

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Sciences de l'Ingénieur

Mémoire de Magister

Présenté par :

Melle TRIAKI MOUNIA

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

Filière : Génie Des Procédés

Option : Polymères et Composites

TITRE DU MEMOIRE

**Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique
et le comportement des mélanges polyéthylène
haute densité /polystyrène**

Devant le jury :

Mr. AHMED BENYAHIA ALI	Professeur	USTHB	Président
Mme. SERIER AICHA	Professeur	UMBB	Rapporteur
Mr. OUALI NOURDINE	Professeur	USTHB	Examineur
Melle. GALLOUZE NADIA	Maitre de conférences/B	UMBB	Examinatrice

Année Universitaire 2011/2012

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mon époux KAMAL

A mon frère et mes sœurs

TRIAKI Mounia

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des revêtements, matériaux et environnements à l'université de Boumerdès.

Je tiens en premier lieu à exprimer ma profonde gratitude au Pr. SERIER AICHA de m'avoir proposé ce sujet.

Mes remerciements vont également à Monsieur AHMEB BENYAHIA ALI professeur à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire.

Je remercie Monsieur OUALI NOURDINE Professeur à l'USTHB d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être examinateur.

Je tiens à remercier Melle GALLOUZE NADIA Maitre de conférences à l'UMBB d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance.

Mes sincères remerciements vont à mon époux CHERIFI KAMAL pour ces conseils quotidiens.

Que madame BECHARI SAMIRA ingénieure principale au laboratoire des revêtements, matériaux et environnements trouve ici ma reconnaissance pour son encadrement, son enthousiasme et sa passion pour la recherche, ainsi que NAWEL, SAMIRA et FATIHA techniciennes de laboratoire pour la sympathie dont elles ont fait preuve.

Je remercie LAMIA, KHEDOUDJA, HASSINA et M. KOUINI les membres du laboratoire pour leurs collaborations.

Je tiens tout particulièrement à remercier M. KADOUMA et M. HAYOUNE du centre nucléaire de Bérine (CNRB) qui m'ont ouvert les portes de leur laboratoire pour réaliser la DSC et la DRX.

Je remercie M. SALI du centre nucléaire de Draria (CRND) à Alger qui ma permis de réaliser la granulométrie laser.

J'adresse mes vifs remerciements au Pr. HADDAOUI, M. CHABIRA et M. BENMKIDECHE du laboratoire de physico-chimie des hauts polymères (LPCHP) de l'université de Sétif, de m'avoir autorisé à utiliser la mini-extrudeuse et pour leurs conseils précieux sur mon travail.

Je remercie également M. MAOUHOUB responsable de l'entreprise nationale des plastiques et de caoutchouc Rouiba (ENPC), qui m'a bien orientée au début de ma recherche.

J'aimerais aussi remercier les responsables de L'unité de construction d'appareillage électrique (INJELEC) de Rouiba, de m'avoir autorisée à utiliser la machine à injection.

Je souhaite également remercier ici madame AMOUKRANE, MOUNIA et KHOUJA les membres du laboratoire de polymère de l'institut algérien du pétrole (IAP), pour leurs soutien et de m'avoir autorisée d'utiliser le mélangeur à deux cylindres.

Egalement je remercie les membres du laboratoire des matériaux (LMMC) pour leur accueil.

Mes vifs remerciements vont également à ma mère qui a été toujours là pour m'encourager et m'écouter sans oublier mon frère MOHAMED AMINE qui ma aidée pendant mes déplacements.

SOMMAIRE

Sommaire

RESUME	10
LISTE D'ABREVIATION	11
INTRODUCTION GENERALE	18
Chapitre I : Bibliographie	
I.1. INTRODUCTION	20
I.2. LES MELANGES DE POLYMERES	21
I.2.1. Importance des mélanges de polymères	21
I.2.2. Comment concevoir un mélange de polymère.....	21
I.2.3. Types de mélanges de polymères	22
I.2.3.1. Mélange miscible	23
I.2.3.2. Mélange non miscible	23
I.2.3.3. Mélange compatible	23
I.2.4. Compatibilisation	23
I.2.4.1. Méthodes de compatibilisation	24
I.2.4.2. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation	24
I.2.5. Morphologie des mélanges de polymères	25
I.2.6. Miscibilité des mélanges de polymères	25
I.2.6.1. Notion de miscibilité thermodynamique	27
I.2.6.2. Critères pratique de miscibilité	28
I.2.7. Les équipements utilisés pour les mélanges de polymères	28
I.3. RAPPEL SUR LES RENFORTS	29
I.3.1. Les nanoparticules isométriques	29
I.3.2. Les nanotubes et nanofibres	30
I.3.3. Les plaques, lamelles et feuillets	30
I.4. Généralités sur les argiles	30
I.4.1. Définition	32
I.4.2. Propriétés et intérêt des argiles	32
I.4.3. La montmorillonite	33
I.4.3.1. Données géométriques.....	34
I.4.3.2. Niveau d'organisation	35

I.4.3.3. Caractéristiques physiques	35
A. La capacité d'échange cationique	36
B. La surface spécifique	36
C. Le gonflement	37
C.1. Le gonflement cristallin	37
C.2. Le gonflement osmotique	37
I.5. ELABORATION DES COMPOSITES POLYMERE/ARGILE	37
I.5.1. Morphologie des composites	38
I.5.2. Propriétés des composites	38
I.5.2.1. Propriétés thermiques	38
a) La stabilité thermique	38
b) Propriétés de retard au feu	39
I.5.2.2. Propriétés barrières	39
I.5.2.3. Les propriétés mécaniques	40
I.6. Conclusion	40
<i>Chapitre II : Méthodologie expérimentale</i>	
II.1. INTRODUCTION	41
II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	41
II.2.1. Choix des différents composants des mélanges élaborés	41
II.2.2. Produits chimiques utilisés	42
II.2.3. Préparation de SBS greffe de l'anhydride maléique (SBS-g-AM)	42
II.2.4. Elaboration des composites	43
II.2.5. Composition des mélanges.....	43
a) Mélanges sans compatibilisant	43
b) Mélanges avec compatibilisant	43
c) Mélanges avec différents pourcentages d'argile	44
II.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	44
II.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	44
II.3.1.1. Principe	44
II.3.1.2. Appareillage	45
II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	45
II.3.2.1. Principe	45
II.3.2.2. Appareillage	46

II.3.3. Granulométrie diffraction laser	46
II.3.3.1. Principe	46
II.3.3.2. Appareillage	46
II.3.4. Caractérisation par analyse thermogravimétrique	47
II.3.4.1. Principe	47
II.3.4.2. Appareillage	47
II.3.5. Caractérisation par analyse différentielle	47
II.3.5.1. Principe	47
II.3.5.2. Appareillage	48
II.3.6. Caractérisation par microscope électronique à balayage	48
II.3.6.1. Principe	48
II.3.6.2. Appareillage	49
II.3.7. L'essai de traction	49
II.3.7.1. Principe	49
II.3.7.2. Appareillage	50
II.3.8. L'essai de choc Charpy.....	51
II.3.8.1. Principe	51
II.3.8.2. Appareillage	51
II.4. CONCLUSION	52

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION	53
III.2. CARACTERISATION DE SBS GREFFE	53
III.2.1. Mécanisme du greffage	53
III.2.2. Analyse spectrale	55
III.3. CARACTERISATION DE L'ARGILE UTILISEE	56
III.3.1. Diffraction de rayon X	56
III.3.2. Granulométrie laser.....	56
III.4. CARACTERISATION DES COMPOSITES	57
III.4.1. Propriétés thermique	57
III.4.1.1. Analyse thermogravimétrique	57
III.4.1.2. Analyse calorimétrique DSC	60

III.4. 2. Caractéristique morphologique	61
III.4.3. Caractérisations mécaniques	64
III.4.3.1. L'effet de la composition	64
a- Module d'Young	64
b- Contrainte à la rupture	68
III.4.3.2. L'effet de taux d'argile sur les propriétés mécaniques des composites	68
A. Essai de traction	70
B. Essai de choc Charpy	70
B.1. L'effet de la composition	72
B.2. L'effet des taux d'argiles	81
III.5. CONCLUSION	85
CONCLUSION GENERALE	73
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75
ANNEXES	
Annexe I- Caractérisation des produits utilisés	81
Annexe II- Généralités sur le procédé de greffage	85
Annexe III- Fiches techniques	88
Annexe IV- Résultats expérimentaux	93

Résumé

1. RESUME :

L'incorporation de l'argile dans des polymères permet d'améliorer la stabilité thermique et l'amélioration des propriétés mécaniques. Dans cette étude nous avons mis en évidence l'intérêt des particules d'argile comme renfort dans une matrice polyéthylène haute densité/polystyrène. Les mélanges ont été compatibilisés avec 5% de SBS-g-AM. Le greffage de ce dernier a été déterminé par analyse spectrale FTIR. Le renfort utilisé est une argile type montmorillonite vérifiée par DRX et sa distribution de taille a été mesurée par granulométrie laser.

Les composites PEHD/PS/SBS-g-MA/Montmorillonite ont été préparés par malaxage à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres, puis passés dans une extrudeuse mono-vis à 190°C. Les propriétés thermiques ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse calorimétrique (DSC). Les résultats ont montré qu'en présence de particules d'argile, la température de dégradation thermique des composites a augmenté ainsi que la température de transition vitreuse. Les essais mécaniques montrent que l'addition d'argile dans la matrice entraîne une réduction importante de la résistance aux chocs et une augmentation de la contrainte à la rupture statique. Le microscope électronique à balayage (MEB) a mis en évidence une distribution uniforme de la charge renforçante.

On note à travers ces données expérimentales un pouvoir renforçant assez significatif pour de faibles taux de renforts (pourcentage varie de 0 à 7 % en poids). La taille des renforts et l'état de dispersion peuvent être responsables de cette augmentation.

Mots clés: Compatibilisation, PEHD/PS, composite argile/polymère, mélange de polymère.

Abstract:

The incorporation of clay into polymers can improve the thermal stability and improved mechanical properties. In this study we have demonstrated the interest of clay in a matrix renfort as high density polyethylene / polystyrene. The blends were compatibilized with 5% SBS-g-AM. The grafting of the latter was determined by FTIR spectral analysis. The reinforcement used is a clay type montmorillonite verified by XRD and its size distribution is measured by granulometry laser.

Composites PEHD / PS / SBS-g-MA / montmorillonite were prepared by blend using a twin-cylinder mixer and strain into a single-screw extruder at 190°C.

The thermal properties the composites were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning calorimetry (DSC). The results showed that the mixtures have a higher degradation temperature in the presence of clay as where glass transition temperature

increased. The mechanical tests show that the addition of clay in the matrix leads to a significant reduction of impact strength and increased tensile strength. The scanning electron microscope (MEB) revealed a uniform distribution of the reinforcing filler. There through these experimental data a reinforcing power is significant enough to lower rates of reinforcement (percentage varies from 0 to 7% by weight). The size of the reinforcements and the state of dispersion is probably responsible for this increase.

Keywords: Compatibilization, PEHD / PS, composite clay / polymer, polymer blend.

ملخص:

ان التحسينات الرئيسية التي نسعى اليها من خلال إدماج الصلصال في البوليمرات هي الاستقرار الحراري وتحسين الخواص الميكانيكية. في هذه الدراسة قمنا باظهار فائدة الصلصال كرونفور داخل خليط البولي اثيلين عالي الكثافة / البوليسترين. كل الخلائط تم مزجها مع 5 ٪ من SBS-g-MA. تم تحديد ترقيع هذا الأخير عن طريق التحليل الطيفي FTIR. تم تعزيز البوليمار باستخدام المونوموغيلونيت، و هو نوع من الصلصال الذي تم التحقق منه عن طريق XRD ويقاس توزع حجم الحبيبات بواسطة جهاز جغانينوميتر بالليزر.

وأعدت الكمبوزيتات / SBS-g-MA / PS / المونوموغيلونيت عن طريق الانصهار باستعمال خلاط ذو اسطوانتين ثم تم خلطهم في جهاز اكسترودوز في درجة 190 درجة مئوية.

تم دراسة الخواص الحرارية للكمبوزيتات عن طريق GT A و DSC . أظهرت النتائج أن تدهور درجة حرارة الخلائط اعلى عند اضافة الصلصال ، وزيادة في درجة حرارة التحول الزجاجي.

الاختبارات الميكانيكية تبين ان اضافة الصلصال يؤدي الى تحسن هذه الاخيرة. كشف المجهر الإلكتروني الماسح عن توزع منتظم للصلصال (MEB) .

من خلال هذه المعطيات التجريبية نلاحظ قوة تعزيز في المادة معتبرة و هذا من اجل نسب منخفضة من الصلصال (نسبة مئوية تتراوح من 0 الى 7 ٪ من وزنها). حجم حبيبات الصلصال و كيفية توزعها في المادة هما على الأرجح السبب في هذه الزيادة.

الكلمات المفتاحية: الصلصال، البولي اثيلين عالي الكثافة / البولي ستيران، الكومبوزيتات من الصلصال/ البوليمار، مزيج من البوليمار.

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 1 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères	22
Figure 2 : Principaux types de morphologie	25
Figure 3 : Nanoparticule de silice	29
Figure 4 : Nanotube de carbone et nanofibres de sépiolite	30
Figure 5: Nanofeuillet de montmorillonite	30
Figure 6 : Structure cristalline de la montmorillonite	33
Figure 7 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	34
Figure 8 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère	38
a- Système conventionnel	
b- Intercalation des chaînes	
c- Exfoliation ou dispersion unitaire des nanofeuillets	
Figure 9 : Tortuosité du chemin de diffusion.....	39

Chapitre II

Figure 10 : Principe de fonctionnement d'une DSC	48
Figure 11 : La relation contrainte-déformation (en traction) de n'importe quel plastique	50

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure 12 : Schéma de la réaction de greffage	53
Figure 13 : Spectre infra rouge du SBS vierge et greffé	55
Figure 14: Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre d'argile	56
Figure 15 : Distribution de la taille de bentonite obtenue par granulométrie laser	57
Figure 16 : Courbe de perte de masse pour les échantillons sans et avec charge	59
Figure 17 : L'effet des taux d'argiles sur les courbes ATG.....	60
Figure 18 : Courbe DSC pour PEHD/ PS/SBS-g-MA avec différents taux d'argile.....	60
Figure 19 : L'effet de la compatibilisation : (a) sans compatibilisant, (b) avec compatibilisant.....	62

Figure 20 : Clichés MEB pour différents pourcentages d’argiles	62
Figure 21 : Concept de dispersion et de distribution dans les composites	63
Figure 22: Cliché MEB d’une mauvaise distribution d’argile	64
Figure 23: Module d’Young en fonction de taux de PEHD dans des mélanges Sans et avec Compatibilisant	64
Figure 24 : variation de la contrainte à la rupture en fonction du pourcentage de PE	65
Figure 25 : Variation d’allongement en fonction du pourcentage de PEHD	66
Figure 26 : Module d’Young du nanocomposite en fonction du % d’argile avec écarts types.....	67
Figure 27 : Influence des taux d’argiles sur la déformation à la rupture avec écart type	68
Figure 28 : Influence des taux d’argile sur la contrainte à la rupture avec écart type	69
Figure 29: L’effet de la quantité du PEHD sur la résistance au choc	70
Figure 30: influence du taux d’argile sur la résistance au choc avec écart type	71

ANNEXES

Figure 31 : Motif de répétition du Polyéthylène	81
Figure 32 : Structure des différents polyéthylènes.....	81
Figure 33 : Formule chimique du polystyrène.....	83
Figure 34 : Mélangeur à deux cylindres type FARREL BRIDGE	94
Figure 35 : Extrudeuse monovis CONTROLAB.....	94
Figure 36 : Principe de la machine à injection	95
Figure 37 : Appareil de diffraction de rayon X	95
Figure 38 : Appareil pour analyse granulométrie laser	96
Figure 39 : Appareil pour analyse thermogravimétrique	96
Figure 40: Installation du DSC	97
Figure 41 : Microscope électronique à balayage	97
Figure 42 : Appareil pour l’essai de traction	97

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau 1 : Comparaison des deux méthodes de compatibilisation	24
Tableau 2 : Avantages et inconvénients des mélangeurs	28
Tableau 3 : Classification des argiles communes	31
Tableau 4 : Formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles.....	34
Tableau 5 : Capacités d'échange des cations de quelques argiles	35
Tableau 6 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux	36

Chapitre II

Tableau 7 : Caractéristiques des polymères utilisés	42
---	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 8: Nomenclature et formule des réactifs	54
Tableau 9 : Les échantillons analysés par TGA	58
Tableau 10 : Température de dégradation et poids de résidus des nanocomposites	58
Tableau 11 : Résultats obtenus par analyse calorimétrique	61

Annexes

Tableau 12 : Propriétés physiques et thermiques de différents Polyéthylènes	82
Tableau 13 : Propriétés mécaniques des différents types de polyéthylènes.....	83
Tableau 14 : Résultats expérimentaux des essais de choc Charpy de différentes formulations	91
Tableau 15 : Résultats expérimentaux des essais mécaniques pour les différentes formulations.....	92
Tableau 16: Résultats expérimentaux de l'analyse calorimétrique DSC	93
Tableau 17 : Résultats expérimentaux de l'analyse thermogravimétrique TGA	93

Liste d'abréviation

LISTE D'ABREVIATIONS

Symbole	Désignation
PEHD	Polyéthylène à haute densité
PEBD	Polyéthylène à basse densité
PP	Polypropylène
PP-g-AM	Polypropylène greffé à l'anhydride maléique
PPE	Polyéthylène éther
PS	Polystyrène
ABS	Terpolymère acrylonitrile butadiène styrène
SBS	Poly (styrène-butadiène-styrène)
SBS-g-MA	Styrène-butadiène-styrène greffé à l'anhydride maléique
SEBS	Copolymère tribloc styrène-éthylène-butylène-styrène
PET	Polyéthylène téréphtalique
PA66	Polyamide 66
PB	Peroxyde de benzoyle
AM	Anhydride maléique
KBr	Bromure de potassium
FT-IR	Infrarouge à transformée de Fourier
TGA	Thermogravimetric Analysis: analyse thermogravimétrique
XRD	X Ray Diffraction : Diffraction de rayon X
MEB	microscopie électronique à balayage
DSC	Calorimétrie différentielle (Differential scanning calorimetry)
CEC	Capacité d'échange cationique (milliéquivalent/g)
MMT-Na⁺	Montmorillonite sodique
MMT	Montmorillonite
HRR	Heat Rate Release : la chaleur de combustion
SEA	Specific Extinction Area
Unités et symboles	Désignations
mm	Millimètre
g	Gramme

°C	Degré celcius
MPa	Mega Pascal
E	Module d'Young ou module d'élasticité
ϵ_r	allongement à la rupture (%)
σ_r	contrainte à la rupture (MPa)
h	heure
min	minutes
s	seconde
Tb	température d'ébullition (°C)
Td	Température de dégradation thermique (°C)
Tg	Température de transition vitreuse (°C)
w	masse (weight) (g)
L/d	rapport, longueur/diamètre de la vis
ASTM	American Society of Testing and Materials.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux, l'élaboration des composites se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Par rapport aux composites conventionnels, ces composites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques et à effet de barrière. Des contenus en charge de 2 à 5 % en masse peuvent se traduire par des propriétés mécaniques semblables à celles de composites conventionnels ayant des taux de renfort de 20 à 40% [1].

Les argiles naturelles, faciles à extraire, sont des candidates idéales pour le renforcement. C'est ce qui explique le développement des composites à matrice organique par rapport à leurs homologues à matrice céramique et métallique [2].

Dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer essentiellement le polyéthylène haut densité et le polystyrène, qui forment une grande partie aussi bien des polymères thermoplastiques de grande diffusion que des composants majoritaires des déchets de matières plastiques. Les chercheurs se sont beaucoup intéressés à ces mélanges du fait des propriétés antagonistes des deux homopolymères en essayant de combiner au sein d'un seul matériau les propriétés de ces deux polymères par l'élaboration des mélanges PEHD/PS.

Depuis une vingtaine d'années, des recherches consacrées aux systèmes polymères/argile ont connu un grand développement, néanmoins l'étude du système PEHD/PS/argile est très peu abordable. Dans ce contexte, ce mémoire porte sur la réalisation de matériaux composites argile/ polyéthylène haute densité / polystyrène par mélange à l'état fondu.

La première partie est consacrée à toutes les généralités à la base de ce mémoire. D'abord, on présente les symboles qui seront utilisés. Ensuite, on décrit les objectifs principaux ainsi que le plan de travail.

Le premier chapitre : Représentera une étude bibliographique suivant trois axes principaux. Le premier axe s'intéresse aux mélanges de polymères en général en montrant brièvement les différents types, l'importance des mélanges de polymères et leurs méthodes de compatibilisation.

Le second axe portera sur une étude descriptive des renforts et plus particulièrement les argiles en montrant leurs classifications et leurs propriétés.

Le dernier axe est basé sur l'étude de l'influence du taux d'argile sur les propriétés thermiques, morphologiques et mécaniques.

Le deuxième chapitre : Présentera le protocole expérimental ainsi que toutes les techniques expérimentales qui ont été utilisées afin de réaliser et/ou de caractériser les composites.

Le troisième chapitre : Constitue le corps du mémoire et synthétise les résultats expérimentaux obtenus. Il regroupe :

- L'analyse spectrale par FTIR pour l'identification du styrène-butadiène-styrène greffé à l'anhydride maléique (SBS-g-MA) ;
- L'identification de l'argile employée dans cette étude par DRX et par granulométrie laser ;
- La caractérisation des composites PEHD/PS compatibilisé avec SBS-g-MA et renforcé avec différents taux d'argile.

Enfin, les enseignements essentiels tirés de cette étude sont résumés dans la conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Bibliographie

I.1. INTRODUCTION

Les composites à matrice polymère ont connu un engouement scientifique très important au cours des dernières années. La raison principale est que quelques pourcents de particules finement dispersées permettent d'obtenir des propriétés meilleures.

Les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matériaux plastiques [3, 4, 5]. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples, les chercheurs ont développé toute une gamme de mélanges de polymères. Ces mélanges conduisent à des matériaux dont les propriétés mécaniques et thermiques dépendent de la composition, de la microstructure et des conditions de mise en œuvre. Les propriétés d'un mélange de polymères incompatibles, comme la perméabilité ou les propriétés mécaniques, sont en relation très importante avec le processus de mélange et elles dépendent essentiellement de l'équipement utilisé. De plus, il existe une relation très importante entre le mélangeage et la morphologie finale des mélanges. Pour un certain mélange, on peut obtenir une morphologie gouttelettes/matrice en mélangeur interne ou en extrudeuse bis vis alors que pour la même composition, on obtiendra plutôt une morphologie fibrillaire en extrudeuse monovis [6].

Les mélanges de polymères constituent une nouvelle voie pour la fabrication de matériaux aux propriétés nouvelles. Cependant l'immiscibilité entre les polymères tend à diminuer ces propriétés [7]. Pour les polymères non miscibles, on a souvent une phase dispersée dans une autre. Pour améliorer la dispersion et les propriétés mécaniques, on peut avoir recours à des compatibilisants qui sont généralement des copolymères synthétisés indépendamment du mélange ou constitué au cours du mélange [8]. Les mélanges peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères [9-10].

L'objectif de cette partie est de faire une synthèse des travaux sur les mélanges de polymères. Ainsi, les mélanges incompatibles et leurs voies de compatibilisation sont présentés. On s'intéressera plus particulièrement à l'amélioration de l'interface entre polymères non miscibles tels les PEHD/PS par l'ajout du compatibilisant SBS-g-MA. Dans un second temps, des rappels bibliographiques concernant les argiles sont exposés, pour l'élaboration des composites polymère/argile.

I.2. LES MELANGES DE POLYMERES :

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, la plupart des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases.

I.2.1. Importance des mélanges de polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermiques. Il offre des bénéfices économiques. C'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc. Economiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont :

- 1) Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher.
- 2) Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées.
- 3) Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.
- 4) Recyclage des rebuts industriels [11].

I.2.2. Comment concevoir un mélange de polymères?

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération :

Etape 1: Définir les propriétés physiques et chimiques que le mélange idéal doit avoir.

Etape 2: Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés.

Etape 3: Tabuler les avantages et inconvénients des polymères sélectionnés.

Etape 4: De la liste des polymères candidats, sélectionner ceux qui assurent le plus la complémentarité des propriétés.

Etape 5: Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou utiliser la méthode de les rendre compatibles.

Etape 6: Examiner l'aspect économique, le prix des polymères, le coût de compatibilisation de maintenance...etc. Si le coût est élevé, se revenir à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères.

Etape 7: Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini.

Etape 8: Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, concentration des ingrédients, quantité du compatibilisant.

Etape 9: Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie, par exemple celle de cristallisation, réaction chimique, irradiation, ...etc.

Etape 10: Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si la morphologie ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8 [12].

I.2.3. Types des mélanges de polymères :

Les mélanges de polymères et/ou copolymères sont, généralement, différents chimiquement.

I.2.3.1. Mélange miscible:

C'est un mélange de polymères qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple.

Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente (exemple : polyéthylène éther/polystyrène PPE/PS). La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune.

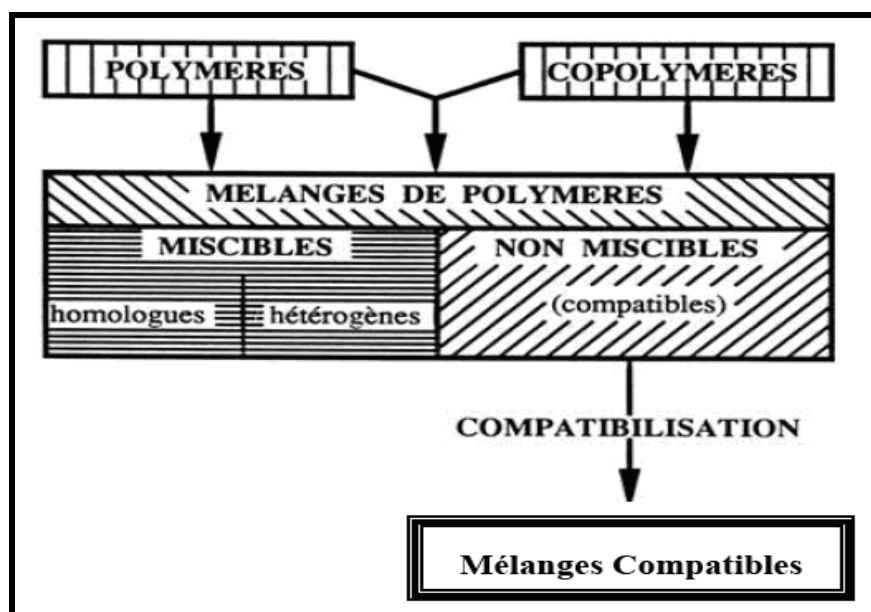


Figure 1 : Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [13]

I.2.3.2. Mélange non miscible :

Il s'agit d'un mélange mécanique de deux polymères non miscible, dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés finales.

I.2.3.3. Mélange compatible :

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogènes à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés interfaciales ou/et de la morphologie [13].

I.2.4. Compatibilisation :

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles dans le but de :

1. diminuer la tension interfaciale pour faciliter la dispersion (mouillage)
2. stabiliser la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de la mise en œuvre du mélange ;
3. augmenter l'adhésion interfaciale entre phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs cités ci-dessus peut être plus ou moins bien atteint [14].

I.2.4.1. Méthodes de compatibilisation :

Les deux méthodes de compatibilisation les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères non miscible sont :

1. la formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les espèces réactives des phases au cours de la préparation du mélange ;
2. l'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structures adaptées, susceptibles d'interagir avec chacune des phases en présence.

I.2.4.2. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation

Les avantages et les inconvénients des deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrés sont résumés dans le tableau 1

Tableau 1 : Comparaison des deux méthodes de compatibilisation [15].

Méthode	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle du taux ajouté dans le milieu • Maîtrise de la structure du copolymère 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation du copolymère a l'interface • Nombreuses structures possibles • Une seule étape de mise en œuvre
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Diffusion du copolymère vers l'interface ▪ Formation de micelles de copolymère ▪ Préparation du copolymère 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Diffusion des espèces réactives vers l'interface ▪ Taux de réaction faible ▪ Présence d'un excès de réactifs

I.2.5. Morphologie des mélanges de polymères

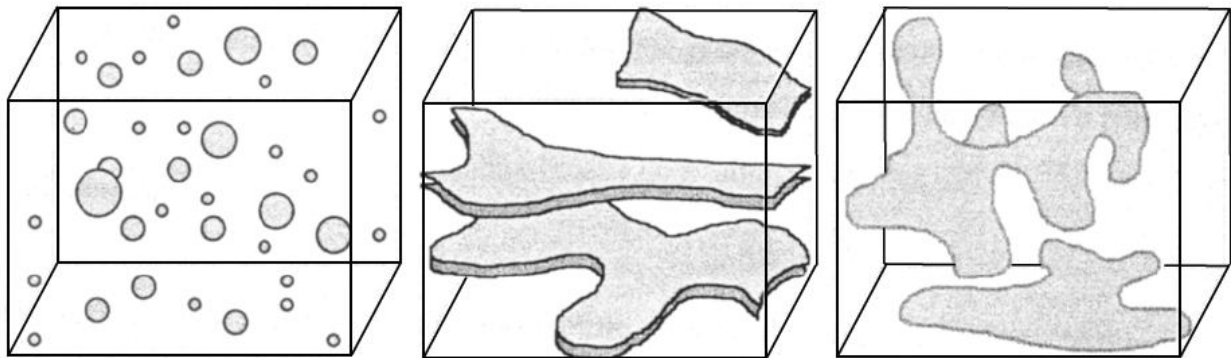
La morphologie des mélanges de polymères dépend de la répartition des phases, de leurs tailles, ou encore de leurs aspects. Il faut noter que cette dernière évolue continûment en fonction des proportions du mélange.

Dans le cas des mélanges immiscibles après mise en oeuvre à l'état fondu, trois types de morphologies peuvent être distinguées :

- ✚ Les morphologies à phases dispersées où les domaines de matériaux sont distribués de manière quelconque et sous des formes diverses (nodules, fibrilles) (Figure 2 (a)).

✚ Les morphologies à phases stratifiées lamellaires où les deux domaines de matériaux sont organisés de manière continue dans deux dimensions (Figure 2(b)).

✚ Les morphologies à phases co-continues où les deux domaines de matériaux sont distribués de manière continue et s'interpénètrent (Figure 2(c)).



(a) Nodulaire

(Nodules dispersés)

(b) Lamellaire

(c) Co-continue

Figure 2 : Principaux types de morphologie [16].

La morphologie des systèmes non miscibles dépend de :

- ✓ Paramètres d'interaction entre le polymère (A) et le polymère (B) ;
- ✓ La technique de mélangeage ;
- ✓ La température de mélangeage ;
- ✓ Le rapport des viscosités des phases à mélangés η_A/η_B ;
- ✓ La présence éventuelle d'agents compatibilisant [17].

I.2.6. Miscibilité des mélanges de polymères :

I.2.6.1. Notion de miscibilité thermodynamique :

Pour prévoir la miscibilité, on fait généralement appel à la thermodynamique des mélanges qui permet de prévoir :

✓ Si un mélange de composition fixée peut être miscible à une température donnée selon la température et la composition des mélanges. La miscibilité peut être totale, partielle ou nulle et l'on est généralement amené à construire des diagrammes de phases qui sont basés sur l'étude expérimentale des mélanges.

- ✓ les propriétés interfaciales (adhésion) : La tension interfaciale entre les différents constituants des mélanges jouera un rôle sur la dispersion moléculaire, les morphologies des mélanges et l'adhésion entre les phases [18].

La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{I.1})$$

Dans cette équation, ΔG_m représente l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les composants du mélange soient miscibles est :

$$\Delta G_m < 0 \quad (\text{I.2})$$

L'entropie de mélange, ΔS_m est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celle-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange.

La théorie de Flory-Huggins permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères. Il est traité comme une solution régulière. Le mélange est représenté sur un maillage régulier ou chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire [16].

Dans le modèle de Flory-Huggins, l'énergie libre de mélange de deux polymères, poly A et poly B, est alors donnée par l'équation :

$$\Delta G_m = kT \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right) \quad (\text{I.3})$$

Avec ϕ_A et ϕ_B les fractions volumiques des motifs constitutifs A et B,

χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory qui caractérise l'interaction effective entre un motif A et un motif B

N_A et N_B les degrés de polymérisation de polyA et polyB.

Le paramètre d'interaction de Flory, χ_{AB} , peut être exprimé à partir de la variation d'énergie consécutive au remplacement d'une liaison A-A et d'une liaison B-B par deux liaisons A-B [19].

$$kT\chi_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (\text{I.4})$$

Où ε_{AB} est l'énergie d'interaction entre A et B

ε_{AA} et ε_{BB} sont les énergies d'interaction entre deux motifs A et B.

Comme seules les interactions de type Van der Waals et London sont prises en compte par la théorie, l'équation II.4 peut encore s'écrire :

$$kT\chi_{AB} = -\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon_{AA}} - \sqrt{\varepsilon_{BB}})^2 \quad (\text{I.5})$$

I.2.6.2. Critère pratique de miscibilité

$$\Delta G = RT \left[\frac{\phi_A}{V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B} \ln \phi_B \right] + \Lambda_{AB} \phi_A \phi_B \quad (\text{I.6})$$

Où Λ_{AB} est l'énergie d'interaction entre polymère poly A et poly B,

V_A et V_B les volumes molaires des motifs A et B.

En fonction de la valeur de Λ_{AB} , on distingue trois cas :

- ✓ Pour $\Lambda_{AB} < \Lambda_{crit}$, le mélange est thermodynamiquement miscible. la valeur de Λ_{crit} dépend entre autre de la nature et de la masse molaire des constituants exemple : polystyrène / poly (oxyde de phénylène) ;
- ✓ Pour $\Lambda_{AB} \geq \Lambda_{crit}$, les composants du mélange sont immiscibles, le système est constitué de deux phases. la tension interfaciale est cependant faible, une bonne dispersion peut donc être obtenue. L'interface entre phases est large, l'adhésion est forte. Le mélange présente de bonnes propriétés et est dit compatible.
- ✓ Pour $\Lambda_{AB} \gg \Lambda_{crit}$, la tension interfaciale est plus forte, la dispersion est mauvaise (inclusions de grande taille). L'adhésion entre phases est faible et l'interface très fine. Les propriétés de mélange, dit incompatible, sont faibles.

Exemple : polyamide-6 / terpolymère acrylonitrile/butadiène/styrène.

Λ_{AB} est un paramètre d'interaction empirique entre les polymères qui composent le mélange. Il dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité d'Hildebrand par la relation :

$$\Lambda_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (\text{I.7})$$

Avec δ_A et δ_B les paramètres de solubilités des polymères poly A et poly B et V_r le volume molaire de référence [20].

I.2.7. Les équipements utilisés pour les mélanges de polymères

Un mélangeur idéal de polymères doit satisfaire certaines conditions :

- 1) Uniformité du cisaillement et des contraintes d'élongation.
- 2) Contrôle flexible de l'uniformité de température, de pression et du temps de résidence.
- 3) Homogénéisation efficace avant dégradation.
- 4) Capacité d'homogénéisation des liquides ayant de propriétés rhéologiques différentes.
- 5) Flexibilité de changement de paramètres du mélange.

Les avantages et les inconvénients de quelques mélangeurs sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des mélangeurs [16].

N°	Machine	Avantages	Inconvénients
1	Extrudeuse double vis	<ul style="list-style-type: none"> - Contrainte de cisaillement uniforme. - Temps de résidence court. - Flexibilité de contrôle. 	Coût élevé.
2	Extrudeuse mono vis	<ul style="list-style-type: none"> - Coût - Flexibilité de modification de vis 	<ul style="list-style-type: none"> - Temps de résidence long. - Manque de contrôle. - Temps de cisaillement bas.
3	Mélangeur interne	<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle. - Uniformité de l'histoire de cisaillement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé. - Cycle long. - Variation des propriétés d'un lot à un autre.
4	Système a stages multiples	<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle. - Uniformité. - Flexibilité. 	<ul style="list-style-type: none"> - coût élevé. - Non uniformité de température pour les machines à large diamètre.

I.3. RAPPEL SUR LES RENFORTS

I.3.1. Les nanoparticules isométriques

Ce sont des renforts ou des charges qui possèdent trois dimensions nanométriques. Elles sont alors isodimensionnelles comme les billes de silice nanométriques (figure 3). Cette catégorie regroupe :

- Les agrégats d'atomes ;
- Les nanoparticules métalliques, amorphes ou cristallines : or, platine, argent, fer, etc.,
- Les fullerènes : variété allotropique sphérique ou pseudo-sphérique du carbone,
- Les nanoparticules isométriques dérivées d'oxyde, de sulfure, de séléniure, de carbure etc.

Le but de l'incorporation de ce type de nanoparticules n'est pas le renforcement mécanique mais l'amélioration des propriétés particulières telles que l'optique, la conductivité, les propriétés magnétiques, etc.

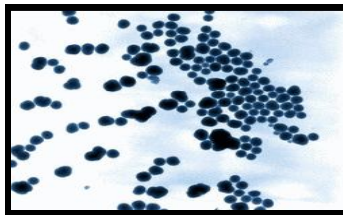


Figure 3 : Nanoparticule de silice [21].

I.3.2. Les nanotubes et nanofibres

Ce sont des charges qui possèdent un diamètre inférieur à 100 nm et leur facteur de forme d'au moins 100 (longueur/diamètre). Ces charges sont alors :

- Creuses comme les nanotubes : nanotubes de carbone à simple ou multi paroi, nanotubes de nitrure de bore, nanotubes naturels sous formes d'aluminosilicates tubulaire (imogolite) ;

- Pleins comme les nanofibres ou les nanowhiskers : nanofibres de sépiolite (argile), nanowhiskers de cellulose extraites des carapaces de certains crustacés, nanowhiskers de phlogopite (aluminosilicates plein tubulaire). De tels renforts confèrent aux matériaux résultant des propriétés exceptionnelles en termes de rigidité.

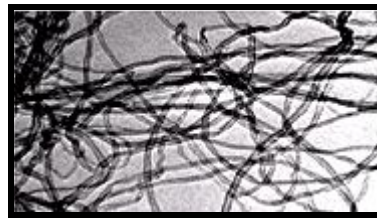


Figure 4 : Nanotube de carbone et nanofibres de sépiolite [21].

I.3.3. Les plaques, lamelles et feuillets

Ce sont des nanoparticules qui présentent des couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, les autres dimensions varient de dix à cent nanomètres. Leur géométrie s'apparente à un feuillet. Parmi ce type de matériau on peut, trouver, par exemple les nanofeuillets issue :

- Des oxydes de carbone ou du graphite,
- Des oxydes métalliques,
- Des smectites et silicates à feuillets : argiles naturelles comme la montmorillonite,
- D'argile synthétiques : comme la laponite.

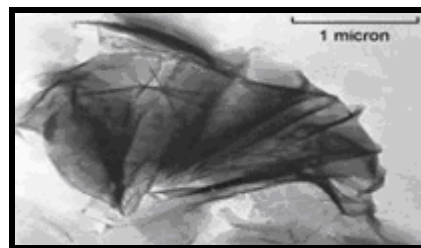


Figure 5: Nanofeuillet de montmorillonite [21].

Les propriétés obtenues par l'incorporation de ces nanoparticules dépendent du type d'argile, du prétraitement de celle-ci, du polymère qui la reçoit et de la méthode utilisée pour incorporer les nanofeuillets d'argile dans le polymère.

I.4. GENERALITES SUR LES ARGILES

I.4.1. Définition

Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger & Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microns des roches et des sols [22].

Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de taille et propose pour éviter les confusions d'utiliser le terme de « physil » [23].

Il y a plusieurs concepts pour définir les argiles, selon le producteur, selon l'utilisateur et selon la discipline considérée de l'ingénieur et du chercheur.

La définition des argiles dépend de l'intérêt qui est porté à une de ses catégories spécifiques (Talc, Kaolins, Bentonites, etc...).

Généralement, l'argile désigne tout matériau naturel, composé de grains fins, qui passe à l'état plastique en présence de teneurs en eau appropriées et durcit par séchage ou par chauffage, la plasticité étant l'aptitude du matériau à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage [24]. Les particules d'argile sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés dont la structure est constituée d'un empilement de feuillets. Ces minéraux argileux appartiennent en majorité au groupe des phyllosilicates [25]. Une matière première argileuse naturelle renferme aussi des minéraux non argileux, dits accessoires, et/ou de la matière organique [26,27].

Une classification des argiles communes est présentée dans le tableau 3.

Tableau 3: Classification des argiles communes [28]

Principales familles		Composants dominants				
		Si, Al	Si, Al, Mg, Fe	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe
Minéraux à 2 couches		Kaolinite Halloysite	Berthiérine	Amésite	Serpentine Chrysotile	Greenalite Cronstedtite
Minéraux à 3 couches	Illites et vermiculites	Illites et vermiculites	Illites et vermiculites	vermiculites	-	Glauconite
	Smectites	Montmorillonite	Beidellite	Saponite	Stévensite Hectorite	Nontronite
	Chlorites	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite
	Pyrophyllite et talc	Pyrophyllite	Minnésotaite		Talc	-
Minéraux en lattes		-	-	Attapulgite	Sépiolite	-

I.4.2. Propriétés et intérêt des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules). Enumérons quelques utilisations :

- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques).
- Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants.
- D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crème dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

Notons, cependant, que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont, sans doute, celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles » [28].

I.4.3. La montmorillonite

Cette variété d'argile a été choisie pour réaliser l'étude expérimentale qui suivra. Nous allons, au travers de ce chapitre, montrer l'intérêt de ce phyllosilicate en décrivant ses caractéristiques et ses propriétés spécifiques.

C'est par l'étude de ces propriétés que nous pourrons par la suite expliquer le rôle des montmorillonites dans les composites et ainsi comprendre l'accroissement des propriétés observées par rapport à des renforts classiques [22].

I.4.3.1. Données géométriques

La figure 6 représente la structure cristalline de la montmorillonite.

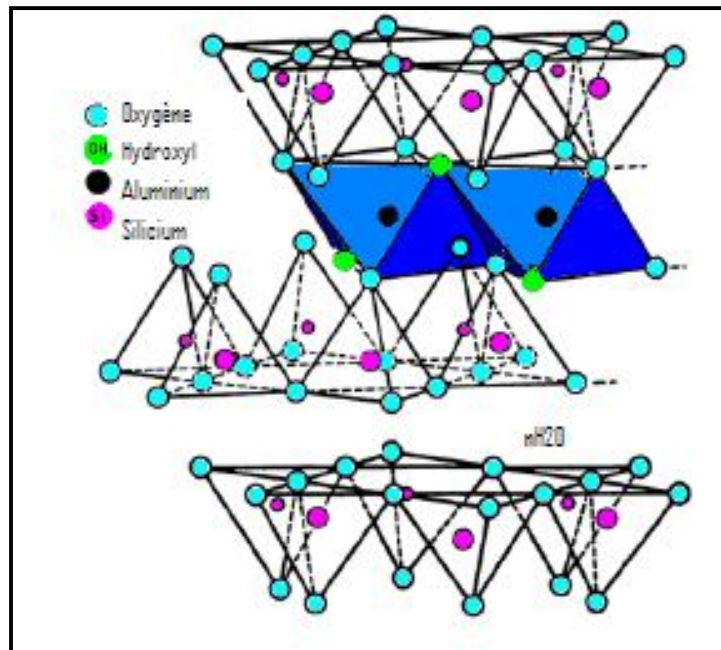


Figure 6 : Structure cristalline de la montmorillonite [22]

Les cations coordonnés sont essentiellement des cations Si^{+4} dans les sites tétraédriques et Al^{+3} dans les sites octaédriques. Dans une couche octaédrique, ils existent des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge différente (Mg^{+2} , Fe^{+2} ou Fe^{+3} et Si^{+4} peuvent être remplacé par Al^{+3}), cela a pour conséquence de rompre l'électro-neutralité du feuillet. La présence des cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électro-neutralité de la particule.

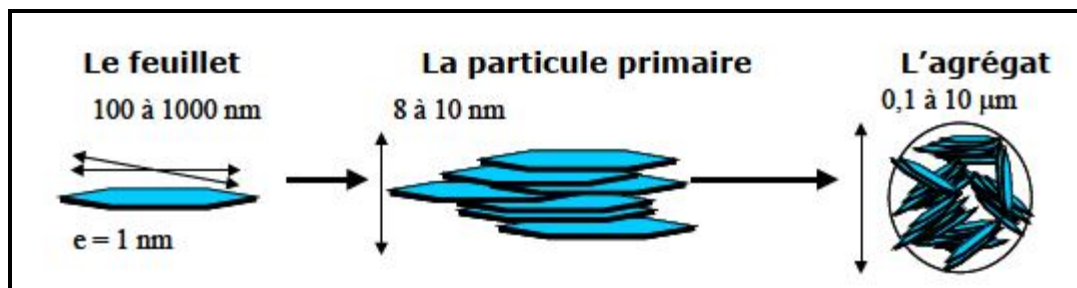
Le Tableau 4, donne la formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles.

Tableau 4 : Formule générale d'une demi-maille pour les principales argiles [27].

Minéral	Formule générale d'une demi-maille
Montmorillonite	$[AL_{1.67} Mg_{0.33} (Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$
Hectorite	$[Mg_{2.67} Li_{0.33} (Na_{0.33})]Si_4O_{10}(HOOFF)_2$
Saponite	$Mg_3 [AL_{0.33} (Na_{0.33}) Si_{3.67}] O_{10}(OH)_2$

I.4.3.2. Niveau d'organisation

Les renforts du type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont actuellement l'un des systèmes les plus étudiés, nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. L'organisation de la montmorillonite à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelle (figure 7).

**Figure 7** : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation.

a- Le feuillet :

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur [29].

b- La particule primaire :

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur.

La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [29].

c- L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [29].

I.4.3.3. Caractéristiques physiques :

A. La capacité d'échange cationique :

Une propriété remarquable des argiles qui est définie par leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile (milliéquivalent/100 g).

Le remplacement des cations compensateurs interfoliaires par des cations organiques trouve tout naturellement son application dans les composites, puisque c'est cette propriété qui permet de rendre les argiles organophiles et ainsi d'envisager leur dispersion dans la matrice polymère.

Tableau 5: Capacités d'échange des cations de quelques argiles [27]

Argiles	CEC meq /100g
Montmorillonite Ca ²⁺	80
Montmorillonite Na ²⁺	150
Illite	30-40
Kaolinite	3-15

B. La surface spécifique :

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires.

Tableau 6 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux [27].

Argiles	Surface spécifiques totale (m ² /g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Éléments non argileux	1-3

C. Le gonflement :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets.

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :

$Li^{+} > Na^{+} > Ca^{+2} > Fe^{+2} > K^{+}$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins échangeable. Le gonflement d'une montmorillonite peut être décomposé en deux phases :

C.1. Le gonflement cristallin :

Il est également appelé gonflement en présence de vapeur d'eau. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Angströms. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets [30].

C.2. Le gonflement osmotique :

Il est également appelé gonflement « macroscopique » ou gonflement « libre ». Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [30].

I.5. ELABORATION DES COMPOSITES POLYMERE /ARGILE

L'obtention d'un composite à matrice polymère nécessite que chaque feuillet constituant l'argile se retrouve dispersée dans la matrice. Dans ces conditions, on parle d'exfoliation. L'exfoliation d'une argile dans une matrice polymère n'est pas une chose simple, la préparation nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuels (on parle alors d'intercalation), puis d'assurer leur dispersion dans la matrice polymère (exfoliation).

Les propriétés des composites à matrice polymère dépendent de trois facteurs :

- 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 [31].

I.5.1. Morphologie des nanocomposites :

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes (Figure 8) [32].

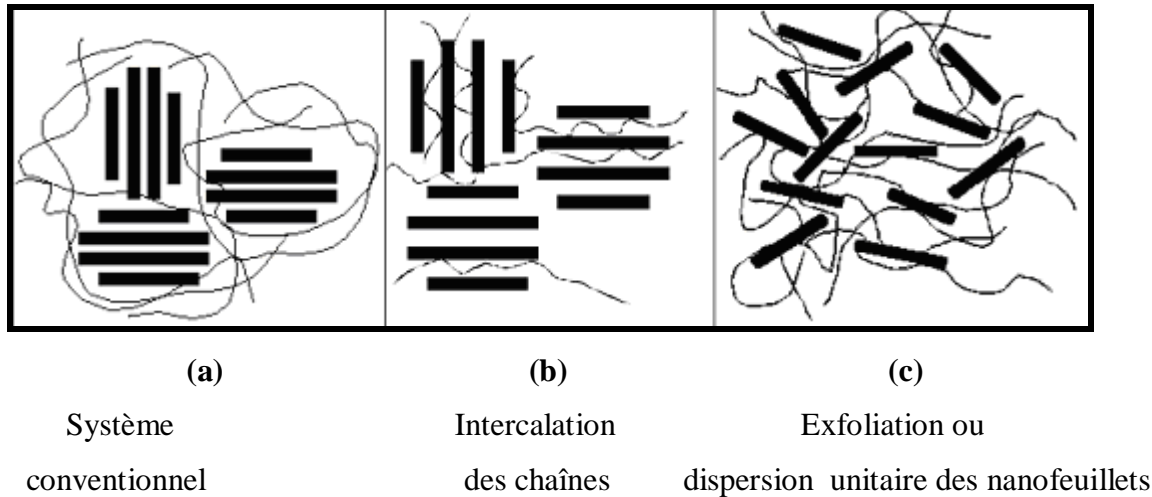


Figure 8 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère [21]

a) Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (Figure 8.a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

b) La deuxième structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (Figure 8.b). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

c) Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (Figure 8.c).

I.5.2. Propriétés des composites

Les processus de mise en oeuvre des matrices polymères sont actuellement bien maîtrisés et peu coûteux, et les argiles, faciles à extraire. Ces deux phénomènes concourent donc à en faire des candidats idéaux pour l'obtention de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques.

I.5.2.1. Propriétés thermiques :

a) La stabilité thermique :

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante.

De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [33].

b) Propriétés de retard au feu :

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment [33]. L'addition de produits anti-feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [34].

Le cône calorimètre est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (H_C), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA : Specific Extinction Area). Le taux de chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre significatif de la résistance au feu [35].

I.5.2.2. Propriétés barrières :

Le facteur de forme élevé de la montmorillonite finement dispersée dans une matrice polymère réduit considérablement la perméabilité aux gaz et aux liquides des polymères. Si les particules de charge plaquettaire sont exfoliées dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée, comme schématisé grossièrement sur la figure 9.

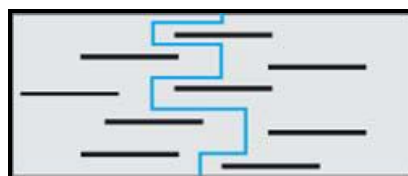


Figure 9 : Tortuosité du chemin de diffusion.

Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage ; il est possible d'obtenir une amélioration des propriétés barrière sans perte de transparence [32].

I.5.2.3. Les propriétés mécaniques

L'ajout de l'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur important permettant cette amélioration.

Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faible que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide [36, 37, 38] va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés. La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions particules d'argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide.

Pour un polymère apolaire comme le polypropylène (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP [39]. En ce qui concerne l'allongement à la rupture des thermoplastiques, l'ajout d'argile a plutôt tendance à le diminuer [40].

I.6. CONCLUSION

Ce chapitre illustre la théorie générale sur la compatibilisation de deux polymères, le renforcement d'un mélange de polymères et enfin les propriétés des mélanges polymère/argile.

Cette théorie nous a permis de choisir le renfort et la méthode d'élaboration convenables à nos moyens disponibles.

Nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (montmorillonite) à cause de ses propriétés intrinsèques, ce qui a encouragé un grand nombre de chercheurs, ces dernières années à entamer des études profondes dans le sujet, néanmoins, l'utilisation du mélange PEHD/PS/SBS-g-MA/argile est très peu étudiée.

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

II.1. Introduction

Notre méthodologie de travail comporte plusieurs étapes dont la première, est le greffage de SBS dans le but de l'incorporer comme compatibilisant dans une matrice de polyéthylène haute densité/polystyrène. Par la suite, nous avons procédé à l'élaboration des composites PEHD/PS/SBS-g-MA/argile.

Les composites réalisés ont été caractérisés d'un point de vue des propriétés thermiques (TGA et DSC), morphologique (MEB) et propriétés mécaniques (traction et choc).

II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

II.2.1. Choix des différents composants des mélanges élaborés

Les matériaux utilisés dans ce travail sont : PEHD, PS, SBS, Montmorillonite tous disponibles commercialement.

PEHD et PS choisis possèdent des indices de fluidités assez proches, ce qui favorise le mélange pendant le malaxage. Le compatibilisant styrène- butadiène- styrène greffé à l'anhydride maléique (SBS-g-MA) couramment utilisé pour la compatibilisation des mélanges PEHD/PS est employé dans cette étude. La faible masse molaire de cet agent compatibilisant, va faciliter sa diffusion dans le milieu fondu (viscosité élevée) et va privilégier leur accessibilité et leur concentration dans les zones d'interaction, c'est-à-dire l'interface entre les deux phases en mélanges [41].

L'argile utilisée pour le renforcement des composites est une montmorillonite, à des taux très faibles [42-44].

Dans le cas des mélanges, en plus des aspects thermodynamiques (calcul de $\Delta G...$) et chimiques (compatibilisation par modification des chaînes ou ajout d'un compatibilisant), il est nécessaire de considérer les aspects mécaniques de la mise en oeuvre de mélanges de polymères. En général, les polymères non miscibles sont mélangés à l'état fondu dans des machines de mise en oeuvre plus ou moins standard du type extrudeuse.

Le procédé d'extrusion est bien adapté pour mélanger en continu des matériaux visqueux tels que les polymères, c'est l'objet de cette étude [45].

II.2.2. Produits chimiques utilisés :

Le polyéthylène haut densité et le polystyrène utilisés sont des produits commerciaux de SABIC et ATOFINA respectivement. Les fiche techniques sont présentées en annexe III.

Le copolymère tribloc styrène-butadiène-styrène à 60% en masse de styrène greffé à l'anhydride maléique, a été greffé et utilisé comme agent compatibilisant pour cette étude. Le SBS-g-MA permet d'augmenter la ténacité du mélange PEHD/PS en formant une phase caoutchouteuse séparée qui peut absorber le choc [46].

L'argile utilisée est une bentonite d'une prédominance de la montmorillonite de la société AVOCADO.

Les caractéristiques des deux homopolymères sont illustrées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques des polymères utilisés

Propriétés	PEHD	PS cristal LACQRENE 1540
Source	SABIC	ATIFINA
Structure	Homopolymère	Homopolymère
Indice de fluidité MFI (gr/ 10min)	8(190°C)	12(200°C)
Densité (gr/cm ³)	0.964	1.05

II.2.3. Préparation de SBS greffé à l'anhydride maléique (SBS-g-AM)

Le greffage de SBS avec de l'anhydride maléique (annexe II) a eu lieu dans une extrudeuse mono-vis simple CONTROLAB type 20D, la vitesse de rotation a été fixée à 30 tr/min, à une température de 170°C pendant 15 min, avec une concentration de l'initiateur (péroxyde de benzoyle) 0.05% en poids tandis que la concentration de l'anhydride maléique a été fixée à 2% en poids.

L'extrudât a été broyé dans un broyeur type BRABENDER. Le produit a été purifié par extraction à l'acétone dans le soxhlet pendant 4h pour supprimer AM n'ayant pas réagi, puis séché. Des films de SBS vierge et greffé sont préparés dans une presse universelle type POLYLAB à 120-130°C et analysés par FT-IR.

II.2.4. Elaboration des composites

Les granulés du PEHD, PS, SBS-g-MA, argile sont préalablement séchés, au moins 12h à 50°C dans l'étuve, puis ils subissent un pré-mélangeage mécanique de sorte à avoir un mélange solide le plus homogène possible.

Les mélanges sont d'abord passés dans un mélangeur à deux cylindres type FARREL BRIDGE (figure 35, annexe IV) à une température de 180°C, ensuite introduits dans une extrudeuse mono-vis CONTROLAB type 20D (figure 36, annexe IV) à 190°C. La vitesse de rotation de la vis est ajustée à 30 tr/min.

La charge de l'extrudeuse est suivie au cours du mélangeage, au bout de 15 minutes, l'extrudat est récupéré à la sortie et ensuite broyé dans un broyeur type BRABENDER. Le produit issu de l'extrusion, sous forme de granulés est destiné à la machine à injection type BATTENFELD BA 200 CD⁺ (figure 37, annexe IV), afin de préparer des éprouvettes normalisées pour les essais de traction et de choc Charpy.

II.2.5. Composition des mélanges

a- Mélanges sans compatibilisant :

Formulation n°	F1	F2	F3	F4
%PEHD	100	70	30	0
%PS	0	30	70	100

b- Mélanges avec compatibilisant :

Pour la compatibilisation du mélange PEHD/PS, nous avons choisi le pourcentage de 5% en SBS-g-MA [47].

Formulation n°	F11	F22	F33	F44
%PEHD	95	65	30	0
%PS	0	30	65	95
%SBS-g-MA	5	5	5	5

c- Mélanges avec différents pourcentages d'argile :

Le pourcentage des particules d'argile varie de 0.1% à 7%.

Echantillons n°	F22/01	F22/05	F22/1	F22/3	F22/5	F22/7
%PEHD	65	65	65	65	65	65
%PS	30	30	30	30	30	30
%SBS-g-MA	5	5	5	5	5	5
% Argile	0.1	0.5	1	3	5	7

II.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

II.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge utilise un interféromètre pour l'acquisition de données et une transformation de Fourier numérique pour le traitement des données.

II.3.1.1. Principe

L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituant la molécule. Cette dernière, initialement à l'état quantique E_1 , peut passer à un état excité, si la condition de résonance est respectée, c'est à dire si la relation :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \dots\dots\dots (II.1)$$

L'équation II.1 est vérifiée.

L'intensité de l'absorption est déterminée par la probabilité de transition entre le niveau fondamental et le niveau excité. Ces transitions ne sont permises que si elles associent à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire.

II.3.1.2. Appareillage

Les spectres sont enregistrés sur un appareil JSCO 2400, parcourant la gamme 400 et 4000 cm^{-1} . Cet appareil est couplé à un microordinateur, utilisant un logiciel pour le dépouillement des résultats. Les films de SBS vierge et greffé ont été préparés dans une presse universelle à 130°C [48].

II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

II.3.2.1. Principe

La DRX est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance inter-foliaire. Cependant, dans le cas de ce travail, l'analyse par DRX a été utilisée uniquement pour déterminer la nature de l'argile incorporée dans les composites.

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon x, de longueur d'onde A , diriger sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour 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 A 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 » :

$$A = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (II.2)$$

Equation II.2 : loi de Bragg.

Avec : A longueur d'onde du faisceau utilisé

d distance réticulaire (distance entre les plans de diffraction)

θ angle du rayon incident

En relevant les positions angulaires et les intensités des pics résultant de la diffraction, on obtient un diagramme (diffractogramme) caractéristique de l'échantillon [48].

II.3.2.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre à rayon X type X'PERT PRO MPD PHILIPS (figure 38, annexe IV).

La source de rayons X est un tube céramique muni d'une anode en cuivre et alimenté par un courant de 40KV. L'équipement du diffractomètre comprend :

- Un monochromateur arrière ;
- Un compteur à scintillations fente/collimateur ;

Pour l'analyse des argiles, la poudre est étalée sur le porte échantillon plan à l'aide d'une plaque de verre afin d'obtenir une surface plane, puis placée dans le diffractomètre [49].

II.3.3. Granulométrie diffraction laser

II.3.3.1. Principe

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure indirecte couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des matériaux granulaires pulvérulents, Elle permet de mesurer les rayons de particules ou de grains (farines, poudres, sables,...)

Le principe de la méthode est le suivant :

- L'unité optique du granulomètre enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules,
- Des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques,
- Les images calculées et l'image mesurée sont ajustées par la méthode des moindres carrés.

Le calcul de l'image de diffusion dépendra dans ce cas non seulement de la distribution granulométrique théorique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant, par l'intermédiaire de ses propriétés optiques [50].

II.3.3.2. Appareillage

Cette technique est basée sur la diffraction de la lumière d'un laser. La poudre est convoyée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Lorsque le faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction.

L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction dépendent de la taille des particules (plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand). L'appareille utilisée dans cette étude est de type MALVERN INSTRUMENT (figure 39, annexe IV).

II.3.4. Caractérisation par analyse thermogravimétrique

II.3.4.1. 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 [48].

L'échantillon à analyser ($m_0 = 10$ mg) 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 un maximum de 1000°C, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade. Dans le cadre de ce travail, la TGA est utilisée dans le but de déterminer l'influence de taux d'argile sur la stabilité thermique des composites PEHD/PS/SBS-g-MA.

II.3.4.2. Appareillage

L'analyseur utilisé est de type Thermal Instruments TA Q-50. Les échantillons ont été soumis à une montée en température allant de la température ambiante à 500°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et sous un flux d'argon de 40ml/min (figure 40, annexe IV).

II.3.5. Caractérisation par analyse différentielle

II.3.5.1. Principe

L'analyse différentielle DSC est une technique qui permet d'observer et de quantifier les changements d'enthalpies d'un matériau en fonction de la température ou du temps, lors d'un cycle thermique contrôlé. La DSC permet de déterminer les transitions thermiques d'un polymère c'est-à-dire le (ou les) changement(s) des caractéristiques du matériau lorsque l'on modifie sa température [52].

Nous chauffons notre polymère dans un dispositif qui ressemble au schéma suivant :

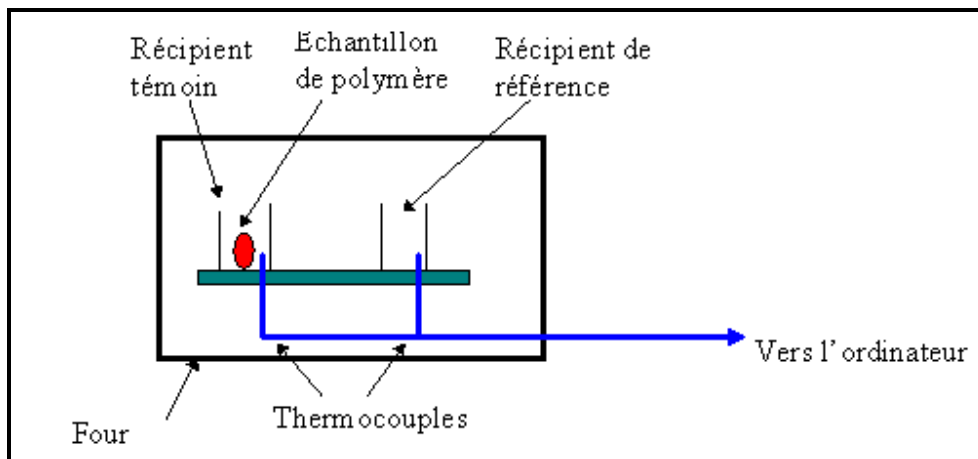


Figure 10 : Principe de fonctionnement d'une DSC

Il y a deux creusés. Dans le premier, " le creusé échantillon ", nous mettons notre échantillon ($m_0 = 47$ mg) de polymère. L'autre est " le creusé référence ", nous le laissons vide. Chaque creusé est positionnée au-dessus d'un dispositif de chauffage [53].

II.3.5.2. Appareillage

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été effectuée sur une machine de type SETRAM SETSYS EVOLUTION 16/18 (figure 41, annexe IV). Les balayages sont effectués de 0°C à 600°C à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les capsules sont soumises à un flux d'azote de 10 ml/min.

II.3.6. Caractérisation par microscope électronique à balayage

II.3.6.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur Le principe des interactions électrons-matière, consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing et analyse chimique [54].

Le MEB permet l'observation de la morphologie de surface des échantillons avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Lors d'une exposition d'un matériau au faisceau d'électrons, il y a émission :

- D'électrons secondaires ($\approx 0 - 30$ eV), "secondary electrons" (SE),
- D'électrons rétrodiffusés ($\approx eV0$), "backscattered electrons" (BSE),
- D'électrons Auger,
- De photons visibles, ultra-violet (UV), infrarouge (IR), rayons-X (RX) [55].

II.3.6.2. Appareillage

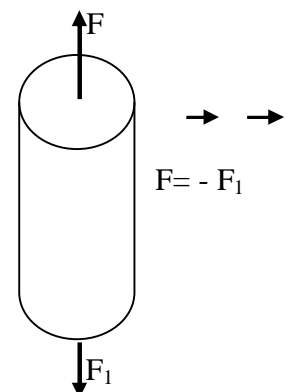
Pour les observations au MEB, on a utilisé un appareil XL séries PHILIPS (figure 42, annexe IV).

II.3.7. L'essai de traction

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction. Son exécution est facile et les résultats obtenus servent à dimensionner toutes sortes de pièces allant d'un pignon microscopique jusqu'à la structure métallique d'un grand hall. Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères et des céramiques.

II.3.7.1. Principe

L'éprouvette, de section circulaire, carrée ou rectangulaire, est soumise à deux forces égales et opposées appliquées suivant son axe. Sous l'action de ces forces qui croissent progressivement, l'éprouvette s'allonge jusqu'à rupture en vue de déterminer une ou plusieurs caractéristiques mécaniques du polymère à étudier. Elles comportent une partie calibrée soigneusement polie. Cette zone centrale est raccordée aux extrémités par des congés de rayon R . Les têtes d'amarrage, non normalisées, sont adaptées aux mâchoires de la machine de traction.



Selon le matériau, la température et la vitesse de déformation, la courbe peut avoir différentes formes [57].

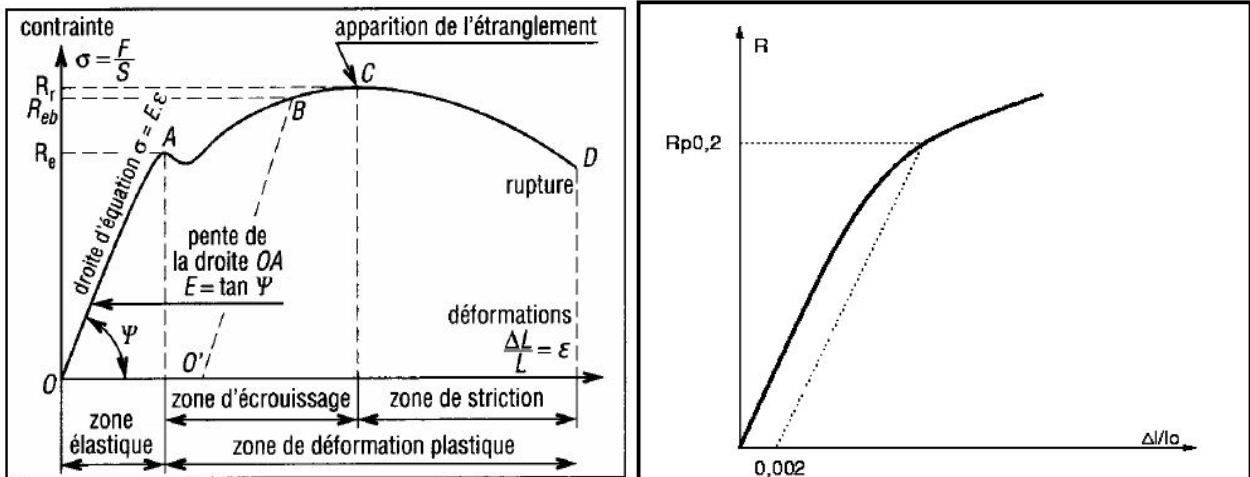


Figure 11.a : Courbe de traction d'un matériau ductile présentant un décrochement

R contrainte = F Force / S Surface

Rr contrainte maximale avant rupture

Re limite apparente d'élasticité

Figure 11.b: quand il n'est pas possible de déterminer la limite apparente d'élasticité, on définit une limite conventionnelle Rp 0.2 qui correspond à l'allongement relatif $\delta=0.2\epsilon$

Cette courbe est établie à partir des mesures successives des forces exercées sur l'éprouvette, lorsqu'on soumet celle-ci à une traction à vitesse constante d'allongement jusqu'à la rupture. Les différents domaines de la courbe, Figure 11.a et 11.b représentent la relation contrainte-déformation (en traction) de n'importe quel plastique et permettent de déterminer plusieurs quantités utiles. La pente initiale de la courbe permet de déterminer la valeur du module de Young (module d'élasticité). La courbe permet aussi de connaître la contrainte à la limite élastique du matériau, sa résistance et sa déformation à la rupture.

II.3.7.2. Appareillage

Les essais de traction ont été effectués sur une machine type ZWICK/ROELL Z050 (figure 43, annexe IV) à une vitesse de 2 mm/min à la température ambiante. Une éprouvette de géométrie parfaitement définie (Longueur L= 150mm, largeur l=20mm, et l'épaisseur e=4mm) est encadrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires.

II.3.8. L'essai de choc Charpy

L'essai de choc est fréquemment appelé essai de résilience Charpy ou même essai Charpy. Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) 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 davantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture.

II.3.8.1. Principe :

L'essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée. On utilise un mouton-pendule munit à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc, exprimée en KJ/m². L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai. La machine est munie d'index permettant de connaître la hauteur du pendule au départ ainsi que la position la plus haute que la pendule atteindra après la rupture de l'éprouvette. L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est égale à :

$$W = m.g.h - m.g.h' \dots\dots\dots (II.4)$$

m : masse du mouton-pendule

g : accélération de la pesanteur (environ 9.81 m.s⁻²)

h : hauteur du mouton-pendule à sa position de départ

h' : hauteur du mouton-pendule à sa position d'arrivée

Différents types de rupture sont distingués pour les plastiques : rupture totale, charnière, partielle ou pas de rupture.

II.3.8.2. Appareillage :

Le crochet relevé, le pendule lâché vient briser brutalement l'éprouvette en continuant sur sa lancée remonte jusqu'en h' en fonction de l'énergie encore disponible. Il oscille et s'immobilise en partie basse. L'aiguille entraînée pendant la descente donne l'angle maximum de déplacement.

L'essai de choc Charpy a été effectué sur une machine Zwick / Roell avec un mouton pendule à chute libre de 7.5 J, les dimensions de l'éprouvette sont (Longueur $L= 80\text{mm}$, largeur $l=10\text{mm}$ et l'épaisseur $e=4\text{mm}$).

II.4. CONCLUSION

- L'analyse de SBS vierge et SBS greffé par FT-IR, est utilisée dans le but de vérifier le greffage de l'anhydride maléique sur la chaîne de SBS et la formation de SBS-g-MA, ce dernier est utilisé comme compatibilisant dans les mélanges PEHD/PS.
- La diffraction des rayons X (DRX) est employée dans le but de caractériser l'argile utilisée pour le renforcement des composites.
- La granulométrie laser est utilisée pour déterminer la taille des particules d'argile.
- La TGA et DSC permettent de déterminer l'influence de l'ajout de différents taux d'argile sur les propriétés thermiques des composites.
- La microscopie électronique à balayage MEB permet d'étudier l'effet des particules d'argile sur la morphologie des mélanges PEHD/PS/SBS-g-MA.
- Les essais mécaniques ont pour objectif de déterminer l'influence des taux d'argile sur les propriétés de traction et de choc.

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION

Après avoir eu des rappels théoriques dans le chapitre I, et choisir les méthodes de caractérisation en chapitre II, nous essayerons dans ce dernier chapitre d'exposer les principales conclusions déduites des résultats expérimentaux.

Les résultats des essais sur des mélanges compatibilisés et leurs homologues non compatibilisés, des mélanges renforcés et autres non renforcés obtenus ont été interprétés afin de pouvoir évaluer l'influence du SBS-g-MA sur les mélanges PEHD/PS et l'influence des taux d'argile sur les propriétés finales des composites PEHD/PS/SBS-g-MA/argile.

III.2. CARACTERISATION DE SBS GREFFE

Les interactions répulsives qui se manifestent dans un mélange d'homopolymères limitent les possibilités de contact entre unités et entraînent la démixtion du système. Pour parvenir à un mélange homogène, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que leur dispersion. L'utilisation du copolymère greffé, permet de répondre à ce double défi.

III.2.1. Mécanisme du greffage

La réaction de greffage de l'anhydride maléique a eu lieu dans une extrudeuse. Pour former les copolymères greffés, il faut lier, par une réaction chimique, les greffons aux squelettes comme schématisé dans la figure 12.



Figure 12: Schéma de la réaction de greffage

Les points rouges représentent des fonctions chimiques réactives disponibles sur les polymères. Il faut les choisir pour qu'elles soient mutuellement réactives dans les conditions utilisées.

Il existe de nombreuses réactions chimiques possibles entre des groupements fonctionnels naturellement ou artificiellement disponibles sur les chaînes de polymères (annexes II) [58].

Le mécanisme général de la réaction du greffage de l'anhydride maléique sur SBS est un mécanisme radicalaire, d'un point de vue purement théorique, les fonctions anhydride maléique peuvent être greffées le long des chaînes, en fin de chaîne ou encore introduites dans l'ossature hydrocarbonée. Parallèlement à la réaction principale de greffage, des réactions secondaires peuvent avoir lieu, les plus fréquentes sont :

- La dégradation de chaîne β -scission,
- Le branchement des chaînes par recombinaison de macro-radicaux,
- L'homopolymérisation de l'anhydride maléique, qui entraîne la formation d'oligomères de poly (anhydride maléique) libres ou greffés sur les chaînes.

L'importance des deux premiers types de réactions secondaires dépend de la nature et de la stabilité des macro-radicaux intermédiaires formés au cours de la réaction de greffage [59].

Les sites de greffage sont générés par divers radicaux s'attaquant au squelette du polymère.

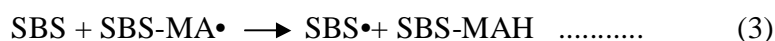


Tableau 8: Nomenclature et formule des réactifs

Symbole	Nomenclature	Formule chimique
SBS	Styrène-butadiène-styrène	
PB	Peroxyde de benzoyle	
AM	Anhydride maléique	

La réticulation a lieu à travers l'ajout de SBS radical ou SBS-AM radical (la double liaison de copolymère à blocs SBS et principalement la double liaison vinylique). Aussi la réticulation sera formée par la combinaison des radicaux [60].

III.2.2. ANALYSE SPECTRALE

L'extrudeuse est utilisée comme un réacteur chimique pour le greffage entre le copolymère fondu SBS et AM. Un mélangeage efficace est donc nécessaire pour obtenir un taux de greffage élevé. Les échantillons SBS greffé et vierge sont comprimés dans une presse universelle type POLYLAB à 120-130°C pour l'obtention des films analysés par le spectrophotomètre infrarouge.

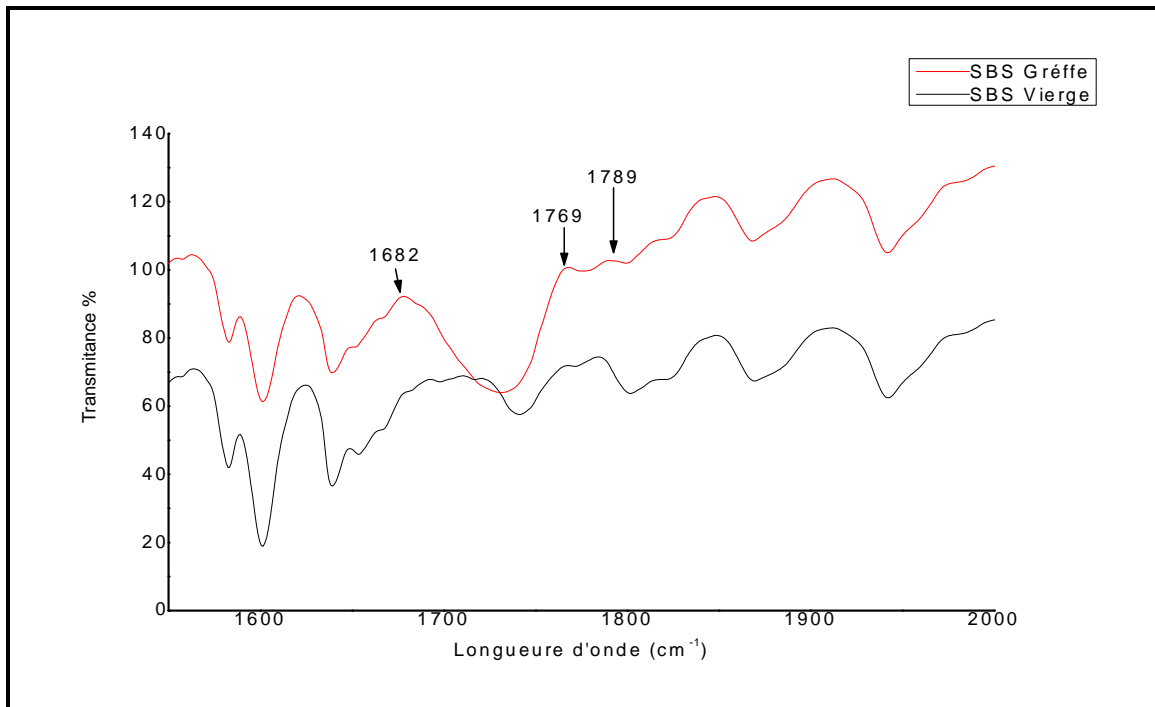


Figure 13 : Spectres infrarouge du SBS vierge et greffé

La figure 13, compare les spectres IRTF d'un échantillon SBS vierge et un autre greffé (SBS-g MA).

Les spectres FI-IR montrent que la réaction des chaînes de polymère SBS avec 2% en poids de MA et 0,05% en poids PB, greffé avec succès et en accord avec les travaux de Haiyun Ma et al. sur le greffage de différents pourcentages de l'anhydride maléique sur l'ABS [61].

Le SBS vierge ne montre pas de vibration de CO ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$), alors que SBS greffé montre une bande nette due à un acide carboxylique (1769 cm^{-1}). La bande caractéristique de l'anhydride maléique est située à 1778 cm^{-1} , ce résultat correspond à celui de Rongrong Qi et al. qui ont étudié le greffage de l'anhydride maléique sur ABS et qui a été caractérisé par FT-IR [62].

III.3. CARACTERISATION DE LA MONTMORILLONITE

III.3.1. Diffraction de rayon X

L'un de nos objectifs étant d'étudier la morphologie et les propriétés des composites, Donc caractériser l'argile est nécessaire. L'examen du diffractogramme de l'argile est illustré sur la figure 14.

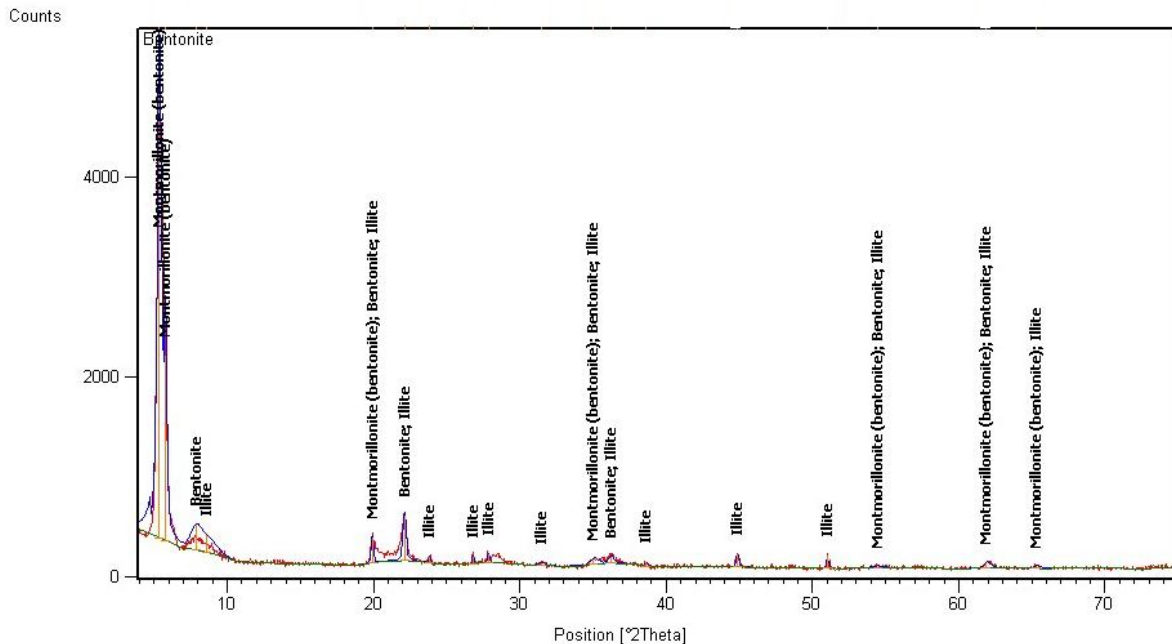


Figure 14: Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre d'argile

Le diffractogramme révèle la présence d'un pic large et intense caractéristique de la montmorillonite, et un autre pic moins important marquant la présence d'illites. Ainsi, l'argile utilisée dans ce travail est une bentonite appartenant à la famille de la montmorillonite. C'est un matériau cristallin monoclinique, son espace inter foliaire est ouvert avec une grande distance entre les feuillets [63].

III.3.2. GRANULOMETRIE LASER

L'interface particule/matrice polymère est définie comme étant les forces d'interactions entre les deux phases à courte échelle, avec la diminution de la taille des particules l'effet d'interface devient dominant. D'autre part une dispersion uniforme des particules donne lieu à un très grand air inter-facial.

De plus, pour une fraction volumique de renfort donnée, plus la taille des particules décroît, plus elles sont nombreuses et proches. Par conséquent, lorsque la taille des particules atteint l'échelle du quelque micromètre, elle peut se traduire par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou bien l'obtention de propriétés nouvelles [64].

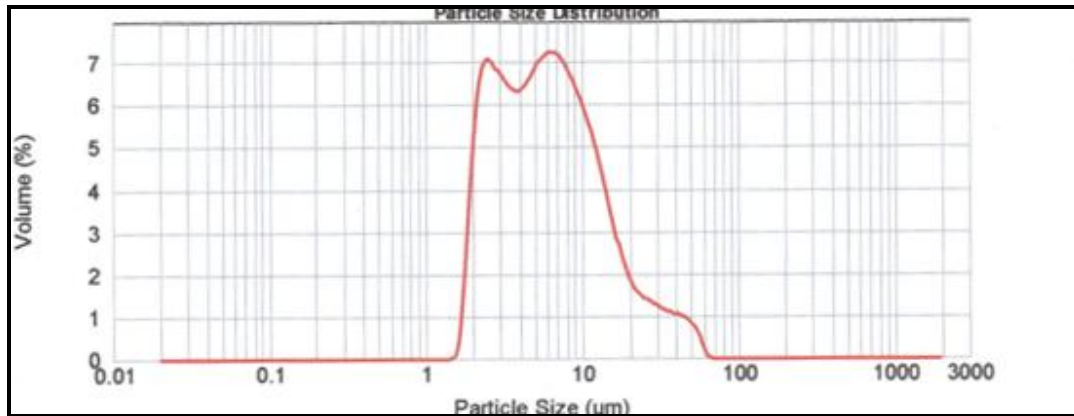


Figure 15 : Distribution de la taille de bentonite obtenue par granulométrie laser

L'histogramme de la distribution de taille (figure 15) a été obtenu par l'analyse granulométrique effectuée par diffraction laser. Les statistiques fournies par le logiciel de traitement des données granulométriques nous donnent les valeurs moyennes de la taille des grains de l'argile utilisées dans cette étude. On constate que la distribution de la taille des grains est de l'ordre de quelques micromètres.

III.4. CRACTERISATION DES COMPOSITES

L'intérêt des argiles pour le renforcement des matériaux polymères vient du fait qu'à faible taux elles améliorent certaines propriétés caractéristiques des matériaux. Nous allons voir ici certaines de ses propriétés.

III.4.1. PROPRIETES THERMIQUE

III.4.1.1. Analyse thermogravimétrique

L'amélioration de la stabilité thermique a été démontrée en employant des méthodes thermogravimétriques. Les échantillons choisis pour l'analyse thermogravimétrique sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Les échantillons analysés par TGA

L'effet	du compatibilisant		du l'ajout de différent taux d'argile			
Formulations	F2	F22	F22/05	F22/3	F22/5	F22/7
%PEHD	70	65	65	65	65	65
%PS	30	30	30	30	30	30
%SBS-g-MA	-	5	5	5	5	5
%Argile	-	-	0.5	3	5	7

Les résultats de l'ATG sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Température de dégradation et poids de résidus des mélanges PEHD/PS/ 5% SBS-g-MA/argile

Formulations	Taux d'argile (%)	T _d °C	Résidu à 500°C (%)
F22	0	394.590	0.2572
F22/05	0.5	388.598	0.6869
F22/3	3	420.906	2.9030
F22/5	5	426.129	3.3640
F22/7	7	433.390	5.9740

Les mélanges de PEHD/PS/SBS-g-MA ont une température de dégradation supérieure en présence d'argile. La figure 16 représente les courbes de perte de masse d'un mélange chargé avec 7% d'argile en comparaison avec un autre non chargé. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Gerald H. Ling et al. [65].

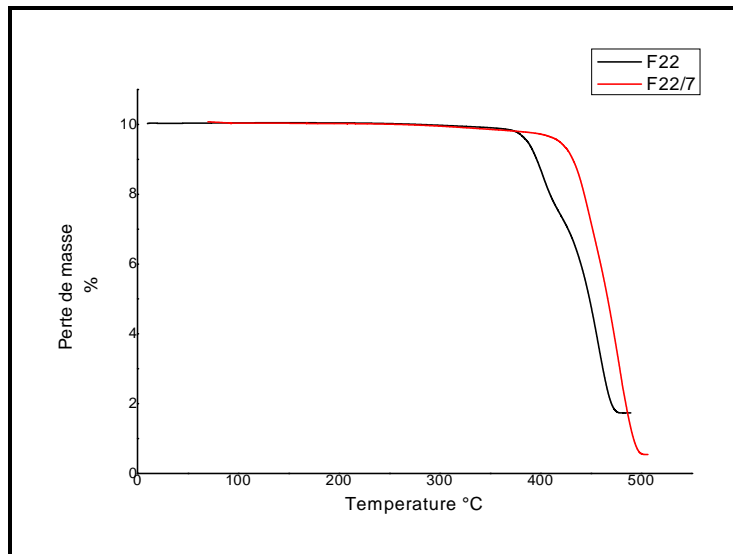


Figure 16 : Courbe de perte de masse pour les échantillons sans et avec charge

Les deux matériaux se dégradent selon le même mécanisme, c'est-à-dire, une dépolymérisation, puis une perte de poids due à la dégradation des produits volatils (des groupements styrène), mais le matériau renforcé d'argile est plus stable thermiquement notamment au début de la décomposition.

Certains auteurs [66] pensent que l'amélioration est possible car les feuillets d'argile retardent la diffusion de substances volatiles en empêchant leurs échappements vers l'intérieur de la matrice polymère. Ils vont plus loin dans leur raisonnement en expliquant que si les particules d'argile améliorent la stabilité thermique d'un polymère, c'est parce qu'elles agissent comme des isolants thermiques, et plus précisément comme des barrières aux transports des produits volatils générés pendant la décomposition du matériau.

La température de dégradation a augmentée après l'incorporation de l'argile. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante du pourcentage et de l'état de dispersion de la charge au sein du mélange polymère.

On observe que la température de dégradation a augmenté de 394.59 °C à 433.39 °C, soit une amélioration de 38.8 °C de la température de dégradation en présence de 7 % d'argile. Cette augmentation est attribuée à la formation d'une couche protectrice à la surface du matériau. Ce résultat est en accord avec celui de Lai S.M et al [67], dont les travaux sur les nanocomposites PP/Argile, ont montré que la température de dégradation a augmenté de 330.3°C pour le PP seul à 412.8°C pour le PP chargé d'argile.

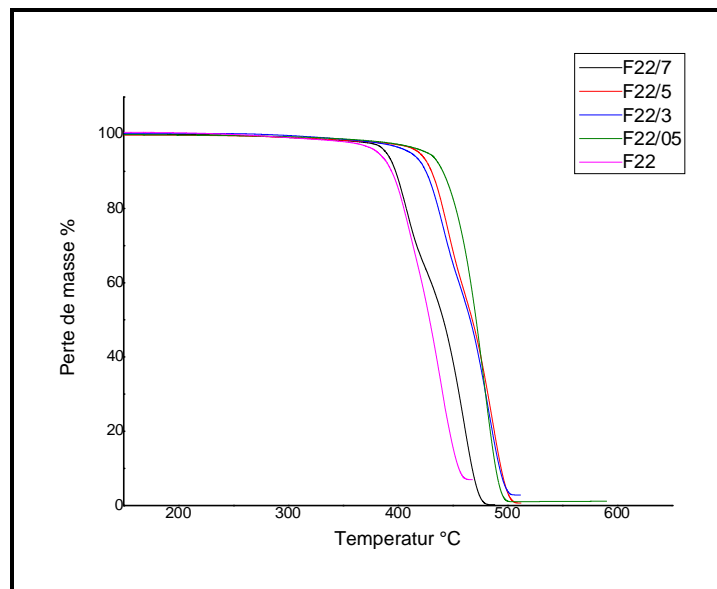


Figure 17 : L'effet des taux d'argile sur les courbes ATG

La figure 17, rassemble les courbes ATG des composites contenant différents pourcentages d'argile. L'allure des courbes obtenues, montre un processus de dégradation similaire pour tous les échantillons. On observe également que le processus de dégradation est ralenti par l'ajout d'argile et les résidus sont nettement plus élevés.

III.4.1.2. Analyse calorimétrique différentielle DSC

Les résultats D.S.C pour les différents échantillons sont illustrés dans la figure 18.

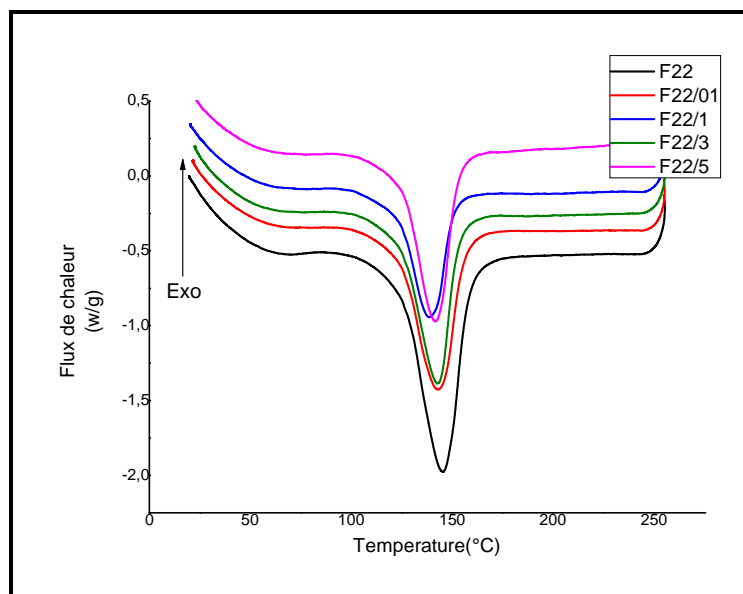


Figure 18 : Courbe DSC pour PEHD/ PS/SBS-g-MA

La présence d'argile peut affecter la température de transition vitreuse des mélanges. Dans les matrices polymères thermoplastiques, les effets de la montmorillonite sur la température de transition vitreuse ont été observés, ce qui peut être attribué à l'influence des particules d'argile sur la mobilité des chaînes, un tel comportement est probablement lié aux changements de la morphologie en fonction du taux d'argile introduit, des observations similaires ont été faites par A. Leszczyńska et al. qui ont étudié les mécanismes d'amélioration de la stabilité thermique par les couches de montmorillonite dispersées dans les polymères [68]. D'autre part, l'ajout des particules d'argile affecte la température de cristallisation du mélange PEHD/PS/SBS-g-MA, ces résultats sont conformes aux travaux de Luljeta Raka et al. [69].

Tableau 11 : Résultats obtenus par analyse calorimétrique

Echantillon N°	% Argile	Tg (°C)	Enthalpie (J/g)	Effet
F22	0	133.305	94.0082	Endothermique
F22/01	0.1	133.777	123.8792	Endothermique
F22/1	1	134.060	124.4528	Endothermique
F22/3	3	134.570	136.2713	Endothermique
F22/5	5	147.771	191.23837	Endothermique

La variation de la température de transition vitreuse ou de fusion veut dire variation du domaine d'utilisation, domaine de température où le matériau a la propriété désirée. Une température de transition vitreuse (Tg) élevée permet d'avoir une bonne tenue mécanique, ce qui est expliqué dans la partie mécanique.

III.4. 2. CARACTERISTIQUE MORPHOLOGIQUE

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir d'une part une image sur l'effet de la compatibilisation et d'autre part une observation directe de la dispersion des argiles au sein de la matrice polymère. Cette étude permet de connaître et de comprendre en partie les phénomènes responsables de la mauvaise qualité des propriétés mécaniques. Celles-ci dépendent non seulement de la composition des mélanges, mais aussi des procédés de mise en œuvre, et donc de l'histoire thermomécanique.

La figure 19, montre l'effet de SBS-g-MA sur la morphologie des mélanges de PEHD/PS.

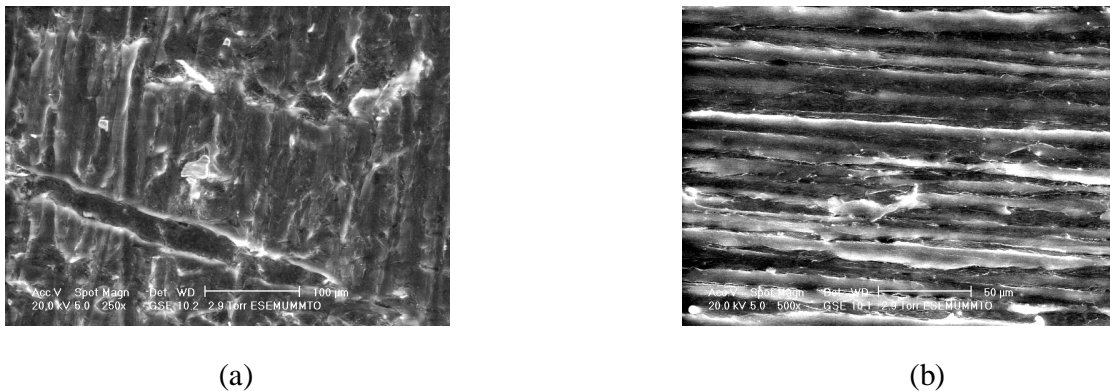
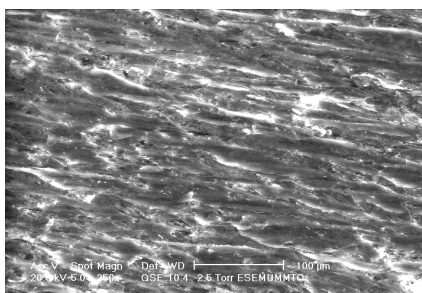


Figure 19: l'effet de la compatibilisation :
 (a) F2 : sans compatibilisant, (b) F22 : avec compatibilisant

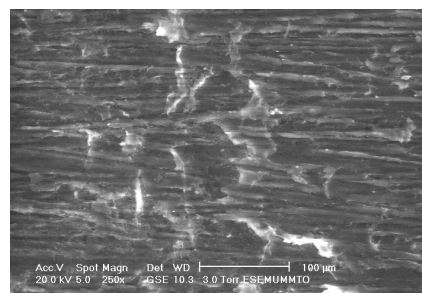
L'image (b) indique une morphologie plus homogène et une nette augmentation de la qualité de la dispersion. Cette amélioration est attribuée à l'adhésion inter-faciale dans le mélange PS/PEHD compatibilisé avec 5% de SBS-g-MA par rapport au mélange (a) non compatibilisé ou on observe des amas de la taille du micron, responsable de la fragilisation du matériau et permet d'expliquer les résultats mécaniques. D'autre part, l'introduction de particules d'argile a un effet sur la température de fusion, la température de cristallisation et sur le taux de cristallinité. Cependant, cela dépend du type de composites.

En ce qui concerne la texture des composites, quelle que soit la mise en forme, les plaquettes d'argile se couchent généralement dans le plan du film.

En comparaison avec l'orientation initiale de la phase cristalline dans la matrice, l'introduction d'argile peut améliorer l'orientation de la phase cristalline dans le composite, impliquant l'amélioration des propriétés mécaniques [70].



F22/01



F22/05

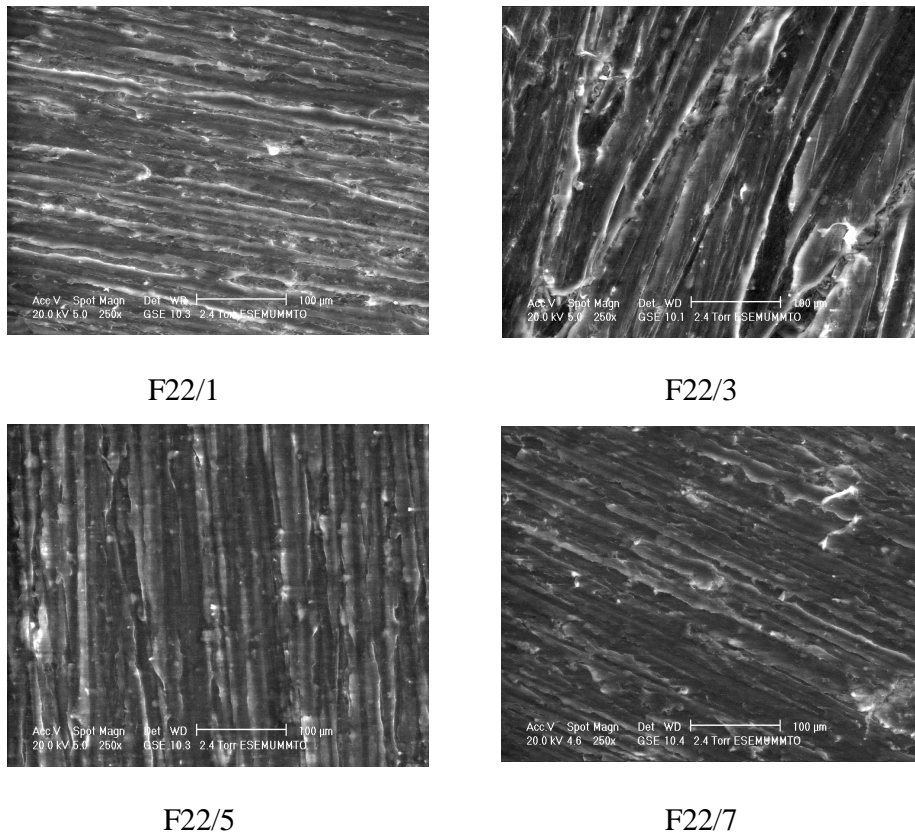


Figure 20 : Clichés MEB pour différents pourcentages d'argiles

La figure 20, montre l'effet des particules d'argile sur la morphologie du mélange PEHD/PS/SBS-g-MA.

La dispersion et la distribution des charges sont deux caractéristiques essentielles qui vont influencer sur les propriétés finales des composites. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon ce qui est expliqué dans la figure 21.

Une des contraintes au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts. Sans une bonne dispersion et distribution on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux.

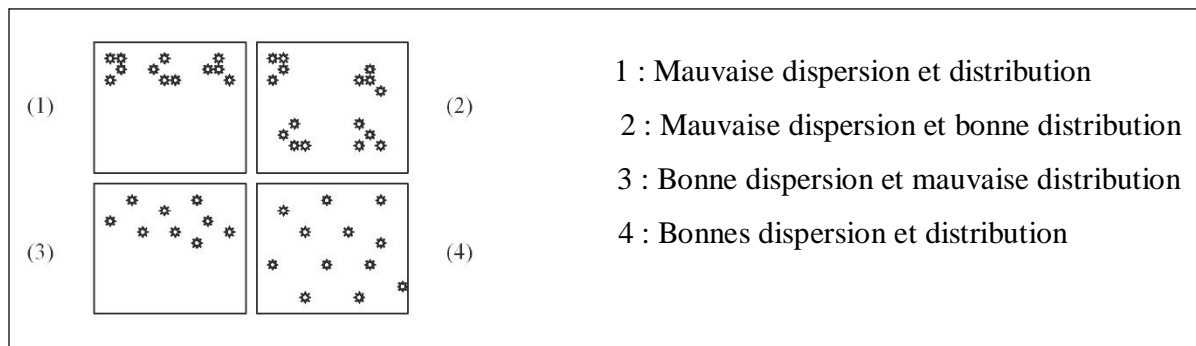


Figure 21: Concept de dispersion et distribution dans les composites [71]

La morphologie observée sur la figure 22, révèle l'existence d'agglomérats de taille plus de 10 microns, réalisée sur un échantillon contenant 7% d'argile.

L'état de dispersion des charges dans la matrice constitue l'élément fondamental à maîtriser lors de l'élaboration des composites à matrice polymère, la formation d'amas de grande taille ne permet pas d'obtenir un matériau ayant une structure homogène.

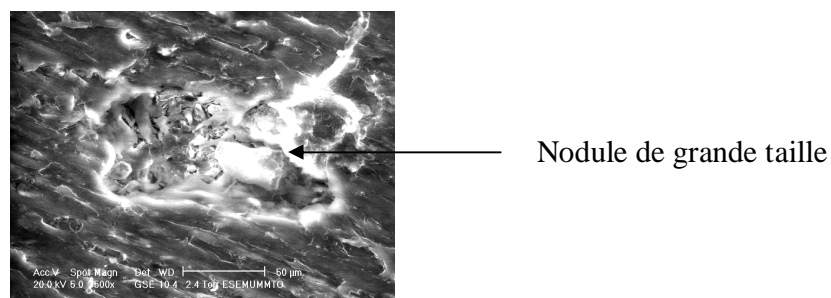


Figure 22: Cliché MEB d'une mauvaise distribution d'argile (F22/7)

III.4.3. CARACTERISATIONS MECANIQUES

Les éprouvettes destinées pour l'essai de traction et de choc sont chauffées dans une étuve à 80°C pendant 8h pour éliminer l'humidité, cette dernière influe non seulement sur la résistance et la rigidité du matériau, mais aussi sur le comportement global [72].

III.4.3.1. L'effet de la composition

c- Module d'Young

Pour des raisons techniques, le module d'élasticité n'est pas déterminé à partir de la tangente à la courbe passant par l'origine, mais à partir de la droite sécante entre 0.05% et 0.25% d'allongement, à partir de la relation suivante :

$$E_0 = \frac{\sigma_{0.25} - \sigma_{0.05}}{\varepsilon_{0.25} - \varepsilon_{0.05}} \dots\dots\dots\text{III.1}$$

Cette définition est en particulier requise pour les matériaux polymères qui présentent un comportement mécanique non linéaire marqué, afin de permettre une comparaison plus exacte entre matériaux [73].

La figure 23 présente les variations du module d'Young (E) en fonction de la teneur en PEHD, d'une façon générale, le module des mélanges dépend non seulement des modules et des fractions volumiques des deux phases en présence, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (compatibilisation et tension inter-faciale), la morphologie des phases en présence (dispersion et distribution de taille de particules dispersées), coefficient de poisson...

Lorsque E ne suit pas une loi simple des mélanges en considérant les modules des deux composants seuls, l'évolution de E avec la fraction de PEHD attendu est plus importante à faibles pourcentages.

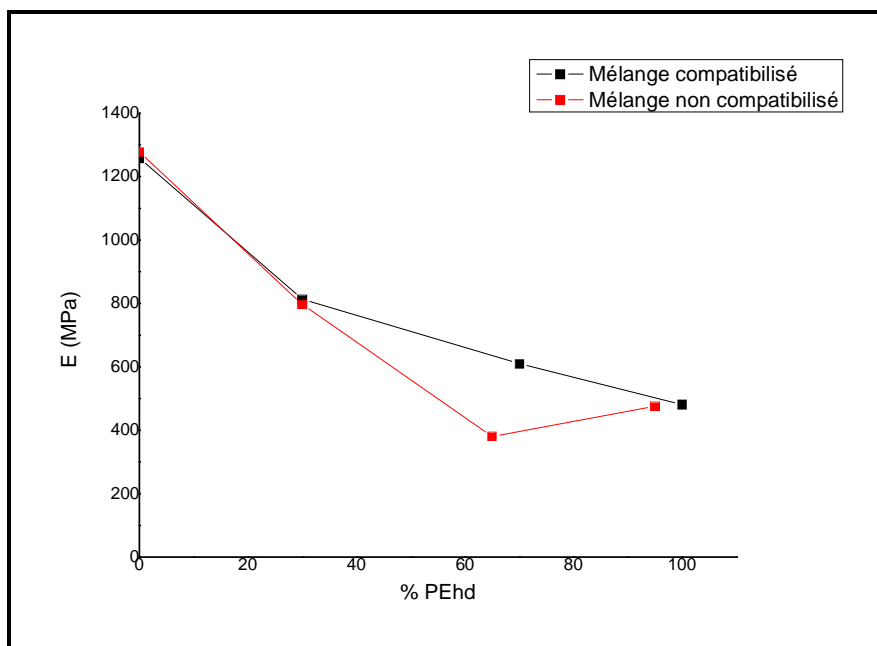


Figure 23 : Module d'Young en fonction du taux de PEHD dans des mélanges Sans et avec compatibilisant

On note une légère augmentation des modules pour les mélanges compatibles par rapport à leurs homologues non compatibles confirmant l'interprétation suivante :

L'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de compatibilisant résulte d'une adhésion plus importante à l'interface entre les deux phases PEHD et PS. Les résultats ainsi obtenus sont cohérents avec les observations morphologiques.

L'interface serait donc le siège d'interactions importantes entre les deux phases en présence du compatibilisant. Ce dernier se concentre préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges à l'état fondu pour interdiffuser les blocs du constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique. En effet, dans le cas des mélanges PEHD/PS/SBS-g-MA une diminution de la taille de la phase dispersée et une meilleure adhésion à l'interface sont à l'origine d'une amélioration des propriétés mécaniques [74].

d- Contrainte à la rupture

La figure 24 présente la contrainte à la rupture en fonction du pourcentage de PEHD.

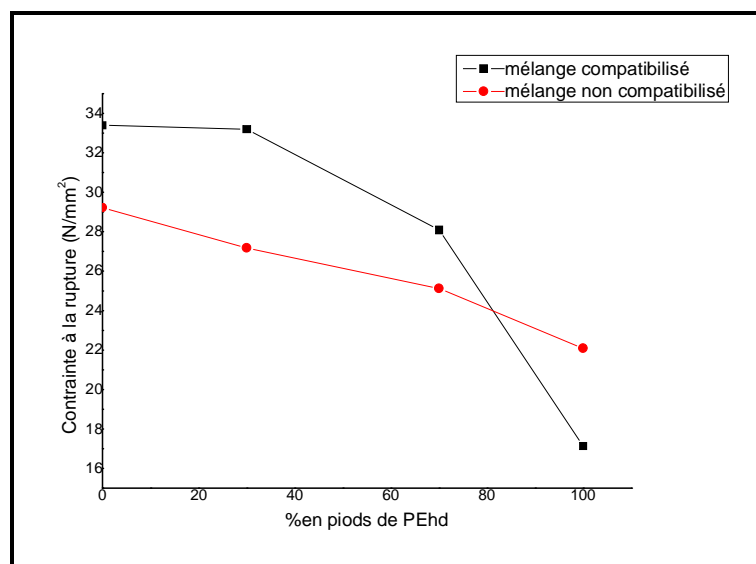


Figure 24 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du pourcentage de PEHD

On remarque, pour les différentes compositions, une légère augmentation de la contrainte à la rupture des mélanges compatibles par rapport à leurs homologues non compatibles qui peut être interprétée comme le cas du module d'Young (aptitude plus grande de l'interface à transférer les contraintes).

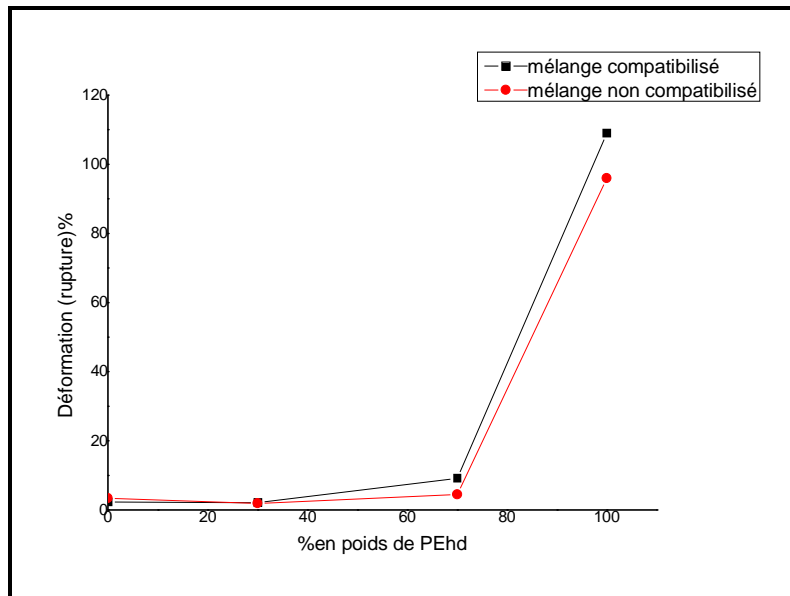


Figure 25 : Variation d'allongement en fonction du pourcentage de PEHD

L'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du % de PEHD aussi bien pour les mélanges non compatibilisés que compatibilisés ne montre pratiquement pas d'évolution jusqu'à 40% (figure 25). Par ailleurs, les courbes montrent que l'effet du compatibilisant sur l'allongement à la rupture n'est appréciable qu'au-delà de cette limite de 70% en poids de PEHD. L'effet de SBS-g-MA vient donc limiter l'aptitude à la déformation du matériau. Ainsi, quand le PS est la matrice avec des inclusions ductiles, le comportement est fortement associé à celui du PS seul. Pour les mélanges à forte fraction de PEHD, la présence d'une phase dispersée rigide dans une matrice ductile, dans ce cas, le rôle de l'interface devient plus important.

Quand le taux du PEHD augmente dans le mélange la contrainte à la rupture diminue, tandis que l'allongement augmente. Ces changements sont en accord avec la structure morphologique des mélanges. Ces résultats correspondent aux résultats trouvés par V. Rek et al. qui ont utilisé le SEBS pour la compatibilisation du mélange PEHD/PS [75].

Les résultats des essais mécaniques sont rassemblés dans l'annexe IV. Les résultats présentés dans cette partie sont obtenus par calcul de la moyenne et de l'écart type des mesures sur cinq essais reproductifs.

III.4.3.2. L'effet de taux d'argile sur les propriétés mécaniques des composites

PEHD/PS/SBS-g-MA/Argile

Une des caractéristiques des mélanges polymères/argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité (tension nécessaire à la rupture).

A. Essai de traction

La résistance à la rupture dépend essentiellement de la morphologie des composites et de l'adhésion interfoliaire entre le polymère et la charge.

Les éprouvettes testées sont des éprouvettes normalisées (ISO-527 Type I) composées des mélanges de polyéthylène haut densité et du polystyrène renforcés par 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 3%, 5% et 7% de fraction massique d'argile. Pour le régime élastique, les résultats de ses essais ont déjà fait l'objet d'une étude [76].

Le matériau, qu'il soit renforcé par 0.1%, 0.5%, 1% ou 3% de fraction massique de particules d'argile, a un comportement qui reste sensiblement constant, mais le comportement est davantage fragile (nette diminution de la déformation à la rupture). Cependant si on ne s'intéresse qu'au régime élastique (Figure 26), on note une croissance nette du module de Young avec l'augmentation de la fraction massique de renforts par rapport à la matrice seule. La taille et la dispersion des renforts sont sans doute responsables de cette augmentation. Ces résultats ont été rapportés par de L. Cauvin et al. [77].

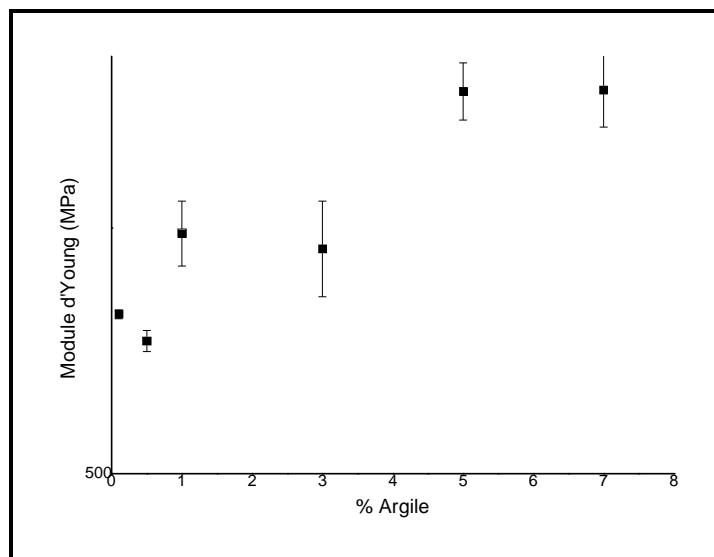


Figure 26 : Module d'Young des composites en fonction du taux d'argile avec écarts types.

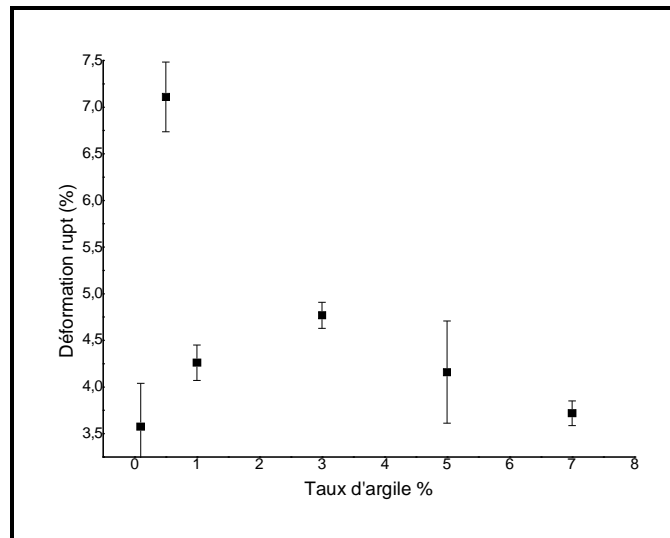


Figure 27: Influence du taux d'argile sur la déformation à la rupture avec écart type

Lorsque le système est davantage chargé, la valeur de l'allongement à la rupture diminue. Selon les auteurs, cette diminution est due à l'agglomération des particules d'argile au dessus d'un taux critique.

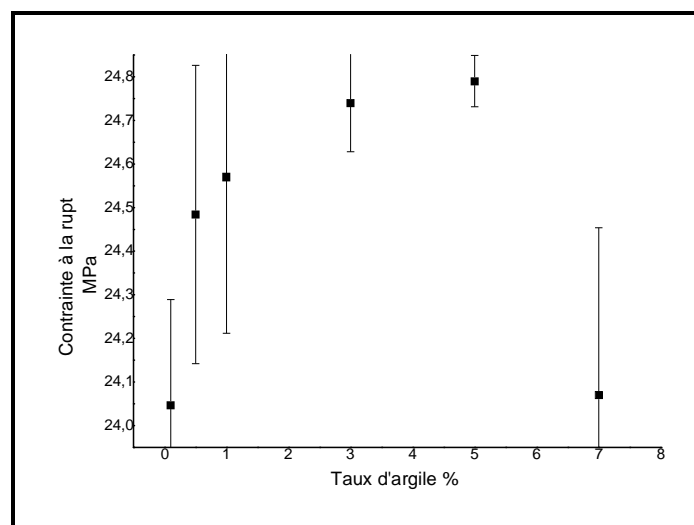


Figure 28: Influence du taux d'argile sur la contrainte à la rupture avec écart type

Au-delà de 5% d'argile (figure 28), l'augmentation de la contrainte en fonction de la quantité d'argile introduite est moins importante pour arriver à être négligeable au-dessus d'un chargement de 7 % en masse. En effet, la dispersion et la distribution dans un volume donné ne pourront s'effectuer correctement que pour une quantité limitée d'argile, cette quantité étant elle-même dépendante de la taille des particules de charges.

Au-delà de cette quantité limite, la présence d'un feuillet au voisinage d'un autre entraînera automatiquement, par manque d'espace, une orientation de ce dernier. Cela met en évidence que la dispersion et la distribution des charges dans la matrice sont des facteurs primordiaux dans l'évolution des caractéristiques mécaniques.

B. Essai de choc Charpy

B.1. L'effet de la composition

La figure 29 représente la variation de la résilience des mélanges compatibilisés et non compatibilisés en fonction du pourcentage massique du PEHD.

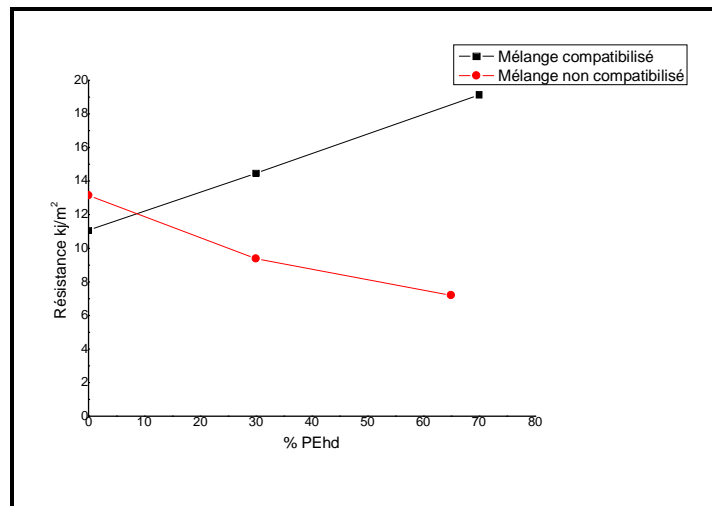


Figure 29: L'effet de la quantité du PEHD sur la résilience au choc

On constate une augmentation des caractéristiques mécaniques au choc des mélanges compatibilisés par rapport aux mélanges non compatibilisés. En effet, pour les mélanges non compatibilisés, les faibles interactions aux interfaces conduisant à une faible adhérence entre les deux phases sont responsables d'une moindre cohésion du matériau et de la faible résilience par rapport aux mélanges compatibilisés. La phase minoritaire joue un rôle de défauts dans la matrice et induit à son voisinage des concentrations de contraintes qui provoquent une rupture prématurée du matériau. Cette faible tenue au choc du matériau s'explique ainsi par une intervention plus prématurée d'une initiation de craquelures et de bandes de cisaillement dans la phase continue polystyrène. Pour une composition donnée, la présence du compatibilisant permet d'obtenir un gain appréciable sur la résilience du mélange. Ces résultats viennent donc confirmer les résultats des essais en traction.

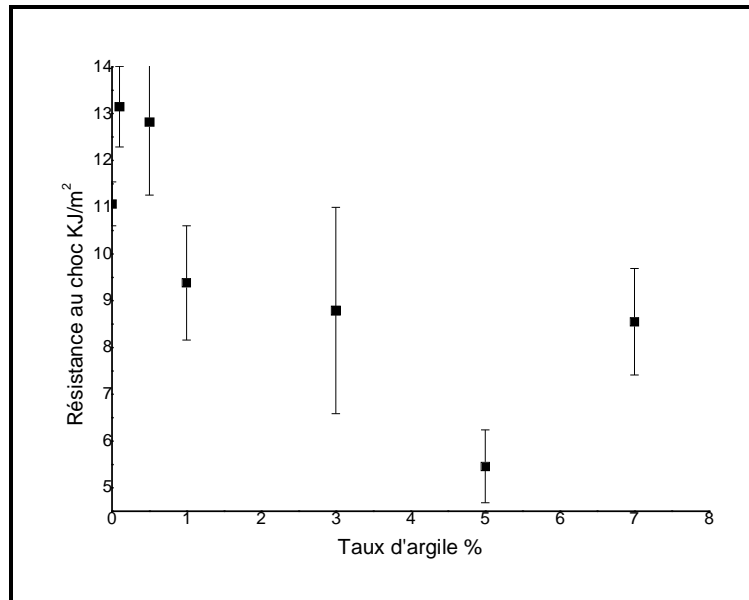
B.2. L'effet des taux d'argile

Figure 30: Influence du taux d'argile sur la résistance au choc avec écart type

La résistance au choc diminue avec l'augmentation des taux d'argile (figure 30), un résultat similaire a été observé par Chungui Zhao et al. en étudiant les propriétés mécaniques des composites polyéthylène /argile [78].

III. 5. CONCLUSION

Cette étude porte sur le comportement d'un mélange de PEHD/PS, compatibilisé avec SBS-g-MA et renforcé par l'argile, les résultats expérimentaux permettent de tirer les renseignements suivants :

- Les spectres infrarouges de SBS vierge et greffé indiquent que la réaction du greffage de SBS par l'anhydride maléique a eu lieu avec succès.
- l'argile poudre montre la présence d'un pic large et intense caractéristique de la montmorillonite, et un autre pic moins important marquant la présence d'illites.
- Le diffractogramme de la distribution de taille obtenu par l'analyse granulométrique montre que la distribution de la taille des grains est de l'ordre de quelques micromètres.
- Les polymères PEHD et PS ont d'abord été compatibilisés avec le styrène-butadiène-styrène greffé l'anhydride maléique, les résultats mécaniques montrent une amélioration qui peut être expliquée par l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases.
- Après l'introduction de l'argile, les mesures thermogravimétriques des mélanges PEHD/PS/SBS-g-MA laissent apparaître une température de dégradation supérieure en présence de particules d'argile. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante du pourcentage et de l'état de dispersion de la charge au sein du mélange.
- D'après l'analyse calorimétrique, la présence d'argile peut affecter la température de transition vitreuse des mélanges.
- La dispersion des particules d'argile au sein de la matrice polymère est observée par microscopie électronique à balayage (MEB), cette étude permet de connaître et de comprendre, en partie, les phénomènes responsables du comportement mécaniques des matériaux. Celui-ci dépend non seulement de la composition des mélanges, mais aussi des procédés de mise en œuvre, et donc de l'histoire thermomécanique. Ainsi, l'ajout des particules d'argile s'est traduit par une augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young et une réduction importante de la résistance aux chocs et de l'allongement à la rupture.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'avenir des composites se heurte au problème de leur coût. Pour les composites argile-polymère, l'essentiel du coût vient du traitement de l'argile et de sa dispersion dans le polymère. À cet égard, les démarches visant à incorporer une argile non traitée peuvent se révéler fructueuses pour certaines applications. Il faut développer de nouvelles techniques et procédés pour maîtriser la taille et l'homogénéité de dispersion des particules d'argile dans la matrice qui confèrent au matériau ses propriétés spécifiques.

L'ajout de charge comme la montmorillonite dans des polymères permet l'augmentation de l'ensemble des propriétés du matériau. Cet accroissement global des propriétés est expliqué par la taille des particules de charge qui influe sur le comportement du matériau. Ainsi, la gestion des interactions a montré la nécessité d'emploi d'un agent compatibilisant. Pour cette raison, nous avons réalisé le greffage de l'anhydride maléique sur le SBS, la réaction a été suivie par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Selon les spectres obtenus, la réaction a été réalisée avec un rendement élevé.

L'objet de ce travail est d'étudier l'effet des taux d'argile sur les propriétés des composites PEHD/PS/SBS-g-MA/Montmorillonite.

Dans un premier temps, nous avons étudié les mélanges PEHD/PS sans et avec compatibilisant, une augmentation des propriétés a été constatée pour les mélanges compatibilisés par rapport à leurs homologues non compatibilisés. Dans un second temps, nous avons utilisé le PEHD/PS/SBS-g-MA comme matrice et comme charge la montmorillonite à différents taux. Les résultats de l'analyse thermique (TGA et DSC) ont montré une amélioration des propriétés thermiques en présence d'argile. En ce qui concerne la morphologie, le microscope électronique à balayage nous a permis de connaître et de comprendre les phénomènes responsables du comportement mécanique des matériaux. Le taux de charge doit donc être considéré comme un des paramètres clés régissant la morphologie finale des composites et donc leurs propriétés macroscopiques.

Il serait intéressant de compléter cette étude par l'utilisation de plusieurs types d'argile. Par ailleurs, traité l'argile utilisée doit être envisagée afin de consolider le rôle des interactions charge/matrice sur les propriétés des composites et enfin l'utilisation des nano-renfort pour l'élaboration des nanocomposites donnera des résultats meilleurs.

Concernant les propriétés morphologiques, il serait intéressant de confirmer l'état de dispersion de l'argile dans la matrice polymère (intercalée ou exfoliée) en utilisant MET et DRX. Ainsi, que les propriétés rhéologiques des nanocomposites obtenues, mais la "qualité" d'un nanocomposite n'est révélée que par l'analyse de ses propriétés mécaniques. Il est donc indispensable de combiner toutes ces techniques pour avoir une image réelle du matériau formé.

Enfin, bien que notre connaissance des relations entre la structure des constituants du système PEhd/PS/SBS-g-MA/Montmorillonite et les propriétés des composites aient grandement progressé, de nombreuses études peuvent être envisagées afin de maîtriser totalement la morphologie de ces systèmes.

Références bibliographiques

- [1]- M. N Bureau, E. DiFrancesco, J. Denault, and J. I. Dickson, «Mechanical behavior of injection molded PS/PE blends : fracture toughness vs. Fatigue crack propagation». *Polymer engineering science*, Vol. 39, n°6, 1999, P. 1119-1129
- [2]- Elbaz Mikaël. *Master nanotechnologie*, « Les nanocomposites à matrice organique ». France, 2005, P. 3
- [3]- Julien Ville, Jacques Huitric, Pascal Médéric, Michel Moan, Thierry Aubry, « Relationships between structural, morphological and rheological properties of Polyethylene/Polyamide/clay ternary blends : effect of organoclay fraction », *5th annual Nanofun-Poly Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, Paris, 15-17 avril 2009
- [4]- Aji et Utracki, « Introduction to polymer blends, chapter 2 », *Polymer blends handbook* .Vol. 1, 2002, P. 12
- [5]- Sandrine Hoppe, Guo Hua Hu, Christian Fonteix, Fernand Pla, « **Elaboration de matériaux polyamides à inclusions élastomériques** ». *Centre National de la Recherche Scientifique*, France, 2007
- [6]- Frédéric Prochazka, Delphine Barbier, Mickaël Castro, « Evolution de morphologie pendant le processus de mélanges des polymères incompatibles ». Author manuscript, published in *Rhéologie et procédés de transformation*, 2005, P.1-24
- [7]- Christophe Serra, Guy Schlatter, Michel Bouquey, René et Jean Terrisse, « Suivi en ligne du développement de la morphologie de mélanges réactifs de polymères au sein d'une extrudeuse par diffusion de la lumière ». *Chimie polymères et matériaux*, 2002
- [8]- L. a. Utracki. S. Bruce Brown, «Reactive compatibilization of polymer blends, chapter 5». *Polymer blends handbook*, Vol. 1, 2002, P. 339-405
- [9]- M. Carrega, « Les polymères de la molécule à l'objet ». *EDP Sciences*, France, 1999, P. 233.
- [10]- Frédéric Fraïsse, « Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment ». *Déchets- revue francophone d'écologie industrielle*. Cahier du numéro 44, 2006, P. 6-9
- [11]- Kwang Ung Kim, « polystyrene/polyethylene blends containing block copolymers. III. Morphology. *Polymer society of Korea*. Vol. 13, n°3, 1989, P. 229-237
- [12]-Tasmin Kossentini Kallel, « étude de mélange PE/PS contribution au recyclage ». *Thèse INSA de Lyon*. 2003, 2003, P.14-28
- [13]- S. Datta and D. J. Lohse, «Polymeric Compatibilizers ». *Uses and Benefits in Polymer Blends*. New York, 1996, P. 531-586
- [14]- Xanthos M. et Dagli S, « compatibilization of polymer blends by reactive processing ». *polymer engineering and science*. Vol. 31, n°13, 1991, P. 929-935
- [15]- Saleem M. et Baker W, « In situ réactive compatibilization in polymer blends : Effects of fonctionnal group concentration » . *Journal Applied Polymer Science*, Vol. 39, 1990, P. 655-678
- [16]-Nadège Thallinger,« matériaux a base de nanoparticules et leurs applications dans le domaine de l'emballage industriel et domestique », *Fiche technique emballage CNRT*, 2004. P.1 4
- [17]- Boumerdassi K. Serier A. Timhadjelt L., « Biodegradables composites: preparation and characterization », *journal of nanostructured polymers and nanocomposites (JNPN)*, Vol. 5, issu 2, 2009, P. 30-36.
- [18]- L. A. Utracki., « Thermodynamics of polymer blends». Chapter 2, *Polymer Blends Handbook*, Vol. 1, 2002, P. 123-194
- [19]- Coleman M., Graf J. F., and Painter P. et al., « Specific iterations and the miscibility of polymer blends». *Technomic*, 1991, P. 20

- [20]- Michel Fontanille, Yves Gnanou, « Structure moléculaire et morphologie des polymères ». *Technique de l'ingénieur, traité plastiques et composites*. A3 042, 1994, P. 1-27.
- [21]- J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent, « La Mise en forme des matières plastiques », 3^{ème} édition, *Technique et Documentation (Lavoisier)*, Paris, 1996.
- [22]- Eslinger E., Peaver D., « Clay minerals for petroleum geologist and engineers», SEPM Short course Notes N° 22. *Soc. Economic paleontologists and mineralogists*, 1988
- [23]- Weaver C. E., « Clay muds and shales, Developments in sedimentology » N°44, 1989
- [24]- N. Thallinger, « Matériaux à base de nanoparticules et leurs applications dans le domaine de l'emballage industriel et domestique », *Fiche Technique Emballage*, Centre National de Recherche Technologique, Emballage et Conditionnement, 2004
- [25]- Bergaya Faïza., Theng B.K.G., Lagaly G., « Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science», Chapter 1, 2006, P. 5-38
- [26]- Karfa Taraor, Phillipe Branchart, Jean-Paul Jernot, Moussa Gomina, «Caractérisation physicochimiques et mécaniques de matériaux céramique obtenus à partir d'une argile Kaolintrique du Burkina Faso ». *Compte rendu chimie*, Vol. 10, 2007, P. 511-517
- [27]- R.K. Gupta and S.N. Bhattacharya, «Polymer-clay Nanocomposites: Current Status and Challenges». *Indian chemical engineer copyright*. Vol. 50, N°. 3, 2008, P. 242-267
- [28]- Francois Biggore, Daniel Tessia, George Pédro, « Significance of CEC and surface area of soils. How clay and organic matter contribute to water retention properties », *compte rendus de l'académie des sciences*, Vol. 330, 2000, P. 245-250
- [29]- Sabine Petit , Alain Decarreau, Dominique Righi, « The use of glass slide clay-deposit for IR spectroscopy», *Comptes Rendus Geoscience*, Vol. 335, Issue 9, 2003, P. 737-741
- [30]- Muzahim Al-Mukhtar , Jean-Claude Touray, Faïza Bergaya, « Synthetic clay for the study of swelling behaviour of clayey soils: Na-laponite», *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, Vol. 329, Issue 4, 1999, P. 239-242
- [31]- M. Ragouilliaux Alexandre, « Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile . Applications aux boues de forage pétrolier » *Thèse de doctorat*, paris, 2008, P. 35
- [32]- P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, «Nanocomposite Science and Technology», Copyright, *Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim*. 2003, P.1-69
- [33]- F. Samyn, S. Bourbigot, C. Jama, S. Nazare, R. Hull, A. Castrovinci, G. Camino, M. Hagen, M. Delichatsios, « Développement et caractérisation de nanocomposite PA6/argile en vue de l'amélioration des propriétés feu du PA6 ». *34ème Journées d'Études des Polymères*, France, 2006
- [34]- M. Diagne, M. Guèye, L. Vidal, A. Tdjani, « Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene - graft - maleic anhydride/clay ». *Polymer degradation and stability* 89, 2005, P. 418-426
- [35]- P. Kiliaris, C.D. Papispyrides, « Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy». *Progress in Polymer Science* 35, 2010, P. 902–958
- [36]- Hao Zou, Qin Zhang, Hong Tan, Ke Wang, Rongni Du, Qiang Fu, « Clay locked phase morphology in the PPS/PA66/clay blends during compounding in an internal mixer». *Polymer journal*, 47, 2006, P. 6–11
- [37]- Kusmono, Z.A. Mohd Ishak , W.S. Chow , T. Takeichi, Rochmadi, «Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites ». *Polymer Journal* 44, 2008, P. 1023–1039
- [38]- F. Rault, C. Campagne, M. Rochery, E. Devaux, « Mise en œuvre et propriétés de nanocomposites Polypropylène/Polyamide-6/Argile modifiée pour l'obtention de fils et surfaces

- textiles à hautes performances ». 34^{ème} Journées d'Études des Polymères, France, 24 - 29 Septembre 2006
- [39]- Ludovic Cauvin, Naresh Bhatnagar, Mathias Brieu, Djimédo Kondo, «Experimental study and micromechanical modeling of MMT platelet-reinforced PP nanocomposites : Étude expérimentale et modélisation micromécanique des nanocomposites à renforts plaquettaires». *Comptes Rendus Mécanique*, Vol. 335, 2007, P. 702-70
- [40]- Jérémie Souletin, Jean Michel Gloaguen, Jean-Marc Lefevbre, S. Boucard, Jannick Duchet, Jean-Francois Gérard, «Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des mélanges polypropylène/argile ». *Matériaux*, 2002, P. 1-5
- [41]- Lee H. S., Fasulo P. D., Rodger W. R., Paul R. D., « Morphology and mechanical properties, polymer», *TOP based nanocomposites*. Part 1, Vol. 46, 2005, P. 11673-11689
- [42]- A. Rihini, J. Michel-Brendle, D. Burget, « Nanocomposites argile / polymère par photopolymérisation ». *Matériaux*, 2006, P. 1-10
- [43]- Huitric J. Ville, J., Médéric, P., Moan, M., Aubry, T., « Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends : Effect of clay weight fraction», *Journal of rheology*, Vol. 53, N°5, 2009, P. 1101-1119
- [44]- Bruno Vergnes, Stéphan Puissant, « Extrusion : Extrusion monovis, partie 1 ». *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, AM 3 650, 2002, P.1-16
- [45]- Hervé Desplanches, Jean-Louis Chevalier, « Traité génie des procédés : Mélange de milieux pâteux de rhéologie complexe », *Techniques de l'ingénieur*, 1999, P. 4-6
- [46]- J. Denault, and J.I. Dickson, «Mechanical behaviour of injection molded PS/PE blends: fracture toughness vs. fatigue crack propagation». *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 39, n°6, 1999, P. 1119-1129
- [47]- Bichari Samira, « Comportement rhéologique et mécanique d'un mélange de polyéthylène / polystyrène. Influence du compatibilisant». *Mémoire de magistère de l'UMBB*, algérie, 2006, P. 69-81
- [48]- Asma Gaboune, «Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite ».Thèse pour l'obtention du grade de maître es sciences (M. Se.), Québec, 2006, P. 37
- [49]- Zohra Dali-Youcef, Hassiba Bouabdasselem, Nouredine Bettahar, «Élimination des composés organiques par des argiles locales », *C. R. Chimie 9*, 2006, P. 1295-1300
- [50]- J.Y. Laurent, A. Alberecht, «L'utilisation de la diffraction laser pour la détermination de la granulométrie : application aux sols, agrégat, perte en terre ». (*F. W. I.*), France, 2000, P. 328
- [51]- F.Michel, L. Courard, « Apport de la granulométrie laser dans la caractérisation physique des fillers calcaires », 2006
- [52]- N. Sbirrazzuoli. Versavaud Sophie Martinais Romain, « La température de transition vitreuse : mise en évidence et intérêts industriels». *Master Professionnel Matériaux Qualité Management*, paris, 2007, P. 11-14
- [53]- T. Hatakeyama and F. X Quinn, «Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science». Second Edition, *John Willey & Sons*, New York, 1999, P. 11
- [54]- Raphaël Mermillod-Blondin, « Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers », *Séminaire des Géomatériaux*, Mars 2003, P. 1-33
- [55]- J. Faerber, «Microscopie électronique à balayage. Microanalyse X par sonde électronique», Institut des matériaux de Strasbourg, 2004, P. 4

- [56]- Patricia Krawczak, « Essais des plastiques renforcés, essais sur éprouvettes planes et barreaux ». *Techniques de l'ingénieur, traité plastique et composite*. AM5405, 1997, P.1-21.
- [57]- Michael F. Ashby et David R. H. Jones, « Matériaux, Tome1. Propriétés et applications », 1991, P. 278
- [58]- Liu N C, Baker W E, « Reactive polymers for blend compatibilization». *Advances in Polymer Technology*, 11 (4), 1992, P. 249-262
- [59]- A. Crespy, B. Joncour, J.P. Prevost, J.P. Cavrot, C. Caze, « Étude de la compatibilité d'un système polyamide/phase caoutchoutique modifiée par l'anhydride maléique, I. Étude de la modification de la phase caoutchoutique par l'anhydride maléique ». *European Polymer Journal*, France, Vol. 23, 2003, P. 279-282
- [60]- Benalia Kouini , Aicha Serier, « Properties of polypropylene/polyamide nanocomposites prepared by melt processing with a PP-g-MAH compatibilizer», *Materials and Design* 34 2012, P. 313–318
- [61]- Haiyun Ma, Zhongbin Xu, Lifang Tong, Aiguan Gu, Zhengping Fang, « Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties ». *Polymer Degradation and Stability*.91, 2006, P. 2951-2959
- [62]- Rongrong Qi, Junling Qian, Zhefeng Chen, Xing Jin, Chixing Zhou, « Modification of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Terpolymer by Graft Copolymerization with Maleic Anhydride in the Melt. II. Properties and Phase Behavior», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 2004, P. 2834-2839
- [63]- I. Ben Fredj et D. Mihoubi, « Séchage par Infrarouge de la bentonite et du kaolin, Partie 1: Caractérisation physico-chimique et cinétique de séchage ». *Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08 Tunisie*, 2008, P.79-88
- [64]- Jose-Marie Lopez Cuesta, « Elaboration et performances des nano-composites a matrice polymère : application a la réaction au feu des matières plastiques ». *Pole Polymères Avances CMGD/EMA*. Journée ACT-NANO, 16 Janvier 2009
- [65]- Gerald H. Ling, Montgomery T. Shawa, « Crystalline crosslinked microparticles from immiscible blends of polyethylene and polystyrene». *Polymer* 50, 2009, P. 4917- 4925
- [66]- Choi W. J., Kim S. H., Kim Y. J., Kim S. C, « Synthesis of chain-extended organifier and properties of polyurethane/clay nanocomposite». *Polymer*, Vol. 45, 2004, P. 6045-6057
- [67]- S-M- Lai, W. C. Chen and X.S –Zhun , « Melt mixed compatibilized polypropylene /clay nanocomposites: Part 1 – the effect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties ». *Composites: Part A, applied science and manufactory* 40, 2009, P.754–765.
- [68]- A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski J.R. Banerjee, « Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties, Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement ». London, *Thermochimica Acta* 453, 2007, P. 75–96
- [69]- Luljeta Raka, Gordana Bogoeva-Gaceva, Kangbo Lu, Joachim Loos, « Characterization of latex-based isotactic polypropylene/clay nanocomposites». *Polymer* 50, 2009, P. 3739–3746
- [70]- Marcus Heindl, Maria-Kristin Sommer, Helmut Münstedt, « Morphology development in polystyrene/polyethylene blends during uniaxial elongation flow». *Reol Acta* 44, 2004, P. 55-70
- [71]- Jean-Michel Gloaguen, Jean-Marc Lefebvre, « Nanocomposites polymères / silicates en feuilletés », *Techniques de l'Ingénieur*, 2007, Réf. N2615

- [72]- A. Naceri1, et A. Vautrin, « Caractérisation du comportement mécanique d'un composite (tissu de verre/résine époxyde) à différentes périodes de vieillissement hygrothermiques ».France, *Afrique Science* 02(2), 2006, P. 131-141
- [73]- Gottfried W, Ehenstein Fabienne Montagne, « matériaux polymère : structure, propriétés et applications », 2000, P. 227
- [74]-Tracey Appleby,Ferenc Cser, Graeme Moad, Ezio Rizzardo and Con Stavropoulos , «Compatibilisation of polystyrene-polyolefin blends Impact properties », *Polymer Bulletin* 32, 1994, P. 479-485
- [75]- V. Rek, N. Vranjes, Ž. Jelcic, M. Mlinac-Misak, « Propriétés mécaniques et résistance au fluage dans les mélanges HDPE /PS avec SEBS ». *Compte rendu de la 8^{ème} polymères technologies avancées, symposium international*, 2005
- [76]- L. cauvina, D. Kondo, M. Brieu, N. Bhatnagar, « Comportement mécanique non linéaire de nanocomposites à renforts plaquettaires : étude expérimentale et modélisation micromécanique ». *19^{ème} Congrès Français de Mécanique, Marseille*, 2009
- [77]- L. Cauvin, N. Bhatnagar, M. Brieu, M. Naït-Abdelaziz, D. Kondo, « Etude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement des nanocomposites à renforts plaquettaires ». *18^{ème} Congrès Français de Mécanique Grenoble*, Lille 1. 27-31 août 2007
- [78]- Chungui Zhao, Huaili Qin, Fangling Gong, Meng Feng, Shimin Zhang, Mingshu Yang, « Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites ». China. *Polymer Degradation and Stability* 87, 2005, P. 183-189
- [79]- R. Farhi, C. Morel, J. Chéron, *avec la participation du centre d'étude des matières plastiques*, « Plastiques et adjuvants, hygiène et sécurité ». Institut national de recherche et de sécurité INRS, 2006, P. 46
- [80]- Christian Penu, « Traité matériaux non métalliques : Polyéthylène haute densité PE-HD », *Technique de l'ingénieur*, A3 315, 2011, P. 1-10
- [81]- G. Natta, P. Corradini, and P. Gains, « Chain conformation of polypropylenes having a regular structure». *Macromolecular chimie*, T. 3, 1960, P.238-242
- [82]- Michel Fontanille., Yves Gnanou, « Cours de Chimie et Physico-chimie Des Polymères », *Ecoles d'ingénieurs*. Paris, 2002, P. 478-485
- [83]- Philippe Heim, Olivier de Linares et Laure Hym, « Polystyrène et copolymères de styrène », *Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites*. AM 3 340, 2002, P. 1-7.
- [84]- Anne Demogeot. « Polystyrène ». *Technique de l'ingenieur*, Réf. J 6 551, 1993
- [85]- Philliope Hem, Laure Hym, « Polystyrène et copolymère de styrène ». *Technique de l'ingenieur*, Réf. AM 3 340, 2002
- [86]- Andrea Puccia, Chiara Barsocchi^a, Riccardo Rausa, Luigi D'Elia, Francesco Ciardella, « Alder ene functionalization of polyisobutene oligomer and styrene-butadiene-styrene triblock copolymer ». *Polymer* 46, 2005, P. 1497–1505
- [87]- V. L. Lasalle, M. D. Failla, Enriquem. Vallés, Carmenm. Cepeda-Jiménez, Rosa Torregrosa-Maciá and José Miguel Martín-Martínez, «Chemical modification of styrene – butadiene –styrene (SBS) rubber by reactive grafting with maleic anhydride», *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 12, 2003, P. 1713–1726
- [88]- Sclvons M. Franquinet P. Carlier V. et al., « Quantification of maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titration ans FTIR spectroscopy», *polymer*, Vol.41, 2000, P.1989-1999

-
- [89]- Nachtigall S., Baumhardt Neto R., « A factorial design applied to polypropylene functionalization with maleic anhydride », *polymere engineering and science*, Vol. 39, N°.4, 1999, P. 630-637
- [90]- De Roover B., Slavovs M., Carlier V. et al., « Molecular characterization of maleic anhydride functionalized polypropylene », *journal of polymer science : part A : polymer chemistry*, vol. 33, 1995, P.829-842
- [91]- Papke N. et Karger-Kocsis J., « Determination methods of grafting yield in glycidyl methacrylate-grafted ethylene-propylene/diene rubber (EPDM-g-GMA) : correlation between FTIR and ¹H-NMR analysis », *journal of applied polymere science*, vol.74, 1999, P. 2616-2624

Annexes

Annexe I

CARACTERISATION DES PRODUITS UTILISES

I.1. POLYETHYLENE

I.1.1. Définition

Le polyéthylène (PE) est un polymère thermoplastique de grande diffusion, qui possède la structure chimique la plus simple. Il appartient à la grande famille des polyoléfines. C'est le polymère de synthèse le plus important, sa production mondiale annuelle étant voisine de 54 millions de tonnes [79].

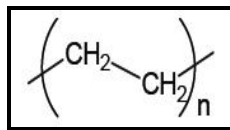


Figure 31 : Motif de répétition du Polyéthylène

I.1.2. Structure des différents polyéthylènes

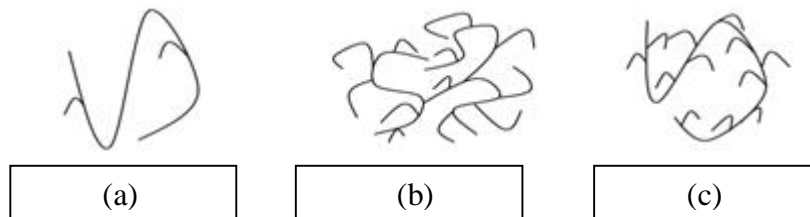


Figure 32 : Structure des différents polyéthylènes

Le polyéthylène existe sous trois formes possibles, suivant les voies de synthèse utilisées :

- Le PEHD, polyéthylène haute densité synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée base titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1%0 carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970 g/cm³ (Figure 32 a) [80].
- Le PEbd, polyéthylène basse densité synthétisé sous forte pression par polymérisation radicalaire. Contrairement au PEHD, le PEBD présente un nombre élevé de ramifications relativement importantes (de l'ordre de 60%0 carbone) directement responsables de sa faible masse volumique (de 0.915 et 0.935 g/cm³) (Figure 32 b),

- Le PEBDL, polyéthylène basse densité linéaire obtenu par copolymérisation par catalyse Ziegler ou métallocène d' α -oléfine sous forte pression. La teneur en branchements latéraux ainsi que leur longueur sont contrôlées en fixant le type et la concentration de monomères avant réaction (Figure 32 c) [81].

I.1.3. Propriétés physiques et thermiques de quelques polyéthylènes

Quelques propriétés physiques et thermiques sont présentées dans le tableau suivant

Tableau 12 : Propriétés physiques et thermiques de différents Polyéthylènes

propriétés	PEHD	PEBD
Masse volumique (g/cm ³)	0.955-0.070	0.915-0.935
Transition vitreuse (°C)	-110	-110
Température de fusion à l'équilibre thermodynamique (°C)	128-135	110-120

I.1.4. Propriétés mécaniques des polyéthylènes

A la température ambiante, le polyéthylène est un matériau bi-phasique dont l'une des phases est un élastomère amorphe, l'autre étant constituée de cristallites rigides. Ses propriétés mécaniques à l'état solide vont dépendre de plusieurs paramètres :

- La proportion des deux phases,
- La perfection des cristallites,
- La ténacité de la phase amorphe,
- La cohésion entre les deux phases et entre les cristallites (molécules de liaison).

Ces paramètres sont directement liés à la structure des chaînes, à savoir, à leurs longueurs, à la répartition moléculaire, au nombre de ramifications, à leur nature, leurs longueurs et leurs répartitions. Le taux de cristallinité dépendra donc du taux de ramification de la chaîne.

Plus les ramifications seront nombreuses et longues, plus les taux de cristallinité seront faibles, puisqu'elles gêneront la réorganisation des chaînes macromoléculaires.

Le tableau 13 montre les propriétés mécaniques des différents types de polyéthylènes.

Le tableau 13: Propriétés mécaniques des différents types de polyéthylènes.

Propriétés	PEHD	PEBD		PEBDI	
		Film	plaquette	film	plaquette
contrainte au seuil d'écoulement - traction- (MPa)	25-30	8-15.5/7-10		9-20/10-20	
Résistance rupture (MPa)	30-35	9-23/8-10		20-30/10-13	
Module d'élasticité en traction (MPa)	800-1100	200-500/190-280		200-600/210-550	
Allongement rupture %	500-1100	150-1100/300-800		600-1200/500-550	
Dureté shore D	66	40-47/40-47		46-63/46-63	

A température ambiante, le polyéthylène se trouve au-dessus de sa température de transition vitreuse. La phase amorphe est caoutchoutique et influence le comportement mécanique.

Les propriétés mécaniques des Polyéthylènes sont également dépendantes du taux de cristallinité et de la masse moléculaire. Ainsi, dans le cas d'un PEBD, l'augmentation de la masse volumique, donc de la cristallinité, provoque une amélioration du module en flexion.

A l'opposé, cette augmentation provoque une diminution de la ductilité et de la résistance à l'impact [82].

I.2. POLYSTYRENE

I.2.1. Définition

La compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères a permis le développement d'une famille variée de polymères styréniques avec des propriétés différentes allant du transparent à l'opaque, du cassant au résistant aux chocs, du rigide à l'élastomérique [83].

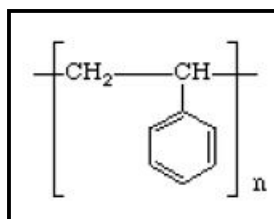


Figure 33 : Formule chimique du polystyrène

Industriellement, le polystyrène est fabriqué en partant de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthyle-benzène, lequel est l'hydrogène est soumis à un cracking. C'est actuellement le procédé employé en Allemagne et en Amérique. Pour des raisons économiques, celle-ci partirait aussi de l'isopropylbenzène, soumis aussi au cracking [84].

I.2.2. Les différents types du polystyrène :

On peut les classés comme suite :

- **Le polystyrène cristal ou dense** : Celui-ci regroupe par exemple les ustensiles, les barquettes en plastique, les verres ...
- **Le polystyrène choc ou haut impact** : utilisé le plus souvent dans le domaine de l'industrie. Il s'agit d'ajouter, lors de la fabrication du polystyrène, un agent spécial permettant d'augmenter sa résistance aux chocs.
- Enfin, **il y a le polystyrène expansé ou PSE** : Celui-ci peut être également appelé le styromousse. Il s'agit de polystyrène dans lequel a été ajouté un agent expanseur lors de sa fabrication.

Le polystyrène expansé, mousse blanche et rigide, est très employé pour l'isolation thermique dans le bâtiment et dans l'emballage ainsi que pour la protection contre le choc. Il est aussi utilisé pour la construction des décors de cinéma et de télévision. Cela en fait une matière légère constituée de plus de 80% d'air [85].

Annexe II

GENERALITES SUR LE PROCEDE DE GREFFAGE

II.1. Généralités

Même si l'étude du greffage de fonctions anhydride maléique sur les polyoléfines est un sujet ancien, il motive toujours de nombreux travaux de recherches aussi bien universitaires qu'industriels. Depuis quelques années, les producteurs de matières plastiques proposent des gammes de polymères greffés de plus en plus diversifiées, en termes de taux de greffage ou de structure des chaînes macromoléculaires, par exemple. Voici une liste (non exhaustive) de produits commerciaux :

- Les Fusabond[®] de DUPONT ;
- Les Orevac[®] d'ATOFINA ;
- Les Admer[®] de chez MITSUI ;
- Les Epolène[®] de la compagnie EASTMAN KODAK ;
- Les Polybond[®] de BP CHEMICALS...

Si l'intérêt porte aux polyoléfines greffées est si grand, c'est que la fonctionnalisation des chaînes par des groupements polaires permet l'élargissement du domaine d'application de ces matériaux. Le polyéthylène et le polystyrène présentent de multiples utilisations, du fait de leurs nombreux avantages (faible coût, bonnes propriétés mécaniques et physiques...). Cependant, leur faible niveau d'interaction avec des composés plus polaires, liée à la polarité basse et à leur forte cristallinité, limite parfois les applications. L'ajout d'une petite proportion de polyoléfines greffées dans une phase pure est l'une des voies les plus efficaces d'amélioration des propriétés d'adhésion.

La fonctionnalisation des chaînes apolaires par les cycles anhydride maléique s'effectue principalement par voie radicalaire. A première vue la procédure semble simple, il "suffit" de mettre en contact des chaînes macromoléculaires, avec un amorceur radicalaire et des molécules insaturées d'anhydride maléique. Pratiquement, la réalisation du greffage est complexe, car elle nécessite une bonne compréhension des phénomènes mis en œuvre ainsi qu'un contrôle strict du procédé et des conditions expérimentales, de sorte à obtenir un produit final aux caractéristiques voulues.

II.2. Procédé de greffage

Cette réaction de greffage peut être effectuée selon différentes méthodes :

- Par voie solvant dans laquelle le polymère est dissout dans un solvant à chaud, comme le toluène ou le xylène. Un taux faible de peroxyde et d'anhydride maléique sont ajoutés à la solution. Après un temps long de réaction (plusieurs heures), le polymère est précipité puis les résidus de solvant et d'anhydride maléique non réagi sont extraits.
- Par voie fondue dans laquelle les trois constituants, le polymère, l'anhydride maléique et le peroxyde sont introduits en extrudeuse. Cette insertion peut être simultanée ou dissociée pour permettre une bonne homogénéisation du polymère et de l'anhydride maléique avant l'incorporation du peroxyde.

Le mécanisme de greffage d'anhydride maléique sur le copolymère SBS a été largement décrit dans de nombreuses études [86] et il apparaît qu'aucun mécanisme proposé ne fait l'unanimité. Les points de discorde sont principalement axés sur la possibilité d'homopolymérisation des chaînes greffées. Le greffage s'effectue en présence de peroxyde organique selon :

- Le peroxyde est dissocié en radicaux sous l'effet de la température.
- Ces radicaux réagissent principalement avec les carbones tertiaires des macromolécules PP ce qui provoquent leurs coupures par β -scission.
- Les macrochaînes porteuses de radicaux réagissent alors avec l'anhydride maléique et celui-ci est alors greffé sur la chaîne principale par dismutation.

II.3. Réactions chimiques de greffage

Les réactions chimiques sont classées en 4 grandes catégories en fonction du type de réaction: addition, échange, ouverture de cycle et liaison ionique.

II.4. Estimation du taux de greffage

La détermination des taux de fonctionnalisation et des espèces greffées après réaction apparaît également comme un sujet sensible à la lecture des travaux antérieurs. En effet, la présence d'anhydride maléique non-réagi, également les formes acide ou anhydride maléiques suivant le milieu rend difficile l'analyse [87].

Dans le but de caractériser les espèces greffées, il est nécessaire de séparer les molécules d'anhydride maléique non-réagies. Pour cela, les méthodes d'extraction ou le maintien en température dans le but d'éliminer les molécules résiduelles d'anhydride maléique sont utilisées [88].

Les taux de greffage rencontrés sont au maximum de l'ordre de quelques pourcents. Deux méthodes sont principalement utilisées pour quantifier :

- **Le dosage chimique** des fonctions greffées, direct ou en retour, éventuellement après hydrolyse des cycles. Classiquement, une base minérale en solution alcoolique est utilisée. Le dosage est réalisé à chaud, à une température suffisante pour que le polymère soit solubilisé.

Cette méthode présente de nombreux inconvénients : la température élevée, la faible solubilité des bases utilisées dans le solvant de dissolution des polyoléfines (toluène, xylène), la présence d'alcool dans le milieu de dosage ou encore la possibilité de séparation de phases en cours de dosage. Une amélioration possible de cette méthode consiste à utiliser une base organique soluble dans le solvant de dissolution du polymère [89].

- **L'Infra-Rouge à transformée de Fourier**: cette méthode est basée sur l'exploitation des bandes de vibrations caractéristiques des carbonyles de l'anhydride maléique. Les spectres sont réalisés sur des films de polymère de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Un pic de référence est choisi parmi les pics caractéristiques de la chaîne polymère pour pouvoir faire abstraction de l'épaisseur de l'échantillon. Avec cette méthode, un étalonnage est nécessaire. Il est réalisé soit par titrage chimique soit à partir de produits de composition connue (mélange anhydride succinique/polymère ou poly (anhydride maléique)/polymère) [90], soit par RMN du proton [91]. Il semble que la méthode par IRTF soit plus satisfaisante, car elle implique d'erreur expérimentale moindre. Cependant elle nécessite un étalonnage rigoureux et fiable.

Annexe III

FICHES TECHNIQUES

ATOFINA

LACQRENE ® 1540

Polystyrène cristal

Description :

Le LACQRENE ® 1540 est un polystyrène fluide destiné à l'extrusion ou à l'injection. En extrusion, il permet d'augmenter les cadences d'extrusion et de thermoformage en dilution avec un super choc (de type LACQRENE ® 7240). En moulage par injection, le LACQRENE ® 1540, de par sa faible viscosité à haut gradient de cisaillement a une injectabilité proche de celle du LACQRENE ® 1811, et présente en outre l'avantage d'une température de ramollissement plus élevée.

Application :

- Feuillet laitières, gobelets (dilution avec du polystyrène choc)
- Injections diverses : boîtes et étuis, articles divers, articles de bureaux, mercerie, fournitures scolaires, corps de stylos et jouets, bacs pour réfrigérateurs.

Propriétés :**Rhéologiques**

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Indice de fluidité (200°C-5kg)	ISO 1133H	G/10mn	12

Electriques

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Rigidité diélectrique	-	Kv/mm	135
Résistivité artificielle	ISO IEC 93	Ohms	>10E+14

Thermiques

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Température Vicat 10N (Montée en T°=50°C/h)	ISO 306A50	°C	91
Température Vicat 10N (Montée en T°=50°C/h)	ISO 306B50	°C	86
Température de fléchissement sous charge 1.8 MPa non recuit	ISO 75-2A	°C	73
Température de fléchissement sous charge 1.8 MPa recuit	ISO 75-2A	°C	83
Coefficient de dilatation linéaire	-	mm/°C	7.10E-5

Mécaniques

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Choc Charpy non entaillé	ISO 179/leU	KJ/m ²	8
Contrainte de traction à la rupture	ISO 527-2	MPa	42
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	2
Module d'élasticité en traction	ISO 527-2	MPa	3100
Module d'élasticité en flexion	ISO 178	MPa	2900
Dureté Rockwell	ISO 2039-2	-	L70

Divers

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	ISO 1183	g/cm ³	1.05
Retrait au moulage	-	%	0.4-0.7
Absorption d'eau	ISO 62	%	<0.1

ATOFINA : Filiale d'un groupe international dont les activités incluent la production d'hydrocarbures, le raffinage et la distribution de produits pétroliers et la chimie.

PEHD

پساینگ

Sabic

LADENE M80064 Series

HDPE for Injection Molding

Applications typiques :

Les séries LADENE M80064 sont conçues pour convenir à la fabrication des objets moulés par injection, des caisses, des plateaux, des seaux industriels et d'autres.

Propriétés physiques	Unité	Valeur	ASTM méthode
Indice de fluidité (MFI)	G/10min	8.0	D-1238
Densité	G/cm ³	0.964	D-1505
Point de ramollissement vicat	°C	128	D-1525
Module d'élasticité à 1% d'élongation	MPa	1243	D-638
Résistance à la traction	MPa	23	D-638
Contrainte à la rupture	MPa	15	D-638
Allongement à la rupture	%	650	D-638
Izod impact	J/m	48	D-256
Dureté (Shore D)	-	69	D-2240
ESCR (100% Igepal), F ₅₀	Hrs	3	D-1693B

Conditions de traitement :

Les conditions typiques de moulage des séries M80064 sont :

- Température de fusion °C (°F)= 230-275 (450-525)
- Température de moulage °C(°F)= 32-38 (90-100)
- Pression d'injection MPa (PSI)= 69-89 (10000-13000)

ENIP : Entreprise Nationale de l'Industrie Pétrochimique

Annexe IV

IV.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau 14 : Résultats expérimentaux des essais de choc Charpy de différentes formulations

N° Echantillon	% PEHD	% PS	% SBS	% Argile	Résistance au choc (KJ/m ²)	
					Moyenne	Ecart type
F1	100	0	0	0	Eprouvette non rompue	
F2	70	30	0	0	20.4866	2.3396
F3	30	70	0	0	20.5066	0.7919
F4	0	100	0	0	19.1433	1.2345
F11	95	0	5	0	Eprouvette non rompue	
F22	65	30	5	0	11.0766	0.4772
F33	30	65	5	0	14.3766	0.5426
F44	0	95	5	0	7.1966	0.06350
F22/01	65	30	5	0.1	13.1500	0.8626
F22/05	65	30	5	0.5	12.8133	1.5551
F22/1	65	30	5	1	9.3800	1.2223
F22/3	65	30	5	3	8.7900	2.2061
F22/5	65	30	5	5	5.4633	0.7836
F22/7	65	30	5	7	8.5533	1.1478

Propriétés mécaniques :**Tableau 15 : Résultats expérimentaux des essais mécaniques pour les différentes formulations**

N° Echantillon	% PEHD	% PS	% SBS-g-MA	% Argile	Contrainte à la rupture (MPa)		Allongement à la rupture (%)		Module d'Young (Mpa)	
					Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
F1	100	0	0	0	Rupture non détectée		Rupture non détectée		496,208333	27,4510438
F2	70	30	0	0	28,42	0,26981475	8,78333333	0,47048438	551,26	72,2577269
F3	30	70	0	0	33,5333333	0,20805982	2,20333333	0,35826744	792,173333	65,996579
F4	0	100	0	0	34,7266667	0,8843202	1,65333333	0,08178563	1170,74333	45,2970422
F11	95	0	5	0	Rupture non détectée		Rupture non détectée		466,36	26,850041
F22	65	30	5	0	24,81	0,19026298	4,53	0,32383123	528,163333	69,8501262
F33	30	65	5	0	27,5966667	0,42695303	1,81666667	0,03681787	680,593333	22,531271
F44	0	95	5	0	26,04	0,29439203	2,84	0,57288742	1032,40833	105,759086
F22/01	65	30	5	0.1	25,0466667	0,24280765	3,54666667	0,4700591	524,032	14,6075416
F22/05	65	30	5	0.5	24,4833333	0,34179266	6,33666667	1,30696425	554,002	35,1205796
F22/1	65	30	5	1	24,57	0,35814336	5,02	1,21006887	529,226667	34,7179555
F22/3	65	30	5	3	24,74	0,11224972	4,73	0,16309506	541,879667	39,7458814
F22/5	65	30	5	5	24,79	0,05887841	3,84666667	0,10530379	568,738333	16,7816569
F22/7	65	30	5	7	24,07	0,38496753	3,47333333	0,32190406	571,706667	13,4342299

Tableau 16: Résultats expérimentaux de l'analyse calorimétrique DSC

Echantillon N°	% Argile	Tg (°C)	Enthalpie (J/g)	Effet
F22	0	133.305	94.0082	Endothermique
F22/01	0.1	133.777	123.8792	Endothermique
F22/1	1	134.060	124.4528	Endothermique
F22/3	3	134.570	136.2713	Endothermique
F22/5	5	147.771	191.23837	Endothermique

Vitesse de chauffage : 10°/min

Flux d'azote : 40 ml/min

Tableau 17 : Résultats expérimentaux de l'analyse thermogravimétrique TGA

Formulations	Taux d'argile (%)	T _d °C	Résidu à 500°C (%)
F22	0	394.590	0.2572
F22/05	0.5	388.598	0.6869
F22/3	3	420.906	2.9030
F22/5	5	426.129	3.3640
F22/7	7	433.390	5.9740

Température : jusqu'à 500°C

Vitesse de chauffage : 10°/min

Flux d'argon : 40 ml/min

IV.2. LES EQUIPEMENTS UTILISES

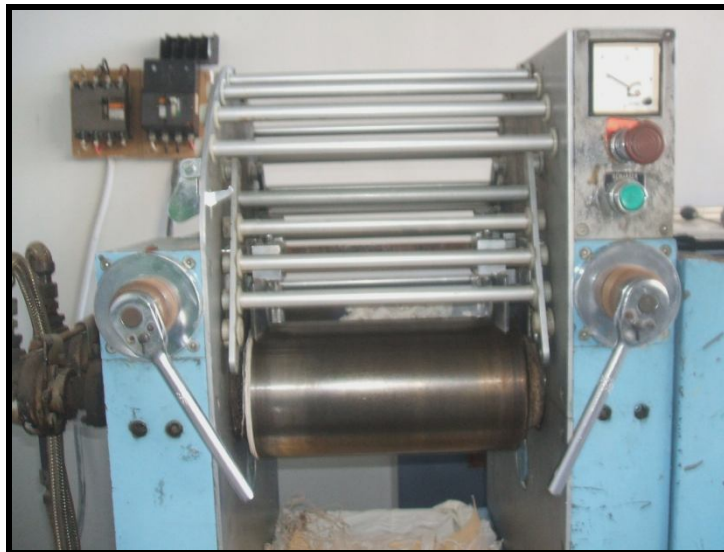


Figure 34 : Mélangeur à deux cylindres type FARREL BRIDGE

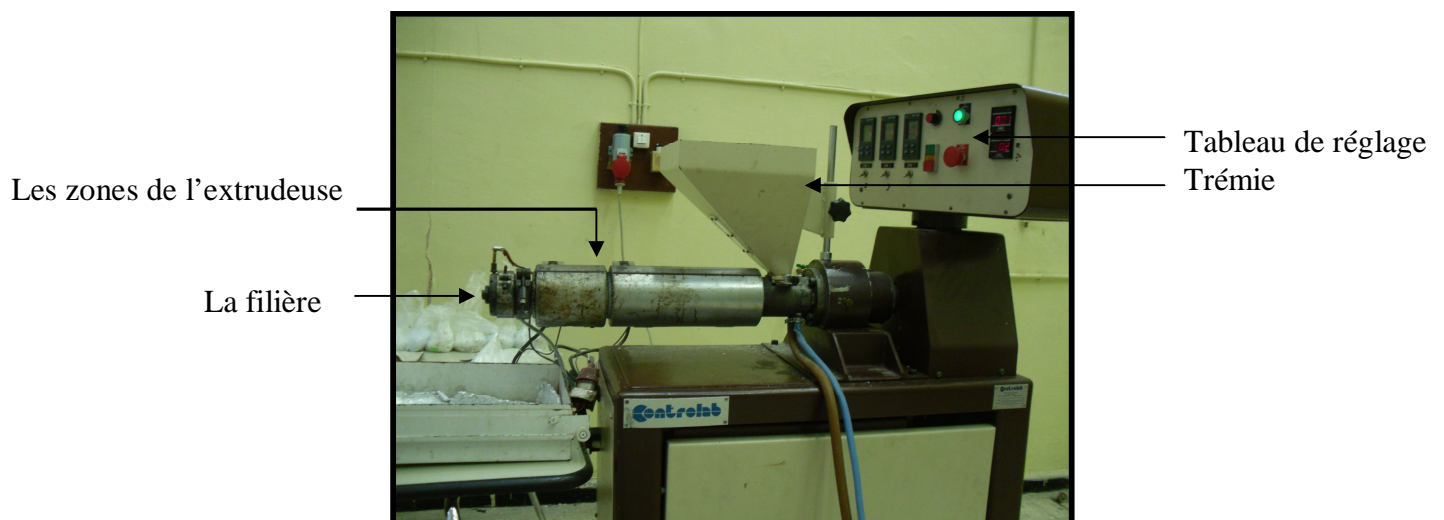


Figure 35 : Extrudeuse mono-vis CONTROLAB

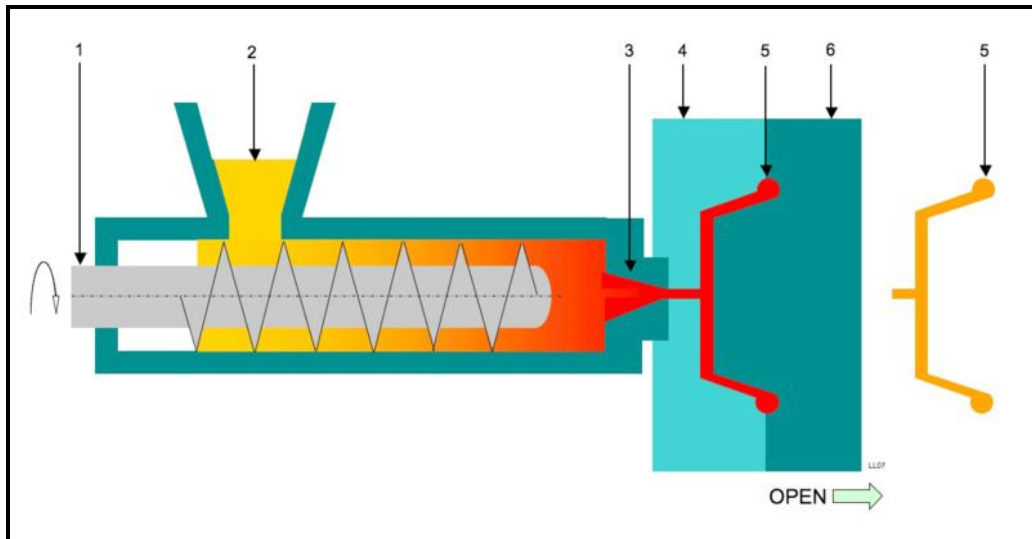


Figure 36 : Principe de la machine à injection

1. Vis de plastification contrôlée par la presse
2. Trémie d'alimentation
3. Buse d'injection
4. Partie fixe du moule
5. Empreinte/pièce
6. Partie Mobile du moule



Figure 37: Appareil de diffraction de rayon X



Figure 38 : Appareil pour analyse granulométrie laser



Figure 39 : Appareil pour analyse thermogravimétrique

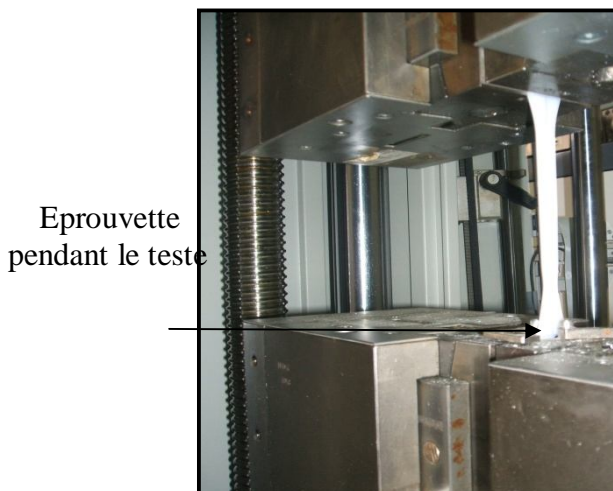


Figure 40 :

Installation du DSC



Figure 41 : Microscope électronique à balayage



Eprouvette
pendant le teste



Figure 42 : Appareil pour l'essai de traction