

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

KOUINI Benalia

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Polymères et Composites

Option : Polymères et Composites

**Élaboration et caractérisation des nanocomposites à
matrice PP/PP-g-AM/PA66 renforcés par des nanoargiles**

Devant le jury composé de :

M^{er} M. MOUZALI	Professeur	USTHB	Président
M^{me} A. SERIER	Professeur	Université de Boumerdès	Directrice de thèse
M^{er} A. AHMED BENYAHIA	Professeur	USTHB	Examineur
M^{er} T. BOUKHAROUBA	Professeur	USTHB	Examineur
M^{er} M. BOUABDALLAH	Professeur	ENP	Examineur
M^{me} H. CHEMANI	Maitre de conférences A	Université de Boumerdès	Examinatrice

REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans ce manuscrit de thèse a été réalisée au laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME) de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès sous la direction de Madame A.SERIER professeur à l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution de nombreuses personnes. Je les en remercie sincèrement.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma très sincère gratitude envers ma directrice de thèse, Madame A.SERIER, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et la grande qualité de son encadrement scientifique, ainsi que pour ses qualités humaines.

Je tiens également à remercier Monsieur M.MOUZALI, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene (USTHB), d'avoir accepté d'examiner mon travail ainsi que pour m'avoir fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur A.AHMED BEN YAHIA Professeur à l'Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene (USTHB), d'avoir accepté de bien vouloir examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur T.BOUKHAROUBA Professeur à l'Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene (USTHB), d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur M.BOUABDALLAH Professeur à l'Ecole nationale polytechnique (ENP), m'est particulièrement agréable de le remercier d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame H.CHEMANI Maitre de conférences à l'Université de M'hamed Bougara (UMBB) de Boumerdès, d'avoir accepté de bien vouloir examiner ce travail.

Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME), pour toute l'aide qu'elles m'ont apportée pour réaliser ce travail.

Je remercie beaucoup tous mes collègues et amies, pour leur encouragement et leur soutien.

Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Abstract

Polypropylene/Polyamide 66 blends containing organophilic modified montmorillonite OMMT (nanoclay) were prepared using internal mixer and single screw extruder followed by injection molding. Maleated polypropylene (PP-g-MAH) was used to compatibilize the blend system, whereas the nanoclay content was varied.

The rheological behavior of the nanocomposites was determined by various methods, viz melt flow index (MFI) and parallel plate rheological measurements. Scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the fracture surface morphology and the dispersion of the nanoclay. X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the formation of nanocomposites. The thermal properties were characterized by using the flammability test and both TGA and DSC analysis. The mechanical properties of PP/PA66 nanocomposites were studied through impact test.

The rheological behavior showed that, the complex viscosity is increased with increasing the nanoclay content; however, at low frequencies this increase is governed by the content of nanofiller while at high frequencies it is mainly determined by nanoclay content. A similar trend was also observed for the variations of storage modulus (G') and loss modulus (G'') with frequency. The results showed that the use of nanoclay considerably affects the melt elasticity.

The compatibilized PP/PA66/PP-g-MAH nanocomposites showed a homogeneous morphology supporting the compatibility improvement between PP, PA66 and nanoclay. SEM and XRD results revealed the formation of nanocomposites as the nanoclay was intercalated and exfoliated. A possible chemical interaction between PP, PA66, nanoclay and PP-g-MAH was proposed based on the experimental work.

The flammability properties were improved significantly. TGA results showed that the incorporation of nanoclay increased the thermal stability of the nanocomposites. The strength of PP/PA66 nanocomposites was improved significantly in the presence of treated nanoclay. This has been attributed to the synergistic effect of nanoclay and PP-g-MAH.

Keywords: nanocomposites, nanoclays, polypropylene, polyamide66, melt processing.

Résumé

Le polypropylène et le polyamide66 renforcés par deux types de nanoargiles et modifiés par l'ajout d'un agent compatibilisant le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). La comptabilisation est procédée par un mixeur interne et d'extrusion monovis. Le but de ce travail est centré sur l'étude de l'influence de nanoargiles sur les propriétés et la morphologie des nanocomposites obtenus afin d'optimiser la concentration et l'état de dispersion des nanocharges incorporés dans les mélanges PP/PP-g-AM/PA66, le comportement rhéologique des mélanges et ses propriétés mécaniques, thermiques seront menés dans le but de mieux comprendre les relations structures-propriétés de nanocomposites et l'effet de traitement de nanoargile sur la morphologie les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques.

Des techniques de caractérisation, la diffraction des rayons X, l'observation microscopique et les mesures rhéologiques, ont été utilisées afin de caractériser l'état de dispersion. Ainsi que les différentes propriétés des nanocomposites obtenus avec différents états de dispersion ont été étudiées.

Le comportement rhéologique des mélanges a montré que l'incorporation de nanoargile (traitée et non traitée) améliore la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondant et modifiée leurs modules G' et G'' . Les analyses structurales obtenues ont montré une dispersion homogène et formation d'une structure mixte intercalée/exfoliée.

Les nanocomposites présentent des caractéristiques thermiques intéressantes à savoir l'analyse thermogravimétrie a montré une amélioration importante de la stabilité thermique et de temps d'inflammabilité. L'incorporation de nanoargiles a permis l'amélioration des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation importante de la résistance aux chocs.

Mots-clés: nanocomposites, nanoargiles, polypropylene, polyamide66, élaboration à l'état fondu.

الملخص

أعدت البولي بروبلين /البولي أميد 66خلانط تحتوي على أليف العضو معدلة مونتمورينوليت (nanoclay) OMMT باستخدام خلاط الداخلي والطارذ برغي واحد تليها حقن قولبة. كان يستخدم البولي بروبلين compatibilize Maleated (MAH-G-PP) نظام المزج، في حين يتفاوت محتوى nanoclay.

تم تحديد تصرف الانسيابية من المواقع - nanocompo عن طريق وسائل مختلفة، بمعنى مؤشر التدفق الذوبان (MFI) وقياسات موازية الانسيابية لوحة. تم استخدام المجهر الإلكتروني (SEM) لتقييم علم التشكل سطح الكسر وتشتت nanoclay. تم استخدام حيود الأشعة السينية (XRD) لتوصيف تشكيل nanocomposites و. وتميزت الخصائص الحرارية باستخدام تجربة القابلية للاشتعال وكلا TGA وتحليل DSC. تمت دراسة الخواص الميكانيكية للnanocomposites PP/PA66 ومن خلال اختبار التأثير.

وأظهرت سلوك الانسيابية ذلك، فإن اللزوجة تزداد تعقيدا مع زيادة محتوى nanoclay، ولكن في الترددات المنخفضة ويحكم هذه الزيادة محتوى nanofiller بينما على ترددات عالية يتحدد أساسا من قبل محتوى nanoclay. ولوحظ اتجاه مماثل أيضا لأشكال مختلفة من معامل التخزين (G') ومعامل فقدان (G'') مع التردد. أظهرت النتائج أن استخدام nanoclay يؤثر بشكل كبير على مرونة تنوب.

أظهرت nanocomposites وnanocomposites PP/PA66/PP-g-MAH compatibilized مورفولوجيا متجانسة دعم تحسين التوافق بين PP، PA66 وnanoclay. كشفت SEM وXRD نتائج تشكيل nanocomposites وكما كان مقم على nanoclay وتفسر. واقترح التفاعل الكيميائية المحتملة بين PP، PA66، nanoclay وPP-G-MAH على أساس العمل التجريبي.

تم تحسين خصائص القابلية للاشتعال بشكل ملحوظ. وأظهرت النتائج أن TGA إدماج nanoclay زيادة الاستقرار الحراري للnanocomposites. تم تحسين قوة PP/PA66 nanocomposites وبشكل كبير في وجود nanoclay المعالجة. وقد يعزى ذلك إلى تأثير متناغم من nanoclay وPP-G-MAH.

كلمات البحث : البولي بروبلين، البولي أميد 66، خلاط، وضع المصبوب.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	5
I Introduction.....	5
II Du composite au nanocomposite	5
II.1 Définition des composites	5
II.1.1 Composites à particules.....	7
II.1.2 Composites à fibres	7
III. Classification des renforts.....	7
III.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques.....	8
III.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres	8
III.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets.....	8
IV. Matériaux nanocomposites	8
IV.1 Historique et généralités	8
IV.2 Définition d'un matériau polymère nanocomposite.....	9
IV.3 Rôle d'un nano-objet dans un polymère	10
IV.3.1 Générer une grande surface d'interaction polymère/charge.....	10
IV.3.2 Structurer le nano-objet sur plusieurs échelles spatiales.....	13
IV.3.2.1 Influence de la géométrie du nano-objet.....	14
IV.3.2.2 Influence des interactions particule/particule et polymère/particule	15
V. Nanocomposites et interphases.....	15
V.1 Interphases.....	15
VI. Nanocomposites à renforts silicates.....	16
VI.1 Classification et structure des silicates.....	17
a) Les phyllosilicates	17
b) La fluorohectorite :	20
VI.2 Organisation des feuillets	21
VI.3 Comportement en milieu aqueux : gonflement.....	21
VII. Dispersion des renforts dans une matrice thermoplastique	23
VII.1 Modification de surface des phyllosilicates	23

a) Influence du type d'argile	24
b) Influence du type de cation compensateur	24
c) Influence de l'ion alkylammonium	24
VII.2 Utilisation d'un agent compatibilisant	28
VIII. Les différentes morphologies des composites polymère/Montmorillonite	29
IX. Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites.....	30
IX.1 La polymérisation in-situ	30
IX.2 L'intercalation en solution.....	31
IX.3 La préparation en phase fondue	31
X. Propriétés et premières applications commerciales des Nanocomposites.....	36
X1 Les propriétés attendues.....	36
X.1.1 Influence de la présence des nanocharges sur la microstructure de la matrice thermoplastique.....	36
X.1.2 Comportement mécanique des nanocomposites.....	37
X.1.2.1 Evolution de la rigidité (comportement élastique).....	37
X.1.2.2 Evolution du comportement à la rupture des nanocomposites lamellaires	40
X.1.3 Propriétés barrière à la migration de petites molécules	42
X.1.4 Comportement thermique.....	47
X.2 Autres propriétés des Nanocomposites.....	51
XI. Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites :.....	52
XI.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	52
XI.2 Microscopie électronique à transmission (MET).....	53
XI.3 RMN à l'état solide	54
XI.4 La rhéologie	55
Références bibliographiques	56
Chapitre II : Matériaux et méthodes.....	65
I. Matériaux et méthodes.....	65
I.1 Préambule	65
II Présentation des matériaux de l'étude	65
II.1 Polypropylène (PP).....	65
II.2 Polyamide 66 (PA66)	65
II.3 Peroxyde de décumule.....	66
II.4 Anhydride maléique:	66
II.5 Antioxydant, Stabilisant, IRGANOX 1010:.....	66
II.6 Le comptabilisant : polypropylène greffé anhydride maléique.....	67
II.7 Charge (Nanoargile)	68

III	Élaboration des mélanges à l'état fondu	69
III.1	Mélangeur interne.....	69
III.2	Extrudeuse monovis	70
IV	Injection des éprouvettes	72
V	Préparation des échantillons (Mélanges PP/PA66 nanocomposites).....	72
VI	Préparation des éprouvettes	73
VII	Méthodes de caractérisation des matériaux	74
VII.1	Indice de fluidité (MFI).....	74
VII.2	Analyses rhéologiques.....	74
VII.3	Analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	75
VII.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	76
VII.5	Analyse thermogravimétrique (ATG)	76
VII.6	Test d'inflammabilité 6151/000	77
VII.7	Calorimètre différentiel à balayage (DSC)	77
VII.8	Essais de traction	78
VII.9	Essais de choc	78
VII.10	Mesure de la densité	79
VII.11	Analyse par spectroscopie infrarouge	79
	Références bibliographiques	80
	Chapitre III : Elaboration des nanocomposites PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile.....	81
I	Elaboration des nanocomposites PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile.....	81
I.1	Introduction.....	81
I.2	Elaboration des échantillons	81
I.3	Indice de Fluidité "MFI" des mélanges nanocomposites	82
I.4	Densité des mélanges de nanocomposites	82
II.	Caractérisation des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 renforcés par nanoargile	83
II.1	Propriétés rhéologiques	83
II.1.1	Introduction	83
II.1.2	Mise en évidence expérimentale.....	84
II.1.3	Synthèse des résultats et conclusions	84
II.2	Caractérisation morphologique (Structurale)	85
II.2.1	Diffraction de rayons X (DRX)	86
II.2.2	Synthèse des résultats et conclusions	97
II.2.3	Etat d'intercalation	99
II.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	103
II.2.2.1	Synthèse des résultats et conclusions	103

II.3 Propriété thermiques	111
II.3.1 Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie ‘‘ATG’’	112
II.3.1.1 Synthèse des résultats et conclusions	112
II.3.2 Résistance au feu	114
II.3.2.1 Introduction	114
II.3.2.2 Synthèse des résultats et conclusions	115
II.3.3 Analyse calorimétrique DSC	118
a) Température de fusion.....	118
b) Cristallinité relative.....	120
II.3.4 Propriétés mécaniques	121
II.3.4.1 Essai de traction.....	122
Synthèse des résultats et conclusions	122
II.3.4.2 Essai de choc	125
Synthèse des résultats et conclusions	125
Références bibliographiques	126
Conclusion générale	129
Annexes.....	131

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Matériau composite

Figure I.2 : Représentation schématique des différents renforts : (a) nanoparticules ; (b) nanofibre ; (c) feuillet

Figure I.3 : Evolution des modules de perte et de conservation d'un polypropylène renforcé par des particules de silice en fonction de la taille du renfort

Figure I.4 : Illustration schématique de la répartition de particules représentant 3% d'un volume de $50\,000\mu\text{m}^3$

Figure I.5 : Illustration de l'organisation à différentes échelles d'un silicate lamellaire

Figure I.6 : Pourcentage du volume de la particule A occupé par l'interphase AB

Figure I.7 : Structure cristallographique d'un phyllosilicate : la pyrophyllite

Figure I.8 : Structure de la Na-fluorohectorite.

Figure I.9 : Structure multi-échelle de la fluorohectorite : (a) le feuillet ; (b) la particule élémentaire ; (c) l'agrégat

Figure I.10 : Ions alkylammonium quaternaires

Figure I.11 : L'octadécylamine

Figure I.12 : Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la fluorohectorite

Figure I.13 : Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie Interfoliaire

Figure I.14 : Différents arrangements d'ions alkylammonium aboutissant sur une même distance interfoliaire

Figure I.15 : Anhydride maléique

Figure I.16 : Principales réactions apparaissant lors de la greffe de l'anhydride maléique sur le polypropylène

Figure I.17 : Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/Montmorillonite

Figure I.18 : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon 6/Argile par polymérisation in-situ

Figure I.19 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile.

Figure I.20 : Schéma représentant les différentes échelles de dis durant un mélange en phase fondu

Figure I.21 : Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent compatibilisant

Figure I.22 : (a) Comparaison des déformations à la rupture en élongation, pour des nanocomposites de morphologies exfoliées, intercalées et microcomposites, à différents taux de nanocharges

Figure I.23 : Représentation schématique de l'augmentation du chemin de diffusion d'un gaz par l'incorporation de nanocharges dans une matrice polyimide

Figure I.24 : Effet de la longueur des particules et de la fraction volumique de particules sur la perméabilité relative dans un nanocomposite

Figure I.25 : Effet de l'orientation des feuillets sur la perméabilité relative d'un nanocomposite de morphologie exfoliée avec une fraction volumique de 5 % et une épaisseur de feuillet de 1nm

Figure I.26 : Effet de l'agrégation sur la perméabilité relative d'un nanocomposite, avec 1, 2 et 4 feuillets par amas, avec une fraction volumique égale à 5 %,

Figure I.27 : Influence des nanocharges sur la modification locale de la morphologie de la matrice pour l'étude de la perméation de molécules de gaz, avec une fraction volumique de 0.02, A : modélisation géométrique et B prise en compte des interactions

Figure I.28 : Evolution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps en fonction du taux de nanocharges, sous un flux thermique de 35 KW/m²

Figure I.29 : Evolution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps en fonction du taux de nanocharges, sous un flux thermique de 35 KW/m²

Figure I.30 : Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT

Figure I.31 : Image MET à fort grossissement d'un nanocomposite intercalé/exfolié d'un PS

Figure I.32 : Image MET à faible grossissement d'un microcomposite

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Figure II.1 Anhydride maléique

Figure II.2 Formule chimique de l'antioxydant Irganox 1010

Figure II.3 Structure moléculaire du PP-g-MA

Figure II.4 Schéma du mélangeur interne Rheomix 600 (a) et photo des rotors roller (b)

Figure II.5 Schéma de principe d'une extrudeuse.

Chapitre III : Elaboration des nanocomposites PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile

Figure III.1-a Viscosité complexe en fonction de la fréquence (Basse fréquence)

Figure III.1-b Viscosité complexe en fonction de la fréquence (Haute fréquence)

Figure III.2-a Module élastique en fonction de la fréquence (Basse fréquence)

Figure III.2-b Module élastique en fonction de la fréquence (Haute fréquence)

Figure III.3-a Module de perte en fonction de la fréquence (Basse fréquence)

Figure III.3-b Module de perte en fonction de la fréquence (Haute fréquence)

Figure III.4-a Viscosité complexe en fonction de la fréquence (Basse fréquence)

Figure III.4-b Viscosité complexe en fonction de la fréquence (Haute fréquence)

Figure III.5-a Module élastique en fonction de la fréquence (Basse fréquence)

Figure III.5-b Module élastique en fonction de la fréquence (Haute fréquence)

Figure III.6-a Module de perte en fonction de la fréquence (Basse fréquence)

Figure III.6-b Module de perte en fonction de la fréquence (Haute fréquence)

Figure III.7 Types de morphologies (microcomposite, intercalée et exfoliée)

Figure III.8 Diffractogrammes de deux nanoargiles

Figure III.9 Diffractogrammes des formulations contenant les nanoargiles non traitées

Figure III.10 Diffractogrammes des formulations contenant les nanoargiles traitées

Figure III.11 Evolution de la distance basale en fonction du taux de nanoargile
Figure III.12 Evolution de la distance basale en fonction du taux de nanoargile
Figure III.13 Micrographies des formulations renforcées en nanoargiles traitées non traitées.
Figure III.14 Courbes ATG des formulations modifiées avec les nanoargiles non traitées
Figure III.15 Courbes ATG des formulations modifiées avec les nanoargiles traitées
Figure III.16 Cycle de combustion
Figure III.17 Temps d'inflammabilité en fonction du taux de nanoargile
Figure III.18 Temps d'inflammabilité en fonction du taux de nanoargile traitée
Figure III.19 L'évolution de la structure et des espèces chimiques formées
Figure III.20 Evolution de T_f du PP en fonction du taux de nanoargile
Figure III.21 Evolution de T_f du PA66 en fonction du taux de nanoargile
Figure III.22 Cristallinité relative l'effet du PP en fonction du taux de nanoargile
Figure III.23 Cristallinité relative l'effet du PA66 en fonction du taux de nanoargile
Figure III.24 Contrainte à la rupture en fonction du taux de nanoargile
Figure III.25 Allongement à la rupture en fonction du taux de nanoargile
Figure III.26 Résistance au choc en fonction du taux de nanoargile

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Quelques exemples de nano-charge

Tableau I.2 : Caractéristiques géométriques de différentes nanocharges

Tableau I.3 : Classification des phyllosilicates T : O : T

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Tableau II.1 : Caractéristiques du PP-g-AM

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques et chimiques de nanoargile non traité DELLITE LVF

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques et chimiques de nanoargile traité DELLITE 67 G

Tableau II.4 : Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de rotors roller

Tableau II.5 : Identification des formulations renforcées par nanoargile non traitée

Tableau II.6 : Identification des formulations renforcées par nanoargile traitée

Chapitre III : Elaboration des nanocomposites PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile

Tableau III.1 : Différentes formulations de PP/PP-g-AM/PA66 nanoargile

Tableau III.2 : L'indice de fluidité et la densité des mélanges

Tableau III.3 : Valeurs du module élastique (G') et leurs pentes dans les basses et hautes fréquences

Tableau III.4 : Valeurs du module de perte (G'') et leurs pentes dans les basses et hautes fréquences

Introduction générale

L'incorporation de 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 les plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentées 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 exploitables¹. 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 (CO₂, O₂) ainsi que de la résistance au feu. A noter que ces deux dernières propriétés sont propres aux polymères nanocomposites à base d'argile lamellaire.

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. La mesure de l'état de dispersion des nanoargiles dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites. Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanoargiles dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites, mais ces dernières montrent seulement une partie infime du matériau.

D'autres méthodes, indirectes, telles que les mesures rhéologiques ou morphologiques permettent, cependant, d'estimer l'état de dispersion dans l'ensemble de la matrice polymère.

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 alkyle ou benzyle.

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,
- l'utilisation de solvants,
- l'intercalation à l'état fondu.

Parmi les techniques citées ci-dessus, nous 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 mises 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. En raison de sa flexibilité, de sa modularité ainsi que de sa capacité de mélange élevée, le procédé d'extrusion est l'un des premiers choix pour réaliser ce type d'opération. 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. Malgré les nombreuses études portant sur les nanocomposites, il existe relativement peu de travaux concernant les influences du procédé d'extrusion sur la dispersion des argiles. Ainsi, le travail de recherche que nous allons réaliser dans le cadre de cette thèse se consacre à la réalisation de nanocomposite par le procédé d'extrusion.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse et l'étude de nanocomposites à base d'une matrice constituée par le mélange de deux polymères thermoplastiques : le polypropylène et le polyamide66 renforcés par deux types de nanoargiles et modifiés par l'ajout d'un agent compatibilisant le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM).

L'objectif majeur de cette thèse est centré sur l'étude de:

L'influence de nanoargiles sur les propriétés et la morphologie des nanocomposites obtenus afin d'optimiser la concentration et l'état de dispersion des nanocharges incorporés dans les mélanges PP/PP-g-AM/PA66.

Le comportement rhéologique des mélanges et ses propriétés mécaniques, thermiques seront menés dans le but de mieux comprendre les relations structures-

propriétés de nanocomposites.

L'étude morphologique des mélanges permettra de comprendre l'évolution structurale du nanocomposite à l'état fondu sous sollicitations simples (cisaillement, température) et au cours du procédé de compatibilisation par un mixeur interne et d'extrusion monovis.

Cette thèse est structurée selon trois chapitres.

Le premier chapitre bibliographique présente dans un premier temps les matériaux nanocomposites, le rôle d'un nano-objet dans un mélange polymère/argile, les nanocomposites à renfort silicates, les différentes méthodes utilisées pour réaliser les nanocomposites et plus particulièrement celle du mélange à l'état fondu. Dans un second temps nous présenterons les différentes méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites.

Le second chapitre est consacré aux caractéristiques des matériaux employés, ainsi qu'aux techniques utilisées pour caractériser l'effet de nanoargiles sur les propriétés des PP/PA66 nanocomposites.

Le troisième chapitre est consacré aux études de l'effet de nanoargiles traités et non traités sur les propriétés des mélanges PP/PP-g-AM/PA66.

L'objectif est d'observer l'effet des différentes formulations, ainsi que l'effet de traitement de nanoargile sur les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques. Par ailleurs la morphologie des nanocomposites est étudiée par l'analyse des diffractions des rayons X (DRX) et microscope électronique à balayage (MEB).

I. Introduction

L'utilisation de charges possédant au moins une dimension à l'échelle de taille nanométrique permet d'obtenir une augmentation considérable de la surface (et donc de l'interface matrice/renfort) à fraction volumique égale, comparativement aux renforts micrométriques. On parle alors de nanocomposites. Cette catégorie de matériaux a la particularité de montrer une amélioration des propriétés de la matrice hôte pour des faibles concentrations en charges (entre 1 et 10 % en masse), contrairement aux composites classiques dont le fort taux de charges inorganiques peut entraîner des effets indésirables tels que l'opacité ou la fragilité. Les nanocharges utilisées peuvent être classées en fonction de leur ordre, i.e. leur nombre de dimensions nanométriques : ordre 1 (feuillet d'argiles lamellaires), ordre 2 (whiskers de cellulose, nanotubes de carbone) ou ordre 3 (sphères de silice ou de noir de carbone). Les renforts les plus étudiés sont les argiles lamellaires, constituées de feuillets aluminosilicates d'une épaisseur d'environ un nanomètre et de dimensions latérales pouvant atteindre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, assemblés sous forme d'empilements. Les argiles de type montmorillonite, du fait de leur haut rapport d'aspect ainsi que de leur présence en grande quantité à l'état naturel, sont les plus couramment utilisées. Le caractère naturellement hydrophile des argiles lamellaires pose cependant un problème de compatibilité avec les matrices organiques. Un traitement organique des argiles est souvent nécessaire afin de leur attribuer un caractère organophile préalablement à l'incorporation au sein d'une matrice polymère. Au début des années 1990, les nanocomposites polymère/argile ont commencé à susciter l'intérêt de la recherche industrielle et académique, notamment grâce aux travaux menés par une équipe de recherche de la société Toyota sur la synthèse de matériaux hybrides nylon 6 (polyamide 6)/montmorillonite [1]. Il s'en suivit une importante quantité de travaux scientifiques démontrant qu'outre l'augmentation de la rigidité de la matrice, ces matériaux présentent d'excellentes propriétés barrières aux gaz et à l'eau, ainsi qu'une meilleure résistance au feu en comparaison avec la matrice polymère non chargée. La littérature comprend de nombreux exemples d'amélioration des propriétés de matrices polymères par l'addition d'argiles lamellaires, autant dans le cas de polymères d'origine pétrochimique que pour des polymères biosourcés [1-3].

II. Du composite au nanocomposite

II.1 Définition des composites

Tout matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [4]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (Figure I.1). Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts de renfort. Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté... Ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques.

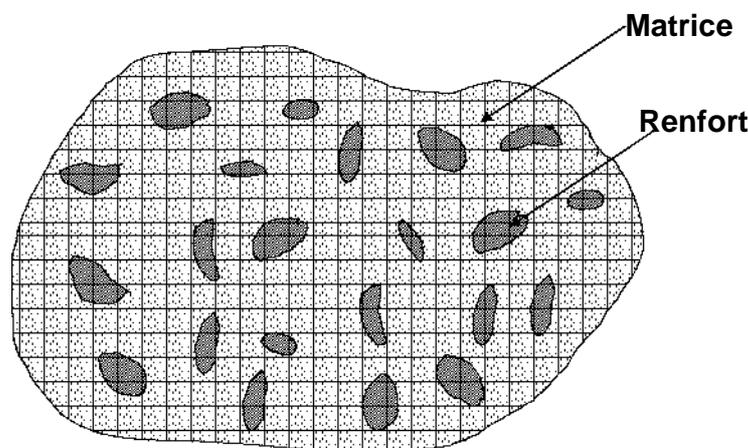


Figure I.1 : Matériau composite

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [5]:

- De la nature et des propriétés des matériaux constituants,
- De la géométrie et de la distribution du renfort,
- Des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort.

Le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Sa distribution dans le volume l'est aussi

car de nombreuses propriétés en dépendent comme le montre par exemple, la théorie de la percolation. Si elle est uniforme, les mesures ne dépendront pas du point de mesure.

Selon la géométrie et l'orientation du renfort, il est possible de contrôler l'anisotropie des caractéristiques souhaitées du composite.

Suivant la forme et la nature des constituants il est possible de classer les matériaux composites. En effet, en fonction de la forme nous trouvons deux grandes classes : les composites à particules et à fibres [5].

II.1.1 Composites à particules :

Un matériau composite est dit à particules quand son renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimension privilégiée. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température. Elles sont aussi souvent employées pour diminuer le coût du matériau.

II.1.2 Composites à fibres :

Un composite est dit à fibres quand son renfort est sous forme de fibres, c'est à dire qu'il possède une direction privilégiée. L'arrangement des fibres, leur orientation définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan. C'est le renfort le plus fréquent. Il en existe différents types :

- Fibres minérales (verre, carbone, carbure de silicium)
- Fibres métalliques (bore, aluminium)
- Fibres organiques (Kevlar, polyamides)

Les renforts de fibres se présentent sous différentes formes commerciales :

- Formes linéiques (fils, mèches...)
- Formes surfaciques (tissus simples...)
- Formes multidirectionnelles (tresses, tissus complexes)

III. Classification des renforts

Un nanocomposite est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [6]. On peut les classer de la même manière que les composites, selon la morphologie du renfort qui y est dispersé et plus particulièrement selon

le nombre de leur dimension nanométrique. On retrouvera en plus des composites à fibres et à particules, un nouveau type de composite dit à renforts lamellaires.

Il est nécessaire de définir, maintenant, les différentes formes de renfort. Il apparaît alors trois classes de renfort, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets (Figure I.2) [6].

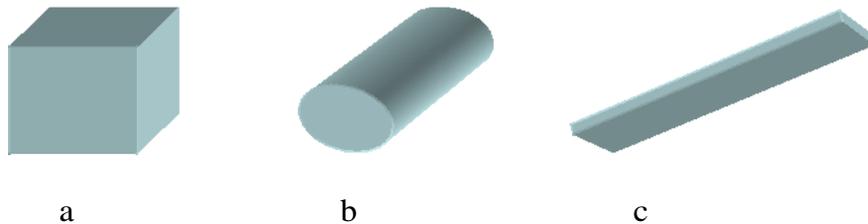


Figure I.2 : Représentation schématique des différents renforts.

(a) nanoparticule ; (b) nanofibre ; (c) feuillet

III.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques :

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Dans cette catégorie on compte, par exemple :

- Les agrégats d'atomes
- Les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine...)
- Les fullerènes
- Le gain de propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques...) est recherché lors de l'ajout de ce type de particule ; le renfort mécanique n'est ici que secondaire.

III.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre et est souvent supérieur à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils).

III.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est

alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des feuillets et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nanocomposites à matrice polymère sont d'une part les hydroxydes doubles à feuillets et d'autre part, les argiles gonflantes appelées smectites. Ces nanofeuillets sont caractérisés respectivement par des charges positives et négatives en surface.

Les matériaux étudiés dans ce travail possèdent des renforts de type smectite. Aussi, nous traiterons en détail la structure de ce type de particule, ainsi que les interactions matrice-renfort.

IV. Matériaux nanocomposites

VI.1 Historique et généralités

Les nanotechnologies sont reconnues comme l'une des directions les plus prometteuses du développement technologique pour le XXIème siècle comme l'avait prédit Richard Feynman en 1959 [7]. Le développement des nanocomposites polymères est une activité de recherche multidisciplinaire en pleine développement. Les nanocomposites polymères sont une classe de polymères renforcés avec de faibles quantités (1 à 10 % en masse) de particules possédant au moins une dimension de taille nanométrique.

C'est en 1970 que la première génération de nanocomposite est mise au point par l'US Air Force : de simples molécules inorganiques sont dispersées dans un polymère grâce à la technique sol-gel. Dans ces systèmes, la phase inorganique peut être chimiquement liée ou non à la phase organique. La deuxième génération de nanostructures est apparue dans les années 1980 avec l'utilisation de renforts inorganiques tels que les minéraux et l'argile comme la Montmorillonite [2,3].

Le procédé d'obtention est le même mais les charges doivent subir un traitement chimique au préalable. En 1995, le laboratoire de recherches de l'armée de l'air des USA [2,3] (en collaboration avec les universités de Californie, du Michigan, et le laboratoire Hybrid Plastics) a annoncé qu'il avait développé une troisième génération de nanocharges basée sur des nanostructures de faible densité contenant du silicium. Cette technologie utilise des renforts facilement incorporables dans toutes classes de polymères, les POSS ou Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes.

Une nouvelle sorte de charges a été découverte en 1991 par le Japonais Iijima.S [8] : ce sont les nanotubes de carbone pur, matériaux surprenants et des plus prometteurs. Très résistants à la déformation dans le sens de leur longueur, ils sont pourtant extrêmement flexibles et légers.

IV.2 Définition d'un matériau polymère nanocomposite

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "mésocomposite" soit plus approprié.

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de profondément modifier leurs propriétés telles que mécaniques [9-11], thermiques [12,13], électriques [14-16] ou magnétiques et ainsi d'élargir leur domaine d'application. Le tableau I.1 répertorie en fonction de leur nature et de leur forme diverses nano-charges utilisées comme renforts de polymères.

Tableau I.1 : Quelques exemples de nano-charge

Nature de la nanoparticule	Géométrie	Exemples
Inorganique	Particulaire	Silice préformée [10,17] ou <i>in situ</i> [18], carbonate de calcium [19]
	Fibrillaire	Sépiolite [20]...
	Plaquettaire	Silicates lamellaires [21,22,9]
Métallique	Particulaire	Magnétite [23], particules d'or [24]
Organique	Particulaire	Noir de carbone [25]
	Fibrillaire	Nanotube [26], whiskers de cellulose [27]
	Plaquettaire	Graphite [16]

IV.3 Rôle d'un nano-objet dans un polymère

Les propriétés intrinsèques d'un objet (micrométrique ou nanométrique) peuvent permettre de conférer au matériau des propriétés spécifiques telles que magnétiques ou électriques et/ou de modifier ses propriétés thermiques, mécaniques ou optiques. Mais pourquoi introduire un objet de dimension nanométrique plutôt qu'un objet micrométrique ? En cela, deux raisons essentiellement :

- ✓ l'interface polymère/charge est décuplée grâce à la taille nanométrique de l'objet par rapport à un objet micrométrique.
- ✓ le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau.

VI.3.1 Générer une grande surface d'interaction polymère/charge

A fraction volumique égale, la surface développée par une particule dimension nanométrique est très nettement supérieure à celle d'un objet micrométrique. A titre d'illustration, la surface spécifique d'une silice pyrogénée est comprise entre 50 et 400 m²/g tandis que celle d'une particule de silice naturelle de l'ordre 1 est de 2 m²/g [28].

Accroître la surface spécifique d'une particule permet de privilégier les interactions à l'interface polymère/charge ce qui présente l'intérêt d'influer sur des processus chimiques ou physico-chimiques:

➤ Une nanocharge peut influencer sur la polymérisation via des interactions chimiques ou physiques avec le milieu réactionnel. D'une part, une nanocharge peut être porteuse de fonctions polymérisables et réagir avec les monomères environnants. Par exemple, Yan.F et al. ont copolymérisé par voie radicalaire du méthacrylate de méthyle avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des groupements méthacrylate [11]. Ces liaisons covalentes assurent une forte cohésion entre le polymère et la charge, et limitent le phénomène de floculation des particules de silice. D'autre part, la surface d'une nanoparticule peut catalyser ou initier la polymérisation, soit grâce à la nature intrinsèque de sa surface, soit par l'adsorption d'un catalyseur ou d'un initiateur. Par exemple, la fixation d'un peroxyde à la surface de nanoparticules de silice a permis à Kasseh et al. d'initier la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène et de l'acrylate de butyle. Ils ont ainsi obtenu des matériaux nanocomposites polystyrène/silice et polyacrylate de butyle/silice en faisant croître les macromolécules depuis la surface de la nanoparticule [29].

➤ L'incorporation d'une nanoparticule au sein d'un matériau polymère perturbe les macromolécules environnantes. En effet, la présence d'une nanoparticule induit un encombrement stérique si bien que le nombre de conformations accessibles à une macromolécule au voisinage de la surface est réduit comparé au polymère en masse. La structure de la matrice est donc modifiée au voisinage d'une nanoparticule. Par exemple, le taux de cristallinité d'un polymère semi cristallin peut être affecté par la présence d'une nanocharge. Petrovica.E et al ont observé que le taux de cristallinité de polyamide renforcé par des nanoparticules de noir de carbone augmentait de 15% pour une fraction volumique de charge de 15% [30]. Les nanoparticules ont donc favorisé l'organisation des macromolécules et ont joué le rôle d'agent de nucléation.

La nanoparticule développe donc des interactions physico-chimiques avec les macromolécules environnantes qui conduisent à la formation d'une interphase ("boundary layer") entre la surface de la particule et la matrice [31-33]. Typiquement, l'épaisseur de l'interphase dans un nanocomposite varie de 1 à 50 nm selon la taille de la nanoparticule, sa fraction volumique, la nature et l'intensité des interactions polymère/nanocharge. Par exemple, Ou.Y et al [31] ont calculé, à partir de mesures thermomécaniques dynamiques, des épaisseurs d'interphase allant de 1,5 nm à 4 nm pour un élastomère styrène/butadiène renforcé par des particules de silice pyrogénée (50 phr et Oz-,16nm). Ils ont également montré que réduire la polarité de la silice diminuait l'épaisseur de l'interphase, preuve de la diminution de l'intensité des interactions élastomère/silice.

En terme de propriétés, l'interphase diffère de la matrice en masse. Notamment, les macromolécules confinées à la surface de la charge possèdent une mobilité réduite comparée à celle de la matrice [34, 31]. Dutta et al ont montré par des expériences de RMN du proton, que les temps de relaxation spin-spin de chaînes élastomères adsorbées à la surface de particules de noir de carbone étaient inférieurs à ceux de la matrice, preuve de leur moindre mobilité [34].

Plus concrètement, la réduction de mobilité de la couche de polymère adsorbé lui confère une rigidité supérieure à celle de la matrice. Par exemple, Sumita.M et al [35-37] ont étudié l'impact de la taille de particules de silice sur les propriétés mécaniques de polyoléfines. Comme l'illustre la figure I.3, la rigidité est améliorée lorsque la taille du renfort diminuait. L'incorporation de renforts nanométriques a conduit à la formation d'une couche immobilisée de polypropylène à la surface des nanoparticules, ce qui a contribué à augmenter artificiellement la fraction volumique de renforts rigides [36].

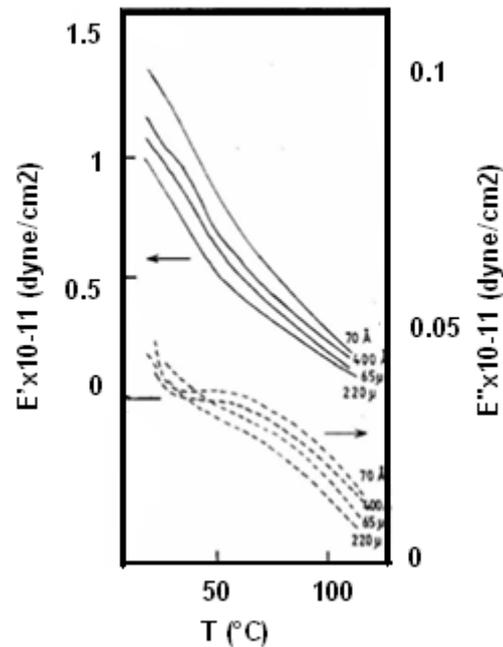


Figure I.3 : Evolution des modules de perte et de conservation d'un polypropylène renforcé par des particules de silice en fonction de la taille du renfort [36]

Ainsi, pour espérer obtenir un matériau composite ayant une structure et des propriétés complètement différentes de celles de la matrice en masse, la fraction volumique de l'interphase doit être prépondérante par rapport au volume total de polymère. Or, l'incorporation d'une charge nanométrique favorise la création de cette interphase grâce à la grande surface développée et à la faible distance interparticulaire [38]. La figure I.4 illustre, pour une fraction volumique donnée, l'évolution de la distance interparticulaire quand le diamètre de la particule diminue de deux décades [39]. La fraction de macromolécules perturbées par les interactions développées avec la particule augmente quand la taille de la particule diminue.

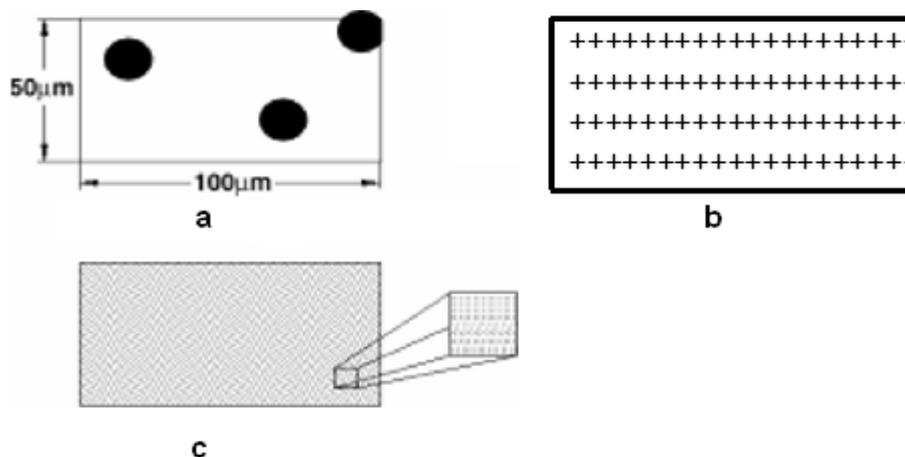


Figure I.4 : Illustration schématique de la répartition de particules représentant 3% d'un volume de $50\,000\,\mu\text{m}^3$: a) 2,86 particules de $10\,\mu\text{m}$ de diamètre b) 2860 particules de $1\,\mu\text{m}$ de diamètre c) $2,86 \cdot 10^6$ particules de 100nm de diamètre [39]

VI.3.2 Structurer le nano-objet sur plusieurs échelles spatiales

En général, une nano-charge n'existe pas sous forme de nanoparticule isolée mais a tendance à s'agréger sous l'action de force colloïdale et à former des structures organisées sur plusieurs échelles. La figure I.5 illustre les organisations multi-échelles d'une silice pyrogénée et d'un silicate lamellaire. Sous l'effet de fortes interactions interparticulaires ou interfeuillet, le nano-objet élémentaire s'agrège pour former une structure ayant une taille dix à cent fois supérieure à celle du nano-objet. A leur tour, ces agrégats engendrent des agglomérats, d'un à deux ordres de grandeur plus grands que les agrégats dont ils sont issus. D'autres nano-objets, comme les clusters hybrides O/I tels que les POSS s'organisent en structures cristallines.

Au sein d'un polymère, un nano-objet conserve sa capacité à se structurer. Or, la dispersion et l'organisation d'une nanoparticule à diverses échelles spatiales jouent un rôle primordial vis-à-vis des propriétés finales du matériau. Par exemple, l'influence d'un silicate lamellaire sur les propriétés barrière est étroitement liée à son degré d'exfoliation et à l'orientation des feuillet [40].



Figure I.5 : Illustration de l'organisation à différentes échelles d'un silicate lamellaire

Les principaux facteurs responsables de l'état de dispersion d'une particule et de sa nanostructuration dans une matrice polymère sont :

- son facteur de forme et ses dimensions
- la nature et l'intensité des interactions particule/particule et particule/polymère
- le procédé d'élaboration ou de mise en œuvre du matériau.

IV.3.2.1 Influence de la géométrie du nano-objet

En plus de sa nature, la capacité d'une particule à s'organiser au sein d'une matrice polymère dépend de sa taille et surtout de sa géométrie.

Celle-ci est caractérisée par le facteur de forme qui est défini comme le rapport entre la dimension la plus grande et la dimension la plus petite de la particule.

Le tableau I.2 donne quelques exemples de valeurs de facteur de forme pour divers types de nanocharges.

Tableau I.2 : Caractéristiques géométriques de différentes nanocharges

Nature de la nano-charge	Géométrie	Dimension	Facteur de forme
Silice pyrogénée	sphérique	$\varnothing = 5-40 \text{ nm}$	1
Whiskers de cellulose	fibrillaire	$\varnothing = 10-20 \text{ nm}$ $L = 11 \text{ }\mu\text{m}$	50-100
Montmorillonite	plaquettaire	$L = 0,5 - 11 \text{ }\mu\text{m}$ $e = 1 \text{ nm}$	500-1000

La géométrie d'une nanoparticule est un facteur essentiel quant à sa nanostructuration au sein d'une matrice polymère.

D'une part, le type de morphologies engendrées dépend du facteur de forme de la nanoparticule. Par exemple, une nanocharge lamellaire, à facteur de forme élevé, conduit à des structures exfoliées ou intercalées, tandis qu'une particule sphérique a plutôt tendance à s'organiser en grappes.

D'autre part, de nombreuses propriétés présentent des modifications très importantes à un seuil critique de fraction volumique appelé, seuil de percolation (mécaniques, rhéologiques, électriques, etc...). Ce seuil, si on considère des nano-objets individualisés, est de sa fraction volumique, de sa taille mais également de son facteur de forme. Plus celui-ci est élevé et plus le seuil de percolation diminue. Par exemple, dans une matrice polyméthacrylate de méthyle, des particules de noir de carbone de facteur de forme 100 percolent à partir de 2% en volume tandis que des particules de facteur de forme 300 percolent dès 0,6% en volume [26].

VI.3.2.2 Influence des interactions particule/particule et polymère/particule

L'état de dispersion et la nanostructuration résultent d'une balance entre les interactions interparticulaires et les interactions polymère/charge. Afin d'obtenir la plus grande surface de contact polymère/charge possible et une bonne cohésion à l'interface, les interactions polymère/charge doivent être favorisées au détriment des interactions particule/particule.

La principale solution consiste à modifier la nature chimique de la surface de la nanocharge.

Premièrement, cette modification de surface peut avoir pour objectif de diminuer les interactions particule/particule afin de faciliter sa dispersion au sein de la matrice. Par exemple, dans le cas de particules de silice, les groupements silanol présents à la surface sont à l'origine d'interactions fortes, mais permettent également de greffer en surface des groupements peu polaires qui limitent la formation de liaisons hydrogène directes ou via des molécules pontantes comme l'eau, et par conséquent le phénomène d'agrégation [34, 35].

Ensuite, cette modification de surface peut être effectuée dans l'optique de promouvoir les interactions polymère/charge. Le traitement de surface des silicates lamellaires en est une parfaite illustration. En effet, l'intercalation de cations organophiles entre les feuillets du silicate diminue les interactions inter-objets, et permet de développer des interactions favorables avec la matrice organique. L'intercalation des macromolécules entre les feuillets est alors facilitée ce qui permet d'obtenir des morphologies exfoliées ou intercalées [31, 32, 41,42].

Enfin, pour assurer une bonne cohésion à l'interface polymère/charge et limiter la séparation de phase, d'autres stratégies consistent à introduire des groupements réactifs (fonctions polymérisables, initiateurs...) à la surface de la particule afin de créer des liaisons covalentes entre la charge et le polymère [31, 27, 29,43]

V. Nanocomposites et interphases

V.1 Interphases

Dans une particule de taille nanométrique, le nombre d'atomes de cœur est comparable au nombre d'atomes de surface. L'aire spécifique de l'interface (aire de l'interface par unité de volume) devient rapidement élevée dans les nanocomposites.

L'existence d'interface modifie localement les propriétés de la matière. Elle est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les atomes de chacune des deux phases avec son environnement [44]. Considérons un nanocomposite composé de particules sphériques A de diamètre d et d'une matrice B et appelons AB l'interface (ou plus rigoureusement interphase) entre les deux phases. La Figure I.6 représente le volume de particule A occupé par l'interface AB pour des épaisseurs d'interface de 10, 1 et 0,5nm. La contribution en volume de l'interphase totale devient prépondérante quand le diamètre de la particule est faible. Si les interfaces sont contrôlées par des forces de courte portée ($\sim 0,5$ nm), le volume d'interphase AB dépasse 50% du volume de la particule quand celle-ci possède un diamètre inférieur à 5nm. La surface a donc un rôle prépondérant sur les propriétés mesurées macroscopiquement. Il faudra donc définir en détail la surface matrice-renfort pour étudier le système.

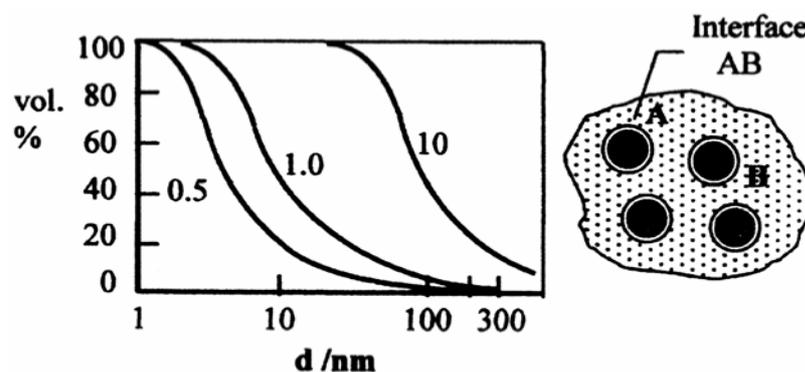


Figure I.6 : Pourcentage du volume de la particule A occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10nm) en fonction du diamètre de la particule A.

VI. Nanocomposites à renforts silicates

Une des difficultés pour diminuer la taille des renforts dans les composites est d'obtenir une dispersion homogène des feuillets sans formation d'agrégats. Les argiles présentent la particularité de gonfler spontanément dans un milieu aqueux et de pouvoir se disperser en feuillets d'épaisseur nanométrique. Cependant, elles ne présentent pas ce comportement

lorsqu'elles sont immergées dans un milieu organique. Il est alors nécessaire de les modifier chimiquement pour rendre cette dispersion possible dans les polymères.

Les nanocomposites polymère/argile ont connu un essor important depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota est parvenue à disperser des feuillets d'argile dans des polymères de type polyamide afin d'améliorer leurs propriétés thermo-mécaniques [45]. Ces premiers travaux ont montré une amélioration globale des propriétés mécaniques, du module d'Young, de la résilience ainsi que de la tenue thermo-mécanique. Les nanocharges utilisées étaient des argiles modifiées du groupe des smectites. L'argile composant nos matériaux en fait aussi partie. Il s'agit de la fluorohectorite synthétique, un minéral composé de silicate de magnésium et de lithium appartenant à la famille des phyllosilicates et au groupe des smectites.

Dans ce qui suit nous décrivons plus précisément la structure et les propriétés de cette argile.

VI.1 Classification et structure des silicates

a) Les phyllosilicates

Les phyllosilicates, aussi appelés silicates lamellaires, sont des matériaux silicatés, formés de particules idéalement considérées comme feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets - ou lamelles - sont constitués d'un empilement de couches d'atomes d'oxygène tétraédriques (T) et octaédriques (O). Un exemple de phyllosilicate est donné à la Figure I.7. Selon le type d'empilement, il existe deux sortes de phyllosilicates :

- La famille des phyllosilicates 1:1 ou T : O
- La famille des phyllosilicates 1:2:1 ou T : O : T dont les smectites font partie.

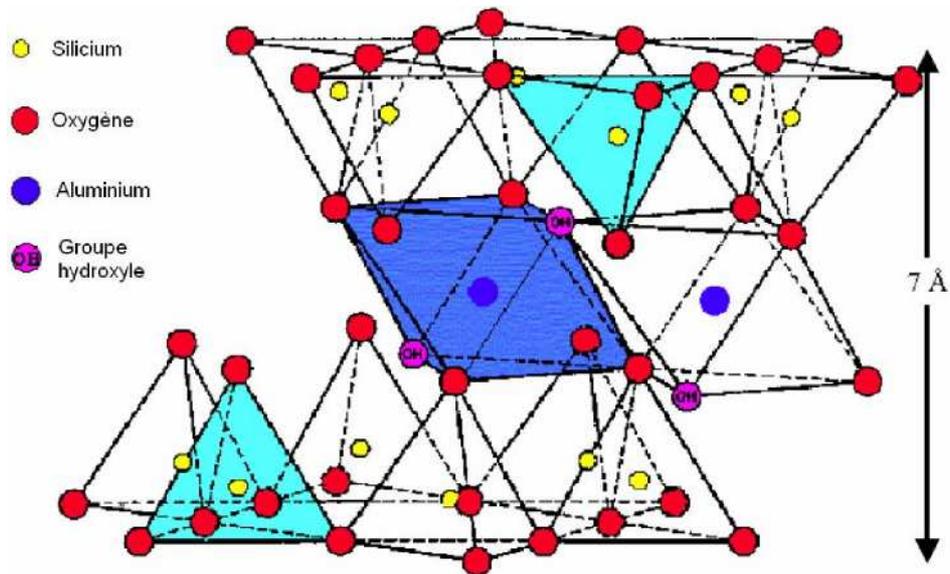


Figure I.7 : Structure cristallographique d'un phyllosilicate : la pyrophyllite

Les différents phyllosilicates se distinguent ensuite par la localisation et le type d'atome situé au centre des tétraèdres et des octaèdres. Au centre des tétraèdres, il y a des atomes de silicium qui peuvent dans certains cas être substitués par d'autres atomes. Au centre des sites octaédriques on trouve des atomes d'aluminium qui peuvent être substitués par des anions métalliques qui sont le plus souvent de type Li^+ , Na^+ , Ca^+ , K^+ , Mg^{2+} . Ceux-ci vont se placer dans les sites stériquement les moins encombrés et les plus proches de sites déficitaires. Quand deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations, le minéral est classifié comme dioctaédrique. Il est qualifié de trioctaédrique lorsque tous les sites octaédriques sont occupés par des cations. Cette structure lamellaire est extrêmement tolérante vis-à-vis des substitutions et offre un très large choix de structure solide à travers un large éventail de compositions possibles.

Les phyllosilicates se différencient par l'existence de ces substitutions isomorphes. Le Tableau I.3 résume la classification des phyllosilicates T : O : T.

Le Tableau I.3 résume la classification des phyllosilicates T : O : T.

Charge x Du feuillet (électron/maill)	Distribution des substitutions	Group e	Sous groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitution s	Cations compensateur s
x>0.6	Désordonnée	Mica	Mica dur x≈2	Margarite	2	Tétraèdres	Ca ²⁺ anhydre
				Clintonite	3		
			Mica x≈1	Muscovite Illite	2		K ²⁺ anhydre
				Phlogopite s Biotites	2		
		Vermiculite 0.9<x<0.6	-	Vermiculite dioctaédrique	2		Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , hydratés
				Vermiculite trioctaédrique	3		
x>0.25	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraèdres	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ hydratés
				Hectorite		Octaèdres	
			Mmt	Montmorillonit e	2	Octaèdres	
				Beidellite		Tétraèdres	
x=0	-	Pyroohylite -Talc		Pyrophyllite Talc	2	Aucune substitution	aucun
				Minnesotaite	3		

Une conséquence importante de ces substitutions est l'apparition d'un déficit de charge au sein du feuillet qui est contrebalancé par l'apparition de cations, appelés ions compensateurs, dans la galerie. Selon le type de phyllosilicate, ces ions peuvent être hydratés ou non. On trouve en principe des cations de type Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺. Lorsqu'un type de cation est présent dans la galerie, il peut être facilement remplacé par un ion d'un autre type. La charge négative permanente du feuillet détermine la capacité d'échange cationique (CEC), qui est une caractéristique très importante de l'argile. La CEC est la quantité de cation monovalent qu'il est possible de substituer aux cations de l'espace interfoliaire pour compenser la charge de 100g d'argile. Elle est exprimée en unité de charge par masse d'argile sèche ou plus communément en milliéquivalent par 100g (meq/100g). 1 meq vaut 96.5 Coulomb.

Cette charge de surface n'est pas localement constante mais varie d'une couche à une autre et elle doit être considérée comme une valeur moyenne sur tout le cristal. Pour les smectites naturelles, elle est comprise entre 50 et 100 meq/100g.

La Figure 1-7 montre la structure cristalline de la pyrophyllite. Les cations occupant les sites octaédriques sont des atomes d'aluminium.

En considérant la charge contenue dans la cellule unité(*), il est possible de séparer les phyllosilicates en 4 catégories (voir Tableau I.3) : les talc-pyrophyllites, les smectites, les vermiculites, les micas. Les membres de chaque groupe se distinguent par le type et la localisation des cations dans le réseau d'atomes d'oxygène. Les feuillets de smectite ont une charge globale variant de 0.4 à 1.2 électrons par maille.

Les phyllosilicates forment un groupe de minéraux dont les membres diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Par exemple, dans le seul groupe des smectites, la montmorillonite et l'hectorite ont leurs propres caractéristiques. La première se présente sous forme de feuillets anisotropes, souples, de grande taille (plusieurs centaines de nanomètres), alors que la seconde, plus rigide, se présente sous forme de lattes avec des dimensions latérales allant de 300 à 1000nm.

(*) Les phyllosilicates T : O : T peuvent être idéalisés comme un réseau d'atomes d'oxygène qui peut être décrit par la répétition d'un motif unitaire. Dans cette cellule unitaire il y a 20 atomes d'oxygène, 4 groupes hydroxyles, 8 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques.

b) La fluorohectorite :

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les phyllosilicates présentent des similitudes (structure lamellaire) et chaque membre présente des spécificités. Nous allons maintenant restreindre notre étude à la fluorohectorite. Il s'agit de la smectite présente dans nos nanocomposites. La fluorohectorite $Nax \text{ inter}-(Mg_{3-x}Li_x)_{oct}Si_4tetraO_{10}F_2$, où x représente le degré de substitution d'ions Mg^{2+} par des ions Li^+ , a une formulation proche de celle de l'hectorite : $Nax(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2$ qui est une argile naturelle. Les feuillets sont classés comme trioctaédriques car tous les sites octaédriques sont occupés par des ions lithium et

magnésium. La charge du feuillet provient de ces substitutions. La fluorohectorite diffère de l'hectorite naturelle car les groupes hydroxyles (OH) ont été remplacés par des atomes de fluor (F). La charge négative des feuillets est compensée par des ions Na^+ hydratés présents dans l'espace interfoliaire. La Figure I.8 schématise la structure de la fluorohectorite.

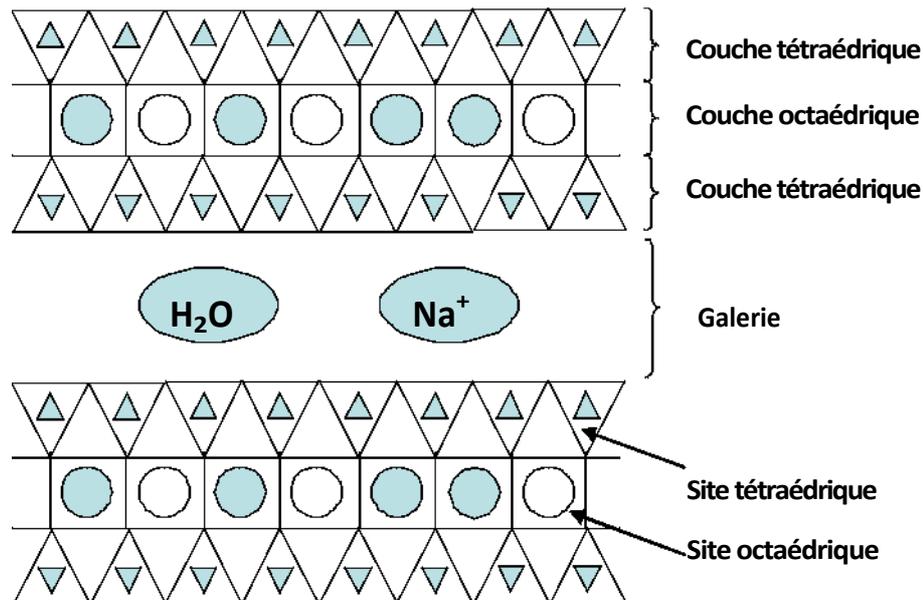


Figure I.8 : Structure de la Na-fluorohectorite. ▲ Si ● Mg^{2+} ○ Li^+

Les particules de fluorohectorite forment des cylindres de diamètre pouvant atteindre le micromètre et d'épaisseur de 1nm. Cela engendre un facteur de forme exceptionnel (jusqu'à 2000) et les particules sont assimilables à des disques. Le feuillet possède une charge globale de 1.2 électrons par maille Si_8O_{20} . Cette charge définit le nombre x d'ions Li^+ substitués aux ions Mg^{2+} et est très supérieure à celle des smectites naturelles dont la charge est de 0.2 à 0.6 électron par maille.

Cette organisation à l'échelle atomique peut être considérée comme un premier niveau d'une structure multi-échelle (voir Figure I.9).

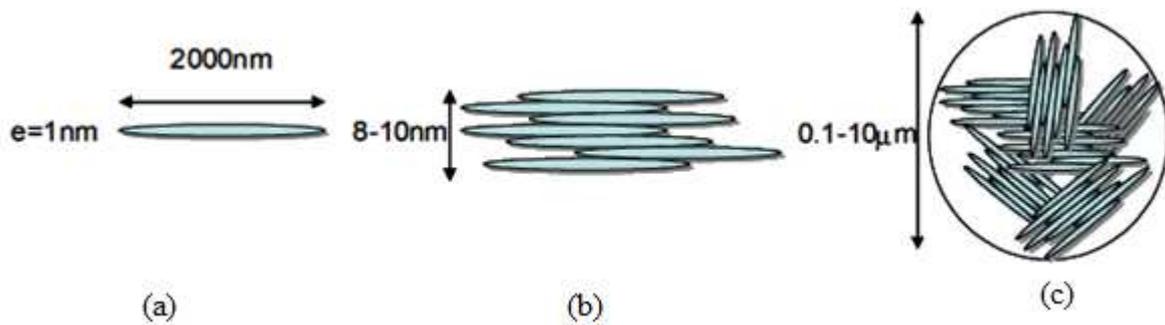


Figure I.9 : Structure multi-échelle de la fluorohectorite.

(a) le feuillet, (b) la particule élémentaire, (c) l'agrégat

VI.2 Organisation des feuillets

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs (Na^+) et les feuillets (Figure I.9--b). Elle fait généralement entre 8 et 10 nm d'épaisseur. La localisation des charges au sein du feuillet empêche deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement en zigzag des feuillets à l'intérieur de la particule primaire. La particule présente donc un désordre dans le plan (x,y) mais les feuillets sont tous perpendiculaires à une même direction (z).

Le niveau supérieur d'organisation est appelé agrégat (Figure I.9-c). C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à $10 \mu\text{m}$.

VI.3 Comportement en milieu aqueux : gonflement

Une propriété importante de la fluorohectorite est sa propension à absorber une grande quantité d'eau par hydratation des ions présents dans les galeries. Elle est donc hydrophile. Une conséquence de cette aptitude est le gonflement de l'argile. Il consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La distance peut atteindre, à pression atmosphérique, une centaine d'ångströms. Cela est possible grâce aux cations compensateurs hydratés qui intercalent des couches d'eau au sein de la galerie. Il est possible de distinguer l'eau liée au feuillet, par hydratation des ions, de l'eau libre à tous les niveaux d'échelle de la structure (eau interfoliaire, eau interparticulaire, eau interagrégats).

Ces propriétés vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. De plus, tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction entre les feuillets et les ions compensateurs est réduite par l'écran joué par la couche tétraédrique. C'est pour cette raison que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement.

Les mécanismes de gonflement peuvent être décomposés en deux classes : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

Le gonflement cristallin est aussi appelé hydratation initiale. Il entraîne une augmentation de la distance interfoliaire de 8 à 15 Angströms dans le cas de la fluorohectorite. Il consiste en l'hydratation des surfaces internes et des cations présents dans la galerie.

Le gonflement osmotique est aussi appelé gonflement macroscopique ou libre. Il se produit lorsque plusieurs couches d'eau se sont formées entre les feuillets. Ce sont les forces osmotiques, dues aux concentrations ioniques relativement fortes dans la galerie qui sont responsables du gonflement continu du matériau. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface du feuillet, l'eau n'est plus liée et devient libre.

L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des ions compensateurs, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Le gonflement continu des smectites résulte lui, d'un compromis entre les forces répulsives et osmotiques et les forces attractives entre les feuillets. Si les ions compensateurs sont fortement adsorbés sur chaque surface en vis-à-vis, l'attraction entre les feuillets est alors suffisante pour contrer le gonflement osmotique.

Ainsi, il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs :



Pour des teneurs en eau plus importantes, on ne parle plus de gonflement mais de dispersion ou de suspension de l'argile dans l'eau.

VII. Dispersion des renforts dans une matrice thermoplastique

VII.1 Modification de surface des phyllosilicates

L'enjeu est de disperser ces argiles dans un milieu non plus aqueux mais organique. Comme nous l'avons vu, à l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés favorise le gonflement et la dispersion de la fluorohectorite en milieu aqueux. La dispersion des feuillets dans un milieu organique, comme une polyoléfine, est impossible car l'encombrement stérique et le caractère apolaire des chaînes du polymère ne permettent pas leur insertion dans l'espace interfoliaire. Il est donc nécessaire de modifier l'argile pour pouvoir la rendre organophile et augmenter la distance interfoliaire et ainsi disperser la fluorohectorite dans une matrice de polypropylène. La méthode la plus couramment employée est l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles.

Les substituants les plus utilisés sont les ions alkylammonium (Figure I.10). Le rôle du cation alkylammonium dans les organosilicates, nom donné aux silicates rendus organophiles, est de diminuer l'énergie de surface des feuillets inorganiques et d'améliorer les caractéristiques de mouillage dans un polymère [46].

Cette modification se fait en milieu aqueux, dans lequel les feuillets gonflent aisément. L'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium par les ions alkylammonium est alors facilité car les distances interfoliaires augmentent.

Cette distance interfoliaire est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkylammonium au sein de la galerie. Elle dépend elle-même du taux, du type, et de la taille de l'ion échangé ainsi que des conditions du milieu comme la température et la pression. Le taux d'ions échangés dépend lui, du type d'argile, du type d'ions compensateurs et de la concentration en ions présents dans la solution.

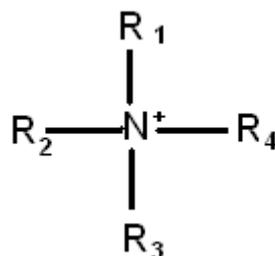


Figure I.10 : Ions alkylammonium quaternaires. R_1, R_2, R_3, R_4 sont les radicaux possibles.

Si $R_4=H$: ions tertiaires ; si R_4 et $R_3 = H$ ions secondaires ; si R_1, R_2 et $R_3 = H$ ions primaires

a) Influence du type d'argile

Plus l'argile a une aptitude au gonflement, plus l'échange cationique est possible. Inversement, plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. Le mica, par exemple, présente de très fortes interactions avec les cations compensateurs car les substitutions sont localisées sur la couche tétraédrique. Il présente en conséquence une faible aptitude au gonflement.

La fluorohectorite favorise l'échange cationique car les substitutions sont localisées sur la couche octaédrique et les interactions feuillets-ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique. La capacité d'échange cationique joue un rôle important dans le gonflement car plus les feuillets possèdent de sites compensables, plus ils peuvent adsorber d'ions. Cependant, si la densité de site est trop élevée les feuillets sont trop fortement liés et le gonflement est impossible ce qui interdit tout échange cationique. La montmorillonite et l'hectorite présentent un bon compromis entre une échange cationique suffisamment forte pour permettre une modification organophile de l'argile et suffisamment faible pour permettre une séparation des feuillets.

b) Influence du type de cation compensateur

Le cation compensateur que l'on souhaite remplacer a également une influence. Cela est lié à son rôle lors du gonflement de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture de la galerie et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facile. Ainsi les cations de type K^+ , NH_4^+ , Cs^+ qui sont volumineux et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à une distance interfoliaire de l'ordre du nanomètre (feuillets « collapsés ») alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à deux couches d'eau (12 à 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets.

L'effet de la charge portée par le cation a été étudié. Pour un même ion alkylammonium un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 -80% avec des montmorillonites contenant des ions magnésium ou calcium.

c) Influence de l'ion alkylammonium

Le type de fonction portée par la chaîne alkyle est un paramètre guidé par la matrice du nanocomposite. La fonction insérée dans l'espace interfoliaire est choisie en vue du type d'interaction recherchée avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. Ces liaisons peuvent être de nature physico-chimique (Van der Waals) dans le cas des matrices peu réactives comme les polyoléfines, ou covalente lorsque l'on souhaite initier une réaction de polymérisation in situ [47].

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire portée par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

Le type d'ion est un facteur crucial, les amines primaires s'échangeant plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. La force des interactions décroît lors de l'utilisation d'amines primaires par rapport aux amines secondaires et tertiaires. Le choix pour nos matériaux d'étude est une amine primaire car le matériau final possède de meilleures caractéristiques résistance/rigidité [48] probablement dues à ces modifications de surface des phyllosilicates.

La longueur de la chaîne est un paramètre critique pour l'efficacité de l'échange. Ainsi les ions NH_4^+ , de petite taille, et ceux comportant un ou deux groupements méthyles peuvent se loger dans les cavités hexagonales de la couche tétraédrique, ce qui renforce leurs interactions avec les feuillets et rend l'échange moins réversible. Cependant, plus la chaîne carbonée est longue plus l'espace interfoliaire est important [48]. Dans une structure intercalée, il existe un pic de diffraction dû à l'interaction des rayons X avec la structure feuilletée périodique. L'exfoliation s'accompagne de la disparition de ce pic de diffraction due à la perte de périodicité.

Une étude de Reichert et al. [49] montre que pour obtenir un nanocomposite exfolié, une chaîne de 18 atomes de carbone est nécessaire. Pour ces raisons, nos argiles ont été modifiées par l'octadécylamine (Figure I.11).

Dans nos matériaux, l'exfoliation totale est rarement atteinte : il existe toujours des parties intercalées, voire même des agrégats. Des observations ont tenté de décrire la densité de surface des particules d'argile en les classant par taille de particules [50]. Il est nécessaire de définir différentes classes de particules selon le nombre de feuillets qui composent la

particule et la taille des agrégats [51]. Les différentes classes sont toutes représentées dans un même échantillon, seules leurs fréquences d'apparition changent. Ainsi, un échantillon que l'on appelle exfolié est majoritairement composé de feuillets isolés mais va posséder un certain nombre de particules micrométriques (gros tactoïdes ou agrégats de tactoïdes).

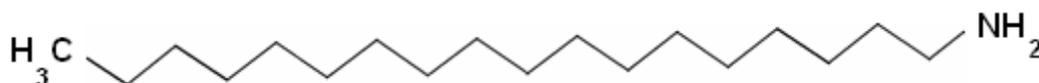


Figure I.11 : L'octadécylamine

Pour compléter la description de nos matériaux, comme des tactoïdes sont toujours présents, il est nécessaire de décrire l'organisation des ions modifiés dans la galerie. Elle dépend de la longueur de la chaîne carbonée. A l'aide de la spectroscopie IRTF, il est possible de sonder la structure et l'Infrarouge à transformée de Fourier l'organisation des molécules près de la surface du feuillet. Il apparaît [52] que plus le nombre d'atomes de carbone est élevé plus les chaînes adoptent une structure ordonnée (Figure I.12). Pour les chaînes possédant un nombre d'atomes de carbone égal à 6, les molécules sont isolées les unes des autres, les fréquences de vibration des groupes CH_2 sont proches de celles d'un état gazeux. Pour les chaînes de taille intermédiaire (possédant moins de 12 atomes de carbone) les comportements sont proches d'un état liquide, et pour les chaînes longues (18 atomes de carbone) le comportement est proche d'un cristal liquide.

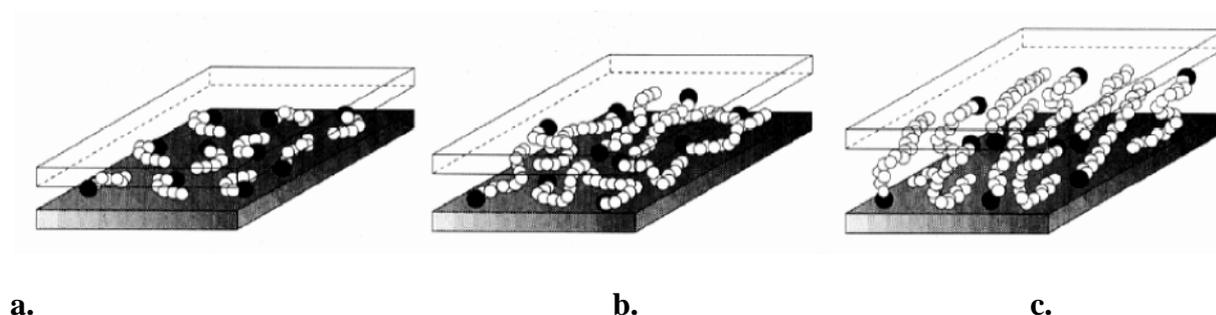


Figure I.12 : Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la fluorohectorite pour (a) de courtes chaînes, (b) des chaînes de longueur intermédiaire, (c) de longues chaînes. Les cercles vides (\circ) représentent les segments CH_2 ,; les cercles pleins (\bullet) les têtes cationiques.

De plus, les conformations adoptées par les chaînes alkyles dépendent également de la concentration en ions alkyles par rapport à la CEC de l'argile [53]. Une première couche s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique puis, si la concentration est suffisante, d'autres couches s'adsorbent sur la première chaîne alkylée. Les interactions

chaîne-chaîne sont alors de type Van der Waals. La Figure I.13 résume les différents types d'organisation observés.

Ces conclusions sur la caractérisation structurale sont issues des analyses de diffraction des rayons X (XRD) qui sondent seulement la distance interfoliaire. Toutefois, ces organisations semblent non réalistes car elles supposent que tous les segments de la chaîne alkyle sont dans une conformation trans. Or, la différence d'énergie entre les conformations trans et gauche est faible (2.5 KJ/mol), ce qui autorise un grand nombre de conformations possibles. Ainsi il est possible de trouver plusieurs arrangements de chaînes qui aboutissent à la même distance interfoliaire (Figure I.14).

La température joue également un rôle dans la structure des ions [52]. L'augmentation de la température ambiante se traduit par une augmentation du désordre dans l'organisation des ions, jusqu'à passer d'une structure cristal à une structure liquide. Cette désorganisation s'accompagne d'une augmentation de la distance entre feuillet. Les analyses calorimétriques différentielles montrent la présence d'un pic pour la montmorillonite à 50°C confirmant cette hypothèse [52].

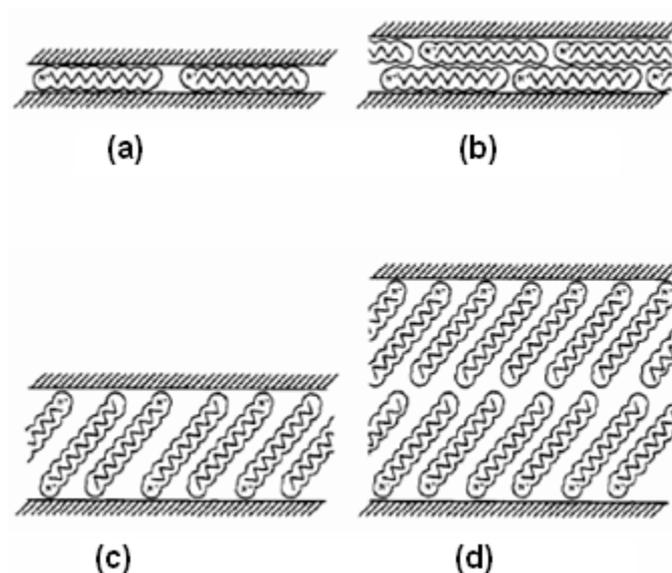


Figure I.13 : Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfoliaire :

(a) monocouche, (b) bicouche, (c) paraffinique monocouche, (d) paraffinique bicouche.

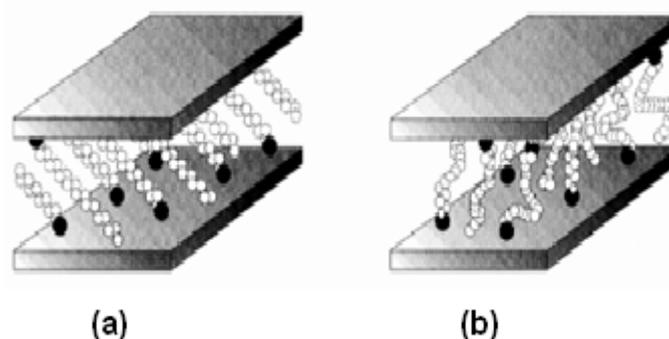


Figure I.14 : Différents arrangements d'ions alkylammonium aboutissant sur une même distance interfoliaire :

(a) tous les segments des chaînes sont en conformation trans, (b) chaînes avec de nombreux conformères gauches. Les cercles ouverts (○) représentent les segments CH₂, les cercles fermés (●) les têtes cationiques.

VII.2 Utilisation d'un agent compatibilisant

Dans le cas des polyoléfines, composés faiblement réactifs, la modification de l'argile pour augmenter les interactions organophiles ne suffit pas pour individualiser les feuillets et permettre leur dispersion. L'action des ions reste limitée à l'augmentation de la distance interfoliaire. Il faut ajouter un agent tiers, qui va permettre l'insertion des chaînes de polymère dans les galeries. Il est appelé agent compatibilisant et crée les interactions nécessaires à la dispersion des feuillets. Généralement cet agent est un polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (Figure I.15). Cet agent a une action double :



Figure I.15 : Anhydride maléique

Premièrement, le groupement anhydride ou acide (lorsque l'anhydride est hydrolysé) agit comme une tête polaire capable d'interagir avec les parties polaires des ions compensateurs échangés et avec les atomes d'oxygène en surface des feuillets d'argile. Ces interactions constituent alors la force motrice nécessaire à l'insertion de chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire. L'insertion des chaînes du polymère dans tout le volume de la galerie est alors possible.

Deuxièmement, les chaînes de polypropylène greffées interagissent avec celles de la matrice par inter-diffusion et/ou co-cristallisation si elles sont de même nature et ont une viscosité similaire. Cette action est nécessaire pour éviter l'apparition de deux phases : une renforcée et l'autre pas. En effet, toutes les chaînes ne sont pas greffées. Généralement un mélange de 20% de polypropylène greffé est ajouté à du polypropylène non greffé. De plus, dans le polypropylène greffé, toutes les chaînes ne le sont pas. Le greffage de l'anhydride maléique sur les macromolécules de polypropylène s'effectue par une réaction utilisant un peroxyde qui conduit à de nombreuses réactions rentrant en compétition. La Figure I.16 ne présente que les principales réactions. Il peut se produire des coupures de chaînes, ce qui implique une diminution de la masse molaire avec le taux de greffage [54]. Il y a apparition de deux populations : les macromolécules greffées, de faible masse molaire, les macromolécules non greffées, de masse molaire plus élevée.

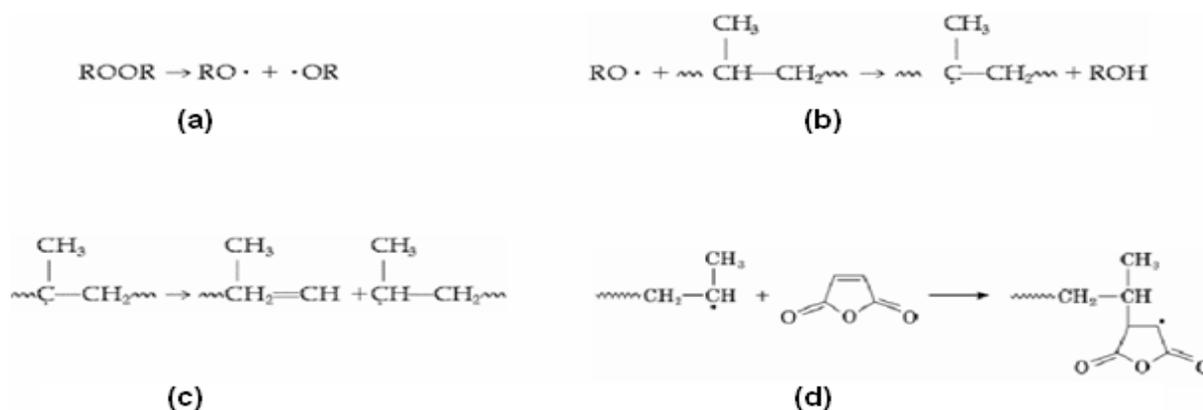


Figure I.16 : Principales réactions apparaissant lors de la greffe de l'anhydride maléique sur le polypropylène [15] : (a) décomposition du peroxyde en deux radicaux; (b) création d'un macroradical par abstraction d'un atome d'hydrogène; (c) Coupure de chaîne (â-scission); (d) greffe sur le macroradical

Le choix de l'agent compatibilisant est important pour obtenir l'exfoliation. Les chimistes doivent donc trouver le couple (concentration en peroxyde - concentration en anhydride maléique) qui aboutit sur un couple (taux d'anhydride maléique greffé - masse molaire) permettant la séparation des feuillets. En effet, il apparaît que le taux de greffage contrôle la force motrice nécessaire à la séparation des feuillets. Cependant, il faut une masse molaire suffisante pour avoir une co-cristallisation et éviter le confinement des feuillets [55]. Un optimum est donc à déterminer entre masse molaire et taux de greffage pour permettre l'exfoliation sur tout le volume du matériau. De plus, il faut tenir compte de la viscosité de l'agent comptabilisant :

- Les viscosités de la matrice et de l'agent comptabilisant doivent être similaires à l'état fondu afin d'obtenir un mélange homogène lors de l'extrusion (de plus, le mélange doit pouvoir co-cristalliser).
- La viscosité du comptabilisant doit permettre son insertion par diffusion dans les galeries interfoliaires.

VIII. Les différentes morphologies des composites polymère/Montmorillonite

Selon le type de polymère, d'argile et de méthode de mélange, trois types de composites peuvent être obtenus (Figure I.17).

Le premier est un microcomposite classique. Dans ce cas, l'argile est simplement dispersée dans la matrice polymère, sans aucune insertion de chaînes polymères dans l'espace inter-feuillets. Les propriétés de ce type de composite ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine. Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets d'argile, et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets est mesurée, on parle alors de nanocomposite intercalé. Enfin, on parle de nanocomposite exfolié si les feuillets sont complètement séparés (ou délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée. Elle est potentiellement la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau. Mais il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite. Les deux structures peuvent en effet très bien coexister au sein d'une même matrice [56].

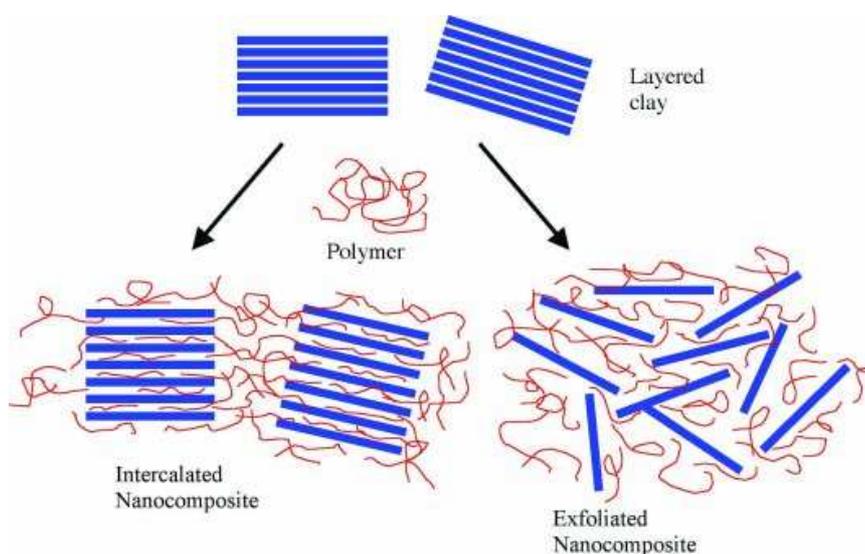


Figure I.17 : Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/Montmorillonite

IX. Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

IX.1 La polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota [57,58], par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de Montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein [59, 60].

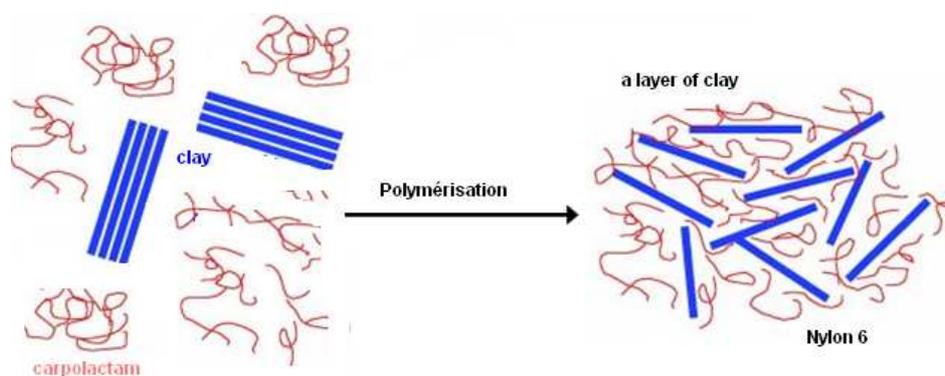


Figure I.18 : Illustration schématique de la préparation de Nanocomposites nylon-6/Argile par polymérisation in-situ d'après Usuki et al. [57].

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (figure I.18). Dans les premiers travaux du groupe Toyota, la montmorillonite était « gonflée » avec un α , ω -amino acide ($\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{NH}_2^+$) servant à écarter plus ou moins suivant la valeur de n les feuillets et à catalyser la polymérisation par ouverture de cycle du ϵ -caprolactame.

Il est généralement utilisé des Montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des nanocomposites à base de PMMA ou de PS [61-63].

Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation [64]. Lan et al. [65] montrent dans le

cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation intralamellaire et extralamellaire pour obtenir au final des nanocomposites à structure exfoliée. Des nanocomposites à base de polyoléfines ont aussi pu être fabriqués à partir de la polymérisation in-situ [61]. Alexandre et al. [66] ont développé une méthode appelée « polymerization-filling » pour le PE, où les charges ne sont pas modifiées par un tensioactif. Ils fixent un catalyseur de coordination incluant des metallocènes activés au methylaluminoxane (MAO) pour polymériser l'éthylène. La polymérisation se fait en autoclave à 70°C avec une surpression de d'hydrogène. Ils ont ainsi réussi à obtenir des structures exfoliées.

IX.2 L'intercalation en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [59], ce qui favorise la formation du nanocomposite.

Cette méthode fut efficacement utilisée dans le cas du polyoxyde d'éthylène [67, 68-70] en utilisant différents solvants plus ou moins polaires, mais aussi avec de nombreux autres polymères.

Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

IX.3 La préparation en phase fondue

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue de Vaia et al. [71,72] est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré (figure I.19) qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une fluoro-hectorite organomodifiée. La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes. De

plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser.

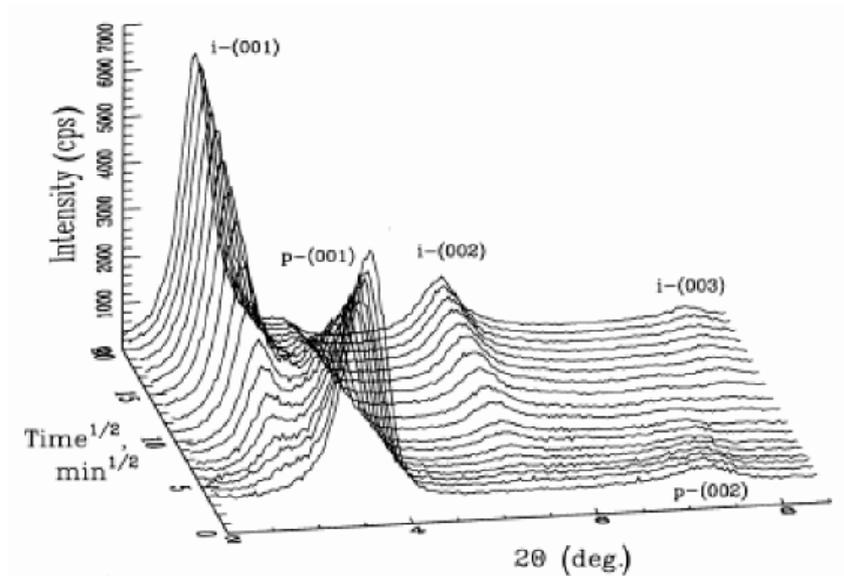


Figure I.19 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al. [72].

D'un point vu théorique, c'est principalement la thermodynamique qui semble gouverner l'intercalation du polymère. Vaia et al. [73, 74] utilisent la théorie du champ moyen prenant en compte la balance entre les pertes d'entropie dues au confinement et le gain lors de l'écartement des feuillets, mais aussi en considérant l'importance de l'aspect enthalpique du mélange. Balazs et al. [75-80] utilisent la théorie du champ self-consistent afin de déterminer les facteurs prépondérants pour l'intercalation et prennent en compte l'anisotropie des particules et suivent un modèle d'Onsager afin d'établir des diagrammes de phases. Leurs principaux résultats sont :

- La nécessité d'avoir des tensioactifs dont la longueur de la chaîne alkyle soit proche de celle du polymère pour d'obtenir une interphase améliorant la séparation des lamelles. Le polymère a ainsi un plus grand degré de liberté conformationnelle. Des structures intercalées ou exfoliées peuvent être obtenues même en présence d'interactions faiblement défavorables.

- Une densité élevée des greffages peut être néfaste à l'intercalation.
- La possibilité d'obtenir des phases isotropes ou nématiques, mais aussi smectiques A, en colonnes, en « château de carte » (plastic-solid) et cristallines [81].

Ces structures dépendent principalement de la miscibilité (qui diminue quand les chaînes du polymère sont longues), du facteur de forme des particules et de la force des interactions inter-particules. Fornes et al. [82, 83] ont regardé l'influence de la longueur des chaînes d'un Nylon sur la dispersion de particules de Montmorillonite. Les mélanges sont effectués avec un mélangeur bi-vis corotatives. Avec la figure I.20, ils proposent un schéma expliquant les effets responsables de la dispersion au cours d'un mélange en phase fondu. Cette proposition est en accord avec celle proposée aussi par Huang et al. [84].

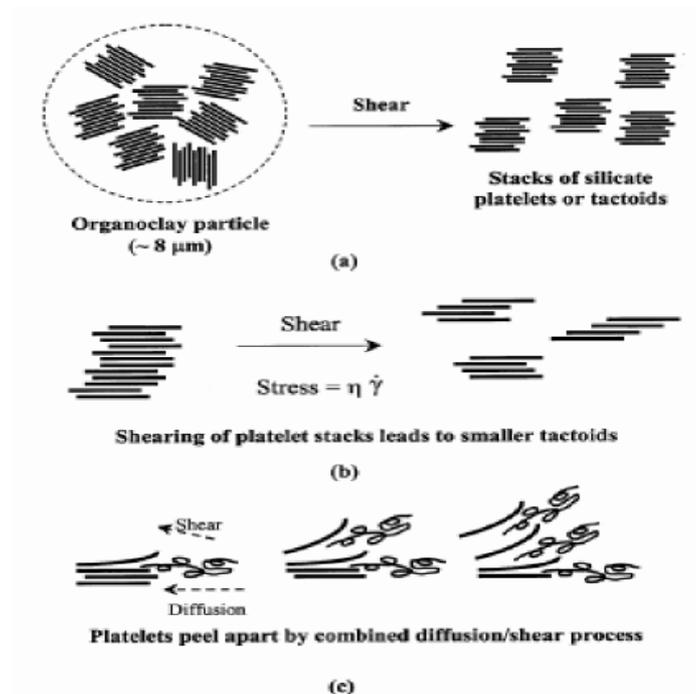


Figure I.20 : Schéma représentant les différentes échelles de dis durant un mélange en phase fondu.(a) rupture de l'agrégat primaire, (b) rupture des tactoïdes sous cisaillement et (c) exfoliation des lamelles d'après Fornes et al. [82].

En confirmant par des mesures de DRX et de MET, ils expliquent que le transfert de contrainte durant le mélange est prépondérant pour casser les agrégats primaires et que l'exfoliation est favorisée par une viscosité élevée. A partir de ces résultats, Shah et al. [85] ont développé un procédé de préparation en deux étapes. Dans un premier temps, ils préparent un mélange maître avec un polymère de masse molaire élevée pour obtenir une bonne

exfoliation. Dans une deuxième étape, ils incorporent ce mélange dans un polymère de viscosité plus faible afin de diminuer la viscosité de l'ensemble.

En diminuant la température de préparation et augmentant ainsi la viscosité, Di et al. [86] ont obtenu une meilleure dispersion de leurs charges confirmant l'utilité d'un fort cisaillement permettant de casser l'amas primaire. On peut aussi remarquer que le fait de baisser la viscosité permet d'augmenter la vitesse de diffusion des chaînes. Mais Incarnato et al. [87] montrent que ses deux effets peuvent se compenser pour obtenir le même degré d'exfoliation. D'autres auteurs comme Kim et al. [88] ont montré que la diffusion de chaînes courtes dans les galeries des phyllosilicates pouvait être prépondérante pour l'obtention d'une structure exfoliée (dans le cas d'interactions favorables entre la matrice et les chaînes modifiant les phyllosilicates), tout en confirmant l'utilité du cisaillement pour casser les amas primaires.

Dennis et al. [89] ont étudié l'influence de la forme des vis. Le profil doit permettre d'obtenir un fort cisaillement au début pour casser les amas puis une zone moins cisailant avec un long temps de résidence pour permettre au polymère de s'intercaler. Ils relèvent aussi l'importance du traitement chimique des particules.

L'utilisation des polyoléfines telles que les polypropylènes (PP) ou les polyéthylènes (PE) serait considérablement avantageuse pour l'industrie. Cependant, la structure apolaire des chaînes ne permet pas d'obtenir facilement des nanocomposites exfoliés. C'est pour cela qu'un grand nombre de publications mettent en jeu la présence d'agents compatibilisants lors de la préparation en phase fondue [90-97].

Kawasumi et al. [92] présentent un schéma modélisant le phénomène de dispersion de nanoparticules dans un polypropylène PP en présence d'un agent compatibilisant le polypropylène greffé anhydride maléique PP-g-MA (figure I.21). Ils proposent un mécanisme en deux étapes :

- Dans un premier temps, les chaînes de PP-g-MA s'introduisent entre les feuillets d'une argile organomodifiée. Ce mécanisme est favorisé par les interactions entre les groupements anhydrides maléiques (ou acides carboxyliques provenant de l'hydrolyse) et les atomes d'oxygène des silicates. On observe une augmentation de l'espace interfoliaire favorisant l'exfoliation.
- Dans un deuxième temps les chaînes de polymère de la matrice s'intercalent, ce d'autant plus facilement que le compatibilisant aura écarté les feuillets.

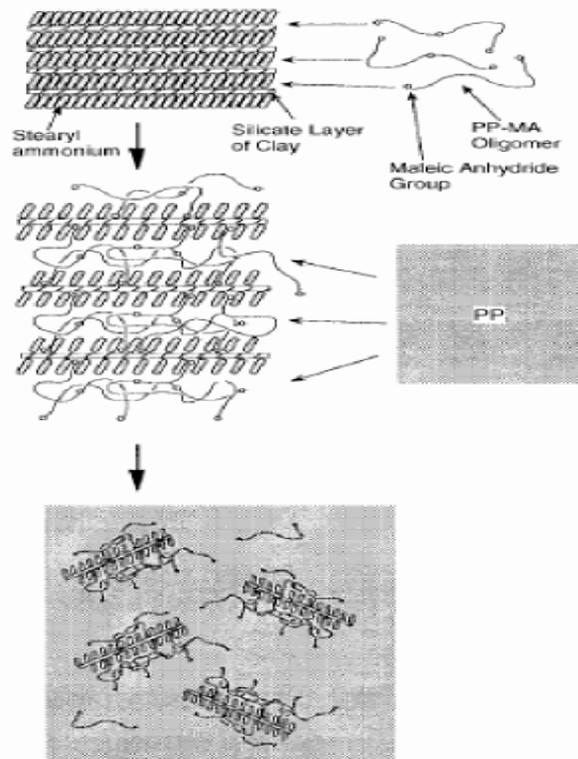


Figure I.21 : Schéma général présentant l'intercalation en phase fondue en présence d'agent compatibilisant d'après Kawasumi et al. [92].

Cette approche peut être particulièrement intéressante d'un point de vue commercial, en proposant à la vente des master batch (très concentrés en argile et en agent compatibilisant). Le principal problème rencontré par les auteurs est ici l'immiscibilité qui existe entre le polymère de la matrice et l'oligomère servant d'agent compatibilisant.

Sachant que les interactions polymères/particules favorables peuvent être à l'origine d'une amélioration de la dispersion, Chrissopolou et al. [98] ont regardé la préparation de Nanocomposites à base de PE en modifiant ces interactions.

Ils utilisent trois types d'additifs : un PE fonctionnalisé diméthylammonium jouant le rôle d'un tensioactif, favorisé par des interactions entre les particules et le polymère chargé positivement, un polymère dibloc PE/PMMA où la polarité des groupements carboxyles du PMMA permet l'intercalation, et un PE greffé avec des anhydrides maléiques (compatibilisant) qui ont des interactions positives avec les particules. L'obtention de structures intercalées ou exfoliées dépend du type d'additifs utilisé. Ils concluent qu'un des facteurs prépondérants dans la

dispersion est aussi le rapport additifs/inorganique dans le cas du PE-g-MA. Un rapport 0,45/1 conduit à un système immiscible, tandis qu'un rapport 4,5/1 conduit à une structure exfoliée.

X. Propriétés et premières applications commerciales des Nanocomposites [99]

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

Certains industriels ont choisi de commercialiser des mélanges maîtres comme PolyOne Corporation [100] qui propose toute une gamme de produits sous le nom de Nanoblend™.

X.1 Les propriétés attendues

Les premiers travaux réalisés par le laboratoire de recherche Toyota [101] ont montré une augmentation spectaculaire d'un grand nombre de propriétés d'un polyamide 6 par l'introduction de seulement 5% de montmorillonite organophile lors de la polymérisation de la matrice.

Ces premiers résultats ont été par la suite confirmés par un nombre important d'études et élargis à une grande variété de matrices thermoplastiques. Nous allons dans ce chapitre illustrer les propriétés obtenues lors de ces travaux, en divisant cette étude en deux parties :

i.) Nous allons tout d'abord décrire l'influence de la présence des nanocharges sur la matrice, par modification locale de la microstructure et de la morphologie.

ii.) Par la suite, nous décrirons de l'apport spécifique des nanocharges sur tout d'abord les propriétés mécaniques, puis sur les propriétés barrières et enfin sur les propriétés thermiques des nanocomposites. Nous concluons enfin par un descriptif d'autres propriétés observées après l'introduction de nanofeuillets.

X.1.1 Influence de la présence des nanocharges sur la microstructure de la matrice thermoplastique

La présence de nanocharges dans une matrice polymère va avoir des conséquences sur les propriétés du matériau, comme dans tout système bi-phasé. De plus, l'incorporation de nanofeuillets modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le

feuillelet modifié chimiquement. La grande surface développée, caractéristique intrinsèque des nanofeuillets de montmorillonite, cette interphase va avoir un rôle non négligeable vis-à-vis du reste de la matrice, et donc sur le comportement global du nanocomposite.

Outre cet effet d'interphase, le deuxième paramètre à prendre en compte est le rapport de taille entre les nano-objets et les chaînes polymères. Nous rappelons que la taille d'un feuillelet de montmorillonite est d'environ $500 \times 500 \times 1 \text{ nm}^3$, et que cette dimension se situe à une échelle similaire à celle des macromolécules de polymère, contrairement aux renforts inorganiques classiques, de taille micronique.

Dès lors, si la structure du nanocomposite est de type exfoliée, les chaînes polymères vont être en contact avec une surface organophile importante, de dimension comparable à leur taille.

Par contre, si la structure est de type intercalée, les chaînes polymères situées dans le volume interfoliaire (c'est à dire entre deux feuillettes) vont être confinées entre deux surfaces organophiles.

Cette notion d'échelle commune entre le renfort et le milieu hôte est un premier élément de réponse pouvant expliquer les propriétés obtenues par les matériaux nanocomposites.

X.1.2 Comportement mécanique des nanocomposites.

De nombreuses études sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires dans une matrice polymère. A la lecture de cette bibliographie, 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. L'emploi du dénominateur nanofeuillet n'est pas anodin car la quasi-totalité des auteurs explique les augmentations de propriétés obtenues par la faible épaisseur et le facteur de forme élevé des montmorillonites. Nous allons donc décrire aux travers de ces deux paramètres géométriques l'évolution de la rigidité et des propriétés à la rupture.

X.1.2.1 Evolution de la rigidité (comportement élastique)

Comme nous l'avons vu précédemment, l'intérêt majeur de nanocharges lamellaires de type montmorillonite réside dans leur facteur de forme élevé par rapport à d'autres smectites.

Kojima et al [102] comparent les modules de Young à 120°C pour des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA6), obtenus par voie ‘in situ’ et réalisés avec deux types de nanocharges. Ils montrent que les nanocomposites à base de montmorillonite ont des modules supérieurs aux nanocomposites réalisés avec la saponite et cela pour tous les taux de nanocharges étudiés et pour des morphologies exfoliées. La saponite est, tout comme la montmorillonite un phyllosilicate de la famille des smectites, de type **2:1** ou **T:O:T**. Ces deux argiles diffèrent par la longueur de leurs feuillets, qui est d’environ 500 nm pour la montmorillonite et de seulement 50 nm pour la saponite. Le grand facteur de forme de la montmorillonite offre donc un avantage pour le renforcement, mais il faut pour cela élaborer des nanocomposites avec des feuillets individualisés (exfoliés) pour exploiter pleinement cette caractéristique. Kojima et al [103] ont, lors de différents travaux, relié les modules de Young à 120°C des nanocomposites PA6 avec les états de dispersion observés. Ils observent une décroissance du module lorsque le taux de feuillets intercalés augmente dans le nanocomposite.

Afin d’expliquer ces résultats, certains auteurs modélisent le comportement mécanique des nanocomposites. Ji et al [104] appliquent le modèle à deux phases de Takayanagi modifié afin de modéliser les effets de la taille, du facteur de forme et de l’interface sur le module en tension uniaxiale des nanocomposites. Ce modèle, généralement utilisé pour le calcul des propriétés élastiques des mélanges de polymère et les composites polymères, est modifié afin de tenir compte de l’interface créée entre la matrice et les charges dans le calcul, en assimilant le module de l’interface à un module variant linéairement entre celui de la charge et celui de la matrice.

En effet, Ji et al montrent, en considérant une épaisseur d’interface de 6 nm, que le volume de l’interface est 12 fois plus importants que celui représentant les feuillets de montmorillonite lorsque ceux-ci sont exfoliés [104].

Ce résultat montre que dans la modélisation du comportement mécanique de nanocomposite, le volume ‘interfaciale’ doit être pris en compte.

Cette méthode comporte toutefois une limite, car elle considère que la dimension des objets et l’épaisseur de l’interface n’évoluent pas lorsque le taux de nanocharges augmente. Or généralement, plus ce taux de nanocharges est élevé, plus la proportion de feuillets intercalés est grande. Les nanocomposites à nanocharges lamellaires ne peuvent donc pas être traités comme des composites conventionnels.

Liu et al [105] montrent une évolution linéaire du module en tension en fonction du taux de nanocharges jusqu'à 5% pour un polypropylène nanocomposite. Au-delà de 5%, la progression moins importante est attribuée à l'agrégation des feuillets. Des observations similaires sont relatées par Hasegawa et al [106] puis Pozsgay et al [107].

Afin d'expliquer ces résultats, Alexandre et al [108] étudient l'influence du taux de nanocharges dans un EVA nanocomposite, obtenu par voie fondu. Ils comparent ensuite leurs résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle de Guth. Ce modèle prend en compte le facteur de forme des charges. Il a été initialement créé pour décrire l'évolution du module d'Young d'élastomère chargé en noir de carbone, qui s'organisent sous forme d'agrégats anisotropes. Pour de faibles fractions volumiques en nanocharges (<0.05), les modules d'Young expérimentaux sont en parfaite corrélation avec ceux prédits par le modèle pour un facteur de forme supérieur à 20. Lorsque la fraction volumique augmente, les modules expérimentaux correspondent à des nanocomposites présentant des facteurs de formes de plus en plus faibles, concordant avec l'agrégation des feuillets.

Afin de tenir compte des morphologies intercalées et de la présence des agrégats dans les nanocomposites à matrice polypropylène, Brune et al [109] modifient le modèle d'Halpin-Tsai. Ils montrent que le nombre de feuillets présents dans le tactoïde intercalé et l'espace interfoliaire entre ces feuillets sont deux facteurs influents. Ces études mettent donc en évidence l'importance de l'obtention de l'état d'exfoliation si l'on désire augmenter les propriétés en rigidité des nanocomposites.

En poursuivant leurs recherches, et toujours en utilisant un modèle d'Halpin-Tsai, Brune et al [109] ont discuté de l'influence de l'orientation des nanoparticules sur l'évolution de la rigidité du nanocomposite. Leurs travaux montrent que l'effet de renforcement est maximal lorsque l'angle entre l'axe de symétrie des particules est de 90° par rapport à l'axe de la sollicitation, et que l'effet est minimal lorsque cet angle est de 40° .

Des travaux similaires ont été effectués par Fornes et al [110] qui, de plus, comparent leurs résultats de modélisation aux résultats expérimentaux sur le polyamide 6. Cette démarche demande une analyse de la morphologie des nanocomposites par traitement d'image afin de déterminer le nombre de feuillets par particule, les facteurs de forme de ces particules et leurs orientations. Ils intègrent ensuite ces résultats dans les modèles d'Halpin-Tsai et de Mori-Tanaka, utilisés dans le domaine des composites, et comparent les valeurs obtenues avec les résultats expérimentaux. Il convient de noter que toutes les

confrontations entre comportements expérimentaux et modèles font appel à des modélisations ne prenant pas en compte l'échelle (nanométrique dans ce cas). Outre les modules d'élongation en régime statique, ils comparent les modules dynamiques obtenus par calcul et mesurés en fonction de la température. La Figure I.28 issue de leurs travaux montre que le gain apporté par les nanocharges est valable dans tout le domaine de température étudié, c'est-à-dire à la fois en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse de la matrice polymère.

Le gain est toutefois supérieur au-dessus de la T_g , et est expliqué par une plus grande différence entre les modules de la charge et de la matrice à l'état caoutchoutique. Nous pouvons également remarquer une chute de module entre la T_g et la température de fusion plus importante en présence de montmorillonite. Les auteurs expliquent cette chute par des microstructures cristallines différentes en présence des nanocharges. Brune et al [109] développent un modèle micromécanique énergétique afin de prédire le comportement sous contrainte de compression d'un nanocomposite polypropylène. En effet, les nano-feuillets présentent une rigidité élevée mais un facteur de forme élevé, ce qui confère une grande flexibilité aux feuillets. Dès lors, on peut attendre un fléchissement ou flambage des feuillets sous des contraintes en compression. Ils montrent que la limite élastique de flambage des nanocharges est largement supérieure à la limite élastique de la matrice polypropylène. Dès lors, le gain de rigidité, observé par l'évolution du module de Young, peut être aussi attendu pour le module de compression pour des matrices rigides. Pour des matrices élastomères, ayant des déformations élastiques plus élevées, ils n'excluent pas un fléchissement des feuillets sous forte déformation, et donc de meilleures propriétés en traction qu'en compression.

X.1.2.2 Evolution du comportement à la rupture des nanocomposites lamellaires

Nous avons vu que l'incorporation de quelques pourcents de nanocharges dans une matrice polymère provoquait une augmentation remarquable de la rigidité du matériau. Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution des propriétés à la rupture de ce type de matériaux.

Tout comme pour la rigidité, le comportement à la rupture des nanocomposites est fonction de l'état de dispersion des nanocharges, comme le montrent les résultats des travaux réalisés par Wang et al [111]. Ils étudient l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de magadiite⁵, pour différents états d'intercalation et d'exfoliation dans une matrice polyépoxy. Leurs résultats présentés sur la Figure I.22. Les propriétés ultimes en allongement

sont diminuées comme dans le cas d'un renforcement par des charges microniques. L'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de nanocharges pour une morphologie exfoliée montre un accroissement linéaire pour des faibles taux de nanocharges (< 5% en poids), puis une stabilisation pour des taux supérieurs. Une étude similaire, effectuée sur un polyimide/argile nanocomposite [112] montre la même évolution, et même une chute des propriétés à la rupture pour des taux de nanocharges supérieurs à 5% en poids.

Ce comportement, similaire à celui observé pour l'évolution de la rigidité en fonction du taux de nanocharges, est aussi expliqué par l'agglomération des feuillettes, et donc une proportion de feuillettes intercalés plus importante.

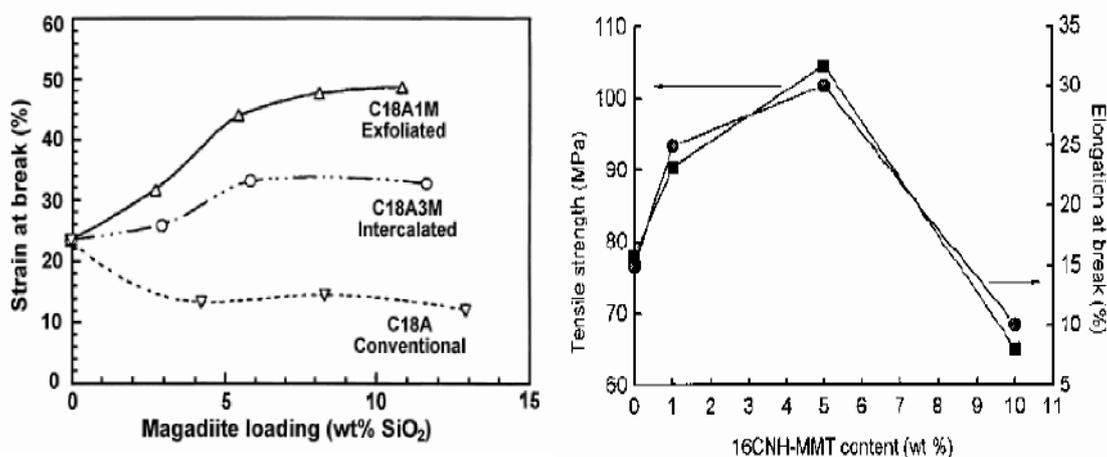


Figure I.22 : (a) Comparaison des déformations à la rupture en élongation, pour des nanocomposites de morphologies exfoliées, intercalées et microcomposites, à différents taux de nanocharges lamellaires de magadiite, d'après Wang *et al* [WAN'98a]. (b) Evolution des propriétés ultimes (force et allongement à rupture) pour un nanocomposite polyimide – montmorillonite en fonction du taux de nanocharges modifiées, d'après Yang *et al* [112].

Une autre mesure des propriétés ultimes d'un matériau est la mesure de la résistance aux chocs. La résilience lors d'un choc Izod pour un nanocomposite polyamide/montmorillonite en fonction du taux de nanocharges ne montrent pas une amélioration significative de l'énergie de rupture avec l'apport de nanocharges, mais surtout une forte fragilisation du nanocomposite pour un taux pondéral supérieur à 5% [113]. Les auteurs ne donnent pas d'interprétations afin d'expliquer ces résultats. En effectuant les tests de

résistance au choc Izod à différentes températures, l'évolution de la température de la transition ductile fragile⁷ en fonction du taux de nanocharges a pu être déterminée.

Au travers de ces exemples, nous voyons que les paramètres affectant la résistance au choc sont les mêmes que ceux affectant l'évolution de la rigidité du matériau, à savoir la **dispersion des nanofeuillets** et la **conservation d'un facteur de forme élevé** des objets présents.

Il faut cependant ajouter un autre paramètre dans l'évolution du comportement à la rupture des nanocomposites : **l'adhésion interfaciale** entre les nanocharges et la matrice.

Dans les exemples précédents, les auteurs expliquent aussi les résultats obtenus par l'existence de liaisons interfaciales entre les feuillettes et la matrice. Ces liaisons sont, dans le cas du PMMA, de type ions/dipôles selon Lee et al [114] et sont, dans le cas du polyamide, dues à des interactions ioniques selon Usuki et al [115]. Ces derniers auteurs mettent en effet en évidence ce type d'interactions en réalisant par voie 'in situ' des nanocomposites de morphologies comparables avec différents types de nanocharges telles que la montmorillonite, la saponite, l'hectorite et le mica. L'étude des propriétés mécaniques montre des différences en faveur de l'utilisation de montmorillonite.

L'analyse par résonance magnétique nucléaire de l'azote avec l'aide des molécules modèles (hexaméthylène diamine) révèle des interactions fortes (liaisons hydrogène) entre les groupements silanol présents sur les bords des feuillettes montmorillonite et les fonctions amine. Ces résultats peuvent donc expliquer, selon les auteurs, les gains de propriétés observés.

En ce qui concerne le polypropylène, ce type de démarche n'a pas été suivi, car les tentatives de réalisation de nanocomposites présentant des interactions différentes conduit à des morphologies de dispersion différentes, ce qui rend les comparaisons impossible.

L'étude de l'évolution des propriétés à la rupture dans le polypropylène est par ce fait un exercice particulier par rapport aux autres matrices et nous allons nous attacher à décrire les comportements observés.

Gloaguen et al [116] ont comparé les déformations plastiques de nanocomposites à matrice polyamide 6 et polypropylène. Ces deux nanocomposites exhibent des modules

mécaniques dynamiques supérieurs à la matrice seule, et ce sur tout le domaine de température étudié.

Le polyamide 6 nécessite une contrainte de déformation plus élevée lorsqu'il est renforcé par des feuillets de montmorillonite, ce qui n'est pas les cas du polypropylène. Ce résultat est dû à la modification de la microstructure de la matrice polyamide en présence de nanocharges, le nanocomposite étant obtenu par voie *in situ*. Les deux nanocomposites présentent une augmentation de volume lors de l'essai qui est expliquée par un phénomène de cavitation et de fibrillation au voisinage des charges. La présence de fibrilles autour des amas est révélatrice des bonnes interactions entre les charges et la matrice. Nous voyons donc au travers de ces exemples que l'insertion de quelques pourcents en poids de nanocharges permet l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères. Ces gains sont observés si les feuillets se présentent sous forme unitaire, c'est-à-dire si l'état de dispersion (exfoliation) est achevé. Cela permet la conservation d'un facteur de forme élevé et d'une dimension de particule nanométrique. Il faut ajouter à ces paramètres que l'existence d'interactions entre les nanocharges et la matrice favorise de bons comportements. De nombreux travaux de modélisation ont été réalisés, en s'appuyant le plus souvent sur des modèles d'homogénéisation issus des matériaux composites classiques. Ces études ont certes des limites, mais elles corrélerent en partie les résultats expérimentaux et permettent de quantifier l'effet d'une exfoliation incomplète ou de l'orientation des feuillets de nanocharges.

X.1.3 Propriétés barrière à la migration de petites molécules

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrière ont été réalisées par Yano et al [117, 118]. En introduisant quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyimide, la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau ont été fortement diminuées. La Figure I.32 reporte l'évolution du coefficient de perméabilité pour ces différents gaz en fonction du taux de nanocharges introduit.

Toutes les morphologies sont qualifiées d'exfoliées par les auteurs. Aussi, l'augmentation de la tortuosité créée par la dispersion des nanocharges imperméables explique la diminution de perméabilité. La Figure I.23 schématise cet effet et son influence sur les valeurs des paramètres de perméabilité.

Nous remarquons que le même effet de tortuosité est observé dans le cas des polymères semi-cristallins, où les zones cristallines denses et organisées sont considérées comme imperméables aux gaz et permettent ainsi une diminution de la perméation par allongement du chemin de diffusion du gaz dans les zones amorphes [119].

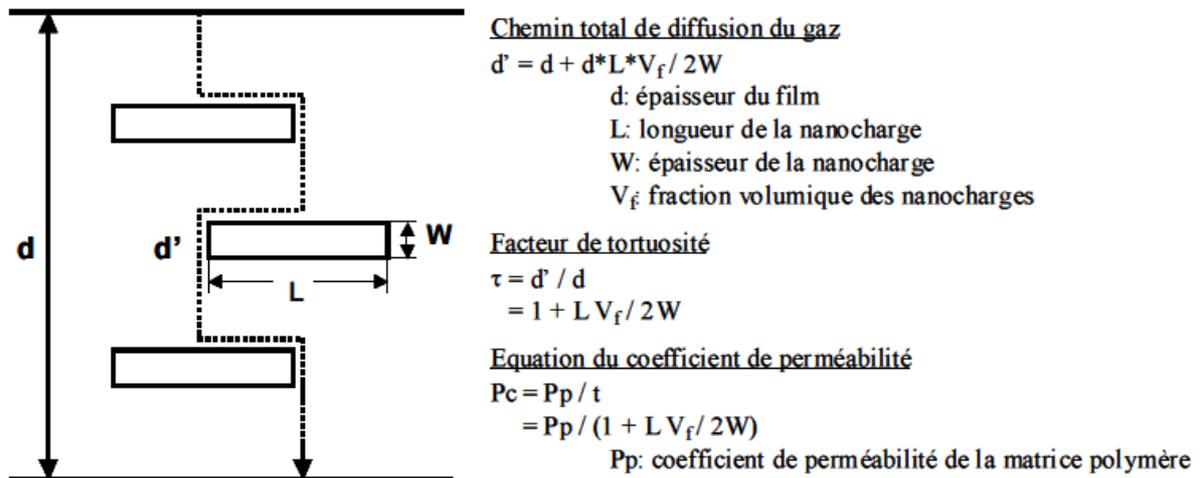


Figure I.23 : Représentation schématique de l'augmentation du chemin de diffusion d'un gaz par l'incorporation de nanocharges dans une matrice polyimide, [117, 118].

L'amélioration des propriétés barrières à par la suite été mise en évidence sur d'autres matrices. Des observations de la littérature montrent une perméabilité divisée par un facteur 5 après l'incorporation d'un volume de 5% de montmorillonite dans un poly(α -Caprolactone). Des résultats similaires sont observés par Strawhecker et al [120] sur un polyvinylalcool nanocomposite dont la perméabilité à la vapeur d'eau à été réduite de 60% par incorporation de 5% de montmorillonite par voie solvant. Outre l'augmentation de tortuosité, les auteurs attribuent les gains observés à la création d'une seconde phase cristalline induite par la présence des nanocharges.

Ellis et al [121] utilisent les tests de perméation afin de caractériser la morphologie de nanocomposites polypropylène/montmorillonite, en se basant sur les observations de la littérature, et observent une augmentation de la perméabilité avec l'introduction des nanocharges. Ils expliquent ces résultats par une morphologie intercalée, n'apportant donc pas ou peu de tortuosité, et par la présence du compatibilisant polypropylène greffé anhydride maléique qui accélère la diffusion des gaz.

Ces études décrivent l'augmentation de propriétés par augmentation du cheminement des molécules de gaz, donc en agissant sur le coefficient de diffusion D de la loi de Fick. Selon cette loi, le coefficient de perméabilité P est fonction du produit de deux coefficients : la diffusion D et la solubilité S : $P = D * S$.

Gorrasi et al [122] ont étudié l'influence de l'incorporation de feuillets de fluorohectorite organophile dans une matrice polypropylène syndiotactique sur les propriétés barrières aux vapeurs organiques. Le choix d'une matrice syndiotactique est expliqué, selon les auteurs, par une meilleure compatibilité avec les nanocharges. Le choix des vapeurs organiques, du dichlorométhane et du n -pentane, est dicté par les différences entre les dimensions de molécules, leurs paramètres de solubilité et leurs degrés d'interactions avec le polymère. Cette étude prouve que les nanocomposites montrent un comportement de double sorption, qui est due aux molécules de gaz s'adsorbant sur des sites spécifiques à la surface des nanofeuillets. Il y a donc une diminution du paramètre de solubilité avec l'introduction des feuillets de fluorohectorite. Par contre, les auteurs ne mettent pas en évidence une influence du taux de nanocharges introduit sur l'évolution de ce paramètre S et ils attribuent l'essentiel du gain de perméabilité à la diminution du paramètre de diffusion.

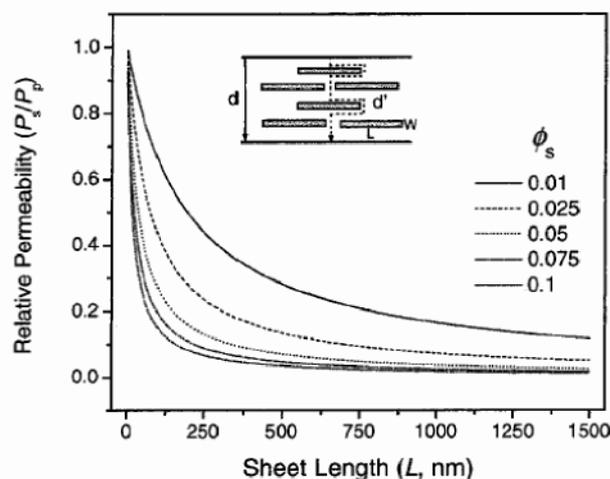


Figure I.24 : Effet de la longueur des particules et de la fraction volumique de particules sur la perméabilité relative dans un nanocomposite, [123].

Bharadwaj [123] a effectué une modélisation afin d'estimer les paramètres influant sur la tortuosité des gaz dans un nanocomposite. Il utilise une modification du modèle de Nielsen en intégrant les paramètres de longueur de particules, de l'état de dispersion des particules (charges agglomérées ou exfoliées) ainsi que l'orientation des feuillets par rapport à

l'épaisseur du film, c'est-à-dire par rapport au cheminement du gaz. La Figure I.24, la Figure I.25 et la Figure I.26 présentent les résultats de ces travaux.

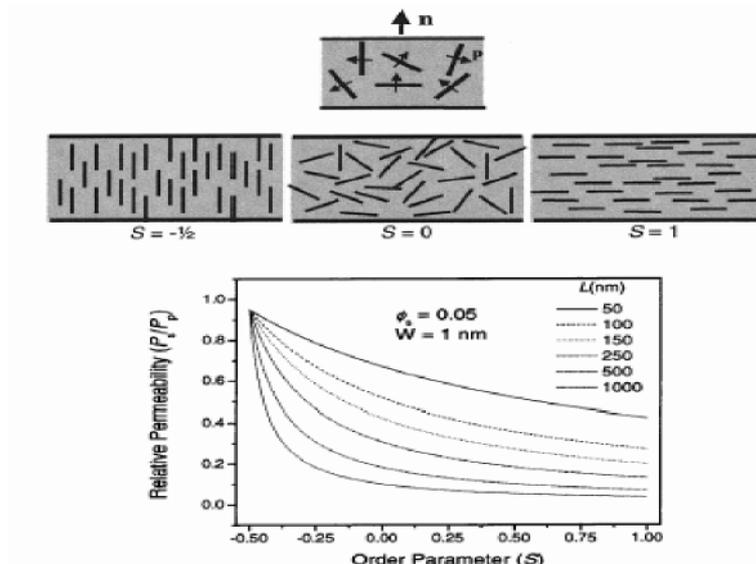


Figure I.25 : Effet de l'orientation des feuillets sur la perméabilité relative d'un nanocomposite de morphologie exfoliée avec une fraction volumique de 5 % et une épaisseur de feuillet de 1nm, [123].

Ces résultats montrent que les gains de perméabilité sont les plus élevés lorsque l'orientation des feuillets est perpendiculaire à l'axe de pénétration du gaz et lorsque les feuillets ont un facteur de forme élevé. Ces dernières conclusions confirment les résultats de Yano et al [117] qui montrent une augmentation de perméabilité croissant avec l'incorporation de 2% en masse d'hectorite, de saponite, de montmorillonite et de mica synthétique ayant des longueurs respectives de 460, 1 650, 2 180 et 12 300 Å. Il faut aussi noté qu'au-delà de 5% en volume de nanocharges, les gains de perméation se stabilisent [118].

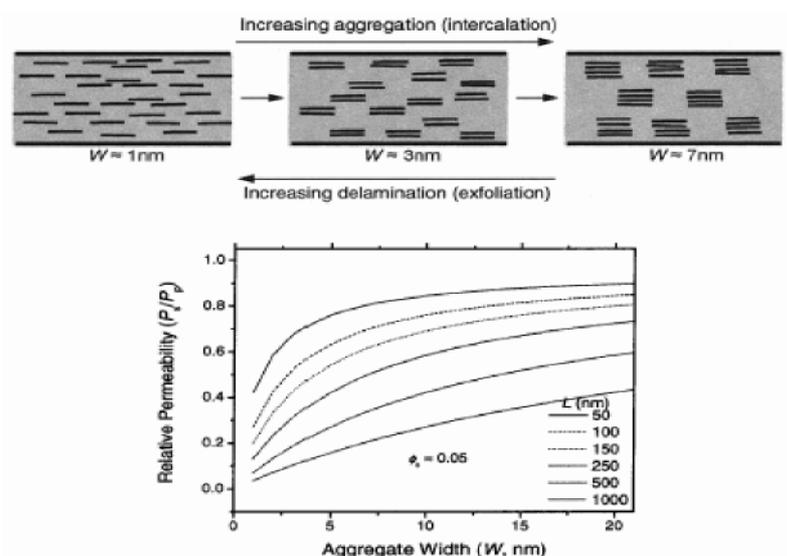


Figure I.26 : Effet de l'agrégation sur la perméabilité relative d'un nanocomposite, avec 1, 2 et 4 feuillets par amas, avec une fraction volumique égale à 5 %, [123].

Une autre voie de modélisation est développée par Gusev et al [124], qui s'appuie sur une simulation par éléments finis des mécanismes de transport des molécules de gaz dans un nanocomposite.

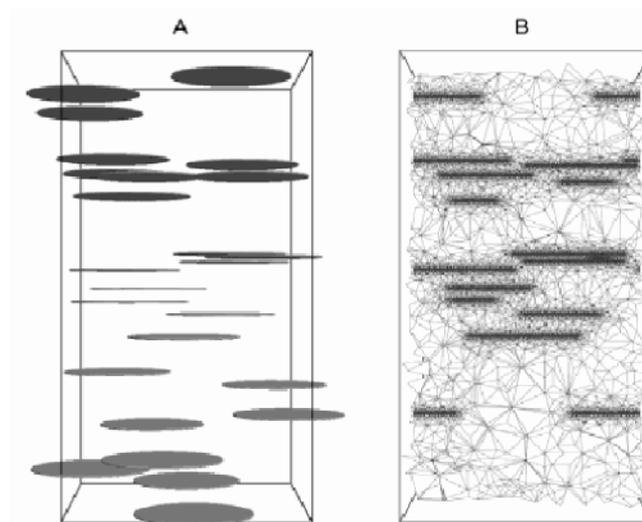


Figure I.27 : Influence des nanocharges sur la modification locale de la morphologie de la matrice pour l'étude de la perméation de molécules de gaz, avec une fraction volumique de 0.02, A : modélisation géométrique et B prise en compte des interactions, [124].

Leurs travaux se distinguent de ceux de Bharadwaj par la prise en compte de la modification locale de la morphologie de la matrice aux abords des nanocharges. Ils

considèrent donc la création d'une interphase, avec un facteur de perméation dans cette interphase variant entre 0 auprès des nanocharges imperméables et P dans la matrice perméable, comme montré sur la Figure I.27. Cette approche peut être reliée à celle de Ji et al [125] qui ont montré la nécessité de prendre en compte l'important volume interfaciale dans le calcul des propriétés mécaniques.

Leurs résultats donnent des valeurs proches des modèles couramment employés dans le domaine de la perméation pour de faibles fractions volumiques de nanocharges de faibles facteurs de forme. Par contre, leurs résultats divergent de ces modèles, en prédisant des valeurs de perméation plus faibles, lorsque ces paramètres augmentent, c'est-à-dire lorsque le volume interfaciale augmente.

Au travers de ces quelques exemples, nous voyons que les conditions qui permettent l'augmentation des propriétés barrière sont **l'exfoliation, la conservation du facteur de forme, l'orientation préférentielle des feuillets** mais aussi les **interactions possibles** (aspect rarement pris en compte). Ces paramètres sont identiques à ceux permettant l'augmentation des propriétés mécaniques. Il nous faut noter que les gains observés sont essentiellement dus à l'encombrement physique créé par les nanocharges imperméables, qui induisent un cheminement des petites molécules de gaz plus long par effet de tortuosité. L'orientation des feuillets exfoliés est donc un critère indispensable qui soulève la question du contrôle de l'orientation lors de la mise en forme du matériau. Néanmoins, la variation de la perméabilité des nanocomposites en intervenant sur les sites d'interactions spécifiques ne doit pas être négligée.

X.14 Comportement thermique

L'amélioration de la tenue à haute température ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à charge lamellaire.

Mais avant de détailler ces propriétés, il nous faut définir ce que nous incluons dans le terme de comportement thermique. Cela concerne implicitement les propriétés du matériau au travers d'une large gamme de température, c'est-à-dire de l'état vitreux jusqu'à sa dégradation thermique, en passant par la transition vitreuse et sa fusion lorsqu'il s'agit d'un semi-cristallin. Ces changements d'état, qui concernent la matrice, peuvent être influencés directement par la présence de nanocharges (effet anti-feu) ou indirectement si elles ont, par exemple, un effet sur la mobilité des chaînes ou sur la cristallinité.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'influence des nanocharges sur la stabilité thermique des nanocomposites. Cette propriété est généralement mesurée par analyse thermogravimétrique : la perte de masse de l'échantillon est suivie en fonction de l'élévation de température, sous atmosphère inerte ou oxydante.

La plupart des auteurs remarquent une augmentation de la tenue en température des nanocomposites par rapport aux matrices vierges correspondantes. Ainsi le polystyrène [126] augmente de +30 °K sa température de décomposition après l'addition de 3% en poids de montmorillonite. La Figure I.38 illustre l'influence du taux et du type de modification chimique des nanocharges sur la température de décomposition du polystyrène.

La stabilité thermique est meilleure lorsque la montmorillonite incorporée est modifiée organiquement et l'effet le plus important est obtenu pour une modification comportant des ions ammonium avec des groupements benzyle conduisant à une meilleure dispersion. Cet état de dispersion des nanofeuillets provoque alors un effet barrière au départ des gaz de volatilisation. Lorsque le taux de nanocharges augmente, cet effet est amplifié, d'où une tenue thermique croissante.

Cet effet de barrière aux gaz issus de la décomposition de la matrice est également mentionné pour expliquer l'augmentation de la tenue thermique des nanocomposites à matrice polybenzoxazine [127].

Une autre hypothèse est émise par Strawhecker et al [120] ainsi que par Yu et al [128] qui étudient la tenue thermique de polyvinylalcool nanocomposite. Selon eux, l'élévation de la température de dégradation thermique est due à un effet barrière à l'oxygène, gaz nécessaire à la combustion. Il existe donc selon ces deux études un double effet barrière lors de la dégradation thermique des nanocomposites qui ralentit à la fois la diffusion des gaz de décomposition du matériau vers l'extérieur et l'incorporation de l'oxygène du milieu extérieur vers le matériau pour entretenir la combustion.

Compte-tenu des conclusions de l'étude des propriétés barrière qui font appel aux mêmes phénomènes physiques, nous pouvons penser qu'une morphologie nanocomposite exfoliée va conduire à une meilleure stabilité thermique qu'une morphologie intercalée ou microcomposite, à iso-interactions.

Zanetti et al [129] ont étudié la dégradation thermique du polypropylène nanocomposite sous atmosphère inerte et oxydante. Les morphologies de ces nanocomposites, réalisés par

voie fondu en présence de montmorillonite modifiée d'une part par des molécules octadécylamine et d'autre part par des molécules butyl-amine, ont été respectivement qualifiées d'exfoliée et microcomposite par les auteurs. Les essais de dégradation thermique sous atmosphère inerte ont mis en évidence une meilleure stabilité du matériau en présence des nanocharges (+20 °K). Les auteurs attribuent ce comportement à la diffusion ralentie des gaz de décomposition due à l'effet barrière des nanofeuillets. De plus, ils ajoutent un effet d'adsorption de ces gaz à la surface inorganique, ce qui ralentit la scission des liaisons C-C.

Les essais d'oxydation thermique révèlent une formidable amélioration de la stabilité en présence de nanofeuillets supérieure à 100 °K. Les auteurs prouvent ainsi l'effet additionnel de la barrière des nanocharges à l'oxygène.

La comparaison des deux morphologies nanocomposites réalisées, exfoliée et microcomposite montre certes un gain dans les deux cas, mais supérieur de plus de 20 °K lorsque la morphologie est exfoliée. L'intérêt de ce type de morphologie exfoliée est ainsi mis en avant pour augmenter la tenue thermique des nanocomposites.

Mais l'effet barrière n'est pas la seule hypothèse retenue afin d'expliquer l'amélioration des propriétés thermiques des nanocomposites.

Wang et al [130] ont réalisé des nanocomposites de morphologie intercalée ($d_{001}=37,1 \text{ \AA}$) à partir d'une matrice d'élastomère silicone et ils ont observé une augmentation de la tenue thermique de plus de 50 °K avec l'incorporation de 8% en masse de montmorillonite. Ils expliquent ce résultat par une désactivation des centres actifs responsables de la décomposition de la chaîne silicone au contact des nanofeuillets et par une augmentation du taux de réticulation de la matrice en contact de la surface inorganique. Dans ce cas, l'effet des nanocharges sur la stabilité est indirect.

Les nanocharges peuvent également intervenir dans le mécanisme de dégradation du polymère. Cet effet est mis en évidence par Zanetti et al [131] puis Riva et al [132] lors de la dégradation thermique d'un EVA nanocomposite. Le polymère poly(éthylène-vinyl acétate) se dégrade suivant deux mécanismes :

- Entre 300 et 400°C, l'acide acétique est éliminé pour former des doubles liaisons.
- Au-dessus de 400°C, la dés-acétylation de l'EVA intervient.

Ces mécanismes de dégradation sont accélérés sous atmosphère oxydante et nous allons voir comment la présence de nanocharges va intervenir sur ces mécanismes. L'analyse

calorimétrique à perte de masse sous atmosphère inerte montre une température de début de dégradation plus faible en présence des nanosilicates : ces derniers catalysent donc la première étape de dégradation. Les auteurs attribuent cet effet défavorable à la dégradation des ions modifiants présents sur les silicates, qui vont former des sites acides catalyseurs de l'élimination de l'acide acétique. Cet effet est d'ailleurs plus marqué lorsque la structure des nanofeuillets est exfoliée, ce qui confirme cette hypothèse. Par contre, la présence des nanocharges influe peu ou pas sur le second mécanisme de dégradation au dessus de 400°C.

Un comportement différent est observé lorsque ces essais sont effectués sous atmosphère oxydante. L'effet catalytique défavorable intervenant lors du premier mécanisme est toujours présent. Mais les nanocharges affectent sous ces conditions aussi le second mécanisme, en repoussant à plus haute température la dés-acétylation de l'EVA. Cet effet, cette fois favorable, est expliqué par l'effet barrière à l'oxygène des nanofeuillets et est plus important lorsque la structure est exfoliée.

Nous voyons donc que les nanocharges influencent la stabilité thermique des polymères suivant deux mécanismes : par effet barrière aux gaz de volatilisation ou comburant et par modification locale de la morphologie du polymère.

L'autre intérêt des nanocharges sur les propriétés thermiques est l'augmentation de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps (HRR : Heat Release Rate) après introduction de nanocharges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polyamide 6, le polypropylène, le polystyrène [133, 134] et le polyéthylène [135].

La Figure I.28 présente l'évolution de la quantité d'énergie dégagée en fonction de l'état de dispersion des nanocharges pour un nanocomposite polystyrène et la Figure I.29 nous permet de comparer l'évolution de la quantité d'énergie dégagée pour des polypropylènes nanocomposites par rapport à la matrice PP, pour différents taux de nanocharges lors d'une combustion (essai cône calorimètre).

Ces deux résultats mettent en évidence l'intérêt d'une morphologie intercalée sur la tenue au feu des nanocomposites. Par contre, le taux de nanocharges semble avoir peu d'influence lorsque la morphologie est de type intercalée.

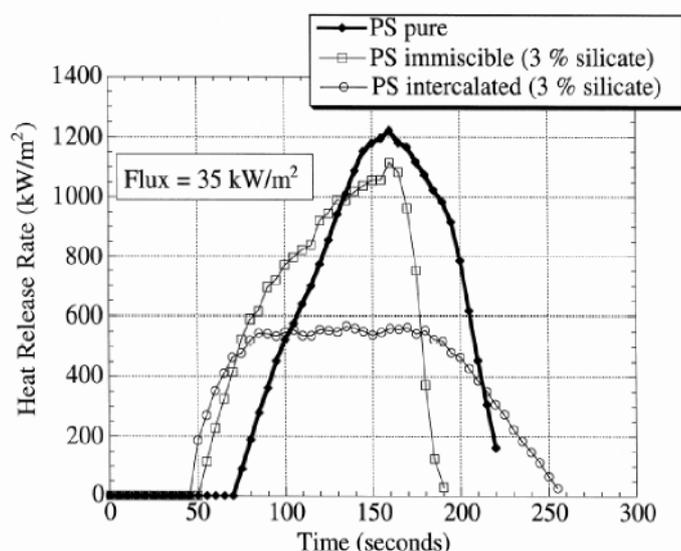


Figure I.28 : Evolution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps en fonction du taux de nanocharges, sous un flux thermique de 35 kW/m^2 , (\circ) PS nanocomposite de morphologie intercalée avec 3 % de nanocharges, (\square) PS nanocomposite de morphologie microcomposite avec 3 % de nanocharges, (\bullet) matrice PS de référence, [133].

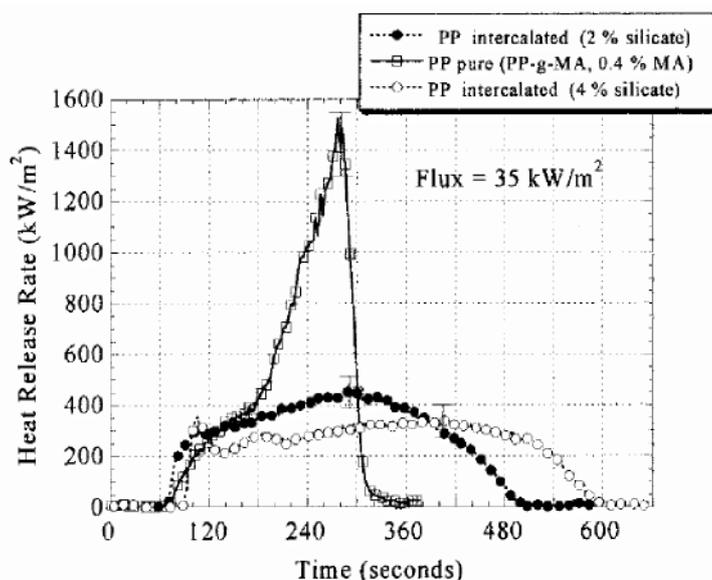


Figure I.29 : Evolution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps en fonction du taux de nanocharges, sous un flux thermique de 35 kW/m^2 , (\bullet) PP nanocomposite de morphologie intercalée avec 2 % de nanocharges, (\square) PP nanocomposite de morphologie intercalée avec 4 % de nanocharges, (\circ) matrice PP de référence, [133].

L'amélioration de la tenue au feu est attribuée à l'apparition plus rapide d'une couche carbonisée (ou char) plus épaisse en présence de nanosilicates. La montmorillonite joue le rôle de précurseur inorganique à la couche carbonisée issue de la dégradation des macromolécules. Cette céramisation de surface plus importante permet d'expliquer les

propriétés barrière aux gaz observées lors des essais de tenue thermique décrits précédemment.

Toutefois, l'augmentation des propriétés feu due à l'introduction des nanocharges n'est pas assez importante pour qualifier le matériau nanocomposite à base de montmorillonite comme résistant au feu et ainsi répondre aux normes en vigueur. Par contre, l'introduction simultanée de quelques pourcents de nanocharges et d'agents anti-feu montre un effet synergique sur les propriétés de tenue au feu et permet donc une diminution du taux d'agent anti-feu nécessaire.

En conclusion, les améliorations de propriétés de tenue en température et de tenue au feu des nanocomposites sont expliquées majoritairement par un effet barrière qui a lieu tout au long du processus de dégradation. Tout d'abord, au début de la dégradation de la matrice, les nanocharges sont barrières aux gaz issus de la décomposition du polymère, ainsi qu'à l'oxygène. Lorsque la dégradation est plus avancée, les nanocharges vont initier la formation d'une couche carbonée en surface, qui va jouer le même effet que précédemment. Toutefois, ces améliorations ne sont pas assez importantes pour répondre aux normes d'ignifugation, et l'ajout d'un composant anti-feu conventionnel (composés retardateur de flamme) est encore nécessaire.

X.2 Autres propriétés des Nanocomposites :

- a) **Stabilité dimensionnelle** : on trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion [136,137], facteur important lors de la mise en œuvre.
- b) **Conductivité Ionique** : Wu et al ainsi que Vaia et al. [138] ont ouvert la voie de l'utilisation des nanocomposites lamellaires pour les électrolytes solides. Vaia et al. montrent une stabilité de la conductivité ionique dans le cas de mélanges POE/Montmorillonite à température ambiante comparé au POE/LiBF₄ traditionnellement utilisé (figure I.30).
- c) **Influence sur la biodégradabilité [139, 140]** : l'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci (figure I.42). Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture.

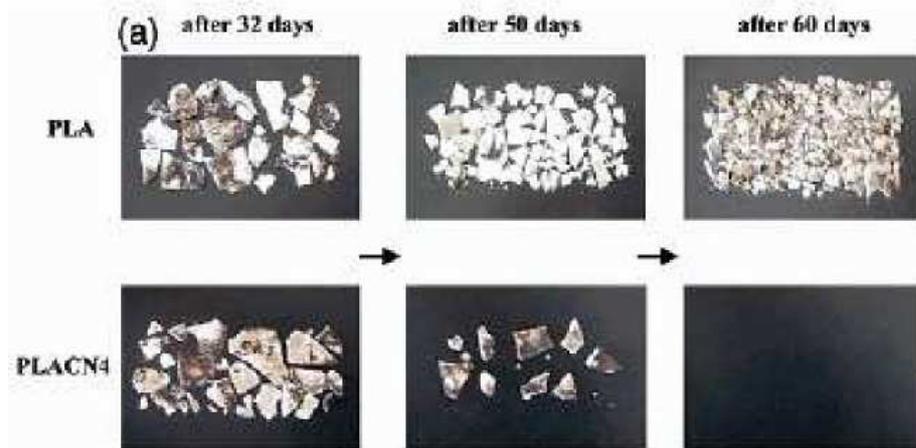


Figure I.30 : Dégradation accélérée d'un Poly lactide (PLA) avec 4% de MMT [139].

d) Propriétés Optiques : La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al. [140] montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas.

XI. Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites :

Diverses techniques permettent d'étudier la morphologie d'un nanocomposite. Les deux principales, et les plus largement utilisées, sont la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET). D'autres techniques permettent également de caractériser les nanocomposites : la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) et la rhéologie.

XI.1 La diffraction des rayons X (DRX) [141,142]

Une méthode permettant de vérifier que les macromolécules d'un polymère se sont bien intercalées entre les feuillets est de calculer la distance inter-feuillets de l'argile pure, puis cette même distance quand l'argile est incorporée au polymère. Cela est possible grâce à la diffraction des rayons X, qui permet d'examiner la morphologie du nanocomposite. Prenons le cas d'un mélange polyuréthane/Montmorillonite.

La Montmorillonite (MMT) utilisée dans cette étude a un pic de diffraction caractéristique à $2\theta = 4,58^\circ$. Selon l'équation de Bragg : $X = 2d \sin\theta$

où X est la longueur d'onde du rayon X utilisée lors des mesures de valeur de θ , la distance inter-feuillets d de cette Montmorillonite est de 1,9 nm. Cependant, le pic caractéristique de la Montmorillonite dans le nanocomposite polyuréthane/MMT descend à un angle de $2\theta = 1,95^\circ$, ce qui implique que les couches sont désormais espacées de 4,5 nm. Ces résultats montrent bien que les molécules de polyuréthane s'intercalent entre les couches constituant la Montmorillonite. Lorsque le pic caractéristique de la charge disparaît du spectre du nanocomposite, cela est généralement interprété comme une exfoliation de la charge dans la matrice polymère, mais la disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X.

XI.2 Microscopie électronique à transmission (MET) [141,142]

Cette technique permet de vérifier la bonne dispersion des charges. Le polymère chargé est découpé en section ultra fine. Ces échantillons découpés sont ensuite analysés à l'aide d'un microscope électronique à transmission. La Figure I.31 montre la coexistence de feuillets exfoliés et intercalés, alors que la Figure I.32 montre une agglomération de feuillets.

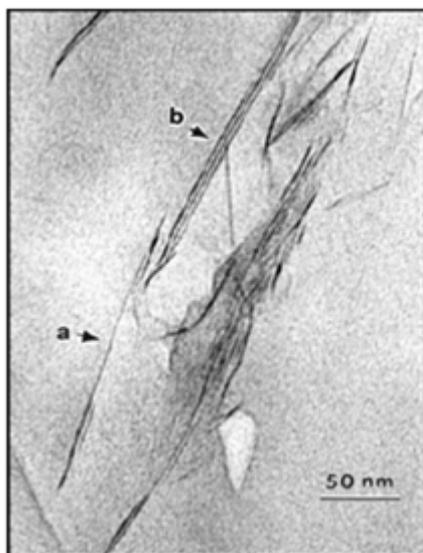


Figure I.31 : Image MET à fort grossissement d'un nanocomposite intercalé/exfolié d'un

PS : (a) feuillet exfolié (b) feuillets intercalés

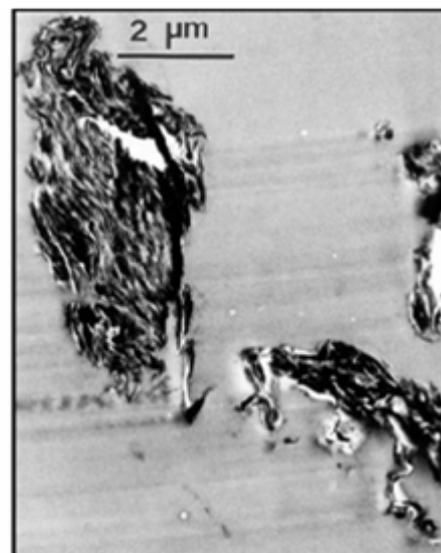


Figure I.32 : Image MET à faible grossissement d'un microcomposite

Tous les travaux récents portant sur la synthèse de nanocomposites utilisent la DRX et le MET afin de caractériser ceux-ci. Le MET est une excellente méthode qualitative et de caractérisation des nanocomposites dont beaucoup ont une morphologie mixte (intercalée et exfoliée). La DRX est utile pour mesurer la distance d entre les feuillets dans les composites conventionnels ou intercalés, mais cette technique n'est pas suffisante dans le cas de matériaux exfoliés : aucun pic n'est observé. Cette absence de pic peut être mal interprétée. De nombreux facteurs influencent les résultats de la DRX comme la concentration ou l'orientation de l'argile. Un échantillon où l'argile est fortement désordonnée ne produit pas de pic lors de l'analyse en DRX. On pourrait donc conclure à une structure exfoliée alors que l'absence de pic vient de la désorganisation de l'argile. Si la DRX ne présente aucun pic, cela ne prouve pas ou ne contredit pas l'existence d'une quelconque exfoliation. Il est donc nécessaire d'utiliser la DRX en complément du MET pour caractériser un nanocomposite :

➤ **Cas du microcomposite :**

Dans ce type de composite, soit la distance inter-feuillets d de l'argile reste la même au sein du polymère (on retrouve le pic caractéristique de l'argile lors des mesures DRX du polymère chargé) et donc aucune chaîne de polymère ne s'est intercalée entre les feuillets, soit aucun pic n'est observé si l'argile est désordonnée. On pourrait donc conclure à l'exfoliation de l'argile. C'est le MET qui démontrera l'agrégation de l'argile : l'échantillon analysé n'est donc pas un nanocomposite mais un microcomposite.

➤ **Nanocomposite intercalé/exfolié :**

La majorité des nanocomposites étudiés ont une structure hybride intercalée/exfoliée. Les mesures de DRX permettraient uniquement de conclure que l'échantillon est un nanocomposite intercalé car on observerait une augmentation de l'espace inter-feuillets d . C'est le MET qui montrera la présence de feuillets intercalés mais aussi de couches exfoliées.

➤ **Nanocomposite exfolié :**

Le MET permet de voir que beaucoup de couches d'argiles sont isolées à travers le polymère. Le polymère pénètre dans l'espace inter-feuillets et les sépare de telle sorte qu'aucun signal ne peut être observé en DRX.

XI.3 RMN à l'état solide [143,144]

La RMN à l'état solide va permettre d'obtenir une information quantitative de la dispersion de l'argile, contrairement au MET qui ne donne qu'une information qualitative. La DRX donne une information sur la distance inter-feuillets. La méthode RMN permet d'obtenir des informations quantitatives concernant le degré de dispersion des feuillets de silicate au sein de la matrice polymère. Cette méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation longitudinale du proton, T_{1H}. Deux effets vont influencer ce temps de relaxation : le caractère paramagnétique de la Montmorillonite (dû à la présence de fer III dans les couches d'aluminosilicate) qui réduit T_{1H} du proton le plus proche, et la diffusion de spin qui assure une propagation de cette augmentation locale de relaxation à d'autres protons plus distants. Cette méthode a été utilisée, entre autres, pour caractériser la dispersion des mélanges polystyrène/MMT [145].

XI.4 La rhéologie

Les propriétés rhéologiques de divers nanocomposites ont été étudiées en mode statique ou dynamique [146-148]. Ces méthodes permettent d'étudier la relaxation des chaînes de polymère lors de la formation du nanocomposite, ce qui permet de déduire de manière indirecte la morphologie du nanocomposite.

Références bibliographiques

- [1] Domenech T., Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012
- [2] Vermogen A., Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006
- [3] Sylvain B., 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, 2004
- [4] Renard J., Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère, Hermès Sciences Publications, Cachan, 2005
- [5] Bourban P., Carlsson L., Mercier J., Manson J., Matériaux composites à matrice organique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004
- [6] Fornes T.D., Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44, 4993–5013, 2003
- [7] Feynman R., Proceedings of the Annual Meeting of the American Physical Society, California Institute of Technology, Pasadena, 1959
- [8] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature (London)*, 354, 56-58, 1991
- [9] Lee K., Kim K., Jeoung S., Ju S., Shim J., Kim N., *Polymer*, 48, 4174, 2007
- [10] Hbaieb K., Wang Q., Chia Y., Cotterell B., *Polymer*, 48, 901–909, 2007
- [11] Yan F., Nelson G., PMMA/Silica nanocomposite studies: synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3844-3850, 2004
- [12] Morgan A., *Polym Adv Technol*, 17, 206–217, 2006
- [13] Wang S., Hu Y., Zong R., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science*, 25, 49-55, 2004
- [14] Knite M., Teteris V., Polyakov B., Electric and elastic properties of conductive polymeric nanocomposites on macro- and nanoscales, *Materials Science and Engineering*, C19, 15-19, 2002
- [15] Baibarac M., Gomez-Romero P., *Journ Nanosci Nanotechnol*, 6, 1–14, 2006
- [16] Zheng W., Wong S., Sue H., Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites, *Polymer*, 73, 6767-6773, 2002
- [17] Soloukhin V., Posthumus W., Brokken-Zijp J., Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate, *Polymer*, 43, 6169-6181, 2002
- [18] Matejka L., Dusek K., Plestil J., Formation and structure of the epoxy-silica hybrids, *Polymer*, 40, 171-181, 1998
- [19] Chan C., Wu J., Li J., Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Polymer*, 43, 2981-2992, 2002
- [20] Torro-Pallau A., Fernandez-Garcia J., Orgiles-Barcelo M., Comparison of the properties of polyurethanes adhesives containing fumed silica or sepiolite as filler, *Journal of Adhesion*, 61, 195-211, 1997

- [21] Suprakas S., Masami O., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003
- [22] LeBaron P., Wang Z., Pinnavaia T., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15, 11-29, 1999
- [23] Barnakov Y., Scott B., Golub V., Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1005-1010, 2004
- [24] Liu F., Hsieh S., Ko F., Synthesis of gold/poly(methylmethacrylate) hybrid nanocomposites, *Colloids and Surfaces*, 231, 31-38, 2003
- [25] Knite M., Teteris V., Kiploka A., Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sensors and actuators*, 110, 142-149, 2004
- [26] Zeng J., Saltysiak B., Johnson W., Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nano fiber composites. *Composites Part B: engineering*, 35, 173-178, 2004
- [27] Chazeau L., Cavallé J., Terech P., Mechanical behaviour above T_g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers, *Polymer*, 40, 5333-5344, 1999
- [28] Katz H., Milewski J., *Handbook of fillers for plastics*, New York, 1987.
- [29] Kasseh A., Ait-Kadi A., Riedl B., Organic/inorganic hybrid composites prepared by polymerization compounding and controlled free radical polymerization, *Polymer*, 44, 1367-1375, 2003
- [30] Petrovica E., Knight R., Schadler L., Nylon 11 /silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1684-1699, 2000
- [31] Ou Y., Yu Z., Vidal A., Effects of alkylation of silica on interfacial interaction and molecular motions between silica and rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1321-1328, 1996
- [32] Vollenberg P., De Haan J., Vanven L., Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers, *Polymer*, 30, 1663-1668, 1989
- [33] Vollenberg P., Heikens D., Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers, *Polymer*, 30, 1656-1662, 1989
- [34] Dutta N., Choudhury N., Haidar B., High resolution solid-state NMR, *Polymer*, 35, 4293-4299, 1994
- [35] Sumita M., Ookuma T., Miyasaka K., Effect of ultrafine particles on the elastic properties of oriented low-density polyethylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 3059-3066, 1982
- [36] Sumita M., Tsukishi H., Miyasaka K., Dynamic mechanical properties of polypropylene composites filled with ultrafine particles, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 1523-1530, 1984
- [37] Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles, *Journal of Materials Science*, 18, 1758-1764, 1983
- [38] Privalko V., Shumsky V., Privalko E., Viscoelasticity and flow behavior of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites in the melt state, *Science and Technology of Advanced Materials*, 3, 111-116, 2002
- [39] Rong M., Zhang M., Zheng Y., Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism, *Polymer*, 42, 3301-3304, 2001

- [40] Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion, *Polymer*, 44, 2271-2279, 2003
- [41] Cho J., Paul D., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42, 1083-1094, 2001
- [42] Moussaif N., Groeninckx G., Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends, *Polymer*, 44, 7899-7906, 2003
- [43] Bauer F., Sauerland V., Glasel H., Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 546-552, 2002
- [44] Lewis T., Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level , *Trans. Dielectr. Electr. Insul*, 11, 739-753, 2004
- [45] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid , *J. Polym. Sci*, 31, 1755-1758, 1993
- [46] Krishnamoorti R., Vaia R., Giannelis E., Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites , *Chem. Mater*, 8, 1728-1734, 1996
- [47] Boucard S., Développement de formulations polyoléfinés / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre , Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004
- [48] Zilg C., Mülhaupt R., Finter J., Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates , *Macromol Chem Phys*, 200, 661-670, 1999
- [49] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R., Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification, *Macromol Mater Engg*, 275, 8-17, 2000
- [50] Perrin-Sarazzin F., Ton-That M., Bureau M., Denault J., Micro- and nano- structure in polypropylene/clay nanocomposites , *Polymer*, 46, 11624-11634, 2005
- [51] Vermogen A., Masenelli-Varlot K., Séguéla R., Duchet-Rumeau J., Boucard S., Prele P., Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 38, 966 1-9669, 2005
- [52] Vaia R., Teukolsky R., Giannelis E., Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chem Mater*, 6, 1017-1022, 1994
- [53] Lagaly G., Interaction of alkylamines with different types of layered compounds , *Solid State Ionics*, 22, 43-51, 1986
- [54] Bettini S., Agnelli J., Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion , *Jou Appl Polym Sci*, 85, 2706-27 17, 2002
- [55] Boucard S., Développement de formulations polyoléfinés / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre , Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2004
- [56] Lertwimolnun W., Vergnes B., Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, *Polymer Engineering & Science*, 46, 314-323, 2006
- [57] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *Jour Mater Res*, 8, 1179-1184, 1993

- [58] Kawasumi M., The Discovery of Polymer-Clay Hybrids, *Journal of Polymer Science*, 42, 8 19-824, 2004
- [59] Blumstein A., Polymerization of adsorbed monolayers, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3, 2665- 2672, 1965
- [60] Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3, 2653-2664, 1965
- [61] Sinharay S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003
- [62] Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y., Kotaka T., Tateyama H., Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites, *Polymer*, 41, 3887-3890, 2000
- [63] Weimer M., Chen H., Giannelis E., Sogah D., Direct Synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator, *Journal of American Chemical Society*, 121 , 1615-1616, 1999
- [64] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L., Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, 42, 1303-1310, 2001
- [65] Lan T., Kaviratna P., Pinnavaia T., Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Chemistry of materials*, 7 , 2144-2150, 1995
- [66] Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J., Jerome R., Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties, *Polymer*, 43 , 2123-2132, 2002
- [67] Aranda P., Ruiz-Hitzky E., Poly(ethylene oxide) -Silicate Intercalation Materials, *Chemistry of Materials*, 4 , 1395-1403, 1992
- [68] Wu J., Lerner M., Structural, Thermal, and Electrical Characterization of Layered Nanocomposites Derived from Na-Montmorillonite and Polyethers, *Chemistry of Materials*, 5, 835, 1993
- [69] Hyun Y., Lim S., Choi H., John M., Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites, *Macromolecules*, 34 , 8084-8093, 2001
- [70] Hyun Y., Lim S., Choi H., John M., Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly(ethylene oxide)/Montmorillonite Nanocomposites, *Macromol Rapid Commun*, 22, 320-325, 2001
- [71] Vaia R., Ishii H., Giannelis E., Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates, *Chemistry of Materials*, 5, 1694-1696, 1993
- [72] Vaia, R., Jandt K., Kramer E., Giannelis E., Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules*, 28, 8080-8085, 1995
- [73] Vaia R., Giannelis E., Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates, *Macromolecules*, 30, 8000-8009, 1997
- [74] Vaia R., Giannelis E., Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates, *Macromolecules*, 30 , 7990-7999, 1997
- [75] Lyatskaya Y., Balazs A., Modeling the Phase Behavior of Polymer-Clay Composites, *Macromolecules*, 31, 6676-6680, 1998
- [76] Balazs A., Singh C., Zhulina E., Modeling the Interactions between Polymers and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory, *Macromolecules*, 31 , 8370-8381, 1998

- [77] Zhulina E., Balazs A., Singh C., Attraction between Surfaces in a Polymer Melt Containing Telechelic Chains, *Langmuir*, 15, 3935-3943, 1999
- [78] Ginzburg V., Balazs A., Calculating Phase Diagrams of Polymer-Platelet Mixtures Using Density Functional Theory, *Macromolecules*, 32, 5681, 1999
- [79] Ginzburg V., Balazs A., Calculating phase diagrams for nanocomposites: The effect of adding end-functionalized chains to polymer/clay mixtures, *Advanced materials*, 12, 1805-1809, 2000
- [80] Ginzburg V., Balazs A., Singh C., Theoretical Phase Diagrams of Polymer/Clay Composites: The Role of Grafted Organic Modifiers, *Macromolecules*, 33, 1089- 1099, 2000
- [81] Pinnavaia T., Beall G., *Polymer-Clay Nanocomposites*, ed. J. Scheirs, John Wiley & Sons, 368, 2000
- [82] Fornes T., Yoon P., Keskkula H., Paul D., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, 9929-9940, 2001
- [83] Fornes T., Yoon P., Keskkula H., Paul D., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 43, 2121-2122, 2002
- [84] Huang J., Zhu Z., Yin J., Qian X., Sun Y., Poly(etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties, *Polymer*, 42, 873-877, 2001
- [85] Shah R., Paul D., Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process, *Polymer*, 45, 2991-3000, 2004
- [86] Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L., Nanocomposites by Melt Intercalation Based on Polycaprolactone and Organoclay, *Journal of Polymer Science Part B*, 41, 670-678, 2003
- [87] Incarnato L., Scarfato P., Scatteia L., Acierno D., Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites, *Polymer*, 45, 3487-3496, 2004
- [88] Kim S., Jo W., Lee M., Ko M., Jho J., Effects of Shear on melt Exfoliation of clay in preparation of nylon 6/organoclay nanocomposites, *Polymer*, 34, 103-111, 2002
- [89] Dennis H., Hunter D., Chang D., Kim S., White J., Cho J., Paul D., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, 42, 9513-9522, 2001
- [90] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer, *Journal of applied polymer science*, 67, 87-92, 1996
- [91] Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T., Synthesis of polypropylene-clay hybrid. *Journal of applied polymer science*, 63, 137-138, 1996
- [92] Kawasumi, M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids, *Macromolecules*, 30, 6333-6338, 1997
- [93] Galgali G., Ramesh C., Lele A., A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites, *Macromolecules*, 34, 852-858, 2001
- [94] Wang K., Choi M., Koo C., Choi Y., Chung I., Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 42, 9819-9826, 2001
- [95] Gopakumar T., Lee J., Kontopoulou M., Parent J., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, 43, 5483-5491, 2002

- [96] Liang G., Xu J., Bao S., Xu W., Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites, *Journal of applied polymer science*, 91 ,3974 – 3980, 2004
- [97] Gianelli W., Ferrara G., Camino G., Pellegatti G., Rosenthal J., Trombini R., Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites, *Polymer*, 46 , 7037-7046, 2005
- [98] Chrissopoulou K., Altintzi I., Anastasiadis S., Giannelis E., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Theophilou N., Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions, *Polymer*, 46 , 12440-12451, 2005
- [99] Zeng Q., Yu A., Lu G., Paul D., Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 , 1574-1592, 2005
- [100] Schut Jan H., Features: Nanocomposites Do More With Less, *Plastics Technology*,02, 2006
- [101] Okada A., Kawasumi M., Toshio K., Osami K., Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid, *Polymer Preprints*, 28, 447-448, 1987
- [102] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Ukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Materials Research*, 8, 1185-1189, 1992
- [103] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Ukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., One-Pot Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid, *Journal of Polymer Science: Part A*, 31, 1755-1758. 1993
- [104] Ji X., Jing J., Jiang W., Jiang B., Tensile Modulus of Polymer Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 42, 983-993, 2002
- [105] Liu X., Wu Q., PP/Clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer*, 42, 10013-10019, 2001
- [106] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87-92, 1996
- [107] Pozsgay A., Frater T., Szazdi L., Muller P., Sajo I., Pukanszky B., Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties, *European Polymer Journal*, 40, 27-36, 2004
- [108] Alexandre M., Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Reports: A Review Journal*, 28, 1-63, 2000
- [109] Brune D., Bicerano J., Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus, *Polymer*, 43, 369-387, 2002
- [110] Fornes T., Paul D., Modeling properties of nylon6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44, 4993- 5013, 2003,
- [111] Wang Z., Pinnavaia T., Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer, *Chemistry of Materials*, 10, 1820-1826, 1998

- [112] Yang Y., Zhu Z., Yin J., Wang X., Qi Z., Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods, *Polymer*, 40, 4407-4414, 1999
- [113] Cho J., Paul D., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42, 1083-1094, 2001
- [114] Lee D., Jang L., Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1117-1122, 1996
- [115] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Ukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., Interaction of Nylon 6-clay surface and mechanical properties of Nylon 6-clay hybrid, *Journal of Applied Polymer Science*, 55, 119-123, 1995
- [116] Gloaguen J., Lefebvre J., Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites, *Polymer*, 42, 5841-5847, 2001
- [117] Yano K., Usuki A., Okada A., Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 2289-2294, 1997
- [118] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 2493-2498, 1993
- [119] D'aniello C., Guadagno L., Gorrasi G., Vittoria V., Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene, *Polymer*, 41, 2515-2519, 2000
- [120] Strawhecker K., Manias E., Structure and Properties of Poly(vinylalcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 2943-2949, 2000
- [121] Ellis T., D'angelo J., Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1639-1647, 2003
- [122] Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Kaempfer D., Mulhaupt R., Transport properties of organic vapor in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene, *Polymer*, 44, 3679-3685, 2003
- [123] Bharadwaj R., Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposite, *Macromolecules*, 34, 9189-9192, 2001
- [124] Gusev A., Lusti H., Rational Design of Nanocomposites for Barrier Applications, *Advanced Materials*, 13, 1641-1643, 2001
- [125] Ji X., Jing J., Jiang W., Jiang B., Tensile Modulus of Polymer Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 42, 983-993, 2002
- [126] Doh J., Cho I., Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid, *Polymer bulletin*, 41, 511-518, 1998
- [127] Agag T., Takeichi T., Polybenzoxazine-montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization, *Polymer*, 41, 7083-7090, 2000
- [128] Yu Y., Lin C., Yeh J., Lin W., Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite materials, *Polymer*, 44, 3553-3560, 2003
- [129] Zanetti M., Camino G., Reichter P., Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposite, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 176-180, 2001
- [130] Wang S., Long C., Wang X., Li Q., Qi Z., Synthesis and Properties of silicone Rubber / Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1557-1561, 1998
- [131] Zanetti M., Camino G., Reichter P. Combustion behaviour of EVA/fluorohectorite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 74, 413-417, 2001

- [132] Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., Falqui L., Thermal degradation and rheological behavior of EVA/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 299-304, 2002
- [133] Gilman J., Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicate (clay) nanocomposites, *Applied Clay Science*, 15, 31-49, 1999
- [134] Gilman J., Jackson C., Morgan A., Harris R., Giannelis E., Wuthenow M., Hilton D., Philios S., Flammability Properties of Polymer - Layered-Silicate Nanocomposites: Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 1866-1873, 2000
- [135] Zanetti M., Costa L., Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposite based upon PE et EVA, *Polymer*, 45, 4367-4373, 2004
- [136] Yoon, P., Fornes T., Paul D., Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 43, 6727-6741, 2002
- [137] Yang, Y., Zhu Z., Yin J., Wang X., Qi Z., Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods, *Polymer*, 40, 4407-4414, 1999
- [138] Vaia R., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon J., Giannelis E., New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly(ethylene oxide) in Mica-Type Silicates, *Advanced materials*, 7, 154-156, 1995
- [139] Sinharay S., Bousmina M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites, *Progress in Materials Science*, 50, 962-1079, 2005
- [140] Okamoto M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, S.K. Mallapragada et B. Narasimhan, Editors, 2005.
- [141] Bourbigot S., Vanderhart D., Gilman J., Stretz H., Paul D., *Polymer*, 45, 7627, 2004
- [142] Corte´ L., Leibler L., *Polymer*, 46, 6360-6368, 2005
- [143] Slark A., *Polymer*, 40, 1935-1941, 1999
- [144] Slark A., Hadgett, P., *Polymer*, 40, 4001-4011, 1999
- [145] Van Krevelen, D., Hoftyzer P., *Properties of Polymers*, Elsevier Sci. Publishing. Company, New York, 129, 1976
- [146] Marchant D., Jayaraman K., Strategies for Optimizing Polypropylene-Clay Nanocomposite Structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6402-6410, 2002
- [147] Huda Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3285-3290, 2003
- [148] Lertwilmolnun W., Vergnes, B., Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix, *Polymer*, 46, 3462-3471, 2005

I. Matériaux et méthodes

I.1 Préambule

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser l'effet des nanoargiles utilisées.

L'objectif principal de ce travail est de comprendre les effets de la concentration et le type de la nanoargile sur les propriétés des mélanges à base de deux polymères thermoplastiques polypropylène et polyamide66 compatibilisés par un agent compatibilisant PP-g-AM synthétisé.

Les matériaux sélectionnés pour cette étude ainsi que les méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites sont présentés dans ce chapitre.

II Présentation des matériaux de l'étude

II.1 Polypropylène (PP)

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels. Il peut être semi-cristallin ou totalement amorphe selon sa tacticité. Depuis l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta, le développement important des procédés industriels de polymérisation permet d'obtenir des polypropylènes à fort taux d'isotacticité (synonyme de taux de cristallinité élevé) présentant des bonnes propriétés mécaniques [1].

Le polypropylène utilisé est un homopolymère isotactique de grade extrusion sous forme de granulés, fourni par la société HIMONT (Italie). Il est commercialisé sous la référence 30G T MOPLEN. Il s'agit d'un polymère semi-cristallin. Sa valeur de fluidité (MFI) est de 32 g/10 min (2160 g à 190 °C).

Le PP est utilisé pour synthétiser le compatibilisant PP-g-AM et comme matrice dans les mélanges avec le polyamide (Nylon) 66.

II.2 Polyamide 66 (PA66)

Le polyamide 66 est un thermoplastique. Utilisé pour des applications techniques telles que les caractérisations pour des perceuses et aspirateurs, des vis plastiques, des pièces d'interrupteur et de prises électriques. Il est le plus souvent utilisé avec des charges ou des

renforts. Il présente un très bon compromis entre les caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques avec toutefois une mauvaise tenue aux acides.

Le polyamide 66 utilisé sous forme de granulés est fourni par la société Rhône-Poulenc (FRANCE) sous le nom de Technyl[®]A216.

II.3 Peroxyde de décumule

Afin de préparer la compatibilité pour les mélanges, le peroxyde de décumule (DCP de Merck) ayant les caractéristiques suivantes: Mw de 324 g/mole, pureté supérieure à 99% et un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) d'une heure à une température de 135-155 °C [2]. Sa formule est : $C_6H_5(CH_3)2COOC(CH_3)2C_6H_5$. Il a été utilisé pour la dégradation des PP ainsi que pour la création de sites réactifs radicalaires.

II.4 Anhydride maléique:

L'anhydride maléique (AM) utilisé dans le présent travail est fabriqué par la société FLUKA. Il est sous la forme de grosses perles blanches 2-3 cm de diamètre avec une pureté de 97%. Il a une masse molaire de 98,08 g et un point de fusion de 51-54 °C. La structure correspondante est représentée sur la figure II.1.

AM est utilisé afin de créer des groupes polaires sur la chaîne de PP ; pour obtenir PP-g-AM, qui sera utilisé comme un agent de compatibilité dans PP/PA66 nanocomposites.



Figure II.1: Anhydride maléique

II.5 Antioxydant, Stabilisant, IRGANOX 1010:

Utilisé pour stabiliser le polypropylène contre l'oxydation thermique en particulier lorsqu'il est mélangé avec le polyamide 66, l'Irganox 1010 est un antioxydant de type phénol fourni par CIBA-GIEGY, il a été utilisé comme stabilisateur thermique pour protéger les matériaux durant le procédé de fabrication. Il a un Mw de 1168 g / mole et un point de fusion de 110-125 °C.

La structure correspondante est représentée sur la figure II.2:

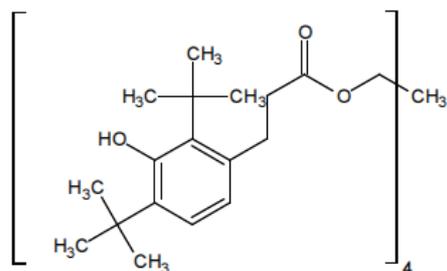


Figure II.2 : Formule chimique de l'antioxydant Irganox 1010

II.6 Le comptabilisant : polypropylène greffé anhydride maléique

Afin d'obtenir une dispersion homogène de feuillets exfoliés dans une matrice polyoléfine, il est nécessaire de combiner les effets mécaniques et les effets chimiques. [3].

Dans les nanocomposites à matrice polypropylène, le comptabilisant utilisé est un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM), synthétisé par Kouini et al [4] dont les principales caractéristiques physiques sont regroupées dans le Tableau II.1.

Les fonctions anhydride maléique sont greffées le long de la chaîne polypropylène et distribuées de manière aléatoire (cf. Figure II.3). L'obtention de chaînes courtes dans le cas du PP-g-AM s'explique par leur procédé de synthèse. En effet, les différents grades de PP-g-AM sont généralement obtenus en extrusion réactive au cours de laquelle le greffage est réalisé par l'utilisation de peroxydes qui entraîne une dégradation des chaînes PP par β -scission. La procédure suivie a été rapporté par Sclavons et al [5-7].

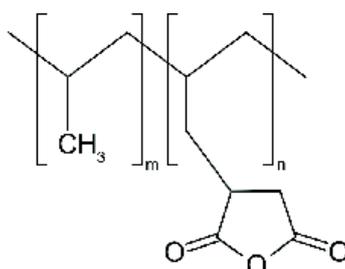


Figure II.3: Structure moléculaire du PP-g-AM

Tableau II.1: Caractéristiques du PP-g-AM

Indice de fluidité MFI	19 g/10min, T= 180 °C
	22 g/10min, T= 190 °C
Température de fusion T_f	162 °C

II.7 Charge (Nanoargile)

Pour préparer les formulations des nanocomposites PP/PA66 et étudier l'effet de la teneur en argile et de traitement sur les différentes propriétés des mélanges, deux types de nanoargiles commercialisés par Laviosa Chimica Mineraria (Livorno, Italie), sont utilisés [8]:

- **DELLITE LVF:** Cette argile est non modifiée, c'est-à-dire qu'elle n'a pas subi d'échange cationique mais a été lavée et purifiée pour retirer les traces de silice. Ses caractéristiques physico-chimiques données par Laviosa Chimica Mineraria sont regroupées dans le tableau II.2.
- **DELLITE 67G:** Cette montmorillonite sodique est extraite d'une bentonite avant d'être traitée organiquement par procédé d'échange cationique. Le tensioactif utilisé pour la modification organique de l'argile est un ammonium quaternaire diméthyle dialkyle, dont la majorité des chaînes aliphatiques est constituée de 18 atomes de carbone. Les caractéristiques physico-chimiques données par Laviosa Chimica Mineraria pour la Dellite 67G sont regroupées dans le Tableau II.3.

Tableau II.2: Caractéristiques physiques et chimiques de nanoargile non traitée DELLITE LVF

Couleur	Blanc
Taille des feuillets	7-9 μm
Taille des feuillets après dispersion	épaisseur = 1 nm ; taille latérale = 500 nm
Taux de modifiant organique	43-48 % en masse
Taux d'humidité	4-8 %
Masse volumique	2,2 g/cm ³
Masse volumique apparente	0.65 g/cm ³
Capacité d'échange cationique (CEC)	105 Meq/100g

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques et chimiques de nanoargile traitée DELLITE 67G

Couleur	Blanc cassé
Taille des feuillets	7-9 μm
Taille des feuillets	épaisseur = 1 nm ; taille latérale = 500 nm
Modifiant organique	Ammonium quaternaire diméthyle dialkyle
Taux de modifiant organique	43-48 % en masse
Taux d'humidité	3 % en masse (valeur maximum)
Masse volumique	1.7 g/cm ³
Masse volumique apparente	0.45 g/cm ³

III Élaboration des mélanges à l'état fondu

L'objet de cette partie est de décrire les outils de mise en œuvre utilisés pour réaliser les nanocomposites, leurs principes et leurs spécificités.

III.1 Mélangeur interne

Il s'agit d'une machine constituée d'une chambre fermée, contrôlée en température, à l'intérieur de laquelle la rotation d'un couple de rotors permet de réaliser l'opération de mélange à l'état fondu. Le principe de fonctionnement est proche de celui rencontré en extrusion bivis, à la différence majeure qu'il n'y a pas de débit de matière au travers d'une filière. L'appareil utilisé est un Haake Rheomix piloté par un moteur, dont les caractéristiques principales sont regroupées dans le Tableau II.4. Les rotors sont non-interpénétrés (Figure II.4-a) et tournent en mode contrarotatif avec un rapport en vitesse de 3/2. Les rotors utilisés sont les rollers (Figure II.4-b). Ils permettent d'obtenir des niveaux de cisaillement relativement élevés et sont adaptés aux mélanges de thermoplastiques. La chambre est chauffée électriquement et refroidie par air comprimée. La matière est introduite via une trémie. Un piston mécanique assure la fermeture de la chambre (Figure II.4-a).

Le taux de remplissage a été fixé à 80 % dans tous les cas. Le mélangeur interne permet ainsi de réaliser des mélanges à partir de faibles quantités de matière. Les conditions opératoires comportent le choix de la vitesse de rotation des rotors (N), la température de la chambre (T_{ch}) et le temps de mélange (t). Le Rheomix 600 dispose d'un thermocouple permettant de mesurer la température de la matière fondue (T_m) à l'intérieur de la chambre. Le couple (C) exercé par la matière sur les rotors est également mesuré. Une fois l'opération de mélange terminée, le piston est relevé et la chambre ouverte. La matière est alors prélevée à l'état fondu avant d'être refroidie à l'air libre jusqu'à atteindre une température ambiante d'environ 25°C. Les échantillons sont ensuite réduits sous forme de granulés à l'aide d'un broyeur.

Tableau II.4 : Caractéristiques du mélangeur interne Haake Rheomix 600 équipé de rotors roller

Vitesse de rotation (rotor gauche)	2 à 200 tr/min
Vitesse relative des rotors	3/2 (gauche/droite)
Température de régulation	30 à 400°C
Volume de la chambre interne	120 cm ³
Volume effectif de mélange	69 cm ³

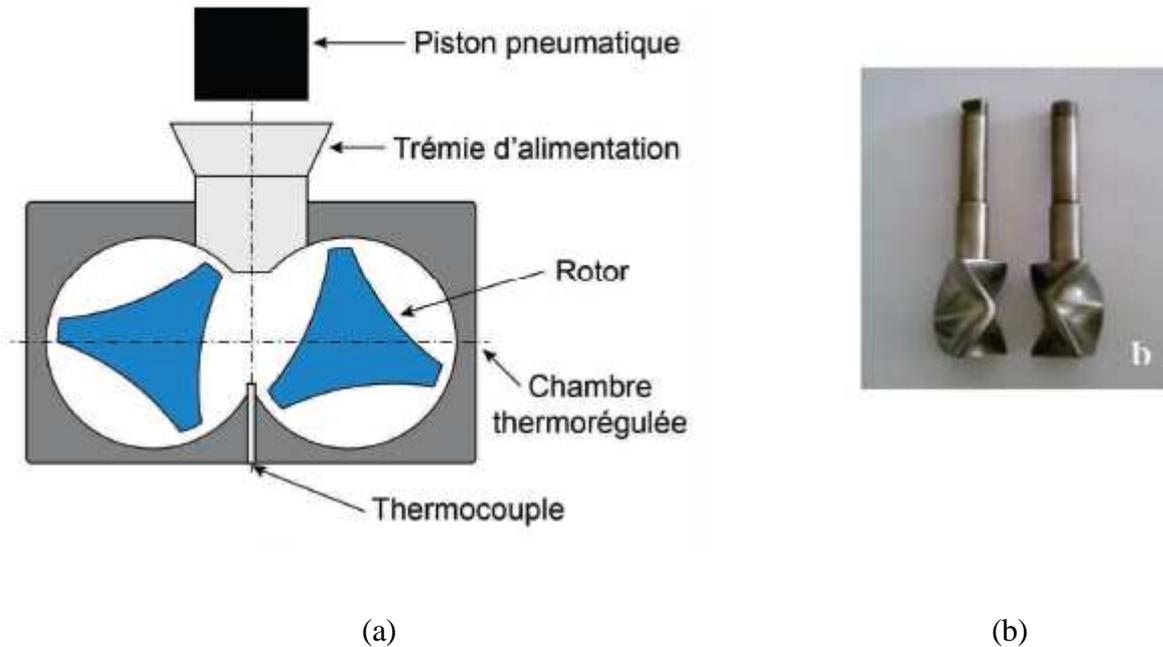


Figure II.4 : Schéma du mélangeur interne Rheomix 600 (a) et photo des rotors roller (b)

III.2 Extrudeuse monovis

Des mélanges chargés de nanoargiles sont élaborés à l'aide d'une extrudeuse pilote Clextral de diamètre 25 mm et de longueur équivalente à $36 \cdot D$, à un débit de 3Kg/h.

Le principe de mise en œuvre par intercalation par extrusion est identique dans le cas de nanocomposites à matrice polyéthylène, polypropylène et polyamide.

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.

Lorsque la finalité est la mise en forme d'un matériau, l'extrudeuse utilisée est généralement de type monovis.

Une extrudeuse est généralement décrite par deux paramètres, le diamètre et la longueur des vis, cette dernière étant exprimée par le rapport de la longueur sur le diamètre, noté L/D .

L'opération d'extrusion consiste à utiliser deux sources d'énergies, la température et/ou le cisaillement, dans le but de mélanger à l'état fondu différents matériaux. Une autre

application consiste à fluidifier le matériau afin de le mettre en forme en sortie, l'exemple le plus connu étant la mise en forme des pâtes alimentaires et pour l'obtention de profilés. Ce procédé continu permet également des réactions chimiques contrôlées '*in situ*', comme le greffage de polyoléfines ou la réticulation partielle de polymères.

Dans l'extrudeuse, la matière est ajoutée dans la trémie sous forme de poudre pour l'argile, et de granulés pour la matrice et le compatibilisant. La trémie alimente en continu le fourreau chauffé contenant une, ou deux vis rotatives (Figure II.5). La vis assure à la fois le chauffage, le malaxage, la mise en pression et le transport du polymère chargé qui est refoulé sous pression dans la tête d'extrusion. La tête contient une filière qui donne la forme approximative de la pièce. Dans notre cas, le polymère sort sous la forme d'un fil qui est ensuite refroidi à l'eau puis à l'air, et enfin transformé en granulés.

Deux paramètres vont permettre de moduler la dispersion de l'argile dans la matrice :

La température d'extrusion et l'intensité du cisaillement dans le fondu.

La température dans l'extrudeuse est apportée par des éléments chauffants situés dans le fourreau. De même, l'ajout d'éléments malaxant peut échauffer et fluidifier le polymère.

Pendant l'extrusion, la température entre la trémie et la tête d'extrusion est maintenue entre 130 et 200°C pour les mélanges chargés de polyéthylène et de polypropylène, et entre 170 et 260°C pour les mélanges chargés de polyamide6.

De plus, le design du profil de vis (éléments de transport de matière, éléments cisailants), le nombre de vis (monovis, bivirus), leur sens de rotation (corotatif ou contrarotatif) et leur pénétration jouent un rôle sur le travail mécanique apporté dans le fondu [9-11].

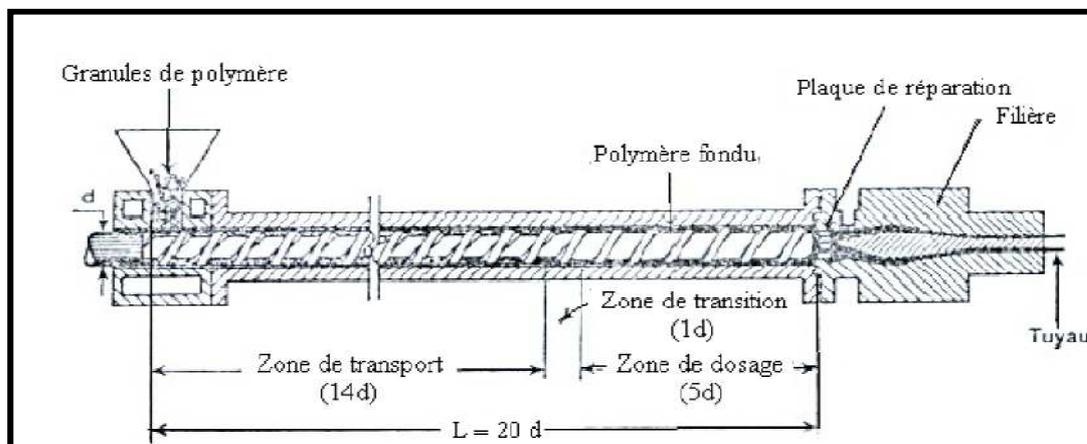


Figure II.5 Schéma de principe d'une extrudeuse.

IV Injecion des éprouvettes

Après la formulation, la matière obtenue est granulée, puis une étape d'injection est nécessaire afin de réaliser des éprouvettes destinées à être caractérisées par la suite. L'injection d'éprouvettes s'effectue sur une machine d'injection.

La température de la vis et la pression sont adaptées afin d'assurer le meilleur remplissage possible du moule. Ce dernier permet de mouler une éprouvette de type barreau et une éprouvette de type haltère.

Les éprouvettes de traction et de l'impact ont été préparées selon la norme ASTM D638 et D256, respectivement, en utilisant une machine de moulage par injection Battenfeld.

Les éprouvettes des formulations de PP/PP-g-AM/PA66 sont moulés par injection dans les mêmes conditions: la température de la buse a été fixé à 265 °C, la pression d'injection a été fixé à 75 bars alors que la vitesse de la vis est maintenue à 70 tr/min.

Les échantillons ont été préalablement séchés pendant 24 heures à une température de 85 °C. Un total de sept échantillons a été évalué pour obtenir des valeurs moyennes des différentes propriétés mécaniques (contrainte et allongement à la rupture).

V Préparation des échantillons (Mélanges PP/PA66 nanocomposites)

Sur la base de travaux antérieurs [12], la première opération consiste à mélanger le PP avec 0,6% antioxydant et la deuxième concerne le mélange du PP stabilisé avec le compatibilisant PP-g-AM préalablement préparé.

Les deux opérations sont effectuées dans une extrudeuse mono-vis (Betol avec un $L/D = 24$) à une température de la filière de 190 °C et vitesse de vis de 70 tr/min. Le jonc récupéré en sortie de filière est ensuite mis sous forme de granulés.

La suite des opérations concerne la préparation de nanocomposites PP/PP-g-AM/PA66 utilisant différentes quantités d'argile traitées et non traitées (2,4,5,6,8 % en poids par rapport la phase matrice c.-à-d PP), comme indiqué dans les tableaux II.5 et II.6.

Tous les composants sont mélangés dans un mélangeur interne Haake à cisaillement élevé qui permet de mélanger jusqu'à un volume constant de 50 cm³. Le système fonctionne à l'aide de deux vis jumelées qui tournent en sens inverse. Les conditions de mélange ont été

maintenues à 275 °C et 80 tr/min pendant 8 min (2 min pour l'alimentation et 6 min pour le mélange).

Chaque mélange a été moulé par différents moules donnant des éprouvettes appropriées aux différents tests de caractérisation.

Avant une opération typique de mélange, le mélange-échantillon a été séché pendant 24 heures à une température de 85 °C afin d'éviter la dégradation hydrolytique du nylon au cours du traitement [13].

Tableau II.5: Identification des formulations renforcées par nanoargile non traitée :

Ingredient (wt%)	F0	F2	F4	F5	F6	F8
PP	69.4	67.4	65.4	64.4	63.4	61.4
PP-g-AM	5	5	5	5	5	5
Irganox1010	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
PA66	25	25	25	25	25	25
Nanoargile non traitée	0	2	4	5	6	8

Tableau II.6: Identification des formulations renforcées par nanoargile traitée :

Ingredient (wt%)	F0	F22	F44	F55	F66	F88
PP	69.4	67.4	65.4	64.4	63.4	61.4
PP-g-AM	5	5	5	5	5	5
Irganox1010	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
PA66	25	25	25	25	25	25
Nanoargile traitée	0	2	4	5	6	8

VI Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de traction et de l'impact ont été préparées selon la norme ASTM D638 et D256, respectivement, en utilisant une machine de moulage par injection Battenfeld.

Les éprouvettes des formulations de PP/PP-g-MAH/PA66 sont moulés par injection dans les mêmes conditions: la température de la buse a été fixé à 265 °C, la pression d'injection a été fixé à 75 bars alors que la vitesse de la vis est maintenue à 70 tr/min.

Les échantillons ont été préalablement séchés pendant 24 heures à une température de 85 °C. Un total de sept échantillons a été évalué pour obtenir des valeurs moyennes des différentes propriétés mécaniques (contrainte et l'allongement à la rupture).

VII Méthodes de caractérisation des matériaux

VII.1 Indice de fluidité (MFI)

Le test pour mesurer l'indice de fluidité a été réalisé sur une machine "Ran Ray machine" selon la norme ASTM 1238-8. L'indice de fluidité (MFI) est un test de contrôle qualité qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière. C'est le taux de polymère fondu, en gramme qui est exclu par la filière capillaire en 10 minutes, poussé par une charge spécifique. L'unité est le gramme par 10 minutes. La masse spécifique pour tester les mélanges est 2.16 kg.

L'indice de fluidité est un test fournissant une seule valeur de viscosité dans conditions spécifiques, et ne permettant pas de savoir comment va se comporter la résine sous d'autres conditions, l'avantage est que c'est un test simple et rapide, c'est pourquoi il est très utilisé [14].

➤ Principe

Cet appareil permet de mesurer la masse de polymère fondu qui s'écoule pendant un certain temps sous l'action d'une charge calibrée. Cette grandeur, exprimée en g/10min donne un renseignement sur la viscosité du polymère donc sur sa masse molaire. Cette technique est rapide et comparative.

➤ Conditions expérimentales

La température est réglée à 190°C dans le cas du compatibilisant PP-g-AM et 230 °C pour les mélanges de PP/PP-g-AM/PA66 chargées par les nanoargiles. Un temps d'attente de 3 minutes est observé pour s'assurer que le polymère est bien fondu. Une masse de 2.16 kg est ensuite appliquée sur le piston, obligeant le polymère à s'écouler par le capillaire métallique. Des joncs sont découpés toutes les 30s ou toutes les minutes puis pesés pour calculer l'indice de fluidité (MFI).

VII.2 Analyses rhéologiques

La rhéologie est la science qui étudie le comportement ou la réponse des matériaux (solides, liquides, gazeux) sous l'effet des contraintes ou déformations qui leur sont appliquées. Elle consiste à déterminer les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité et les modules élastiques et visqueux, qui sont en fonction de la déformation et de la contrainte appliquées au matériau. Cependant, cette science est étroitement liée à l'étude des matériaux plastiques. Dans l'optique d'étudier l'influence des nanoparticules d'argiles sur le comportement rhéologique des formulations, certains tests rhéologiques à l'état fondu ont été effectués.

➤ Principe du rhéomètre à l'état fondu

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau polymère à l'état fondu. Cependant, pour étudier le comportement rhéologique de nos matériaux, on a utilisé un rhéomètre muni d'une géométrie à deux plaques parallèles horizontales dite géométrie cône plateau de diamètre 20 mm et séparés d'une distance c (0.051 mm). Le disque du bas est immobile, tandis que celui du haut tourne avec une vitesse angulaire.

Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement) linéaire ou sinusoïdale, à une fréquence donnée, et d'enregistrer la force normale et le couple correspondant.

➤ Appareillage

Les tests ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre muni d'un four Rheo Stress 600 (Thermo Hakee).

VII.3 Analyse de diffraction des rayons X (DRX)

➤ Principe :

La DRX est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire. Cependant, l'analyse par DRX a été utilisée pour déterminer les distances interfoliaires des poudres de montmorillonites et l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites.

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon x, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. A chaque angle d'incidence (diffraction) du

faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon x. Lorsqu'un rayon x de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :

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

Avec :

λ : longueur d'onde du faisceau utilisé

d : distance réticulaire (distance entre plans de diffraction)

θ : angle du rayon incident

➤ **Appareillage :**

L'appareil utilisé est un diffractomètre modèle D 500 (Philips PW 1710, France) alimenté par un courant de 40 KV sous une intensité de 40 mA. Le faisceau de rayon x utilisé provient d'une anode Kristallofex qui émet la radiation Ka du cuivre à une longueur d'onde de 1,5406 Å.

VII.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Dans les microscopes électroniques les matériaux sont observés à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces derniers sont déviés ou absorbés par le matériau qui se retrouve alors dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état normal se fait par émission de nouveaux électrons ou de photons avec différentes longueurs d'ondes qui sont captés par des détecteurs afin de fournir des informations sur le matériau analysé.

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

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

Surfaces des différents échantillons fracturées ont été examinées au microscope électronique à balayage (Philips XL20) fonctionnant à 10-15 KV.

La surface de chaque échantillon a été répandue par une couche de revêtement conducteur.

VII.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

➤ **Principe:**

Cette technique d'analyse permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine qu'on accroche à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de températures pouvant varier de la température ambiante jusqu'à la température maximum, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.

➤ **Appareillage:**

La mesure de la perte de masse d'un échantillon ($\approx 20\text{mg}$) soumis à un cycle de température de 30°C à 450°C ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) est conduite sous l'air atmosphère sur un analyseur (Perkin-Elmer) selon la norme ASTM E967. Cette mesure permet de déduire le taux massique de charge présent dans la matrice PP après calcination des échantillons.

VII.6 Test d'inflammabilité

Le test a été effectué en utilisant le testeur d'inflammabilité qui se compose d'une chambre d'essai, brûleur de laboratoire, mesure de fil, support universel et à un dispositif métallique de soutien. Premièrement les éprouvettes de 63 mm de largeur et 3,17 mm d'épaisseur ont été coupées de l'échantillon d'essai de choc. Chaque échantillon a été marqué à 2 cm d'un bout puis fixée horizontalement sur le support de soutien. Après cela, la flamme du brûleur a été ajustée à 6 mm de sa partie bleue et le brûleur est incliné d'environ 45° et a démenagé à atteindre le bord spécimen. Enfin, le temps nécessaire pour que la flamme se propage jusqu'à la marque de 2 cm a été enregistrée.

Les résultats ont été analysés en termes de temps d'inflammabilité en fonction de la teneur en nanoargiles.

VII.7 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Les températures de fusion et la cristallinité relative des nanocomposites et de leurs constituants ont été déterminées en utilisant un calorimètre différentiel à balayage Dupont 8250. Le test a été réalisé sur des échantillons de $\approx 5\text{ mg}$ à une vitesse de chauffage et de refroidissement des échantillons séchés ($50^\circ\text{C}/\text{min}$ sous une purge d'azote afin d'éviter la

dégradation par oxydation. L'étalonnage a été réalisé avec de l'indium pur ($T_m = 156,60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 28,5 \text{ J / g}$).

La cristallisation et les thermogrammes de fusion au second et troisième scan ont été enregistrés respectivement.

Les résultats ont été analysés en termes de:

a) Température de fusion (T_f):

La température de fusion est mesurée au minimum du pic de fusion.

b) Cristallinité relative:

Les énergies de cristallisation et de fusion correspondent respectivement aux aires sous les pics de cristallisation.

La cristallinité relative du polypropylène et du polyamide a été évaluée comme étant le rapport de la zone des isothermes de cristallisation des matériaux dans les mélanges à celle du polymère pur considéré comme étant 100% cristallin.

VII.8 Essais de traction

➤ **Principe**

L'essai de traction consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte (charge) unidirectionnelle en imposant une vitesse de traction, et à mesurer l'allongement ΔL . L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est de L_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S , ce qui permet de les fixer par la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et l'autre extrémité est fixée à une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique. On impose une contrainte à l'éprouvette et on enregistre la déformation correspondante.

➤ **Equipement**

Les propriétés mécaniques en traction ont été menées sur une machine d'essais mécaniques, Zwick DY-25. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons) est de 110 mm/min. Les essais ont été effectués à la température ambiante 23 °C selon la procédure décrite dans la norme ASTM D-638.

VII.9 Essais de choc

➤ Principe des essais

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau-éprouvette, la fragilité étant d'avantage synonyme du faible allongement que de faible énergie de rupture. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à la température, ainsi que de la géométrie (entailles en U ou en V) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes.

La résistance au choc Izod a été déterminée à température ambiante (23 ° C) selon la procédure décrite dans la norme ASTM D-256 méthode A. Les dimensions moyennes des échantillons sont 63 x 12,7 x 3,17 mm et une profondeur de l'entaille de 2,5 mm. Des essais ont été effectués en utilisant un appareil pendule ZWICK équipé d'un pendule 2,7 Joule.

Avant les tests, les échantillons sont séchés une nuit à 85 ° C et laissés équilibrer à 25 ° C et une humidité de 50% pendant au moins 48 heures.

La force d'impact a été déterminée comme suit:

$$IS = \frac{\theta}{(w - I)xt}$$

Où : IS : Résistance aux chocs (KJ/m²).

W : Largeur de l'échantillon (m).

I : Profondeur de l'entaille (m).

t : Epaisseur de l'échantillon (m).

θ : L'énergie d'impact (J).

VII.10 Mesure de la densité

La mesure de la densité a été faite en utilisant une balance METTLER TOLEDO de haute précision (10⁻⁴ g).

VII.11 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

Cette technique a été utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des films de PP et PP-g-AM afin de récolter savoir des informations qualitatives sur l'apparition, la disparition de certains groupes fonctionnels et les caractéristiques chimiques de la réaction de greffage et de l'agent compatibilisant PP-g-AM.

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, Nicolet MAGNA.IR (560 ESP). Les spectres sont obtenus en transmission en lumière non polarisée et sont normalisés par l'épaisseur du film étudié.

Références bibliographiques

- [1] Duval C., Polypropylènes, Techniques de l'ingénieur, Réf AM3320, 1-16, **2004**
- [2]. Rahma F., Master Thesis, Polymer Engineering Department IAP/SH, Boumerdès, **1998**
- [3] Kato M., Usuki A., Okada A., Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. Journal of Applied Polymer Science, 66, 1781-1785, **1997**
- [4] Kouini B., Fellahi S., Master Thesis, Polymer Engineering Department IAP/SH, Boumerdès, **2006**
- [5] Pruthikul R., Liewchirakorn P., Preparation of polypropylene graft maleic anhydride (PP-g-MA) via twin screw extrusion , Advanced Materials Research, 93-94, 451-454, **2010**
- [6] Sclavons, M., Franquinet P., Carlier V., Verfaillie G., Fallais I., Legras R., Laurent M., Thyron F., Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy, Polymer, 41, 1989-1999, **2000**
- [7] Lertwimolnun W., Vergnes B., Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites, Polymer Engineering & Science, 47, 2100-2109, **2007**
- [8] Laviosa Chimica Mineraria Spa, Italy, Technical Data Sheet, **2005**
- [9] Boucard S., Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, **2004**
- [10] Milan M., Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2006**
- [11] Dennis H., Hunter D., Chang D., Kim S., White J., Chow J., Paul D., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organo-clay based nanocomposites, Polymer, 42, 9513-9522, **2001**
- [12] Abacha N., Master Thesis, Polymer Engineering Department IAP/SH, Boumerdès, **2000**
- [13] Abacha N., Fellahi S., Macromolecular Symposia, 178,131, **2002**

III. Caractérisation des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 renforcés par nanoargile

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'influence de la concentration de nanoargile et l'effet de traitement de nanoargile sur leur structure des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 chargés de nanoargile modifié et non modifié ainsi que sur leurs propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques. Les mélanges de cette étude sont réalisés dans un mélangeur interne et extrudeuse monovis. Un intérêt particulier est porté sur le rôle de compatibilisant à ajouter afin de favoriser la dispersion de l'argile au sein de la matrice polypropylène.

L'accent est aussi porté sur l'interprétation des analyses rhéologiques en conjonction avec les observations morphologiques réalisées à différentes échelles.

III.1 Indice de Fluidité “MFI” des mélanges nanocomposites

L'effet de l'indice de fluidité (MFI) des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 renforcés par nanoargiles traitées et non traitées en fonction de la teneur en nanoargiles est présenté dans le tableau III.2. On observe que les valeurs de MFI diminuent lorsque la teneur en nanoargile augmente. Le tableau III.2 montre que l'effet de nanoargiles traitées est plus prononcé que celui des nanoargiles non traitées. De même, une réduction importante des MFI est observée pour la teneur en nanoargile de 5%. Cela pourrait être attribué à l'interaction entre le groupe amine de PA66 et le groupe anhydride de compatibilisant PP-g-AM. Une autre interaction possible est entre la nanoargile et le PA66. Le groupe NH_2 dans l'octadécylamine est compatible avec PA66 et donc capable de former des liaisons hydrogène. Les liaisons intermoléculaires dans le copolymère formé PP-g-PA66 peuvent affecter le mouvement des chaînes polymériques, et par conséquent, augmenter la viscosité de mélange. Ces interactions peuvent réduire la mobilité des chaînes et donnent des valeurs plus faibles des MFI. W.S.Chow et Z.A.Mohd Ishak ont trouvé des résultats similaires, qui ont été attribués à la formation du copolymère PA6-g-PP [1].

III.2 Densité des mélanges de nanocomposites

Le tableau III.2 représente la variation de la densité des mélanges par rapport à la teneur en nanoargiles traitées et non traitées. Ces valeurs montrent que :

L'effet est limité. Bien que les densités des mélanges renforcés avec des nanoargiles traitées sont relativement supérieures à celles des nanoargiles non traitées, avec une densité maximale obtenue à 2 %.

L'effet de traitement semble donner une structure plus compacte.

Alors qu'une petite diminution est observée suivie d'une légère augmentation pour les formulations renforcées par nanoargiles du taux de 5%.

Le tableau III.2 : L'indice de fluidité et la densité des mélanges

Désignation	Composition (% en masse)	MFI (g/10min)	Densité (g/cm ³)
F0	PP/PA66/PP-g-AM (70/30/5)	76.76	0.933
F2	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE LVF (70/30/5/2)	67.5	0.919
F4	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE LVF (70/30/5/4)	43.15	0.902
F5	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE LVF (70/30/5/5)	7.69	0.898
F6	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE LVF (70/30/5/6)	6.03	0.941
F8	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE LVF (70/30/5/8)	6.28	0.952
F22	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE 67G (70/30/5/2)	32.41	0.955
F44	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE 67G (70/30/5/4)	8.81	0.926
F55	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE 67G (70/30/5/5)	4.67	0.930
F66	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE 67G (70/30/5/6)	3.72	0.931
F88	PP/PA66/PP-g-AM/DELLITE 67G (70/30/5/8)	3.69	0.950

DELLITE LVF: Nanoargile non traitée, DELLITE 67G : Nanoargile traitée.

III.3 Propriétés rhéologiques

Les Figures III.1 à III.6 présentent respectivement les résultats de l'évolution des modules (module élastique (G'), module de perte (G'')) ainsi que de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour les onze mélanges. Le tableau III.2 montre aussi les valeurs de l'indice de fluidité (MFI) des nanocomposites. Il est à noter que la MFI diminue avec l'augmentation du taux de nanoargiles.

Cependant, le changement dans les MFI ne nous livre aucune information sur la dispersion de l'argile ou les effets de la compatibilité.

La diminution de l'indice de fluidité (MFI) peut être attribuée à deux facteurs possibles:

- l'écoulement entravé par les particules argile organique.
- interaction entre l'argile et le PA66 (principalement les groupes amines primaires).

En outre, le renforcement des polymères par une charge liée / charge d'interaction réduit le débit de fusion de la matrice polymère. L'incorporation de l'agent compatibilisant (PP-g-AM) nanoargiles diminue l'indice de fluidité (MFI) des nanocomposites considérés. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'un copolymère greffé, à savoir le PA66-g-PP en raison des réactions chimiques entre l'amine et les groupes anhydride. En outre, les

interactions entre les amines primaires de l'intercalation nanoargile (octadécylamine) et le groupe anhydride de l'agent compatibilisant polymérique ne peut pas être exclu. Toutes les interactions énumérées ci-dessus augmentent la viscosité en fusion et donc réduisent la MFI.

L'influence de la quantité et du traitement des nanoargiles organiques sur la viscosité sont présentés sur les figure III.1 et III.2. On peut voir que la viscosité augmente avec l'augmentation du taux d'argile. L'ajout des nanoargiles traitées au mélange augmente la viscosité. Ces résultats sont en harmonie avec ceux de l'indice de fluidité (tableau III.2).

Il est intéressant de signaler qu'il ya seulement une différence de viscosité entre les formulations renforcées par des nanoargiles traitées et non traitées, bien que les viscosités de fusion des deux types de nanoargile diffèrent fortement les unes des autres.

La réduction de la viscosité avec le taux de cisaillement croissant est une caractéristique typique de polymères thermoplastique à l'état fondu. Il s'agit d'un effet de fluidification par cisaillement.

Une connaissance plus approfondie de la morphologie dépend de comportement de l'écoulement doit être considéré pour les mesures rhéologiques effectués dans la plage viscoélastique.

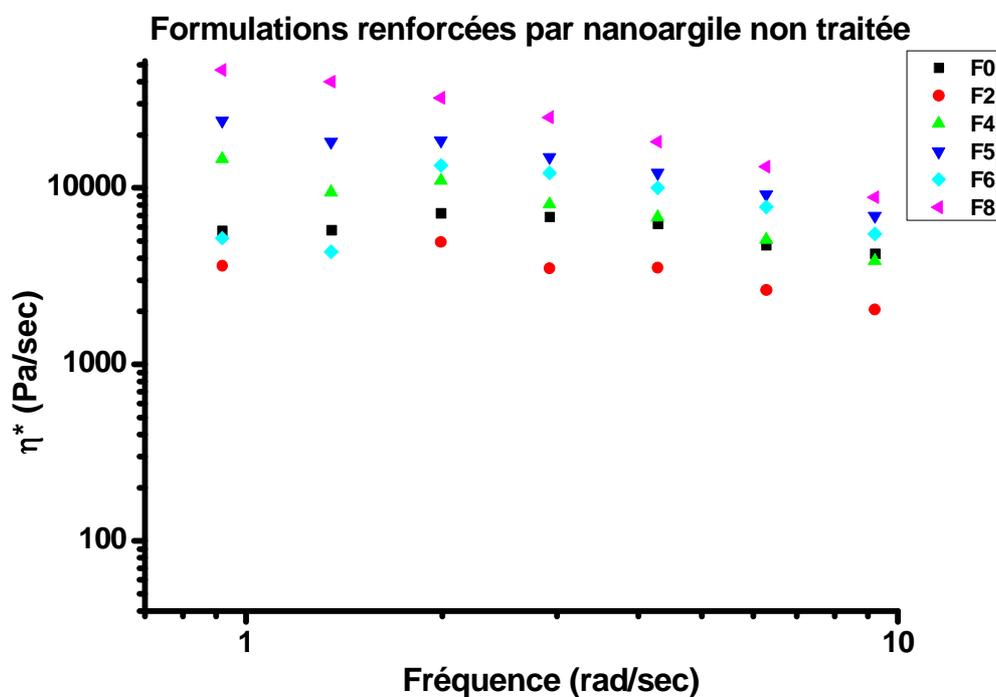


Figure III.1-a: Viscosité complexe en fonction de la fréquence

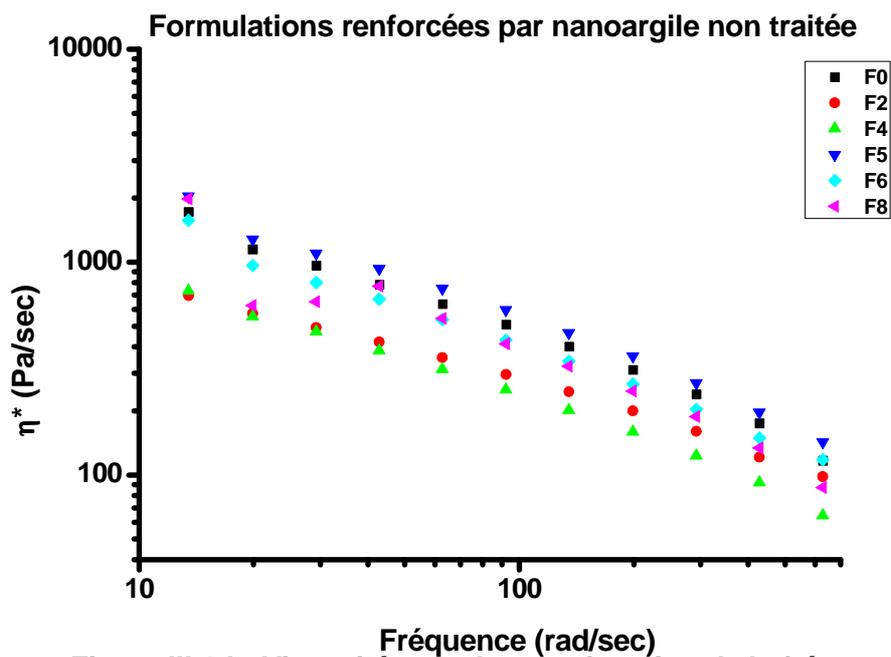


Figure III.1-b: Viscosité complexe en fonction de la fréquence

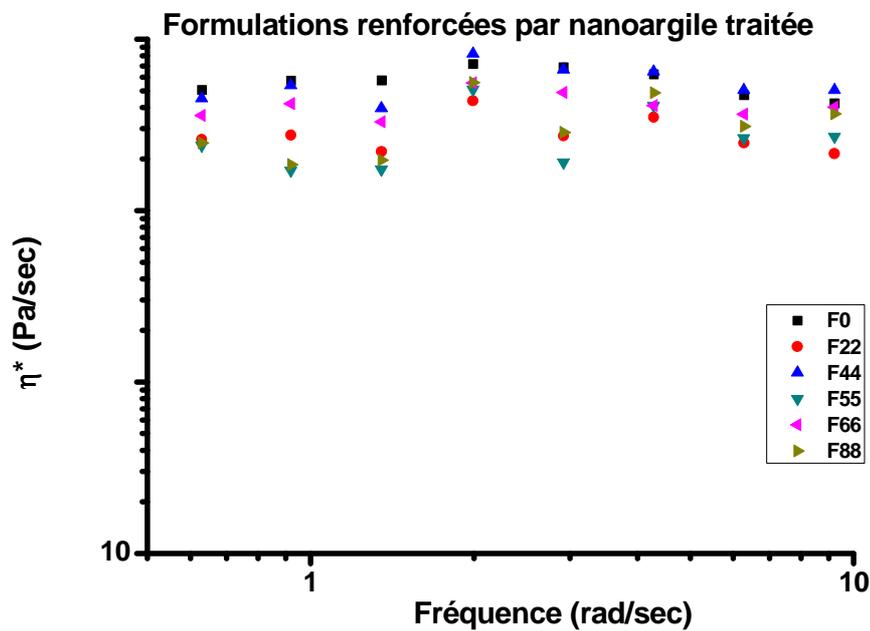


Figure III.2-a: Viscosité complexe en fonction de la fréquence

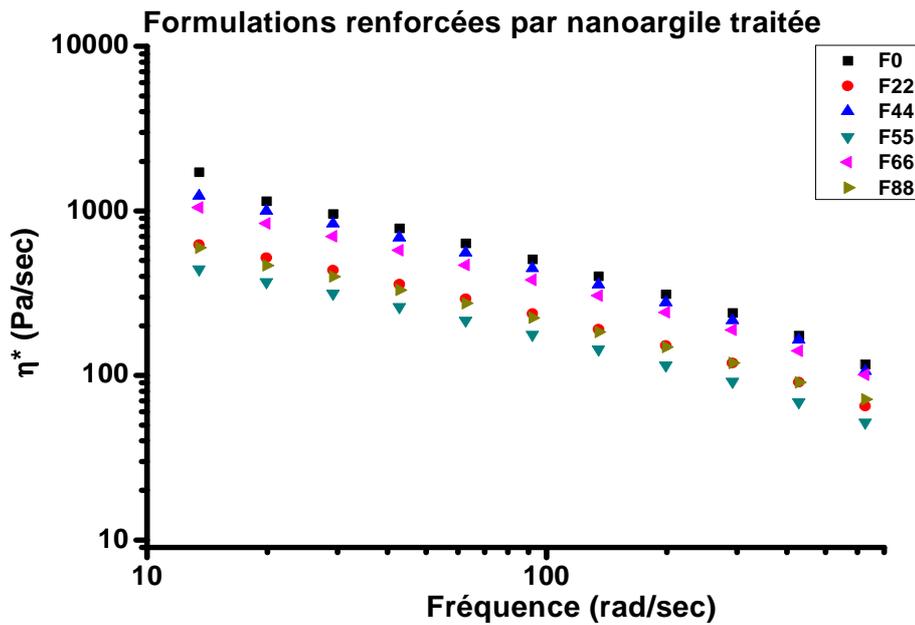


Figure III.2-b: Viscosité complexe en fonction de la fréquence

Le module élastique (G') et le module de perte (G'') résultant de balayages en fréquence dynamiques sont représentés dans les figures III.2-3 et III.5-6 respectivement. Les deux modules G' et G'' augmentent de façon monotone dans la gamme de fréquences couverte quand argile a été introduit pour les mélanges PA66/PP. Ce qui reflète l'effet forte des couches d'argile intercalé/exfoliée (Figure III.13) sur la viscosité de la PP, qui forme la phase continue (matrice) dans les mélanges. Rappelons que l'argile est exclusivement située dans la phase de PP (Figure III.2). Plusieurs auteurs ont utilisé un modèle de percolation pour décrire le comportement rhéologique des systèmes nanocomposites d'argile lamellaire à matrice polymère [2-5].

G' et G'' à la même fréquence vivement augmenter avec le contenu argile organique. L'incorporation de nanoargile (traitée et non traitée) également améliore la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondant.

D'après Dong et al. [6], les changements de G' et G'' dans la plage viscoélastique semble refléter l'effet de la dispersion de l'argile. Pour la partie élevée de la pente, la dispersion de l'argile est la moins stable. Les tableaux III.3 et III.4 montrent les valeurs de pente des deux modules G' et G'' dans les basses fréquences. Plus exactement, la valeur de la pente a été lue à la fois pour les valeurs 1 et 100 rad/s.

À plus basse fréquence (à 1 rad/s) les chaînes de polymères sont entièrement détendu et donc des modifications dans les modules G' et G'' , y compris leurs pentes sont susceptibles d'être lié

à l'effet de la dispersion de l'argile. Les données du tableau III.3 et III.4 montrent que dans la plage viscoélastique à basse fréquence la pente diminue avec le contenu de nanoargile.

Tableau III.3 : Valeurs du module élastique (G') et leurs pentes dans les basses et hautes fréquences

Formulation	Le module élastique (G')			
	Basse fréquence (1 rad/sec)		Haute fréquence (100 rad/sec)	
	Valeur (Pa)	Pente	Valeur (Pa)	Pente
F0	1770	0.82	35100	1.19
F2	1580	0.41	16000	0.98
F4	12100	0.47	14000	0.86
F5	20100	0.40	34400	0.75
F6	1680	0.41	24400	0.72
F8	39400	0.78	24500	0.65
F22	912	0.71	13300	0.62
F44	1320	0.39	25500	0.67
F55	286	0.54	8580	0.59
F66	715	0.67	21400	0.63
F88	243	0.56	9890	0.69

Tableau III.4 : Valeurs du module de perte (G'') et leurs pentes dans les basses et hautes fréquences

Formulation	Le module de perte (G'')			
	Basse fréquence (1 rad/sec)		Haute fréquence (100 rad/sec)	
	Valeur (Pa)	Pente	Valeur (Pa)	Pente
F0	4990	0.98	31200	0.78
F2	2950	0.86	22200	0.71
F4	5950	0.92	18400	0.65
F5	9510	0.86	43100	0.62
F6	4490	0.75	31300	0.67
F8	17100	0.72	29300	0.98
F22	2380	0.65	17300	0.86
F44	4790	0.63	32500	0.75
F55	1550	0.69	13900	0.72
F66	3820	0.72	27700	0.65
F88	1700	0.65	18200	0.98

Ceci s'applique pour toutes les formulations (nanocomposites) aux fréquences 1 et 100 rad/s. Ce changement de pente indique que le nanocomposite atteint le comportement d'un pseudo-solide dû à l'effet de nano-renfort de l'argile intercalé / exfoliée. Des résultats similaires ont été rapportés ailleurs [7]. Pour des valeurs supérieures des modules G' et la pente (à basse fréquence), la plus prononcée de l'interaction entre les plaquettes de silicate et leur tendance à former une superstructure tridimensionnelles [7]. Fait intéressant, l'incorporation d'une quantité de nanoargile de plus de 4%wt dans les systèmes PP/PA66/nanoargile donne la plus haute valeur de G' et la plus petite valeur de la pente, au moins à 1 rad/s.

Notons que les mélanges PP/PA66/nanoargile traitée ont une faible viscosité en fusion par rapport mélanges non traités. Par ailleurs, en comparant les images illustrées par le MEB dans l'analyse morphologique, il devient évident que les résultats obtenus pour les mélanges renforcés par nanoargile traitée montrent une meilleure dispersion de l'argile que les mélangés renforcés par l'argile non traité. Dans ce dernier cas, tactoïdes d'argile sont facilement discernables (Figure III.13). On peut donc souligner que des caractéristiques rhéologiques (G'), dans la plage viscoélastique pour des basses fréquences, peut refléter les petits changements dans la dispersion de l'argile.

La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour la plage viscoélastique a été évaluée par le rhéomètre. La viscosité augmente avec l'augmentation le contenu de nanoargile. Notons que la viscosité des mélanges PA66/PP renforcés par nanoargile traitée et non traitée est supérieure à celle des mélanges PA66/PP non renforcés par nanoargile (F0). La valeur supérieure de viscosité est probablement attribuée à la réaction chimique entre le groupe AM de l'agent de compatibilité (PP-g-AM) et l'extrémité amino-groupe de PA66 pendant le processus de fusion de mélange. Selon Cassagnau et al. [8] l'augmentation de viscosité des mélanges PP/PA66/PP-g-AM est due à la plus forte interaction provoquée par la présence des groupes maléique et / ou par la formation de nouvelles liaisons covalentes entre des groupes AM et l'amine terminale des groupes de la PA66. Une observation similaire a été également rapportée par Médéric et al. [9].

Incorporation de nanoargile traitée améliore la viscosité à l'état fondu des mélanges associés contenant la même quantité de nanoargile non traitée (à savoir 5%wt), en particulier dans la zone de basse fréquence. Ceci peut être attribué à l'interaction entre l'argile organique (couches de silicate) et l'effet du traitement. Une autre raison possible est que les couches de silicate de l'argile organique ont été ainsi exfoliée / intercalés en présence de compatibilisant PP-g-AM. Ainsi, lors de la déformation faible (par exemple au faible taux de cisaillement ou de la fréquence), la dispersion originale de l'argile (exfoliée / intercalé) a pu être observée

grâce à son effet sur le comportement rhéologique. Selon Dykes et al. [10] à faible taux de cisaillement, le rapport d'aspect des plaquettes de silicate séparé est élevé, ce qui augmente vivement la viscosité de la masse fondue. D'autre part, à des taux plus élevés de cisaillement, les plaquettes sont orientées dans le sens d'écoulement, qui conduit, par conséquent à une diminution de la viscosité. Il est intéressant de noter que, à une fréquence de 1 rad/s, la viscosité des nanocomposites renforcés est supérieure à celles non renforcés. Compte tenu du fait que, pour les polymères vierges, la tendance est inverse, ce résultat suggère une meilleure dispersion de l'argile dans les nanocomposites correspondants. Il faut noter que les changements de viscosité observée (Figure III.1 et III.4) soient conformes aux résultats des MFI pour les hauts taux de cisaillement (rhéomètre capillaire), qui ont été montrés auparavant. Ce pronostic est due au fait que une intime interaction argile / polymère est accompagnée d'une forte augmentation de la viscosité. Toutefois, si les couches d'argile sont bien séparées les unes des autres (phase d'exfoliation) puis fluidification par cisaillement est plus probable que dans le cas de tactoïdes intercalés. Rappelons que fluidification par cisaillement suppose un alignement de la couche d'argile dans la direction d'écoulement, qui se produit facilement dans l'étape exfoliée.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que l'observation d'une transition du comportement liquide vers un comportement pseudo-solide de plus en plus prononcé lorsque la concentration en argile augmente. En particulier, le module élastique tend vers un plateau aux basses et hautes fréquences à partir d'une concentration en argile modifiée de 5 % en masse. En revanche, un comportement similaire à la matrice est obtenu pour le nanocomposite contenant 6 % d'argile non modifiée, et un comportement pseudo-solide légèrement marqué est observé à 5 % d'argile. Les paramètres obtenus à partir des données expérimentales ont justifié l'importante de croissance de la contrainte seuil observée en fonction de la concentration en argile dans le cas des mélanges renforcés par l'argile modifiée traduit une intensification des interactions entre les charges d'argile du fait de la réduction des distances interparticulaires, induite par l'élévation du nombre de particules d'argile anisotropes. Les mélanges renforcés par l'argile non modifiée, quant à eux, ne présentent aucun signe d'interactions significatives entre charges d'argile lors de l'augmentation de la concentration, étant donné leur mauvais état de dispersion, caractérisé par la présence d'amas agrégés/agglomérés et d'un niveau d'exfoliation partielle. L'effet renforçant des charges d'argile, bien que plus marqué en, est observé pour les deux types de mélanges via l'augmentation de module élastique avec la concentration en argile. Dykes et Domenech ont trouvé des résultats similaires [10,11].

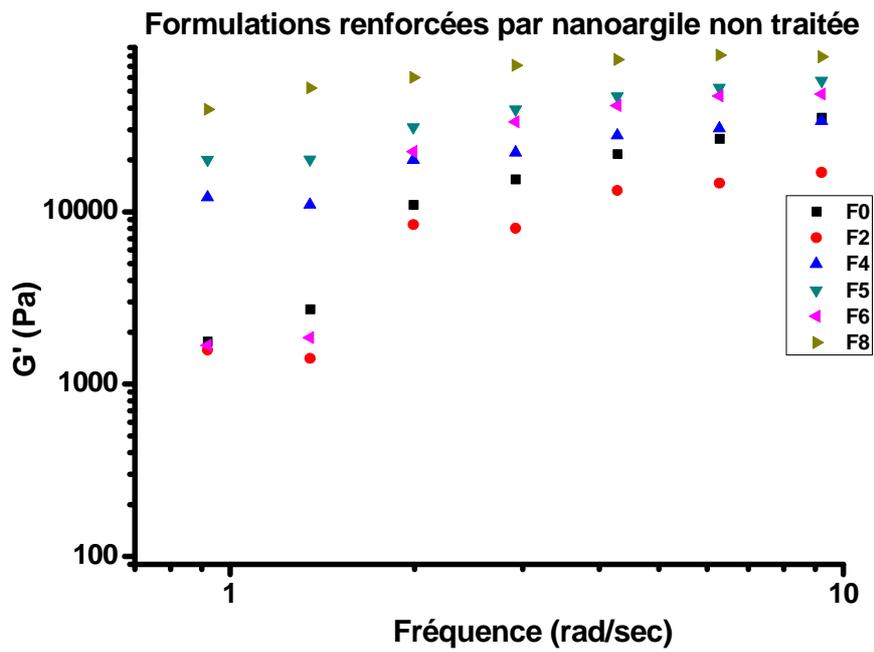


Figure III.3-a: Module élastique en fonction de la fréquence

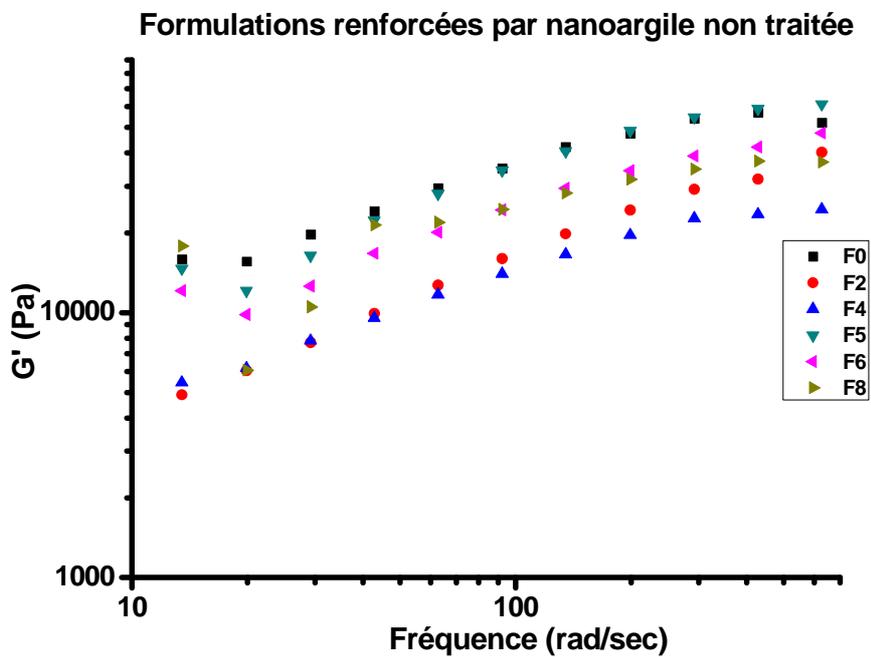


Figure III.3-b: Module élastique en fonction de la fréquence

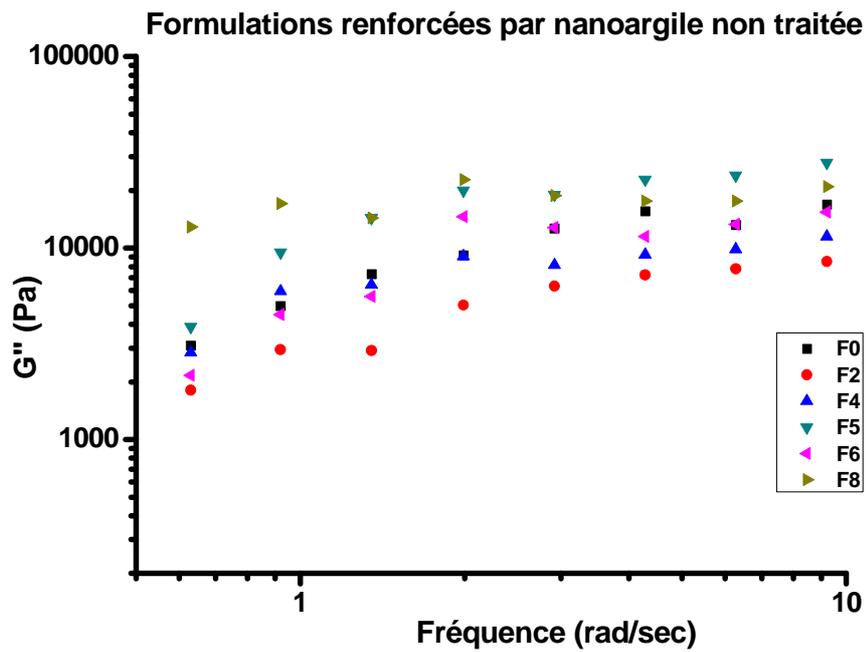


Figure III.4-a: Module de perte en fonction de la fréquence

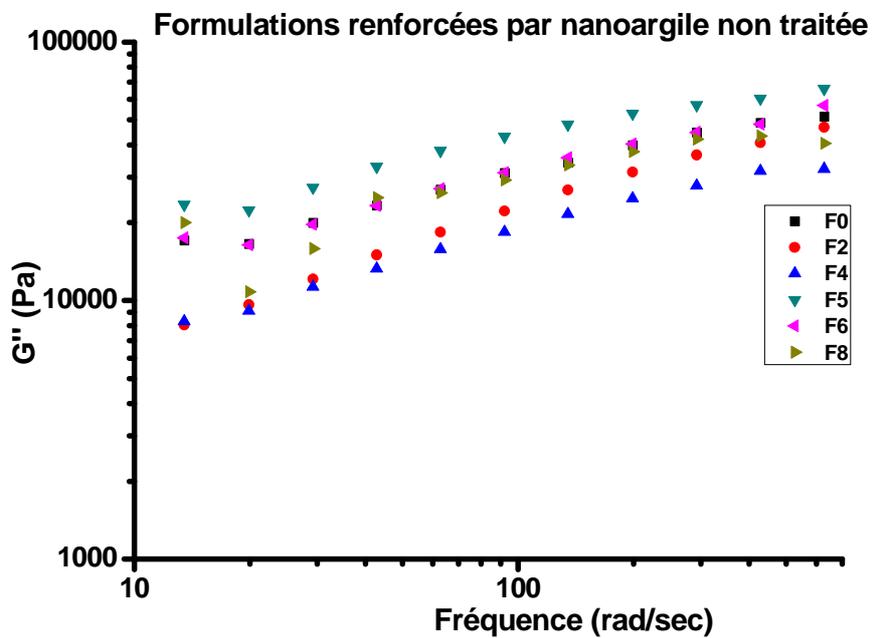


Figure III.4-b: Module de perte en fonction de la fréquence

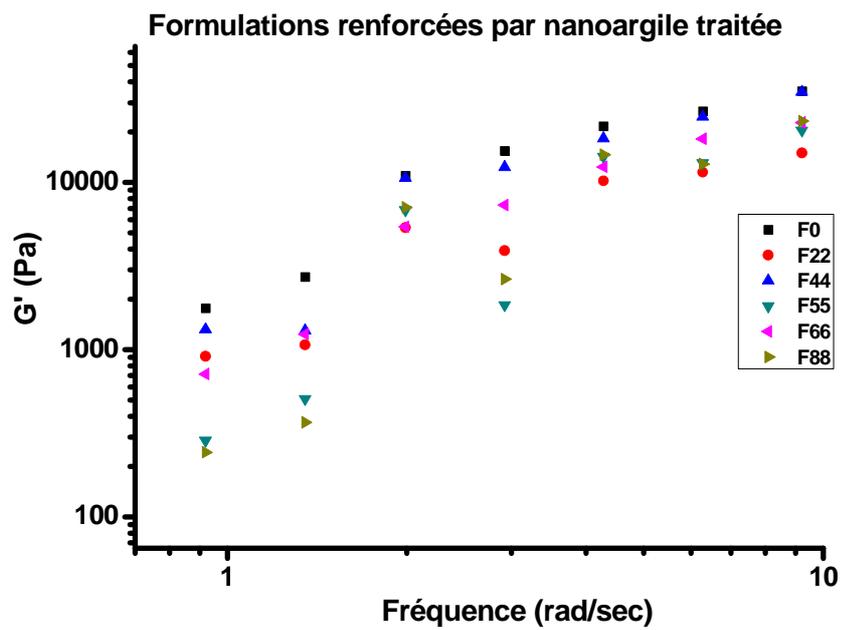


Figure III.5-a: Module élastique en fonction de la fréquence

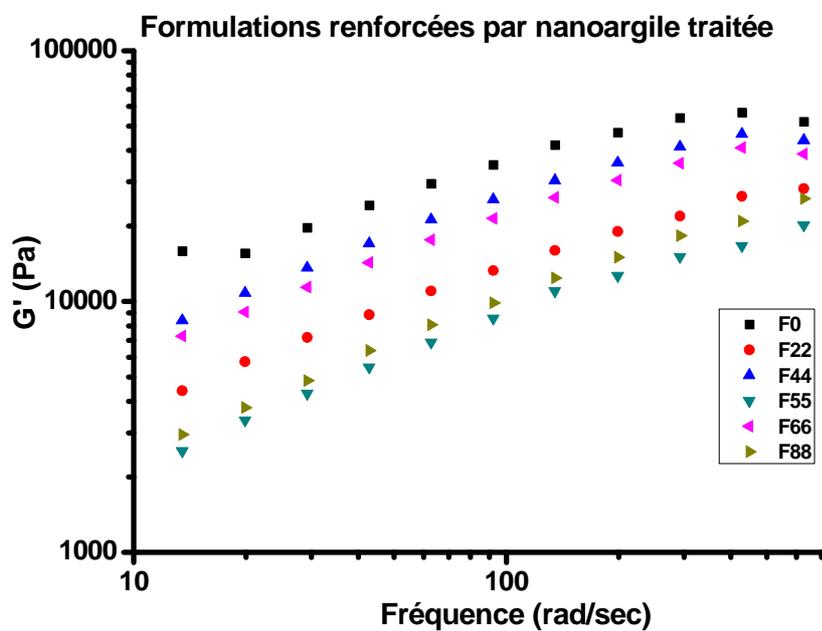


Figure III.5-b: Module élastique en fonction de la fréquence

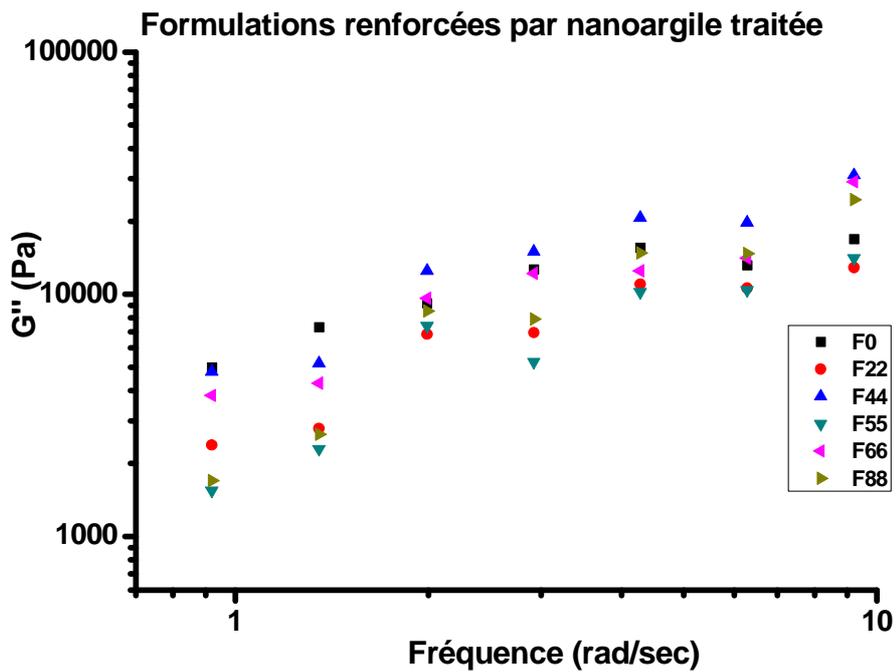


Figure III.6-a: Module de perte en fonction de la fréquence

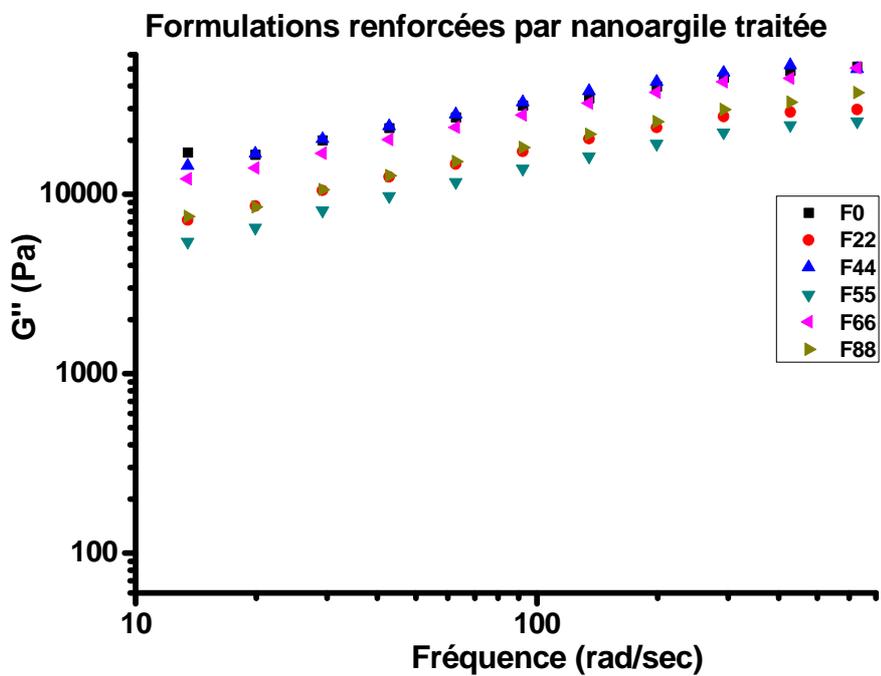


Figure III.6-b: Module de perte en fonction de la fréquence

III.4 Caractérisation morphologique (Structurale)

III.4.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La figure III.8 présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la montmorillonite modifiée Mmt-C18. La Mmt-Na présente un pic à $2\theta=7,9^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=12,21\text{\AA}$. L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=6^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001}=15,54\text{\AA}$ pour la Mmt-C18. Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique. On remarque qu'il y a aussi l'apparition de deux larges pics vers $2\theta \approx 12.5$ et 17.2° , qui peut être dû à une organisation à grand échelle des silicates [12,13].

L'existence du deuxième et du troisième pic après le traitement n'est pas élucidée. La plupart des travaux ont négligé cette existence, en ne prenant en compte que le premier pic. Certains auteurs ont expliqué que ce sont des pics de second ou de troisième ordre de diffraction. D'autres ont essayé de les expliquer par la différence d'organisation des chaînes alkyls dans l'espace interfoliaire [14]. Des observations similaires ont été rapportées ailleurs [15].

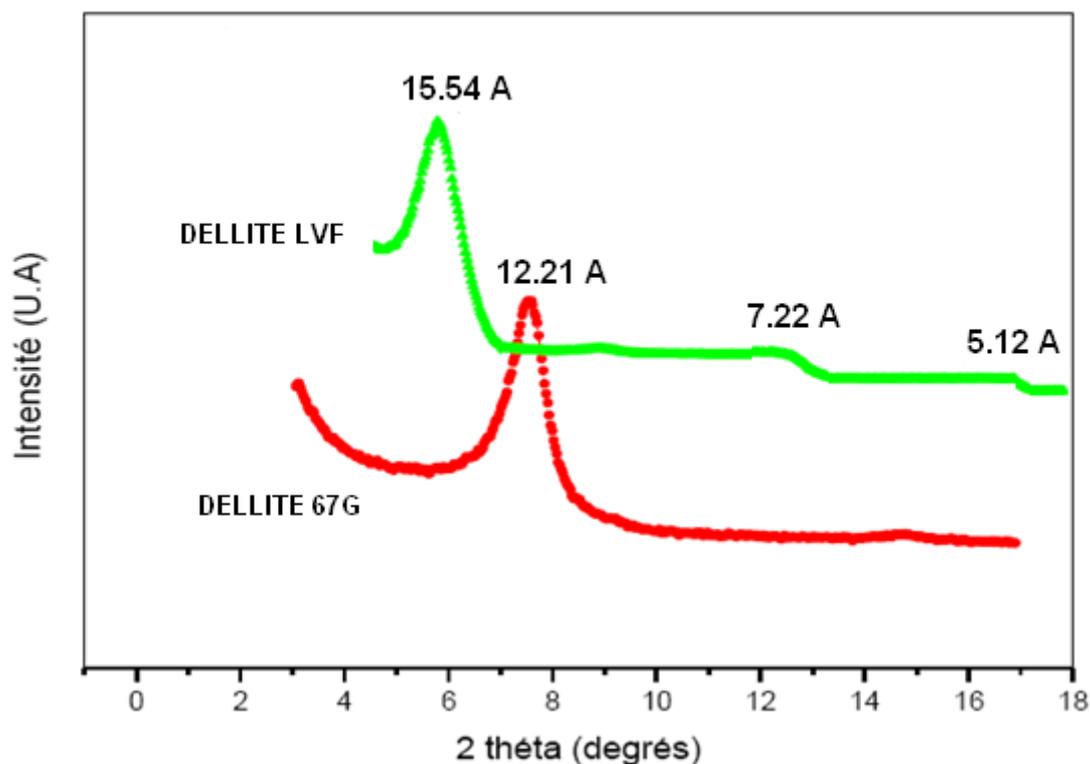


Figure III.8 : Diffractogrammes de deux nanoargiles

Les figures III.9 et III.10 représentent les spectres de DRX pour des échantillons des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 renforcés et non renforcés en nanoargiles non traitées dans la plage de $2\theta = 2-30^\circ$. Les spectres DRX des mélanges contenant de l'argile non traitée ne révèlent aucune caractéristique de réflexion basale de la nanoargile. La diffraction des rayons X ne montre aucun pic caractéristique de l'argile non traitée pour les mélanges F0, F2, F4, F5 et F6. Cependant, on observe une bosse de diffraction qui subsiste dans le cas du mélange F8. Toutefois, le signal est trop faible pour qu'on puisse déterminer la valeur de la distance interlamellaire. Généralement, la disparition du pic correspond soit à l'état de dispersion exfoliée, soit simplement au faible taux d'argile utilisé. Toutefois, le résultat obtenu dans le cas du mélange F8 indique qu'une concentration en argile de 8 % est suffisamment importante pour que l'on puisse la détecter par DRX dans le cas où il existe un arrangement périodique des feuillettes. L'absence de pic de diffraction peut donc traduire une forte proportion de feuillettes qui ont été complètement dispersés dans la matrice. C'est le cas des mélanges F0, F2, F4, F5 et F6. Pour le mélange F8, la bosse de diffraction observée laisse à penser qu'il existe encore des cristallites à l'état désordonné [16,17]. Cela indique que l'argile est tout simplement agit entant que simple charge.

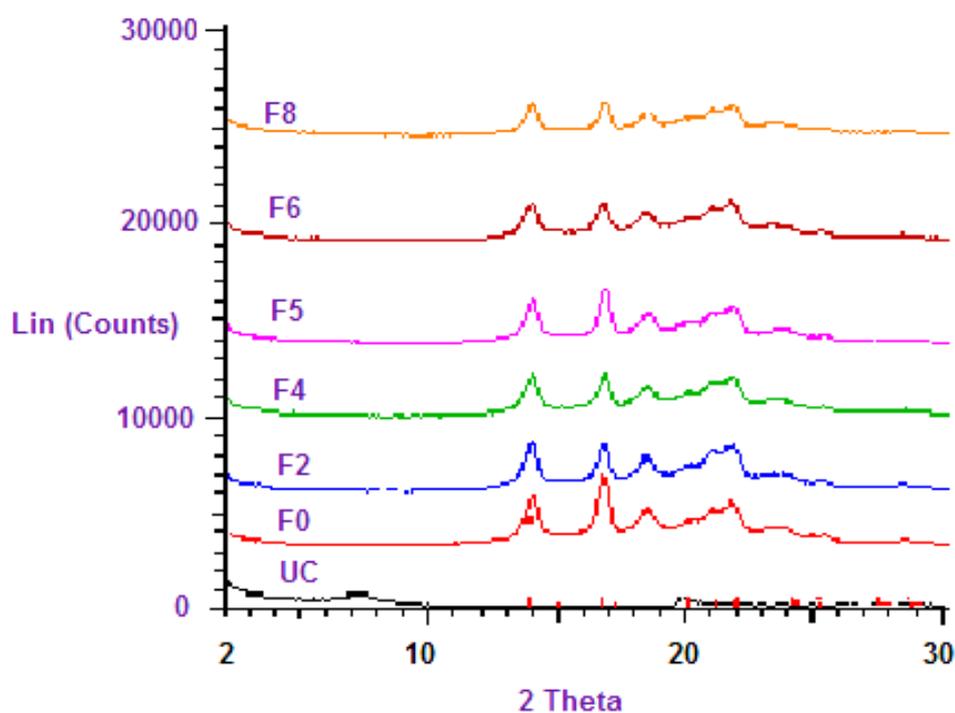


Figure III.9 : Diffractogrammes des formulations contenant les nanoargiles non traitées

Les figures III.9 et III.10 représentent les spectres de DRX pour des échantillons des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 renforcés et non renforcés en nanoargiles traitées dans la plage de $2\theta = 2-30^\circ$.

Pour les spectres DRX des mélanges contenant de l'argile traitée, on peut remarquer la disparition du pic caractéristique de l'argile, sauf pour les formulations F55 et F88.

La position du pic se déplace progressivement vers les angles de diffraction plus petits pour les formulations F55 et F88. Ceci signifie une augmentation progressive de la distance interlamellaire. Une différence est cependant observée entre le F55 et F88 sur la variation de d_{001} . La formulation F55 conduit à une distance interlamellaire plus grande que celle du F88 avec les mêmes conditions, indiquant une meilleure efficacité en terme d'intercalation. En revanche, pour une concentration d'argile de 5%, le F55 semble avoir un meilleur résultat par rapport à celui du F88. En effet, pour une concentration variée entre 5 et 8%, les spectres de diffraction obtenus avec les deux mélanges F55 et F88 montrent un épaulement caractéristique de l'état très désordonné des feuillets présenté par un autre pic bien distinct. Autrement l'apparition de deux pics situés à proximité les uns aux autres pour F55 est expliqués par l'intercalation partielle comme rapporté dans la littérature [18]. Concernant la formulation F88, l'apparition de ces pics peut être attribuée à l'agrégation de petites parties d'argile dans les couches lorsque la teneur en argile est élevée (8%). Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature [19]. Pour les formulations F44, F55 et F88, on obtient une distance interlamellaire maximale pour une concentration en nanoargile supérieure de 4 % (Figure III.10).

Elle est située aux alentours de 33.56 Å, soit une augmentation de l'ordre de 18.02 Å, donc un rapport 3 entre la nanoargile et les trois formulations F44, F55 et F88. D'autre part pour les formules restantes concernées, le pic caractéristique a disparu suggérant que la distance galerie de l'argile dans les nanocomposites peut être inférieure à la résolution de l'équipement utilisé dans cette étude [19].

Les résultats obtenus avec la formulation F44 sont assez différents. En ajoutant 4 % de nanoargile, le pic se déplace vers un angle plus petit, correspondant à une distance interlamellaire de 33.56 Å, soit une augmentation de 18.02 Å. Cette valeur est relativement similaire à celle obtenue avec les formulations F55 et F88.

Ces résultats montrent aussi que les chaînes moléculaires de PP et PA66 peuvent s'intercaler dans les galeries d'argile et détruire la structure de la couche de l'argile [19]. Par contre, pour les formulations F22 et F66 le pic de diffraction a complètement disparu. On obtient vraisemblablement une morphologie exfoliée. La disparition est très brutale. On n'observe

ni déplacement progressif du pic, ni diminution de son intensité. Ceci est une indication qu'une partie de l'argile est uniquement intercalée. L'absence du pic caractéristique de l'argile dans les mélanges indique l'exfoliation des feuillets d'argiles dans la matrice PP. Tang et al [28] ont attribué l'absence de pics de diffraction à la délamination de l'argile.

Il a été aussi rapporté dans la littérature que la disparition ou la diminution de l'intensité de pics de diffraction peut s'expliquer par le fait que les silicates sont partiellement ou complètement exfoliés [29].

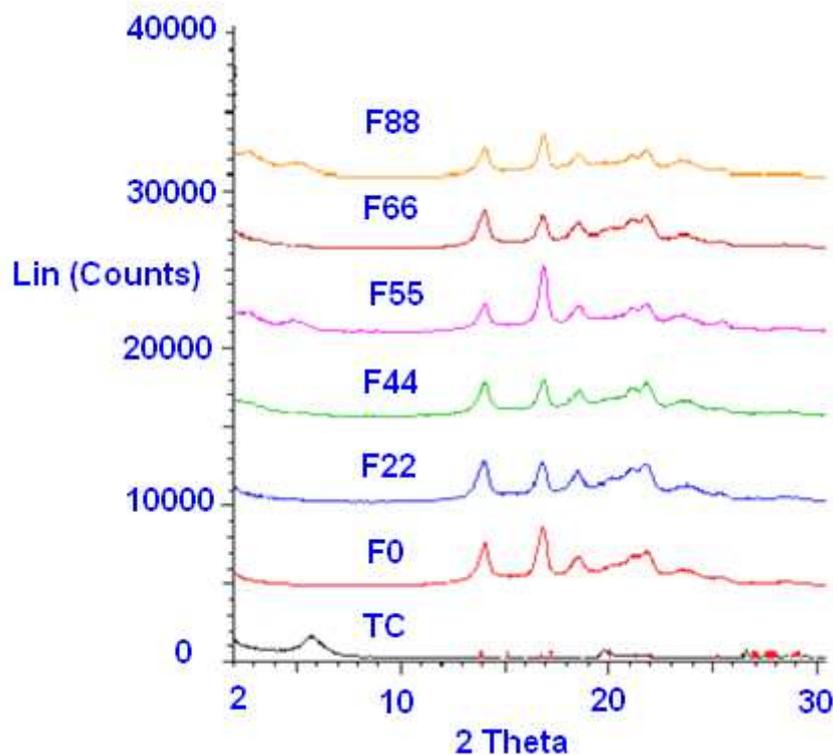


Figure III.10 : Diffractogrammes des formulations contenant les nanoargiles traitées

III.4.2 Etat d'intercalation

Les analyses DRX ont précédemment permis de mettre en évidence que l'intercalation de l'argile organophile est réalisée par l'ajout de nanoargile. La Figure III.11 illustre l'évolution de la distance basale des mélanges renforcés par nanoargiles non traitées. On observe une croissance de la distance basale d_{001} avec la concentration en nanoargile, suivie d'une stabilisation à partir d'une concentration de 4 % en masse. Cela confirme que l'intercalation est favorisée par l'ajout de nanoargile. Il semble cependant que l'augmentation de la distance interlamellaire n'ait plus lieu au-delà des 6 % en masse de nanoargile.

La Figure III.12 représente l'évolution de la distance basale des mélanges contenant les nanoargiles traitées. Les distances basales obtenues sont supérieures à celles des mélanges

contenant les nanoargiles non traitées, signifiant que l'argile a également été intercalée lors de la modification des mélanges par les nanoargiles traitées. Ce qui permet donc d'obtenir une structure mixte intercalée/exfoliée, les niveaux d'intercalation et d'exfoliation étant augmentés par rapport la concentration de nanoargile ajoutée. On peut conclure que l'intercalation est plus prononcée pour les mélanges F44, F55 et F88.

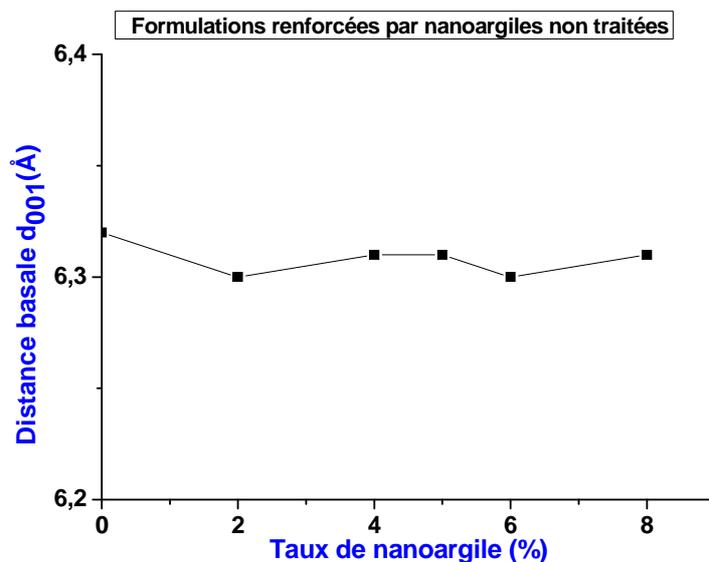


Figure III.11: Evolution de la distance basale en fonction du taux de nanoargile

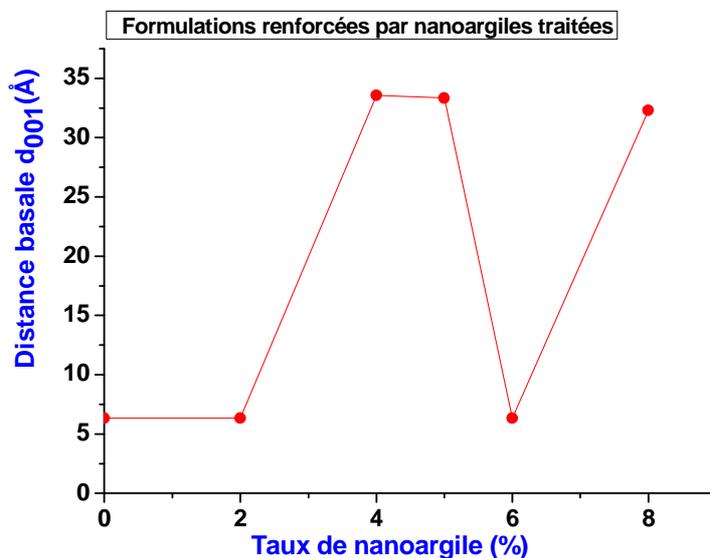


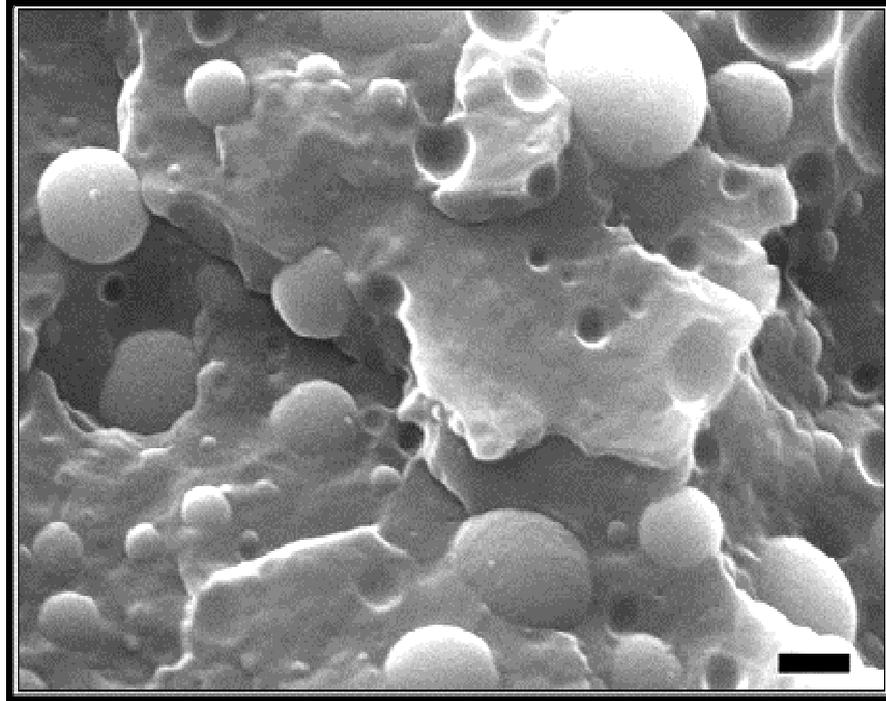
Figure III.12: Evolution de la distance basale en fonction du taux de nanoargile

III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

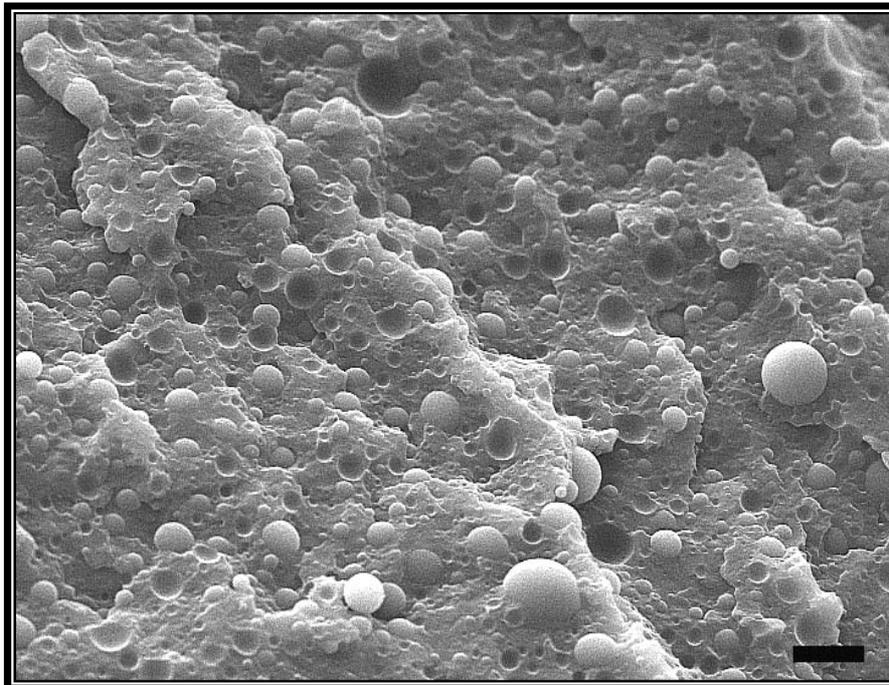
La figure III.13 illustre la morphologie de la surface des échantillons des mélanges renforcés et non renforcés de nanoargiles traitées et non traitées.

Les deux micrographes (a) et (b) sont celles du PP/PP-g-AM/PA66 qui représente un alliage classique où les particules dispersées de la phase PA66 sont bien ancrées à la matrice PP indiquant une bonne interaction entre le PP et le PA66. Des résultats similaires ont été rapportés ailleurs [16,17].

La figure III.13-a présente les morphologies obtenues à deux grossissements de 1000 et 4000 pour le mélange non renforcé PP/PP-g-AM/PA66. Les résultats montrent clairement l'effet de l'incorporation de l'agent compatibilisant PP-g-AM sur l'état de dispersion. Nous observons principalement des particules primaires et quelques cristallites dispersées au sein de la matrice. Ces particules restent indépendantes les unes des autres. Pour les nanocomposites réalisés avec le PP-g-MA, même s'il subsiste des agrégats parfois importants (quelques microns), nous observons de petites particules de plus en plus nombreuses lorsque les interphases entre le PP et PA66 augmentent, ce qui indique nettement une amélioration de la qualité de la dispersion. Ces petites particules correspondent vraisemblablement à des nodules contenant plusieurs feuillets. Dans la micrographie à grossissements de 4000, on observe beaucoup moins de particules primaires et les nodules sont beaucoup plus fins. La distribution des particules de la phase (nodule) PA66 au sein de la matrice PP est assez homogène dans tous les cas. On remarque par ailleurs qu'il existe une orientation préférentielle, d'autant plus marquée que les particules sont dispersées finement. Des résultats similaires ont été rapportés ailleurs [20,21].



Micrographe (a): F0 (Agrandissement x4000) 5 μm



Micrographe (b): F0 (Agrandissement x1000) 20 μm

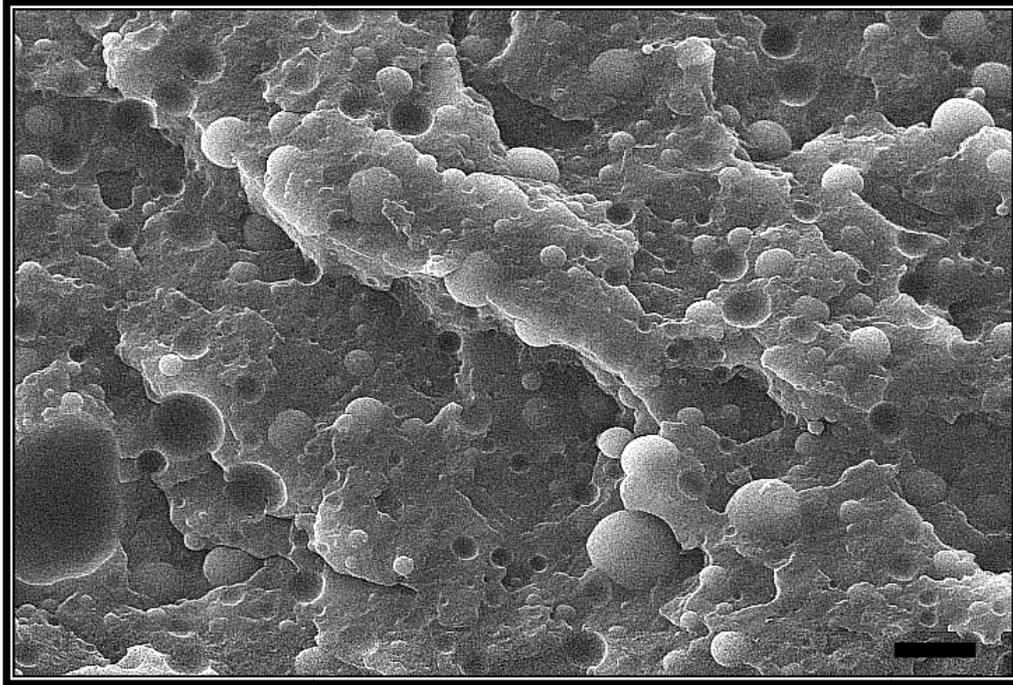
Figure III.13-a: Micrographes de formulation non renforcée.

La figure III.13-b illustre la morphologie de la surface des échantillons des mélanges renforcés de nanoargiles non traitées. Les micrographes des formulations : F2, F4 et F5, F6 et F8 révèlent la présence d'entités argileuses sous forme de feuillets empilements ou agrégats bien dispersées dans la matrice PP quelles que soient le taux d'argile incorporé. Les structures des nanocomposites semblent dépendre du taux de charge. Lorsque le taux de nanoargile varié entre 2 et 4% (micrographes : (a) et (b)) met en évidence la coexistence de feuillets isolés et d'empilements. Pour le taux de charge de 5 %, le micrographe montre, en plus des feuillets isolés et des empilements, l'existence des gros agrégats (micrographe : (c)).

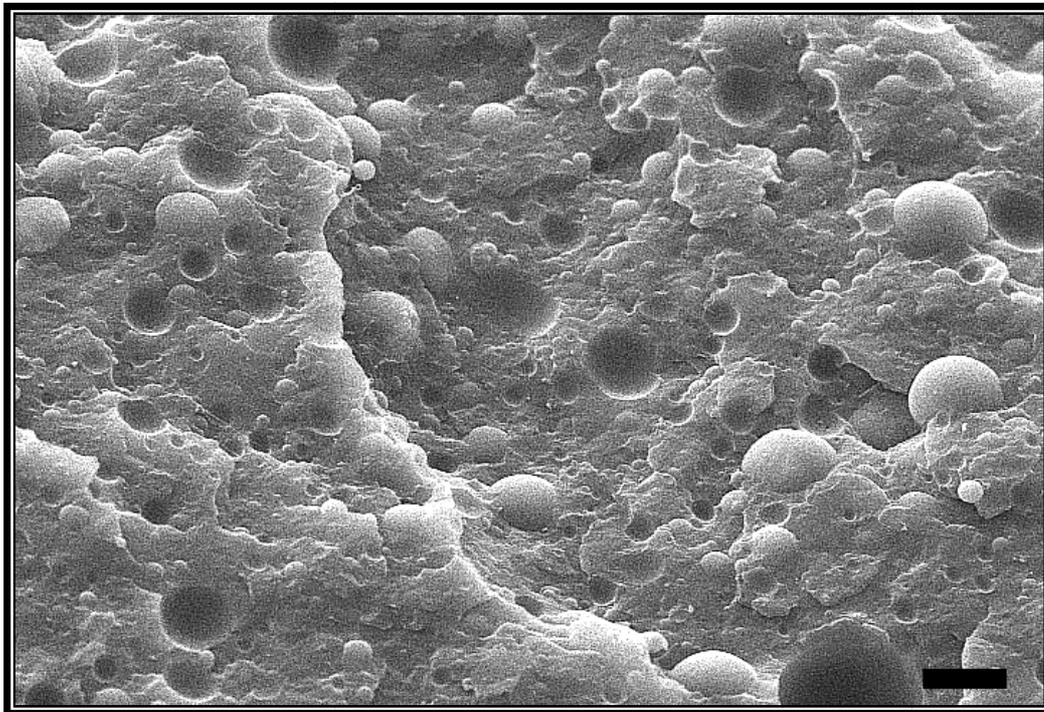
Lorsque le taux de charge supérieur de 5%, nous observons toujours la coexistence de feuillets, d'empilements et d'agrégats (micrographe : ((c)). En revanche, le nombre et la taille des agrégats observés à forts taux de charge (6 et 8%) diminuent (micrographes (d) et (e)). Ces observations est expliquées par la présence de gros amas d'argile est le signe d'un phénomène d'agglomération durant la mise en œuvre des mélanges. Le taux d'argile élevé (plus de 5 %) favorise probablement l'agglomération de l'argile. Hong et al ont trouvé des résultats similaires [22].

Les tailles d'agglomérats est semble équivalente pour les trois mélanges F5, F6 et F8. On remarque néanmoins que le nombre d'agrégats à augmenter avec la concentration en taux d'argile des mélanges F4 et F5 ce qui est lié à l'augmentation du nombre d'agglomérats. La diminution de la qualité de dispersion observée lors de la croissance du taux de charge est cohérente avec les résultats obtenus dans le cas des mélanges F6 et F8. Les différences sont cependant plus marquées dans le cas des mélanges F5 et F6, ce qui peut être dû à la quantité importante en argile.

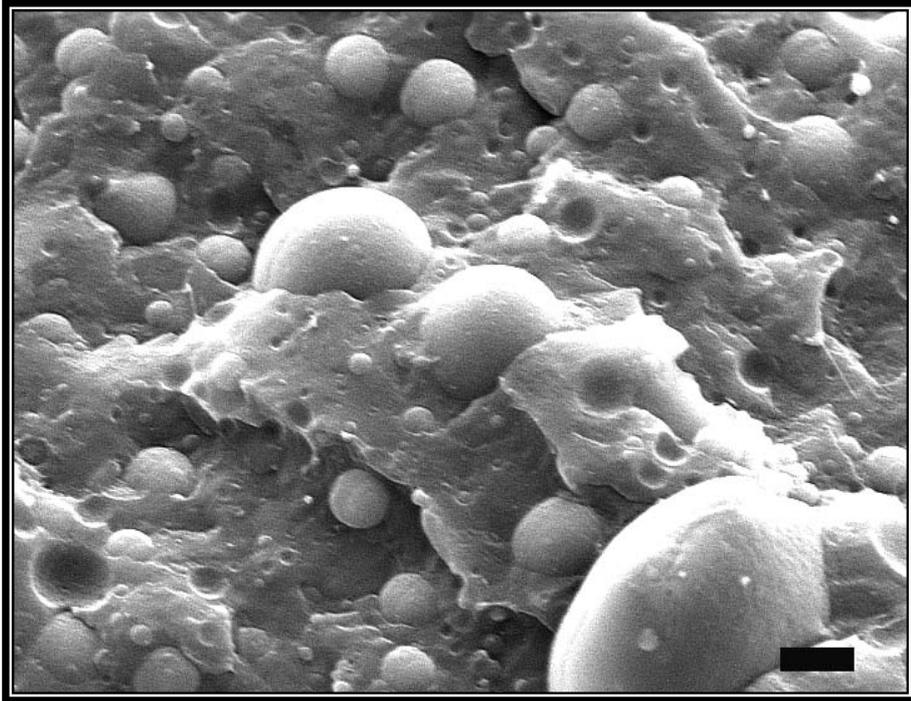
On distingue des agrégats d'argile pour les trois mélanges F5, F6 et F8, bien qu'ils soient particulièrement nombreux dans le cas du mélange F5 ayant la plus faible concentration par rapport F6 et F8. Les tactoïdes (agrégats) sont répartis de façon dense à l'intérieur des mélanges, donnant lieu à de faibles distances interparticulaires. Plus la concentration en nanoargile est élevée, plus les empilements de feuillets d'argile sont fins, mettant une fois de plus en évidence la capacité du nanoargile à exfolier l'argile. Par conséquent, les micrographes montrent clairement que l'ajout de nanoargile facilite l'exfoliation de l'argile et donne lieu à la coexistence de feuillets individuels et de tactoïdes. L'absence de nanoargile ne permet pas d'exfolier l'argile pendant le procédé de mélange et conduit à une morphologie microcomposite. Meme resultat a été rapporté par Hasegawa et Kato [23,24].



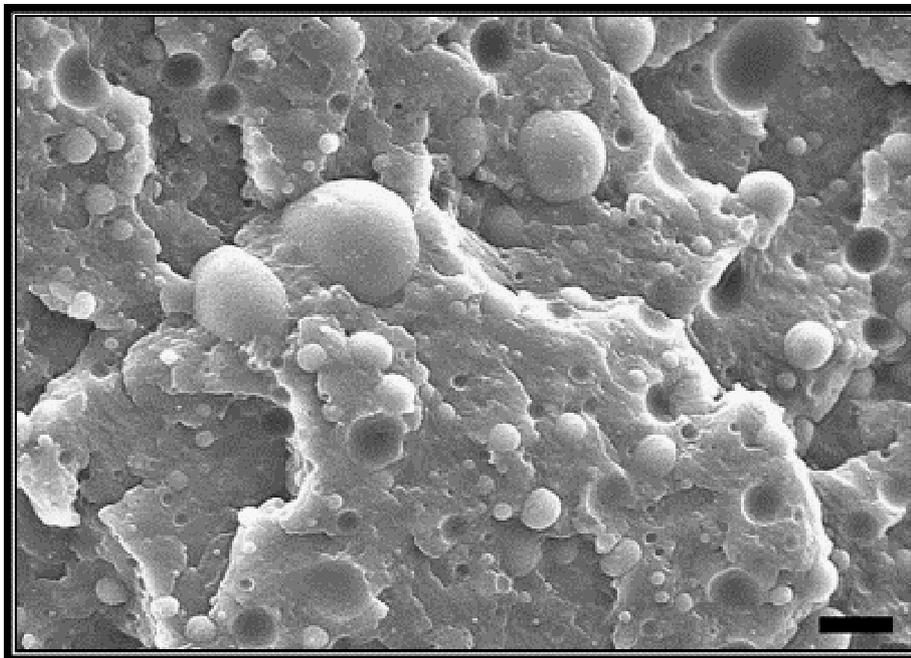
Micrographe (a): F2 (Agrandissement x1000) 20 μ m



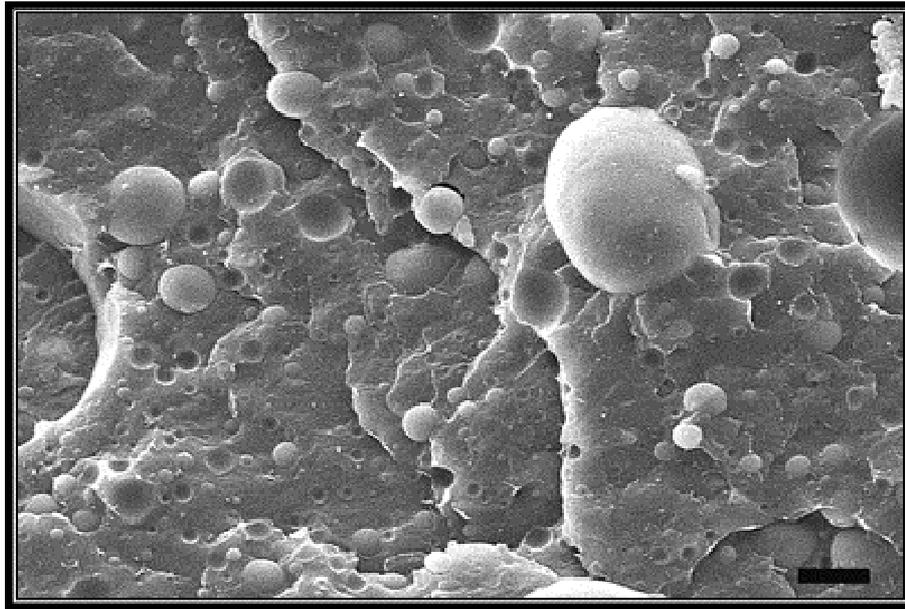
Micrographe (b): F4 (Agrandissement x1000) 20 μ m



Micrographe (c): F5 (Agrandissement x2000) 10 μ m



(d) : F6 (Agrandissement x2000) 10 μ m



Micrographe (e) : F8 (Agrandissement x2000) 20 μm

Figure III.13-b: Micrographes des formulations renforcées en nanoargiles non traitées.

La figure III.13-c représente la morphologie de la surface des échantillons des mélanges renforcés de nanoargiles traitées. Les micrographes des formulations : F22, F44 et F55, F66, F88 illustrent l'effet du traitement de nanoargile. Un changement radical dans la morphologie est clairement visible. L'écoulement induit par la morphologie a été introduit lorsque la nanoargile est traitée. Les chaînes moléculaires bien alignées sont observées. Ce comportement d'agglomération est dû : à la forme lamellaire de l'argile, le renforcement par l'effet de traitement soumis à la surface de l'argile et les phénomènes d'intercalation. La morphologie proposée montre des couches silicates exfoliées distribuées dans la phase PP. Cependant, il existe aussi des agglomérats de couches de silicate qui coexistent avec celles exfoliées et intercalées dans la phase PP. Il indique aussi l'interaction entre le groupe amine d'octadécylamine intercalé de la nanoargile exfoliée et des groupes amide de PA66 et le copolymère PP-g-PA66 [18].

Les principales observations à retenir sur la structuration morphologiques de ces formulations à trois phases sont :

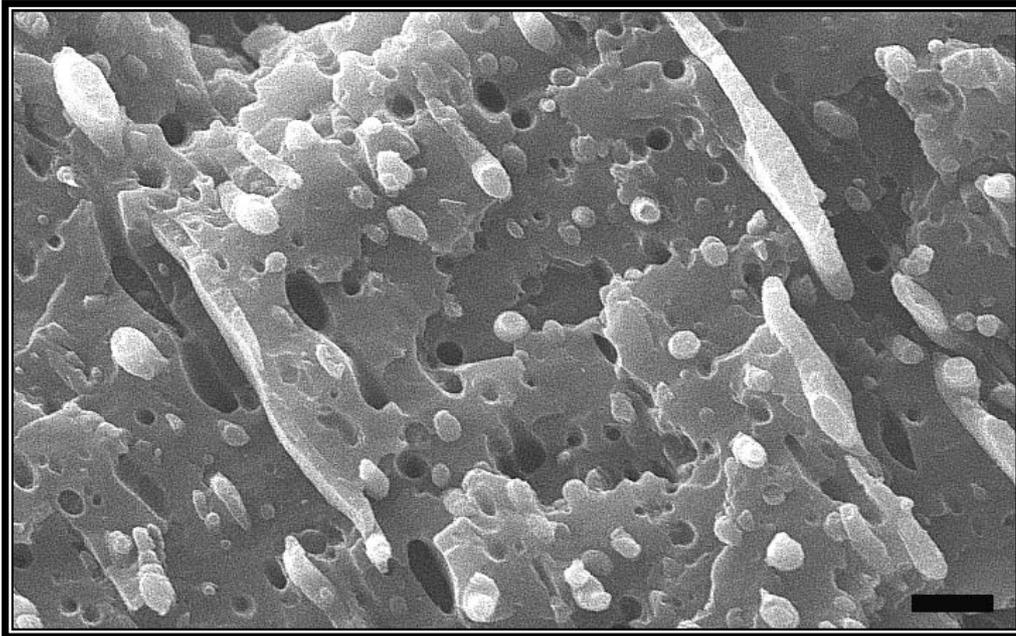
- ✓ L'argile est partiellement dispersée dans la phase PP.
- ✓ L'argile se présente seulement sous forme d'empilements de quelques feuillets ou de feuillets isolés.

- ✓ La taille des interphases de PA est nettement plus faible pour les systèmes préparés à partir d'un mélange maître.

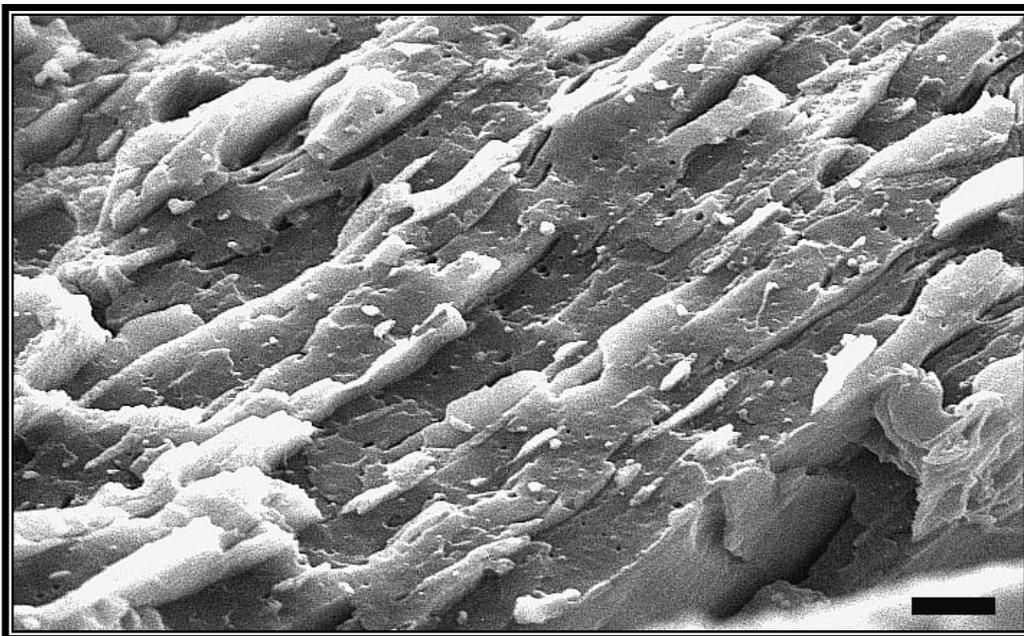
Avec le mode d'élaboration d'un mélangeur interne, la meilleure exfoliation de l'argile doit favoriser le rôle compatibilisant de l'argile à l'interface [25,26], entraînant une réduction de taille des interphases. La taille de l'interphase argileuse discontinue est légèrement plus épaisse pour les mélanges, tendant à prouver que l'utilisation de ce type de compatibilisation améliore non seulement le degré d'exfoliation mais aussi le niveau d'intercalation de l'argile. Toutefois, dans le cas des mélanges F66 et F88 pour lequel l'argile est la plus exfoliée, quelques feuillets n'ayant pu migrer à l'interphase sont présents à l'intérieur des interphases de PA. La présence de feuillets dans la phase dispersée, en diminuant les rapports de viscosité et d'élasticité entre matrice et phase, fait que les interfaces de la matrice PP sont plus difficiles à déformer et à rompre que les phases PA du système PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile.

En effet, pour les mélanges renforcés par nanoargile traitée, l'interphase argileuse qui enveloppe entièrement la phase est plus épaisse, réduisant ainsi la possibilité de coalescence des interphases. De plus, pour les cinq mélanges étudiés, l'argile dispersée dans la matrice PP engendre un effet barrière à la coalescence et favorise également la division des interphases par augmentation de la viscosité de la matrice chargée [27].

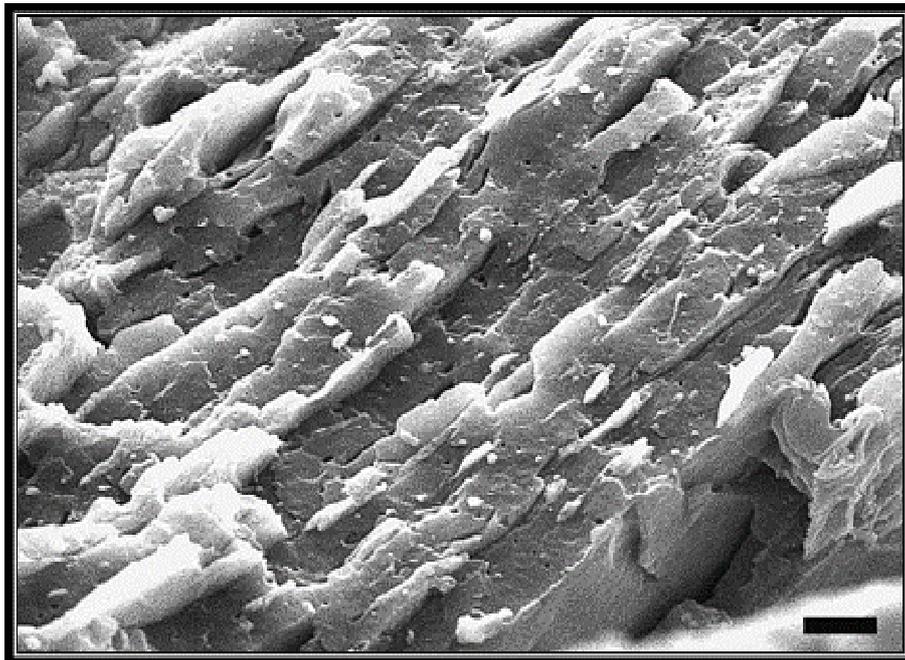
Basant sur les observations obtenues, on peut conclure que l'élaboration des polymères nanocomposites d'un mélangeur interne permet à la fois d'augmenter la qualité de dispersion maximale et de diminuer la concentration minimale nécessaire. Cette amélioration est vraisemblablement due à l'exfoliation partielle lors de la préparation des mélanges. Celle-ci est conservée lors de la dispersion dans la matrice polypropylène. Enfin, la meilleure qualité de dispersion obtenue dans le mélange PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile reste toutefois inférieure, pour une concentration en nanoargile (5 %), à celle obtenue lors de la dispersion de l'argile dans les interfaces PP/PA66. Comme l'on a vu que la qualité de dispersion dépend non seulement de la concentration en nanoargile et du traitement de l'argile, mais aussi des conditions opératoires utilisées dans le mélangeur interne, nous pensons que l'utilisation d'un outil bien adapté aux problèmes de dispersion, comme une extrudeuse baxis, va permettre d'obtenir une qualité de dispersion supérieure, en gardant une faible concentration en nanoargile (<5%).



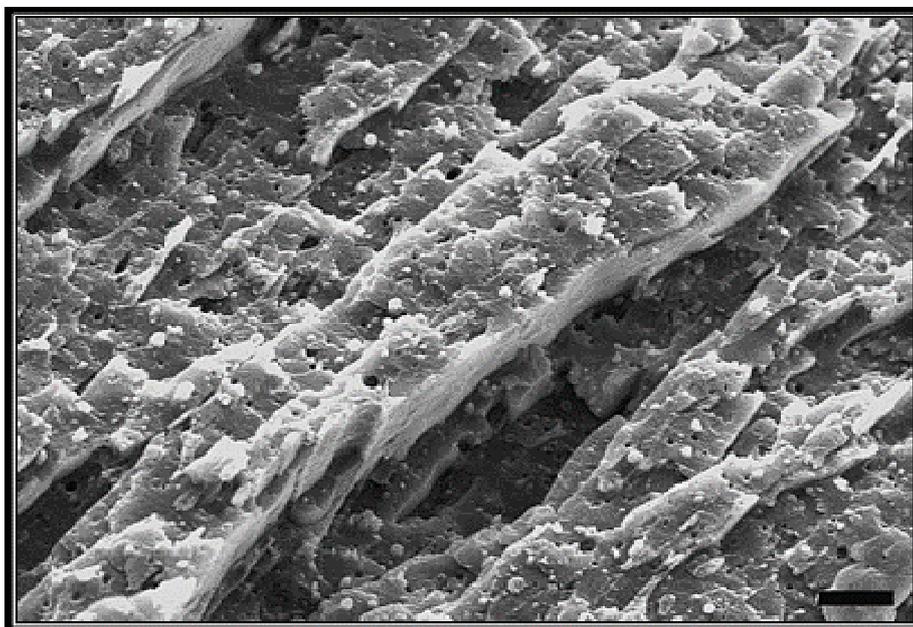
(a): F22 (Agrandissement x2000) 10 μ m



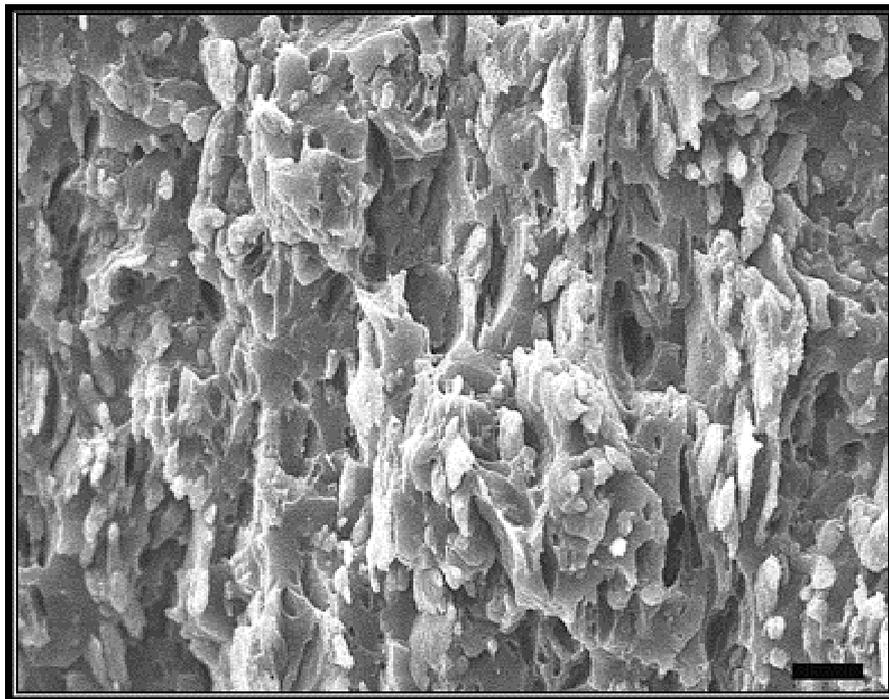
(b): F44 (Agrandissement x1000) 20 μ m



(c): F55 (Agrandissement x2000) 10 μ m



(d): F66 (Agrandissement x2000) 10 μ m



(e): F88 (Agrandissement x2000) 20 μm

Figure III.13-c: Micrographes des formulations renforcées en nanoargiles traitées.

III.5 Propriété thermiques

III.5.1 Analyse de la stabilité thermique par thermogravimétrie “ATG”

Les courbes thermogravimétriques des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 renforcés et non renforcés par nanoargiles sont représentées sur les figures III.14 et III.15.

L’analyse thermogravimétrie montre l’effet de la teneur et du traitement de nanoargile sur la stabilité thermique des nanocomposites. Les courbes ATG représentent une seule étape de processus de dégradation pour tous les mélanges préparés. La figure III.14 montre la stabilité thermique de la formulation F0 comparée à celle de formulations renforcées par des nanoargiles non traitées (F2, F4, F5, F6, F8), les courbes ATG montrent un changement radical de la perte de poids à haute température. Des résultats similaires sont observés pour les mélanges renforcés par nanoargiles : F22, F66 et F88. La perte de poids de 20% se produit à environ 380 °C pour les formulations F44 et F55, elle est à celle de la formulation F4. La modification se produit dans le meilleur des cas à 300 °C supérieure à F0.

Même, si F4 montre une stabilité thermique, légèrement inférieure à F0, due à la présence de nanoargile.

Les courbes ATG montrent aussi une amélioration importante de la stabilité thermique pour les formulations F44 et F55 par rapport à F0 et F4.

Le passage à une température plus élevée peut être attribué à la formation d'une couche de char de traitement élevé des nanoargiles qui s'accumule sur la surface, isole le mélange (PP/PA66) et modère la disparition de produits volatilisables générés lors de la décomposition [42,43].

Ce changement peut aussi être dû à l'effet du compatibilisant PP-g-AM et de la nanoargile [43].

Les résidus à haute température (450 °C) sont légèrement supérieurs pour les formulations renforcées par nanoargiles traitées.

Ils sont beaucoup plus dus à l'augmentation de la teneur en matières inorganiques dans les composites chargés.

La couche formée est plus compacte et est responsable de l'évolution des courbes de perte de poids. Elle n'est pas stable à haute température et, par conséquent, elle est dégradée comme la formulation F0 à haute température [42,44].

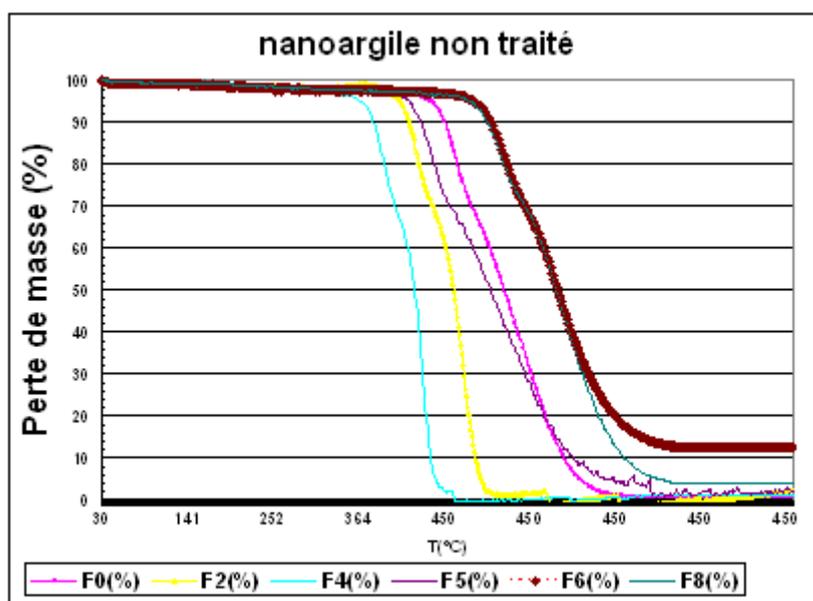


Figure III.14 : Courbes ATG des formulations modifiées avec les nanoargiles non traitées

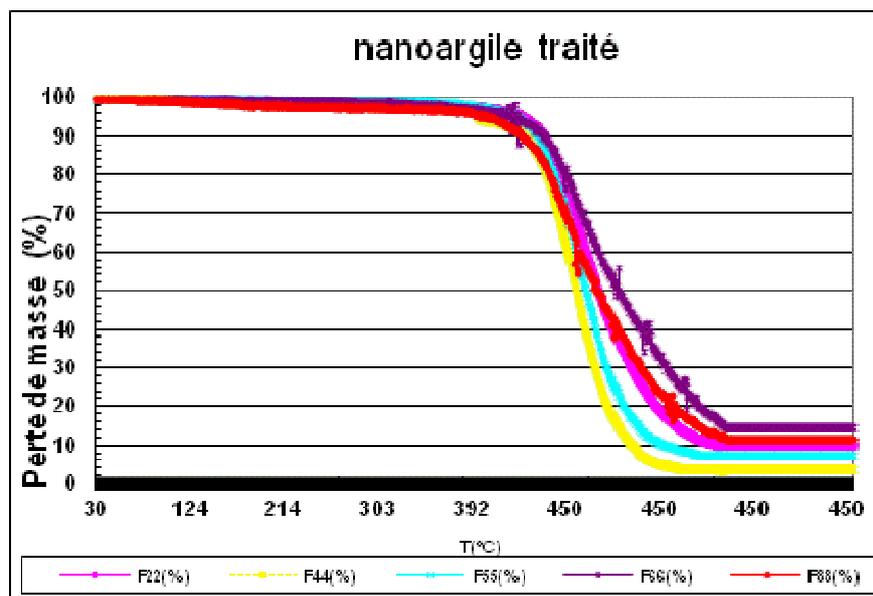


Figure III.15 : Courbes ATG des formulations modifiées avec les nanoargiles traitées

III.5.2 Résistance au feu

Le temps d'inflammabilité par rapport au contenu de nanoargile est présenté sur les figures III.17-18. Généralement on peut observer que la présence de l'argile conduit à une augmentation du temps d'inflammabilité. En plus de cela, le traitement présente un effet plus prononcé.

Une augmentation de 23% de temps d'inflammabilité est atteinte lorsqu'une concentration de 4% de nanoargile est ajoutée et un plus de temps d'inflammabilité est remarqué pour les mélanges chargés en nanoargile traitée comme le montre la figure III.18.

Des améliorations similaires ont été observées pour d'autres matrices polymère faiblement chargées en argile, notamment dans le cas du polypropylène [28,29] et de l'acide polylactide [30]. En plus, Kim et al. [19] ont observé une augmentation de la température de fléchissement sous charge (Heat Distortion Temperature) de 80°C pour un nanocomposite PA6/argile comparativement à la matrice PA6 pure, pour une concentration massique en argile de 4 %.

Cela peut être attribué à l'empilement de nanoargile qui crée une barrière physique de protection sur la surface du matériau. Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature [47]. Ce phénomène est interprété comme une capacité des nanocomposites à jouer

le rôle d'isolant thermique grâce aux feuillets d'argile qui agissent comme des barrières au flux de chaleur [33]. Giannelis [34] ainsi que Doh et Cho [35] ont montré que la stabilité thermique des nanocomposites n'est réellement supérieure à celle de la matrice que si l'argile est exfoliée.

L'évolution de la structure et des espèces chimiques formées (Figure III.19), permet d'expliquer le mécanisme de protection pour les mélanges modifiés. Lorsque l'on expose le nanocomposite PP/PP-g-AM/PA66/Argile à la source de chaleur, une bulle se forme immédiatement en surface. Elle se compose de feuillets d'argile, de polymère dégradé et de char. Cette bulle participe à la protection du matériau. D'une part, elle joue le rôle de barrière aux dégagements des gaz de dégradation. Ceux-ci sont piégés sous la bulle et sont relargués, petit à petit, à travers cette bulle qui agit comme un filtre régulant la libération des gaz. L'accumulation des gaz sous cette bulle peut également jouer un rôle protecteur dans la mesure où les gaz ont une conductivité thermique inférieure à celles des liquides et des solides. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où la carbonisation superficielle fait que la bulle est noire et elle absorbe d'autant plus les radiations incidentes. Cette chaleur accumulée n'est pourtant pas transmise au reste du matériau du fait de l'effet isolant que procure la couche de gaz. Le flux de chaleur arrivant à la surface de l'échantillon, en dessous de la bulle, est donc plus faible que le flux incident. Ceci explique que, dans les premiers instants de la combustion, cette zone de l'échantillon soit peu dégradée. La protection la plus efficace provient, sans nul doute, de l'accumulation des feuillets à la surface de l'échantillon protégé par la bulle. Cette accumulation de feuillets est certainement obtenue, d'après la littérature, par la récession du polymère et la migration d'argile dans la zone fondue du matériau. Cette couche de feuillets joue à la fois le rôle de barrière thermique et de barrière à la libération des gaz. En effet, une barrière céramique, constituée d'argile déshydroxylée amorphe et d'espèces aromatiques résultant de la dégradation du polymère, se forme à la surface. Cette couche isole le matériau sous-jacent de la source de chaleur. La tortuosité résultant de cet enchevêtrement des feuillets rend difficile le passage des gaz de dégradation. Ceci limite donc l'alimentation de la flamme. Cette couche joue donc également le rôle de filtre. Cette double filtration des gaz explique le plateau obtenu au cône. Un débit presque constant de gaz est obtenu avec la filtration. Une fois que tout le polymère a été dégradé, un résidu constitué de floccules de feuillets d'argile et de char recouvert de la bulle de matériau dégradé est obtenu [46-48].

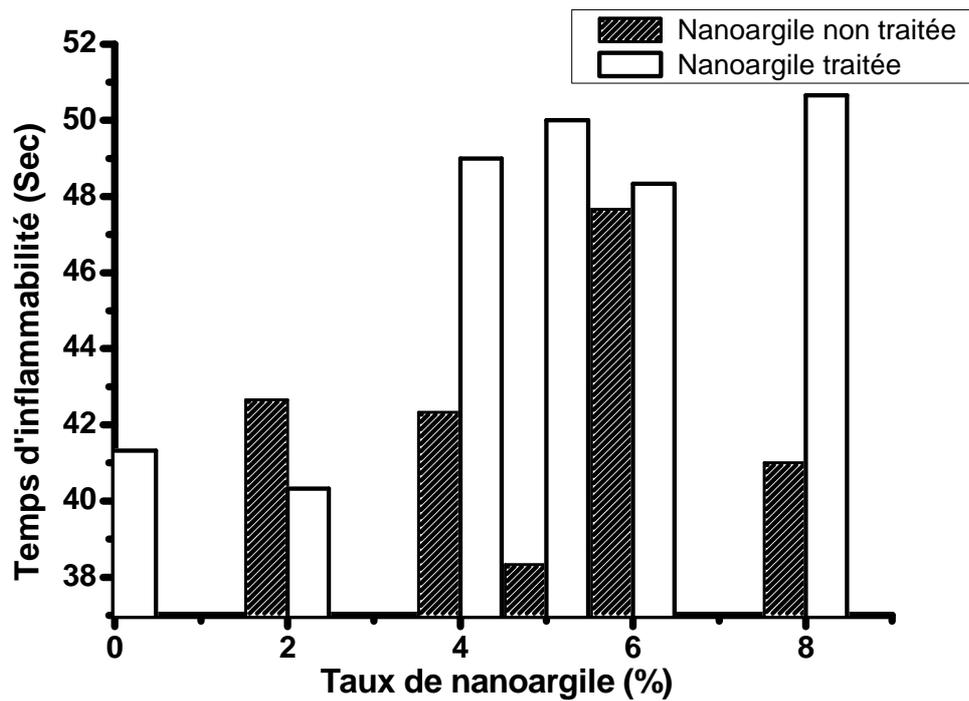


Figure III.17: Temps d'inflammabilité en fonction du taux de nanoargile (%)

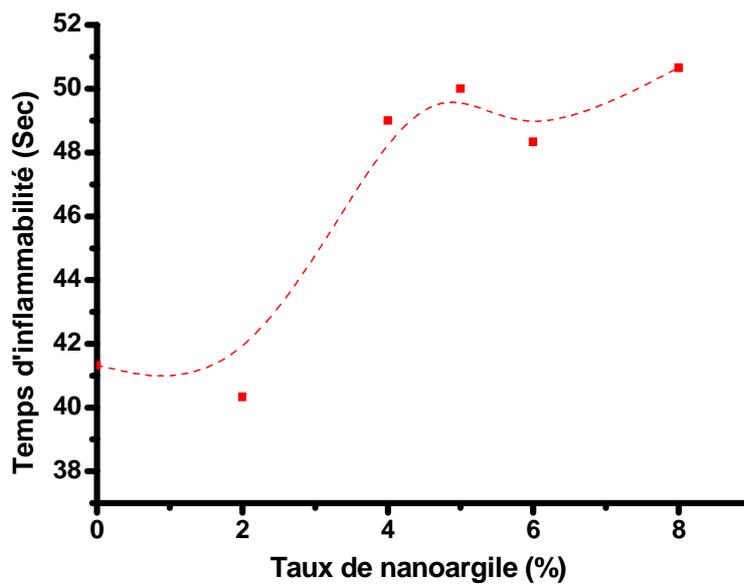


Figure III.18: Temps d'inflammabilité en fonction du taux de nanoargile traitée

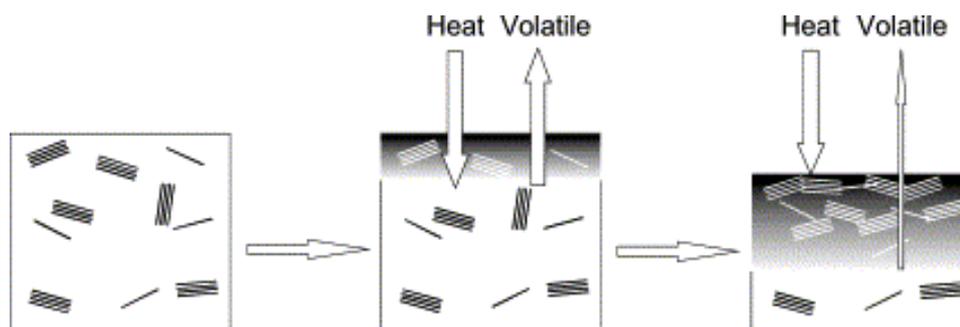


Figure III.19 : L'évolution de la structure et des espèces chimiques formées.

III.5.3 Analyse calorimétrique DSC

a) Température de fusion

L'étude de l'effet de la teneur en nanoargile et du traitement sur la température de fusion T_f du PP et PA66 dans les mélanges PP/PP-g-AM/PA66 est résumée sur les figures III.20 et III.21.

L'effet de la nanoargile traitée sur la température de fusion du PP et du PA66 est relativement négligeable. Cela peut être dû au fait qu'il n'y a qu'un emmêlement physique entre la phase de PP et les particules de nanoargile.

Pour la phase mineure PA66, les interactions ont moins de probabilité de se produire et par conséquent elles sont insuffisantes pour influencer la température de fusion T_f .

Toutefois, l'effet de l'incorporation de l'argile non traitée sur la température de fusion du PP est visible (Figure III.20) mais l'effet observé pour PA66 est minimal (figure III.21).

Une augmentation de la température de fusion T_f de PP atteint 10 °C pour une teneur en nanoargile comprise entre 5-6%.

Cela peut être attribué au fait que: lorsque l'argile est traitée, une exfoliation partielle et intercalation partielle de PP, PP-g-AM et PA66 se produisent comme l'a confirmé par les résultats du MEB et de diffraction des rayons X [49].

La chaleur est plus facilement dissipée simulant l'effet de l'argile conduisant à une stabilité de T_f .

Dans le cas non traités, le mélange se comporte comme un mélange renforcé. La dissipation thermique n'est pas régulière en raison de certaines agglomérations d'argile et de la présence de PA66 et le PP-g-AM qui pourrait conduire à cette augmentation substantielle de T_f [50].

Une teneur en argile critique semble être comprise entre 5 et 6%.

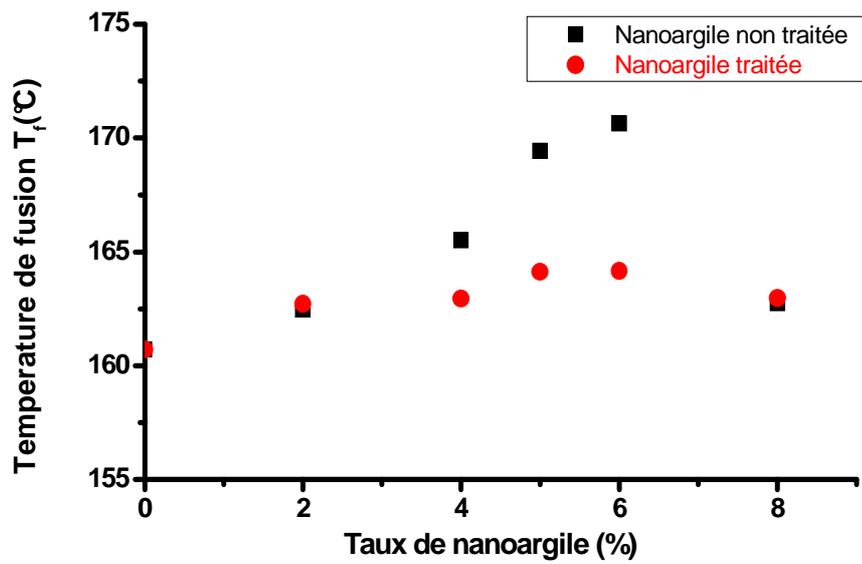


Figure III.20: Evolution de T_f du PP en fonction du taux de nanoargile (%)

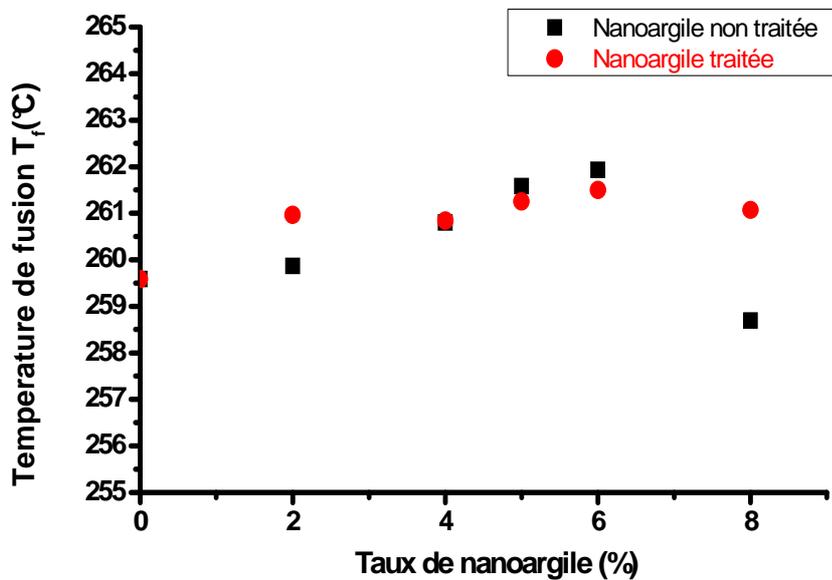


Figure III.21: Evolution de T_f du PA66 en fonction du taux de nanoargile (%)

b) Cristallinité relative

Les figures III.22 et III.23 représentent l'effet de la teneur en nanoargile traitée et non traitée sur la cristallinité relative de la PP et PA66 dans les mélanges PP/AM-g-PP/PA66 respectivement.

Une diminution drastique de la cristallinité relative du PP et du PA66 jusqu'à 5% d'argile suivie d'une croissance sont observées.

Cette diminution drastique de la cristallinité relative est probablement liée à deux facteurs. Le premier est que, du fait de la présence d'argile, les groupes polaires de compatibilisant PP-g-AM de mélanges est vraisemblablement augmenté lors de l'élaboration des formulations et qu'ainsi, les échantillons sont déjà partiellement orientés à proximité des plaquettes d'argile. Le second facteur est que les interphases peuvent être localement exacerbées au voisinage des renforts. La combinaison de ces deux hypothèses permettrait ainsi de justifier la cristallisation induite dès les faibles pourcentages d'argile.

Cette diminution remarquable du cristallinité relative peut être expliquée par la montmorillonite qui n'a pas réagit comme un agent de nucléation efficace pour la cristallisation. Ce comportement est attribué à la mauvaise dispersion qui gêne la cristallisation de la matrice de mélange [51]. Le taux de cristallinité tend vers une diminution en augmentant le taux du nanoargile pour les toutes formulations renforcées. La formulation F0 présente un taux de cristallinité supérieur à celui du PP et PA66. Ceci peut être dû à l'effet de groupements polaires du PP-g-MA. L'effet du traitement d'argile sur la cristallinité relative est pratiquement négligeable. La présence d'argile semble avoir un effet sur la structure de ces composants [48].

Loyens et al ont trouvés des résultats similaires. Les travaux de Loyens et al. [27] sur des polymères nanocomposites modèle polyoxide d'éthylène de en présence de montmorillonite (organomodifiée et non modifiée) mettent en évidence une diminution remarquable du cristallinité relative pour des différentes concentrations de nanoargile modifié et non modifié. Les auteurs indiquent que dans leur cas la montmorillonite n'est pas un agent nucléant de la cristallisation. Les auteurs soulignent également la faible diminution de la température de fusion T_f et du taux de cristallinité en présence de charges. La présence de particules aurait un effet inhibiteur de la cristallisation par restriction des mouvements moléculaires par limitation de l'espace accessible et les variations du taux de cristallinité sont ainsi reliées à l'état de dispersion des particules. Mais certains auteurs intéressés à la cristallisation des nanocomposites polymère/argile, notamment dans le cas de matrices polypropylène [53,54] et

polyamide 6 [52] ont trouvé que l'incorporation d'argile dans la matrice polymère entraîne une diminution de la taille des sphérolites, l'augmentation de la concentration en argile accentue la diminution en taille des cristaux, les particules d'argile semblent agir comme des agents de nucléation et à faible concentration en argile, la vitesse de cristallisation est augmentée tandis qu'à forte concentration en argile la croissance des cristaux est ralentie par les particules d'argile voisines [55].

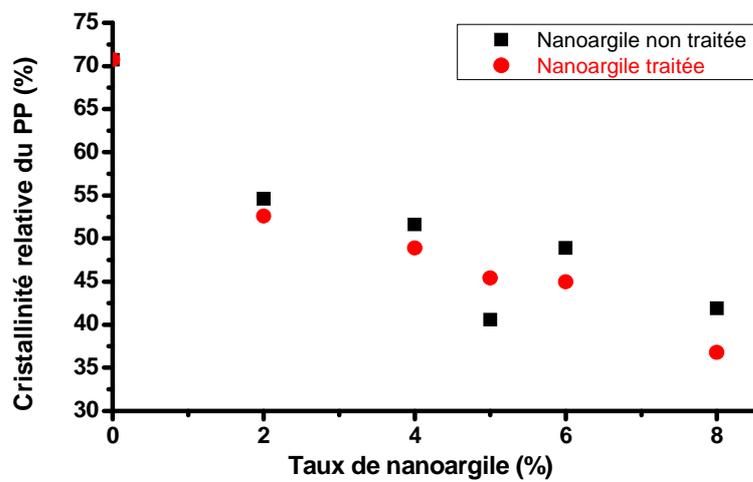


Figure III.22: Cristallinité relative du PP en fonction du taux de nanoargile (%)

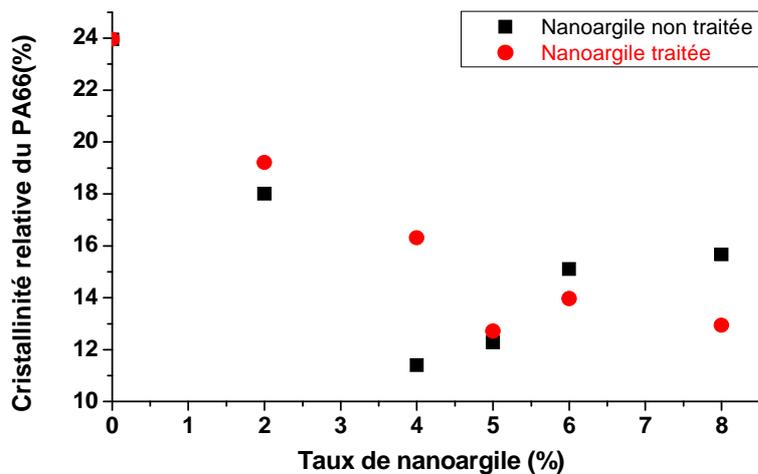


Figure III.23: Cristallinité relative du PA66 en fonction du taux de nanoargile (%)

III.6 Propriétés mécaniques

III.6.1 Essai de traction

Les résultats en traction uniaxiale sont résumés sur la figure III.24 qui représente la contrainte à la rupture (σ_r) des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 par rapport du taux de nanoargile traitée et non traitée. On remarque que les systèmes contenant de l'argile non traitée montrent une diminution relative de la contrainte à la rupture que le taux de nanoargile augmente. Dans ce cas, les nanoargiles se comportent comme des charges et en raison de l'absence d'interaction avec les autres composants peuvent agir comme une contrainte concentrateur conduisant à la diminution observée de contrainte à la rupture.

En plus de cela, certaines d'agglomérations peuvent avoir lieu que les augmentations de teneur en nanoargile résultent à une réduction du rapport d'aspect de nanoargile, ce qui diminue la surface de contact de l'argile et la matrice de polymère.

Pour la nanoargile traitée, une augmentation importante de la contrainte à la rupture est observée pour des concentrations de l'argile de 2 et 4%, suivie d'une diminution. Une teneur en argile critique semble être 4%. L'augmentation de la contrainte à la rupture provient des interactions entre la matrice polymérique et l'argile à travers des phénomènes d'intercalation.

Pour des concentrations de l'argile considérée, la contrainte à la rupture de tous les mélanges préparés est jugée supérieure à celle de la formulation non chargée. La résistance à la traction du mélange dépend de plusieurs facteurs, tels que la dispersion des nanoargile à l'intérieur de la matrice, l'interaction de l'argile avec la matrice, la compatibilité entre le PP et PA66, et l'interaction argile-argile. Le rapport d'aspect de nanoargile améliore aussi la résistance à la traction de mélange.

Figure III.25 montre l'allongement à la rupture (ϵ_r) des mélanges en fonction du taux de nanoargile traitée et non traitée. Une diminution relativement stable de l'allongement à la rupture peut être observée lorsque la teneur en nanoargile augmente.

L'effet du traitement de nanoargile est mis en évidence notamment en dessous de la valeur critique de nanoargile (c.-à-d. 4%). Où des allongements supérieures sont observés pour les mélangés chargés en nanoargile traitée. Ceci peut être attribué à la bonne interaction entre la nanoargile et les éléments du mélange. Au-delà de 4% de nanoargile traitée, l'effet est inversé. Des formations d'agglomérats peuvent aussi avoir lieu [56,57].

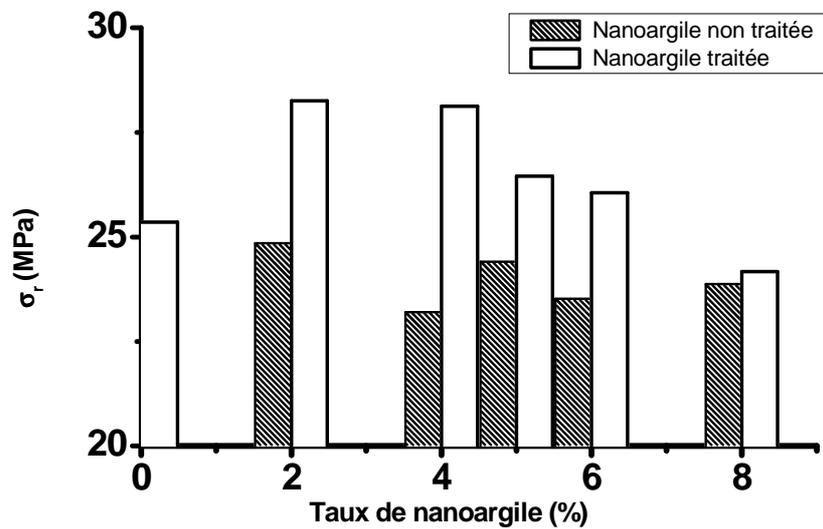


Figure III.24: σ_r en fonction du taux de nanoargile (%)

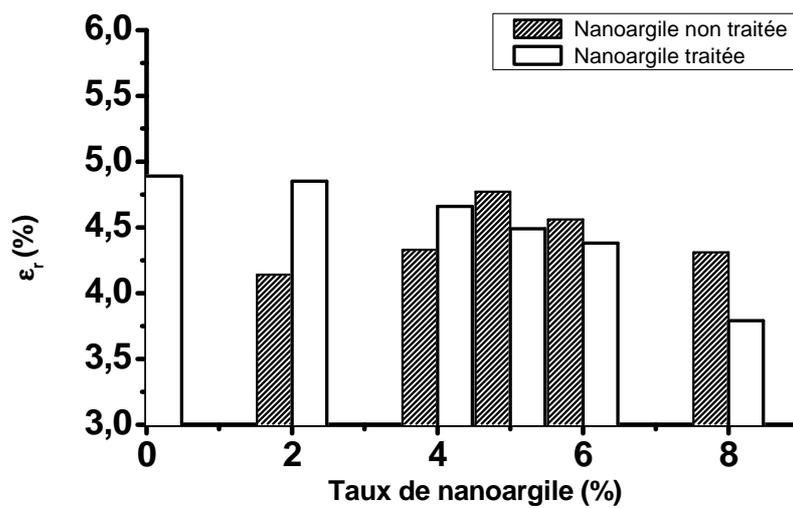


Figure III.25: ϵ_r en fonction du taux de nanoargile (%)

III.6.2 Essai de choc

Les résultats la résistance au choc des mélanges PP/PP-g-AM/PA66 par rapport la teneur en nanoargile traitée et non traitée sont résumés sur la figure III.26. On remarque que l'augmentation du taux de nanoargile entraîne une augmentation de la résistance au choc, particulièrement marquée au-delà de 2 % d'argile dans le cas des mélanges modifiés par nanoargile traitée. Environ de 50% de croissance de la résistance aux chocs est observé, quand la concentration de nanoargile traitée ajoutée est de 4%. Cette concentration de nanoargile traitée ayant tendance à augmenter la ténacité de l'ensemble matrice/phase dans le cas des mélanges PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile, il est logique de conclure que l'augmentation marquée du résistance au choc obtenue par l'addition de l'argile traitée est due à la structure partiellement intercalée de l'argile résultant de la compatibilisation, observée en MEB et se manifestant par une modification du comportement rhéologique.

Les mélanges renforcés par nanoargile non traitée présentent une ténacité un peu plus par rapport le mélange F0 au de-là de 5% de nanoargile, contrairement aux mélanges renforcés par nanoargile traitée qui se caractérisent par l'apparition d'une rupture fragile à partir de 5 % de nanoargile. Kojima, Cho et Paul ont trouvé les mêmes résultats pour la même concentration [51,52]. Il est donc probable que cette légère augmentation de ténacité observée soit due à la nature de nanoargile, bien que la phase d'argile non-dispersée (agglomérats) puisse agir tel un défaut contribuant à la propagation de fissure au sein du matériau lors de sa résistance au choc durant le test.

Ces résultats nous indiquent que la présence de nanoargile à 4 % ainsi que son état de dispersion a un impact significatif sur les propriétés des mélanges PP/PP-g-AM/PA66/Nanoargile nanocomposites. Dans tous les cas, la résistance au choc est supérieure à celui de mélange non renforcé F0. Toutefois, cette amélioration de la résistance au choc est probablement favorisée par l'orientation de l'argile, certaines intercalations dans les galeries d'argile et les composants de mélange. L'observation morphologique semble confirmer cette constatation. Cependant, ces résultats ne sont effectivement pas représentatifs de l'ensemble des propriétés des nanocomposites, notamment en grande déformation. Les propriétés finales ne dépendent pas seulement à l'état de dispersion. L'orientation des particules, l'impact de la présence de la charge sur la matrice, notamment la cristallisation, ainsi que les caractéristiques interfaciales ont aussi des influences considérables sur les propriétés finales. Finalement, on peut conclure que L'ajout de nanoargile non traitée n'a pas un grand effet sur cette propriété et une concentration de 4% de nanoargile traitée semble être une concentration critique [56,57].

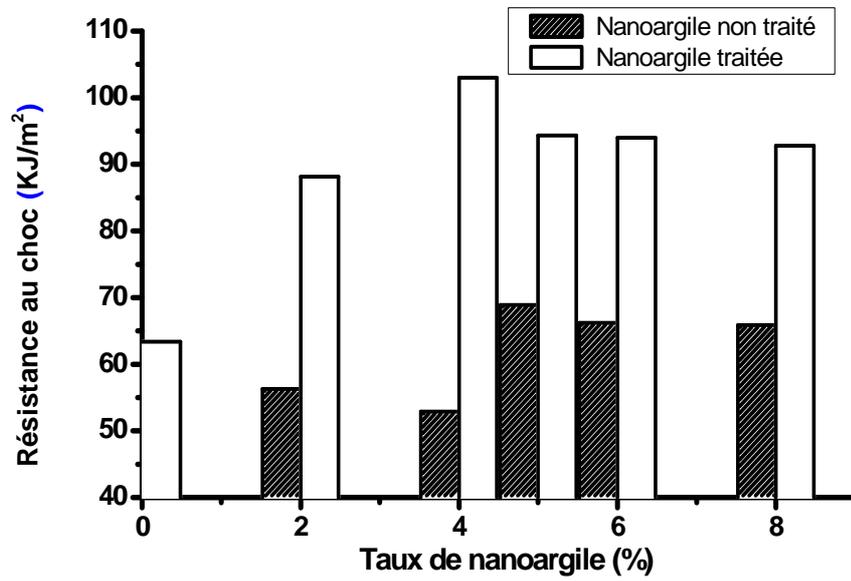


Figure III.26: Résistance au choc en fonction du taux de nanoargile (%)

Références bibliographiques

- [1] Chow W., Mohd Ishak Z., Karger-Kocsis J., Apostolov A., Ishiaku U., Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites, *Polymer*, 44, 7427–7440, **2003**
- [2] Durmus A., Kasgoz A., Macosko C., Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer*, 48, 4492-4502, **2007**
- [3] Meincke O., Hoffmann B., Dietrich C., Friedrich C., Viscoelastic properties of polystyrene nanocomposites based on layered silicates, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 823-830, **2003**
- [4] Mobuchon C., Carreau P., Heuzey M., Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system, *Rheologica Acta*, 46, 1045-1056, **2009**
- [5] Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M., Maffettone P., Macosko C., Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology, *Journal of Rheology*, 51, 429-450, **2007**
- [6] Dong, Y., Bhattacharyya D., Hunter P., Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 51, 816–824, **2010**
- [7] Drosdov, A., Jensen E., Christiansen J., Viscoelasticity of polyethylene/montmorillonite nanocomposite melts, *Computational Materials Science*, 43, 1027-1035, **2008**
- [8] Cassagnau, P., Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites, *Polymer*, 49, 2183-2196, **2008**.
- [9] Médéric, P., Aubry T., Razafinimaro T., Structural and rheological properties as a function of mixing energy for polymer/layered silicate nanocomposites, *International Polymer Processing*, 3, 261-266, **2009**
- [10] Dykes L, Torkelson J., Burghardt W., Krishnamoorti R., Shear-induced orientation in polymer/clay dispersions via in situ X-ray scattering, *Polymer*, 51, 4916-4927, **2010**
- [11] Domenech T., Vergnes B., Peuvrel-Disdier E., Structuration de nanocomposites polyoléfine/argile lamellaire en extrusion baxis corotative, 46^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, **2011**
- [12] Garcia-Lopez D., Picazo O., Merino J.C., Pastor J., Polypropylene–clay nanocomposites : effect of compatibilizing agents on clay dispersion, *European polymer journal*, 39, 945–950, **2003**
- [13] Sinha R., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog Poly Sci*, 28, 1539–1641, **2003**

- [14] Le Pluart L., Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2002**
- [15] Garcia-Lopez D., Picazo O., Merino J., Pastor J., European Polymer Journal, 39, 945-950, **2003**
- [16] Malwela T., Sinharay S., Unique morphology of dispersed clay particles in a polymer nanocomposite, Polymer, 52, 1297-1301, **2011**
- [17] Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W., Vaia R., Hunter D., Singh, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, Thermochemica Acta, 367-368, 339-350, **2001**
- [18] Domenech T., Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu, Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, **2012**
- [19] Kim D., Fasulo P., Rodgers W., Paul D., Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties, Polymer, 48, 5960-5978, **2007**
- [20] Yoo Y., Park C., Lee S., Choi K., Kim D., Lee J., Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends, Macromolecular Chemistry and Physics, 206, 878-884, **2005**
- [21] Lim J., Hassan A., Rahamat A., Wahit M., Morphology, thermal and mechanical behaviour of polypropylene nanocomposites toughened with poly(ethylene-co-octene), Polymer International, 55, 204-215, **2006**
- [22] Hong J., Namkung H., Ahn K., Lee S., Kim C., The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends, Polymer, 47, 3967-3975, **2006**
- [23] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N., Nylon 6/Na-Montmorillonite nanocomposites prepared by compounding-Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry, Polymer, 44, 2933-2937, **2003**
- [24] Kato M., Matsushita M., Fukumori K., Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite, Polym. Eng. Sci., 44, 1205-1211, **2004**
- [25] Ray S., Pouliot S., Bousmina M., Utracki L., Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, Polymer, 45, 8403-8413, **2004**

- [26] Fang Z., YuZhen X., Tong L., Effect of Clay on the Morphology of Binary Blends of Polyamide 6 With High Density Polyethylene and HDPE-graft- Acrylic Acid, *Polymer Engineering and Science*, 47, 551-559, **2007**
- [27] Ray S., Bousmina M., Maazouz A., Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate /Poly(methyl methacrylate) Blend, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1121-1129, **2006**
- [28] Tang Y., Yuan H., *Polym Adv Technol*, 14,733-737, **2003**
- [29] Nam P., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Hasegawa N., Usuki A., A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 42, 9633-9640, **2001**
- [30] Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W., Vaia R., Hunter D., A. Singh, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367-368, 339-350, **2001**
- [31] Manias E., A direct-blending approach for polypropylene/clay nanocomposites enhances properties, *MRS Bulletin*, 26, 862-863, **2001**
- [32] Zanetti M., Camino G., Reichert P., Mülhaupt R., Thermal behaviour of polypropylene layered silicate nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 176-180, **2001**
- [33] Sinharay S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, **2003**
- [34] Giannelis E., Polymer layered silicate nanocomposites *Advanced Materials*, 8, 29-35, **1996**
- [35] Doh J., Cho I., Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid *Polymer Bulletin*, 41, 511-518, **1998**
- [36] Lewin M., Pearce E., Levon K., MeyMarom A., Zammarano M., Wilkie C., Jang B., Nanocomposites at elevated temperatures: migration and structural changes, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 226-234, **2006**
- [37] Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers: Thermal degradation of the inserted polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 3, 2665-2672, **1965**
- [38] Burnside S., Giannelis E., Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 7, 1597-1600, **1995**
- [39] Gilman J., Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites, *Applied Clay Science*, 15, 31-49, **1999**

- [40] Lee J., Takekoshi T., Giannelis E., Fire retardant polyetherimide nanocomposites, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 457, 513-518, **1997**
- [41] Zanetti M., Camino G., Canavese D., Morgan A., Lamelas F., Wilkie C., Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 14, 189-193, **2002**
- [42] Ondera E., Sarierb N., Sabri Ersoya M., The manufacturing of polyamide and polypropylene organoclay nanocomposite filaments and their suitability for textile applications, *Thermochimica Acta*, 543, 37-58, **2012**
- [43] Kusmono Z., Mohd Ishak Z., Chow W., Takeichi T., Rochmadi T., Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites, *European Polymer Journal* 44, 1023-1039, **2008**
- [44] Yong Tang., Yuan Hu., Lei Song., Ruowen Zong., Zhou Gui., Weicheng Fan., Preparation and combustion properties of flame retarded polypropylene/polyamide-6 alloys, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 234-241, **2006**
- [45] Fabienne Samyn., Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide6 (Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés, Thèse de doctorat, université des sciences et technologie de Lille, **2007**
- [46] Bourbigot, S., Delobel R., Duquesne S., Comportement au feu des composites, *Techniques de l'ingénieur*, Réf AM5330, 1-10, **2006**
- [47] Jordana Palacios., Rosestela Perera., Carmen Rosales., Carmen Albano., José María Pastor., Thermal degradation kinetics of PP/OMMT nanocomposites with mPE and EVA, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 729-737, **2012**
- [48] Mohanty S., Nayak SK., Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites, *Polym Compos*, 28, 153-62, **2007**
- [49] Naresh Dayma., Bhabani K., Morphological interpretations and micromechanical properties of polyamide-6/polypropylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites, *Materials and Design*, 31, 4693-4703, **2010**
- [50] Mohanty S., Nayak SK., Sushanta K S., Polypropylene Nanocomposites: Effect of Organo-modified Layered Silicates on Mechanical, Thermal & Morphological Performance, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21, 243-263, **2008**
- [51] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., Keisire K., Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6 - clay hybrid, *Journal of Applied Polymer Science : part B : polymer physics*, 33, 1039-1045, **1995**
- [52] Cho J., Paul D., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding *Polymer*, 42, 1083-1094, **2001**

[53] Zhang M., Liu Y., Zhang X., Gao J., Huang F., Song Z., The effect of elastomeric nanoparticles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene, *Polymer*, 43, 5133–8, **2002**

[54] Li J., Zhou C., Gang W., Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite, *Polymer Testing*, 22, 217–23, **2003**

[55] Nowacki R., Monasse B., Piorkowska E., Galeski A., Haudin J., Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear *Polymer*, 45, 4877-4892, **2004**

[56] Do Hoon Kima., Paula D., Fasulob W., Rodgersb R., Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio, *Polymer*, 48, 5308–5323, **2007**

[57] Do Hoon Kima., Paula D., Fasulob W., Rodgersb R., Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical properties, *Polymer*, 48, 5960–5978, **2007**

Conclusion générale

L'ajout de nano-objets comme la montmorillonite dans les matériaux polymères représente une voie prometteuse car, contrairement aux modes de renforcement classiques, elle permet l'augmentation de l'ensemble des propriétés du nanomatériau. Cet accroissement global de propriétés est expliqué par la taille des nano-objets qui influe sur le comportement du matériau à l'échelle nanométrique. Mais pour que cette influence soit transposée à l'échelle macroscopique, il faut lors de l'élaboration du nanocomposite contrôler la structuration des nano-objets pour maintenir cette dimension nanométrique et réaliser une structure 'nanocomposite'. Cela passe donc par le contrôle de leur dispersion et leur distribution dans l'ensemble du matériau. La montmorillonite est intrinsèquement multi-échelle et la structuration de cette nanocharge dans le matériau l'est également.

Les travaux présentés dans cette thèse consistaient à approfondir les connaissances sur les relations entre le procédé, la structure et les propriétés de nanocomposites d'argile lamellaire à base de deux polymères thermoplastiques un polypropylène et un polyamide 66 renforcés par deux types de nanoargiles et modifiés par l'ajout d'un agent compatibilisant le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM) mis en œuvre par mélange à l'état fondu.

Nous nous sommes intéressés à l'influence de nanoargiles sur les propriétés et la morphologie des nanocomposites obtenus afin d'optimiser la concentration et l'état de dispersion des nanocharges incorporés dans les mélanges PP/PP-g-AM/PA66 ainsi que le comportement rhéologique des mélanges et ses propriétés mécaniques, thermiques pour mieux comprendre les relations structures-propriétés de nanocomposites.

Des techniques de caractérisation, la diffraction des rayons X, l'observation microscopique et les mesures rhéologiques, ont été utilisées afin de caractériser l'état de dispersion. Ainsi que les différentes propriétés des nanocomposites obtenus avec différents états de dispersion ont été étudiées.

Les analyses structurales obtenues ont montré une dispersion homogène et formation d'une structure mixte intercalée/exfoliée.

Les conclusions des caractérisations par la DRX ont présentés que les nanoargiles ont été intercalées lors de la modification des mélanges par les nanoargiles traitées. Les niveaux d'intercalation et d'exfoliation étant augmentés par rapport la concentration de nanoargile ajoutée. Par ailleurs on peut conclure que l'intercalation est plus prononcée pour les mélanges F44, F55 et F88.

D'autre part l'analyse morphologique par le MEB a aussi montré que les particules dispersées de la phase PA66 sont bien ancrées à la matrice PP indiquant une bonne interaction entre le PP et le PA66, présence des couches silicates exfoliées distribuées dans la phase PP et l'existence des agglomérats de couches de silicate qui coexistent avec celles exfoliées et intercalées dans la phase PP pour les formulations : F22, F44 et F55, F66, F88.

Par ailleurs, en comparant les images illustrées par le MEB dans l'analyse morphologique, il devient évident que les résultats obtenus pour les mélanges renforcés par nanoargile traitée montrent une meilleure dispersion de l'argile que les mélangés renforcés par l'argile non traité.

Le comportement rhéologique des mélanges a montré que l'incorporation de nanoargile (traitée et non traitée) améliore la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondant et modifiée leurs modules G' et G'' .

Les résultats obtenus ont montré que toutes les formulations présentent le comportement d'un pseudo-solide dû à l'effet de nano-renfort de l'argile intercalé / exfoliée et les mélanges PP/PA66/nanoargile traitée ont une faible viscosité en fusion par rapport mélanges non traités. Incorporation de nanoargile traitée améliore la viscosité à l'état fondu des mélanges associés contenant la même quantité de nanoargile non traitée (à savoir 5%wt). Ceci peut être attribué à l'interaction entre l'argile organique et l'effet de traitement.

Les nanocomposites présentent des caractéristiques thermiques intéressantes à savoir l'analyse thermogravimétrie a montré une amélioration importante de la stabilité thermique pour les formulations F44 et F55 par rapport à F0 et F4 et une augmentation de 23% de temps d'inflammabilité est atteinte lorsqu'une concentration de 4% de nanoargile est ajoutée et un plus de temps d'inflammabilité est remarqué pour les mélanges chargés en nanoargile traitée. Cela peut être attribué à l'empilement de nanoargile qui crée une barrière physique de protection sur la surface du matériau.

Dans notre cas, l'influence de l'incorporation de nanoargiles a permis l'amélioration des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation maximale de la résistance aux chocs de 50 % pour un taux d'argile traitée de 4 % en masse, associée à une structure partiellement intercalée. Ceci peut être attribué à certaines intercalations dans les galeries d'argile. L'observation morphologique semble confirmer cette constatation. Contrairement a

l'allongement à la rupture des mélanges pour lesquelles l'ajout de l'argile à tendance à le diminuer.

Perspectives

L'ensemble des résultats obtenus et des interprétations suscités par les travaux présentés dans cette thèse laisse entrevoir de multiples perspectives.

Concernant le choix des nanocharges utilisées, plusieurs perspectives peuvent être proposées. Le domaine des nanocharges étant également très réactif, les producteurs ont également fait évoluer leurs produits et proposent à ce jour des nouveaux traitements de nanocharges apportant une plus grande stabilité thermique et une meilleure dispersion des feuillets. D'autres types de nanocharges lamellaires, synthétiques ou naturelles peuvent également contribuer à la compréhension des paramètres de structuration des feuillets.

En ce qui concerne le procédé, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. La voie mélange à l'état fondu s'est révélée comme une méthode prometteuse. On peut penser à étudier l'état physique des matériaux, comme par exemple l'utilisation l'extrusion bivi contre-rotative pour favoriser la dispersion des nanoargiles dans la matrice afin d'augmenter le niveau d'intercalation et le degré d'exfoliation.

Concernant l'influence des conditions de compatibilisation, l'utilisation de mélangeur interne ,dans notre cas, a permis l'amélioration certaines propriétés de mélanges pour un taux d'argile de 5 % en masse, associée à une structure partiellement intercalée. Pour cela, l'optimisation du procédé de mise en œuvre nécessiterait d'étudier l'effet des conditions opératoires lors de la préparation des mélanges sur leur état de dispersion. Nous savons également que la mauvaise dispersion de l'argile est liée à des phénomènes d'agglomération. Il serait donc judicieux de chercher à améliorer les techniques de dosage des poudres d'argile lors de leur introduction dans l'extrudeuse afin de limiter l'agglomération.

L'un des problèmes majeurs dans le domaine des nanocomposites est la caractérisation. Comme nous avons montré que l'état de dispersion des nanoargiles est très important, il est donc intéressant d'approfondir ce sujet pour parvenir à caractériser l'état de dispersion global des nanocomposites. L'analyse morphologique proposée dans ce travail permet d'étudier l'état de dispersion était la DRX et MEB. Toutefois, elle ne permet pas de caractériser précisément les caractéristiques intrinsèques, comme la taille des particules et

leur distribution. Il serait donc nécessaire de développer l'analyse morphologique en utilisant la microscopie électronique en transmission (MET).

Annexe 1 : Fiche technique de nanoargile non traitée DELLITE LVF

Annexe 2 : Fiche technique de nanoargile traitée DELLITE 67 G