Paris 6, France, 2005.
- [85] R. Vaia, B. Sauer, O. Tse, E. Giannelis, « Relations of confined chains in polymer nanocomposites : glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite », *J. Polym. Sci.*, Vol. 35, p. 59-67, 1997.
- [86] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, « Poly(Vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)- clay blends prepared using water as solvent », *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 66, p. 576-581, 1997.
- [87] T. Liu, K. Lim, W. Tjiu, K. Pramoda, Z. Chen, « Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites », *Polymer*, Vol. 44, p. 3529-3535, 2003.
- [88] M. Mehrabzadeh, M. Kamal, « Polymer-clay nanocomposites based on blends of polyamide-6 and polyethylene », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 80, p.1083-1092, 2002.
- [89] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, P. Dubois, « Vapor properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites, Effect of clay dispersion », *Polymer*, Vol. 44, p. 2271-2279, 2003.
- [90] Y. Lim, O. Park, « Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocomposites », *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 21, p. 231-235, 2000.
- [91] E. Turcott, A. Garcia-Rejon, Y. Simard, « Injection Moulding of Polymer/Clay Nanocomposites », Ed. National Research Council Canada, Industrial Materials Institute, 2001.

- [92] F. Cser, S. Bhattacharya, « Study of the orientation and the degree of exfoliation of nanoparticles in poly(ethylene-vinyl acetate) nanocomposites », *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 90, p. 3026-3031, 2003.
- [93] K. Lee, C. Han, « Rheology of organoclay nanocomposites : effects of polymer matrix/organoclay and the gallery distance of organoclay. », *Macromol.*, Vol. 36, p. 7165-7178, 2003.
- [94] A. Pozsgay, T. Frater, L. Szazdi, P. Müller, I. Sajo, B. Pukanszky, « Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite : effect on composite properties », *European Polymer Journal*, Vol. 40, p. 27-36, 2004.
- [95] K. Wang, M. Choi, C. Koo, Y. Choi, I. Chung, « Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. », *Polymer*, Vol. 42, p. 9819-9826, 2001.
- [96] C. Koo, M. Kim, M. Choi, S. Kim, I. Chung, « Rheology and crystallisation behaviors of maleated polypropylene/clay nanocomposites », *Proc. PPS 17*, 2001.
- [97] S. Wanjale, J. Jog, « Poly(4-methyl-1-pentene)/clay nanocomposites: effect of organically modified layered silicates », *Polymer International*, Vol. 53, p. 101-105, 2004.
- [98] L. Priya, J. Jog, « Intercalated poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites: structure and properties », *J. Polym. Sci., Part B*, Vol. 41, p. 31-38, 2003.
- [99] J. C. Huang, Z. Zhu, J. Yin, X. Qian, Y. Sun, « Poly(etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties », *Polymer*, Vol. 42, p. 873-877, 2001.
- [100] R. Wagener, T. Reisinger, « A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites », *Polymer*, Vol. 44, p. 7513-7518, 2003.
- [101] D. C. Silva, B. Haidar, A. Vidal, J. Mieke-Brendlé, R. Dred, L. Vidal, « Preparation and properties of EPDM/synthetic clay nanocomposites », *Journal of Materials Science*, Vol. 40, p. 1813-1818, 2005.
- [102] J. Chang, B. Seo, D. Hwang, « An exfoliation of organoclay in thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites », *Polymer*, Vol. 43, p. 2969-2974, 2002.
- [103] L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, « Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, p. 1133-1138, 1999.
- [104] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, « Kinetics of polymer melt intercalation », *Macromolecules*, Vol. 28, p. 8080-8085, 1995.

- [105] R. A. Vaia, E. P. Giannelis, « Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : model predictions and experiment », *Macromolecules*, Vol. 30, p. 8000–8009, 1997.
- [106] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, « Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites », *Chem. Mater.*, Vol. 8, p. 2628–2635, 1996.
- [107] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, « Synthesis of polypropylene-clay hybrid », *Macromolecules*, Vol. 30, p. 6333–6338, 1997.
- [108] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, « Préparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids », *Macromolecules*, Vol. 30, p. 6333-6338, 1997.
- [109] M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini, « Transport Properties of Modified Montmorillonite-Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nanocomposites », *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 287, p. 243–249, 2002.
- [110] A. S. Zerda, A. J. Lesser, « Intercalated clay nanocomposites : Morphology, mechanics, and fracture behavior », *Journal of Polymer Science Physics*, Vol. 39, p. 1137–1146, 2001.
- [111] D. Lee, L. Jang, « Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61, p. 1117–1122, 1996 .
- [112] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, « Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay », *Journal Materilas Science*, Vol. 33, p. 2883–2888, 1998.
- [113] B. Chahinez, « Nanocomposites a base d’argile et de surfactants polymérisables (SURFMERS) synthèse et propriétés », Thèse de doctorat, Université d’Oran Es-Senia, Algérie, 2014.
- [114] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, « Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer », *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, p. 87-92, 1998.
- [115] J. Gloaguen, J. Lefebvre, « Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites », *Polymer*, Vol. 42, p. 5841-5847, 2001.
- [116] A. Vermogen, « Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires », Thèse doctorat, l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.

- [117] A. Loiseau, « Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène », Thèse de doctorat, Université du Maine, France, 2006.
- [118] A. Blumstein, « Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer », *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, Vol. 3, p. 2665–2672, 1965.
- [119] S. D. Burnside, E. P. Giannelis, « Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites », *Chem. Mater.*, Vol. 7, p. 1597-1600, 1995.
- [120] S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, « New polylactide-layered silicate Composites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology », *Polymer*, Vol. 44, p. 857-866, 2003.
- [121] A. Temam, « Contribution à l'étude de matériaux composites à base de polymère recyclé », Mémoire fin d'étude, Ecole nationale polytechnique d'Alger, Algérie, 2014.
- [122] J. W. Gilman, « Flammability Properties of Polymer–Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites », *Chem. Mater.*, Vol. 12, p. 1866- 1873, 2000.
- [123] J. Gilman, « Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites », *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, p. 31-49, 1999.
- [124] D. Porter, E. Metcalfe et M. Thomas, « Nanocomposite fire retardants », *Fire Mater.*, Vol. 24, p. 45, 2000.
- [125] Y. H. Lee, J. H. Lee, I. An, C. Kim, D. S. Lee, Y. K. Lee, J. Nam, « Electrospun dual-porosity structure and biodegradation morphology of Montmorillonite reinforced PLLA nano-composite scaffolds ». *Biomaterials*, Vol. 26, p. 3165–3172, 2005.
- [126] J. N. Hay, S. J. Shaw, « Nanocomposites – Properties and Applications ». Abstracted from “A Review of Nanocomposites 2000”, 2001.
- [127] C. Bathias, « Matériaux composites », Ed. DUNOD, France, 2013.
- [128] F. Bergaya, G. Lagaly, « Handbook of Clay Science. Second Edition », Ed. Elsevier, 2013.
- [129] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, «Applications of hybrid organic-inorganic nanowomposites,» *J. Mater. Chem.*, Vol. 15, p. 3559–3592, 2005.
- [130] F. Beyer, « Nanocomposites : a new class of flame retardants for polymers », *Plastics, Additives and Compounding*, Vol. 4, p. 584–588, 2002.

- [131] J. M. Cogen, T. S. Lin, A. B. Morgan, J. M. Garce, « Novel Synthetic Nanocomposite Materials and Their Application in Polyolefin-Based Wire and Cable Compounds », Ed. International Wire and Cable Symposium, Philadelphia, 2004.
- [132] G. Wypych, « Handbook of Polymers », Ed. ChemTec Pub, 2011.
- [133] C. C. Industries, « Safety data Sheet Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) », 2012.
- [134] I. Klein, Z. Tadmor, « Engineering Principle of Plasticating Extrusion », Ed. Van Nostrand Reinhol, New York, 1970.
- [135] G. Christelle, P. Jean-Claude, D. Jean-Claude, « Nano-composites à charges lamellaires et matrice polymère », Compte-Rendu d'un atelier de prospective sur les nano-composites dans INSA Lyon, France, 2003.
- [136] M. Biswas, S. S. Ray, « Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites », Advances in Polymer Science, Vol. 155, p. 167-221, 2001.
- [137] N. Kerboua, « Etude du recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) utilise pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales) », Thèse de l'université A. Mira de Bejaia, Algérie, 2010.
- [138] S. Kheloufi, « Etude de possibilités de recyclage de déchets plastiques de la wilaya de Bejaia », Mémoire magister de l'université A. Mira de Bejaia, Algérie, 2012.
- [139] S. Pavlidoua, C. D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, Vol. 33, p. 1119–1198, 2008.
- [140] S. Solariski, « Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites », Thèse de doctorat de l'université Lille 1 - Sciences et technologies, France, 2006.
- [141] C. Oudet, « POLYMERES. Structure et propriétés, introduction », Ed. Masson, 1994.
- [142] Futura Sciences, « Microscope optique », 2005, [En ligne], Available : <http://www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/dico/d/medecine-microscope-optique-7773/> [Accès le 12 05 2015].
- [143] A. Duus, M. Woo, A. kasgoz, C. W. Macosko, M. Tsapatsis, « Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type de compatibilizer : structured, mechanical and barrier properties », European Polymer Journal, Vol. 43, p. 3737-3749, 2007.
- [144] BKAM, « Differential scanning calorimetry », 2014, [En ligne], Available: <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html#Principe%20de%20l%27appareil> [Accès le 18 5 2015].

- [145] «Electrothermal,» [En ligne]. Available: <http://www.bibby-shop.com/product/IA9100>. [Accès le 18 5 2015].
- [146] K. Boumerdassi, « Elaboration et caractérisation d'un composite biodégradable à matrice thermoplastique et renfort polysaccharides », Thèse doctorat, université M'Hamed Bougara Boumerdès, Algérie, 2008.
- [147] S. Bochar, « Essai de dureté Vickers », Dossier Enseignant, ENSIBS (École nationale supérieure d'ingénieurs de Bretagne sud), 2007/2008.
- [148] Y. Zhoua, V. Rangari, H. Mahfuza, J. Shaik, P. Mallick, « Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites », Mater. Sci. Eng. A, Vol. 402, p. 109–117, 2005.
- [149] J. W. Gilman, « Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) composites », Applied Clay Science, Vol. 11, p. 163-170, 1999.
- [150] R. Wache, « Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles : Propriétés barrière des nanocomposites obtenus », Thèse de doctorat de l'université de Bretagne Occidentale, 2004.
- [151] C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, M. Yang, « Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/ clay nanocomposites », Polymer Degradation and Stability, Vol. 87, p. 183-189, 2005.
- [152] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, «Novel Preferred Orientation in Injection-Molded Nylon 6-Clay Hybrid », Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, Vol. 33, p. 1039-1045, 1995.
- [153] W. Lee, S. Im, « Thermomechanical properties and crystallization behavior of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization », Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol.45, p. 28–40, 2007.
- [154] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, « Polyme r/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing », Applied Polymer Science, Vol. 67, p. 87-92, 1998.
- [155] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung, « Polypropylène / Montmorillonite nanocomposites : Review of the synthetic routes and materials properties », Chemistry of Materials, Vol. 13, p. 3516-3523, 2001.
- [156] S. Elkoun, J. M. G loaguen, J. M. Lefebvre, M. Letellier, Mechanical behaviour of mineral filled polyamides : a comparison between micro and nanoscale reinforcement, 1999.
- [157] W. Heinen, C. H. Rosenmöller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg, M. van, « <sup>13</sup>C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethene,

- Polypropene, and Ethene-Propene copolymer », *Macromolecules*, Vol. 29, p. 1151-1157, 1996.
- [158] W. Xie, Z. Gao, W-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chem. Mater.*, Vol. 13, p. 2979-2990, 2001.
- [159] B. Boubekour, « Etude des procédés d'extrusion des thermoplastiques », Mémoire de Master: Génie Chimique: Alger, Ecole Nationale Polytechnique: 2014.