

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

Magister

En Physicochimie Analytique

Intitulé

Synthèse et caractérisation de NANOBLEND
Polyéthylène haute densité-Polystyrène/monmorillonite(PEhd-
PS/MMT) et
Polyéthylène basse densité-
Polystyrène/monmorillonite(PEbd-PS/MMT)

OPTION

Chimie-physique

PAR

HAMZA Djamel eddine

SOUTENU LE : / /2009

Devant le Jury :

Président :	A.HAOUAM	Prof	Université de constantine
Rapporteur :	S.BENSAAD	Prof	Université de constantine
Examineurs:	W.KAABAR	M.C	Université de constantine
	K.DJEBBAR	Prof	Université de constantine

Dédicaces

*J'ai l'honneur et le plaisir de dédier ce travail
A Mes chers parents pour leur soutien et leur
encouragement*

*A chaque instant de ma vie scolaire et
universitaire*

A Mes sœurs et Mes frères

*A Tous les collègues surtout les étudiants de
magister et de doctorat*

Garçons et filles

A Tous mes proches de mon cœur

A Tous les personnes que j'aime Beaucoup

Hamza Djamel Eddine

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire du génie des procédés (polymère) université setif et l'usine CALPLAST zone industrielle setif.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères et le plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement . je voudrais particulièrement remercier:

M^r :A.BENMEKIDECHE, M^rM.ZERRARI

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon encadreur **PR:s.bensaad** le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

Je remercie **M^{er} A.HAOUEM**, professeur à l'université mentouri de constantine , pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de presider le jury de soutenance de ce memoire.

J'exprime toute ma gratitude à **M^{me} W.KAABAR** maitre de conference à l'université mentouri de constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à **M^{er} K.DJABBAR**, professeur de à l'université mentouri de constantine d'avoir accepté de faire partie de ce jury ce travail.

Ainsi que tous ceux et toutes celles qui ont toujours été très ouverts à mes multiples questions et interrogations.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Partie théorique

Chapitre I: Nanocomposites

I.1 Morphologie des nanocomposites et caractérisation.....	02
I.2.Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et Caractérisation.....	04
I.2.1 Polymérisation in situ.....	04
I.2.2 Utilisation de solvant.....	05
I.2.3 Mélange à l'état fondu.....	05
I.3 Comportement rhéologique des nanocomposites.....	09

Chapitre II : Les argiles

II1. Présentation générale.....	13
II1.1 Définitions des argiles.....	13
II1.2Nomenclature des argiles.....	13
II1.3 Montmorillonite (TOT M+).....	23
II2. Microstructure de la bentonite.....	29
II2.1 Le feuillet.....	30
II2.2 La particule primaire.....	30
II2.3 L'agrégat.....	33
II3. Argile modifiée.....	34

Chapitre III: Polymère, Polyoléfines

III 1 CLASSIFICATION DES POLYMERES ORGANIQUES.....	36
III 1.1 Selon leur origine.....	36
III.1.1.1 Les polymères naturels.....	36
III.1.1.2 Les polymères artificiels.....	36
III.1.1.3 Les polymères synthétique.....	36
III 1.2 Selon leur domaine d'application.....	36
III 1.2.1 Les polymères de grande diffusion.....	37
III 1.2.2 Les polymères techniques.....	37
III 1.2.3 Les polymères spéciaux.....	37
III 1.3 Selon leur structure.....	37
III 1.3.1 Celle des polymères linéaires.....	37
III 1.3.2 Celle des polymères bidimensionnels.....	37
III 1.3.3 Celle des polymères tridimensionnels.....	38
III 2. Les polyoléfines.....	39
III 2.1 Polyéthylène.....	39
III 2.1.1 Différent types de polyéthylènes.....	39
III 2.1.2 Caractéristiques générales des polyéthylènes.....	39
III 2.2. Polystyrène.....	40
III 2.2.1 -Origine Formule.....	40
III 2.2.2 -Chimie et préparation du monomère.....	41
III 2.2.3 -Polymérisation.....	42
III 2.2.4 -Propriétés.....	43

Partie expérimentale

Chapitre IV : Méthodes de caractérisations

IV 1. Analyses thermiques.....	46
IV 1.1 Indices de fluidité (Melt Flow Index : MFI)	46
IV 2. Analyse mécaniques.....	47
IV 2.1. La dureté SHOR D.....	47
IV 2.2 Comportement au choc.....	47
IV 2.2.1Principe des essais.....	47
IV 2.2.2.2 Méthodes pendulaires.....	48
IV 2.2.2.2.1Principe.....	48
IV 2.2.2.2Méthode Charpy.....	49
IV 2.2.2.3Méthode par flexion d'éprouvettes encastrées à une extrémité.....	50
IV 2.2.2.4Méthode par choc-traction.....	51
IV 2.2.3 Méthode par chute de masse.....	51
IV 2. 3 Traction uniaxiale.....	51
IV 2.3.1Différents types des éprouvettes.....	53

Chapitre v: Résultats et discussions

V.1 Etude du mélange PEbd-PS.....	54
V.1.1 Protocol expérimental.....	54
V.1.2 Propriétés thermiques.....	54
V.3.2.1 Indice de fluidité Melt Flow Index (MFI)	54
V.1.3 Propriétés mécaniques.....	55
V.1.3.1Dureté SHORD.....	55
V.1.3.2 Résistance au choc Charpy.....	57
V.1.3.3 Essais de traction uniaxiale.....	58
V.1.3.3.1Résistance à la traction:Rm.....	58
V.1.3.3.2 Résistance à la rupture : Rr.....	59
V.1.3.3.3 Déformation à la rupture : ϵ_r	60
V.2 Etude du mélange PEbd-PS/MMT.....	62
V.2.1 Propriétés thermiques.....	62
V.2.1.1 Indice de fluidité Melt Flow Index(MFI).....	62
V.2.2 propriétés mécaniques.....	63
V.2.2.1 la dureté SHORE D.....	63
V.2.2.2 la résistance au choc CHARPY.....	64
V.2.3.3 Essais de traction uniaxiale.....	65
V.2.3.3.1Résistance à la traction:Rm.....	65
V.2.3.3.2 Résistance à la rupture : Rr.....	66
V.2.3.3.3 Déformation à la rupture : ϵ_r	67
V.3 Etude du mélange PEhd-PS.....	69

V.3.1. Protocole expérimental.....	69
V.3.2 Propriétés thermiques.....	70
V.3.2.1 Indice de fluidité(Melt Flow Index)	70
V.3.3 Propriétés mécaniques.....	71
V.3.3.1 Dureté SHORD.....	71
V.3.3.2 Résilience au choc Charpy.....	72
V.3.3.3 Essais de traction uniaxiale.....	73
V.3.3.3.1 Résistance à la traction:Rm.....	73
V.3.3.3.2 Résistance à la rupture : Rr.....	74
V.3.3.3.3 Déformation à la rupture : ϵ_r	75
V.4 Etude du mélange PEhd-PS/MMT.....	77
V.4.1 Propriétés thermiques.....	77
V.4.1.1 Indice de fluidité(Melt Flow Index)	77
V.4. 2 propriétés mécaniques.....	78
V.4.2.1 la dureté SHORE D.....	78
V.4.2.2 la résilience au choc CHARPY.....	79
V.4.3.3 Essais de traction uniaxiale.....	80
V.4.3.3.1 Résistance à la traction:Rm.....	80
V.4.3.3.2 Résistance à la rupture : Rr.....	81
V.4.3.3.3 Déformation à la rupture : ϵ_r	82
Conclusion générale.....	84
Liste des figures.....	85
Liste des tableaux.....	89
Références bibliographique.....	91

Introduction générale:

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à matrice semi-cristalline (PEhd-PS, PEbd-PS) renforcée par des charges lamellaire de type montmorillonite. En effet, la montmorillonite présente la particularité d'avoir de très grandes surfaces d'échange, plus du 700m^2 de surface créée, dans le cas optimal (feuillet d'argile exfoliés dans la matrice) qui vont permettre entre autres, des phénomènes de couplage matrice-feuillets d'argiles, de nucléation préférentielle de phase cristalline.

Les objectifs que nous nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de cinq chapitres.

Dans un premier chapitre, une revue bibliographique sur les nanocomposites à renforts lamellaires est effectuée. Celle-ci permet de mettre en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau. Il s'agit également de décrire les morphologies variées et les paramètres influençant les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'argile. Nous nous sommes intéressés au matériau de départ, à savoir la montmorillonite. Nous avons présenté la structure et les propriétés des phyllosilicates en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la montmorillonite au sein de cette famille de minéraux.

Nous proposons dans le chapitre trois, la présentation des matériaux utilisés, en l'occurrence, le polyéthylène et le polystyrène.

Le chapitre quatre introduira les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Enfin le chapitre cinq sera consacré aux résultats obtenus. Dans la discussion qui suivra, nous tenterons d'expliquer les résultats obtenus.

I.1 Morphologie des nanocomposites et caractérisation

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère. Selon les techniques de préparation, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Nous allons donc décrire, dans ce paragraphe, les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir les morphologies ou l'état de dispersion des nanocomposites.

Giannelis et al. [1] et Alexandre et Dubois [2] ont défini un système comme "**intercalé**" quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets.

Cela conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée. Le système est dit "**exfolié**" ou "**délaminé**" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère. Enfin, on définit le système comme "**immiscible**" ou "**microcomposite**" lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés. La Figure I.1 présente schématiquement les différentes morphologies pour les composites à renfort d'argile.

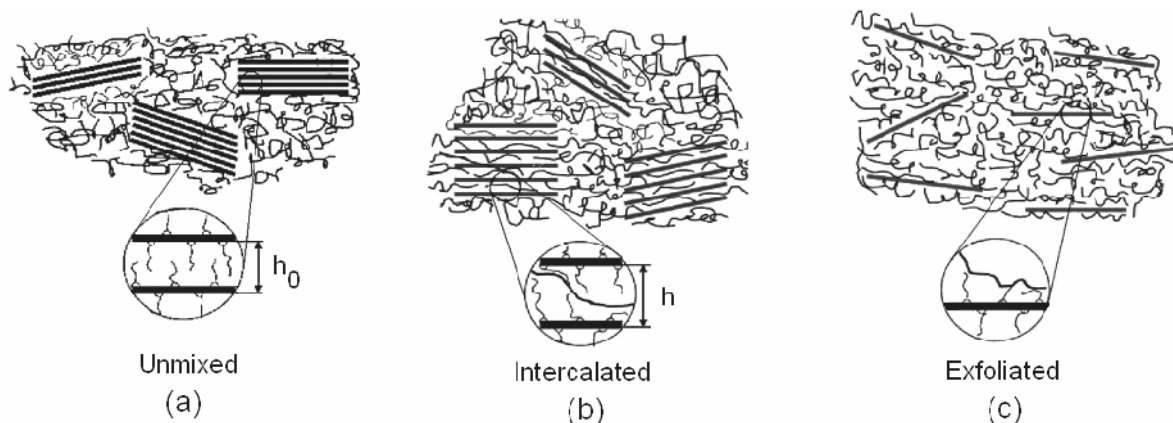


Figure I.1 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile [3].

Les morphologies citées ci-dessus constituent le cas idéal. En réalité, la morphologie des nanocomposites est beaucoup plus complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'"**exfoliation partielle**". En outre, il existe également la notion de

morphologie "**intercalée désordonnée**" et de morphologie "**exfoliée ordonnée**" [4]. La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée, résultant de l'importance de la fraction volumique.

La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont les deux techniques les plus communément utilisées, pour caractériser et évaluer l'état de dispersion des argiles au sein de la matrice. En diffraction des rayons X, on peut mesurer la distance interlamellaire et évaluer le niveau d'intercalation. Elle peut être également utilisée pour étudier la cinétique d'intercalation et l'évolution de la distance interlamellaire en temps réel [5]. La Figure I.2 présente un exemple de diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites, illustrées sur la Figure I.1

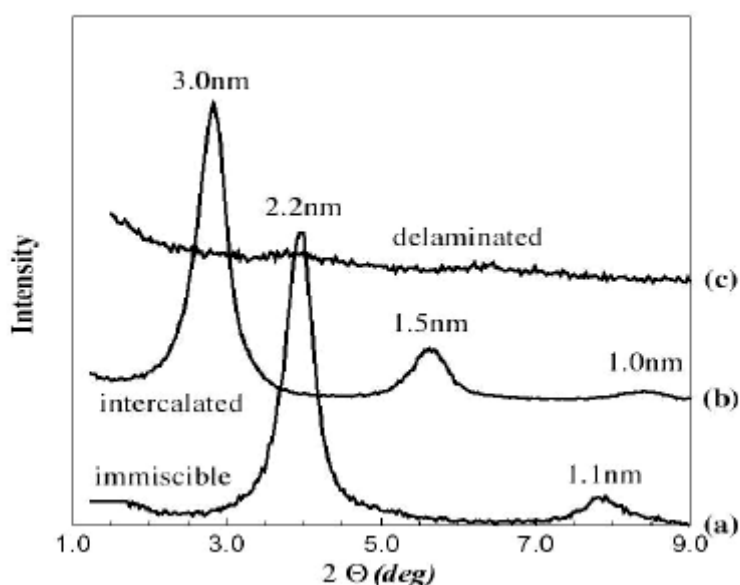


Figure I.2: Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites [1].

Pour la morphologie intercalée, la distance interlamellaire augmente, entraînant un déplacement du pic de diffraction vers les angles plus petits. Dans le cas d'une morphologie intercalée désordonnée, les spectres de diffraction ne montrent pas un pic très net mais plutôt une bosse, car les plans de diffraction des feuillets proches ne sont plus parallèles [6].

La morphologie exfoliée se caractérise en général par la disparition du pic de diffraction.

Cette technique permet de distinguer rapidement la morphologie intercalée et exfoliée des nanocomposites. Toutefois, en DRX, la disparition du pic n'est pas un argument suffisant pour affirmer l'obtention de morphologie exfoliée. En effet, le pic peut être indétectable aux

très petits angles ou pour des nanocomposites à très faible taux de charge, qui présentent une très faible intensité.

L'observation par MET est alors nécessaire, au moins pour confirmer que la disparition du pic est bien due à l'état d'exfoliation. Elle peut être utilisée pour observer la répartition des feuillets au sein de la matrice. Les principaux inconvénients de la MET résident dans la préparation des échantillons et dans la représentativité de l'observation, car la surface d'observation est très faible.

Les études sur le comportement rhéologique des nanocomposites apparaissent également comme une méthode indirecte permettant de caractériser globalement l'état de dispersion.

I.2 Réalisation des nanocomposites polymère/argile organophile et caractérisation

Il existe plusieurs techniques qui permettent éventuellement de séparer les feuillets et de les disperser dans la matrice polymère. Parmi elles, on peut distinguer trois stratégies principales, fréquemment utilisées pour réaliser des nanocomposites [2-8]:

- polymérisation in situ ;
- utilisation de solvant ;
- mélange à l'état fondu.

I.2 .1 Polymérisation in situ :

Cette technique consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (Figure I.3).

Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation.

Parmi les nombreux travaux concernant cette technique, on peut citer par exemple la polymérisation in situ de l' ϵ -caprolactame dans la montmorillonite, les nanocomposites nylon/montmorillonite [9,10], les nanocomposites époxydes [11], les nanocomposites polyméthacrylate de méthyle [12,13].

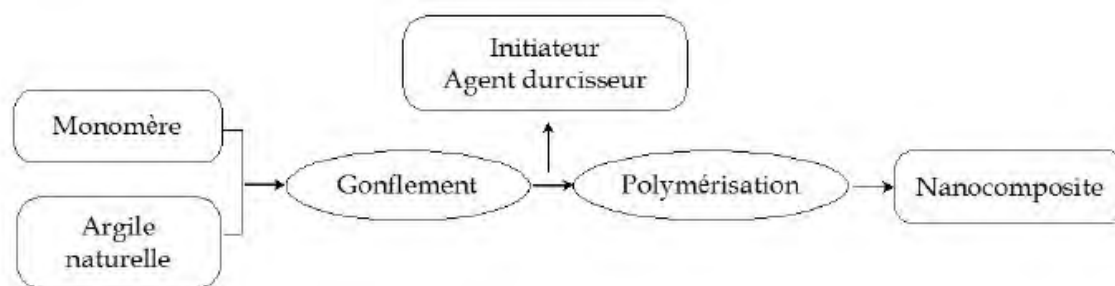


Figure I.3 : Schéma représentant la technique de polymérisation in situ.

I.2 .2 Utilisation de solvant :

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (Figure I.4). L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [14,15].

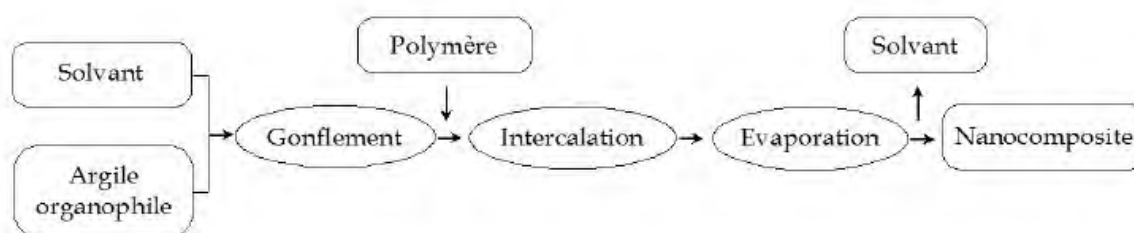


Figure I.4 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.

I.2 .3 Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement les argiles dans un polymère à l'état fondu (Figure I.5). Elle présente un grand intérêt, puisqu'elle permet de travailler en absence de solvant et de ne pas modifier le procédé de mise en œuvre habituel des polymères thermoplastiques. La séparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires

dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bivis. Cependant, cette méthode requiert des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile.

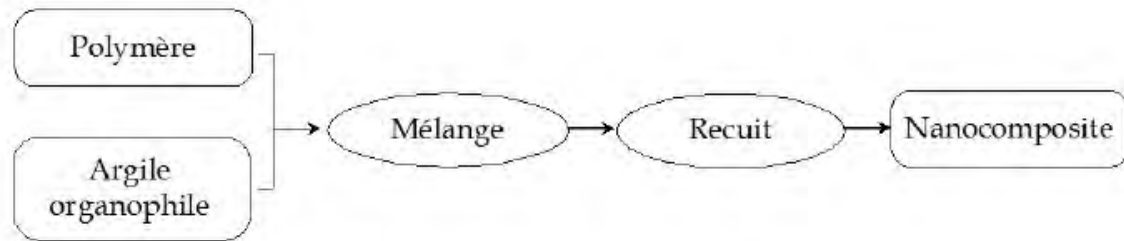


Figure I.5 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.

Dans cette technique, les argiles utilisées sont essentiellement les argiles organophiles, même si des études récentes ont montré que l'utilisation d'argile non traitée pour la matrice polypropylène est possible [16]. Les premiers travaux concernant cette technique ont été réalisés par Vaia et al. [2,17-19]. Ils ont montré expérimentalement que les chaînes macromoléculaires d'un polystyrène peuvent diffuser par un simple recuit à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, avec une distance interlamellaire de l'ordre de 2,13 nm. La pénétration des chaînes de polystyrène conduit à une distance interlamellaire finale de l'ordre de 2,83 nm (Figure I.6). Ceci indique donc que la séparation des feuillets d'argile est possible à partir d'un polymère à l'état fondu.

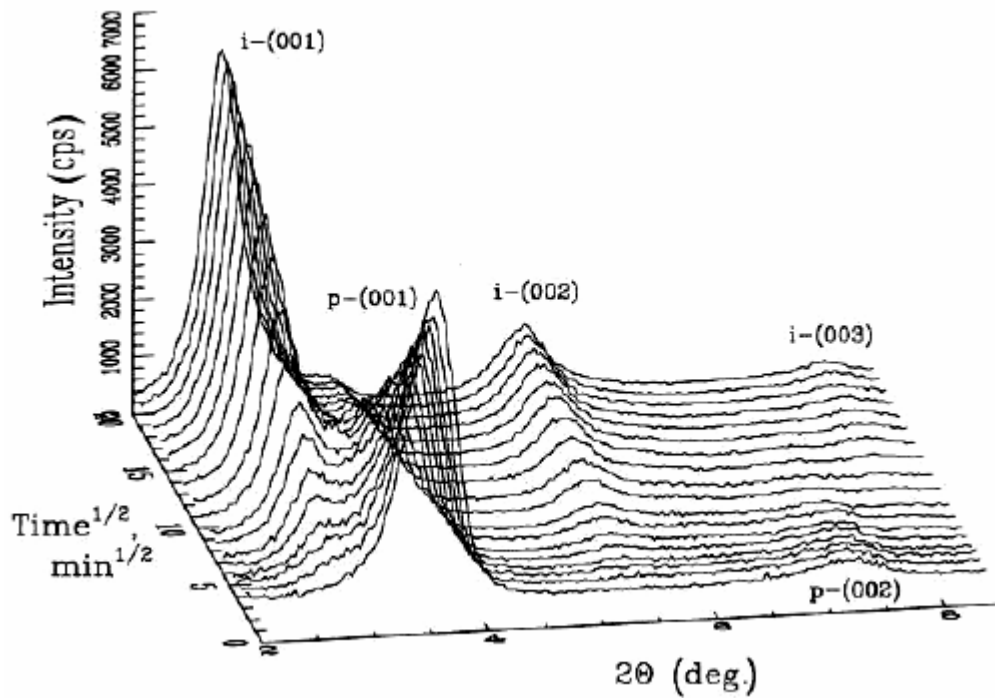


Figure I.6 : Evolution de la distance interlamellaire d'une argile (F18, fluorohectrite modifiée par l'octadecyl-ammonium, $d_{001}=2,18$ nm) par la matrice polystyrène (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) à 160°C pour une proportion de 1/3 (F18/PS) [5].

Vaia et Giannelis [6] ont expliqué le processus d'intercalation à travers un modèle énergétique, basé sur la théorie de Flory-Huggins. Leur modèle stipule que la différence d'énergie libre par unité de volume, ΔG , est égale à la différence d'énergie interne due aux différentes interactions entre les trois constituants (polymère/argile/surfactant) du système, moins la contribution entropique associée au changement de configuration :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Concernant l'entropie ΔS , lorsque les chaînes de polymère pénètrent dans l'espace entre les feuillets, cela entraîne une perte importante d'entropie, compensée en partie par l'augmentation de la liberté conformationnelle des chaînes de surfactants, due à l'augmentation de la distance interlamellaire. L'énergie libre dépend donc de la distance interlamellaire. Concernant l'énergie interne ΔH , elle est la somme des interactions des paires des différents constituants, multipliée par l'aire de contact entre ces mêmes constituants. Ce terme caractérise, en effet, les affinités respectives entre les différents constituants. L'énergie libre du système, $\Delta G < 0$, indique qu'une intercalation est favorable. Au contraire, $\Delta G > 0$ indique qu'un état initial non intercalé est favorable. Nous renvoyons le lecteur pour plus de détails aux références citées précédemment [17,6].

Le processus d'intercalation est un problème cinétique, c'est-à-dire qu'il nécessite un certain temps pour que les chaînes de polymère puissent s'intercaler complètement dans tout l'espace entre les feuillets. La cinétique dépend de la température et de la masse moléculaire de la matrice polymère : elle est accélérée en augmentant la température et en diminuant la masse moléculaire, comme le montre la Figure I.7.

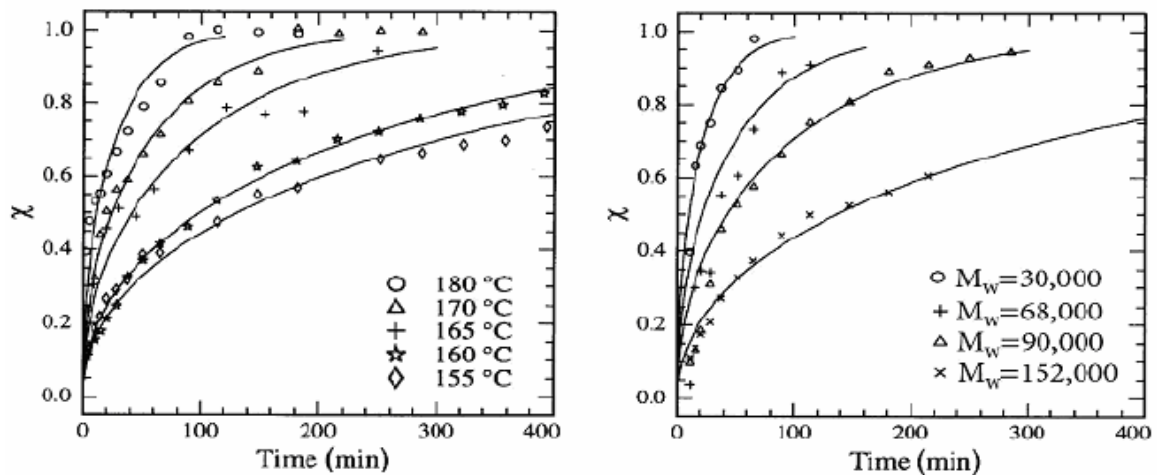


Figure I.7 : Evolution de la fraction d'argile organophile (\Leftrightarrow) intercalée par les chaînes de polystyrène en fonction (a) du temps de recuit (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) et (b) de la masse moléculaire du polystyrène ($T = 180^\circ\text{C}$) [5].

Fort heureusement, la cinétique d'intercalation est également dépendante de la taille des particules d'argile. Ceci signifie que, en diminuant la taille des particules, on peut accélérer le processus d'intercalation. La Figure I.8 présente l'importance de la taille des particules d'argile sur la cinétique d'intercalation réalisée par Vaia et al. [5]. Après recuit, dans une matrice polystyrène à 170°C pendant 40 min, de deux argiles organophiles, l'une de moins de $100 \mu\text{m}$ et l'autre de plus de $200 \mu\text{m}$, l'argile ayant une taille plus petite est complètement intercalée ($i\text{-}d_{001}$) par les chaînes de polystyrène, alors que celle ayant une taille plus importante ne présente qu'une intercalation partielle, montrant le pic de diffraction caractéristique de l'argile non intercalée ($p\text{-}d_{001}$). Toutefois, il faut noter également que les argiles organophiles commercialisées ont en général une taille moyenne de particules bien inférieure ($< 10 \mu\text{m}$) à celle utilisée dans les travaux de Vaia et al.

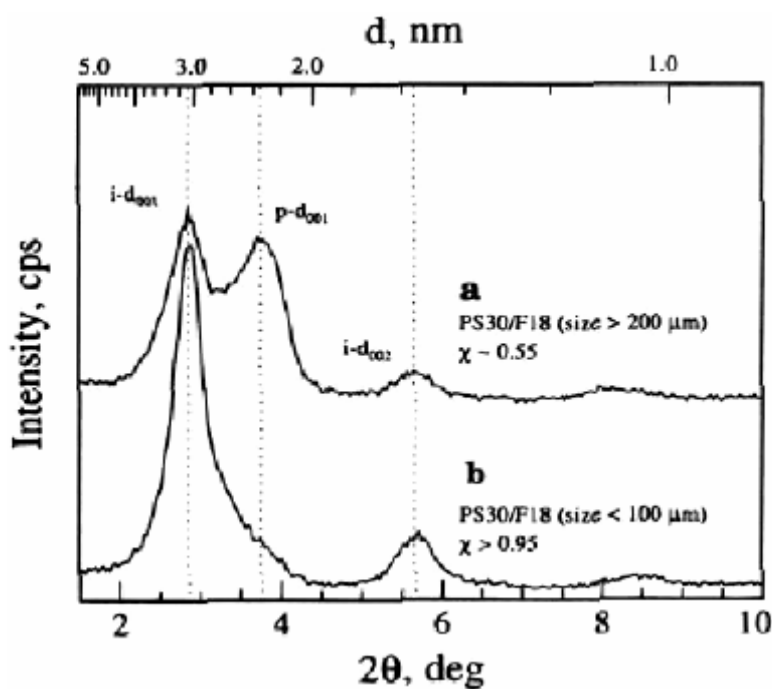


Figure I.8 : Comparaison des spectres de diffraction des nanocomposites obtenus avec des argiles organophiles de tailles différentes [5].

I.3 Comportement rhéologique des nanocomposites

Le comportement rhéologique des polymères chargés dépend de nombreux paramètres, comme par exemple la nature des charges (taille, forme), la concentration, les interactions entre les charges et entre le polymère et la charge. Ces paramètres provoquent non seulement une augmentation de la viscosité, mais aussi des phénomènes particuliers comme, par exemple, l'existence d'un seuil d'écoulement, un comportement thixotrope, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Dans le cas des nanocomposites, on observe en général toutes les caractéristiques rhéologiques des polymères chargés classiques. Cependant, du fait que la taille des charges est extrêmement petite, la surface développée avec la matrice polymère est donc très grande. Des phénomènes particuliers peuvent être observés dès les très faibles concentrations en argile.

Le comportement viscoélastique linéaire des nanocomposites, à base d'argiles lamellaires a été étudié par de nombreux auteurs sur plusieurs polymères. On peut citer par exemple, la poly (α -caprolactone) [19,20], le polypropylène [21,22], le polystyrène [23-25], le nylon [26,27] et les copolymères blocs polystyrène-polyisoprène (PS-PI) [28].

Pour les nanocomposites sans intercalation, ni exfoliation, Lepoittevin et al. [20], Hoffmann et al. [24] et Lortie et Mascosko [29] ont observé que le comportement des nanocomposites est similaire à celui de la matrice, en raison du faible taux de charge (Figure I.9).

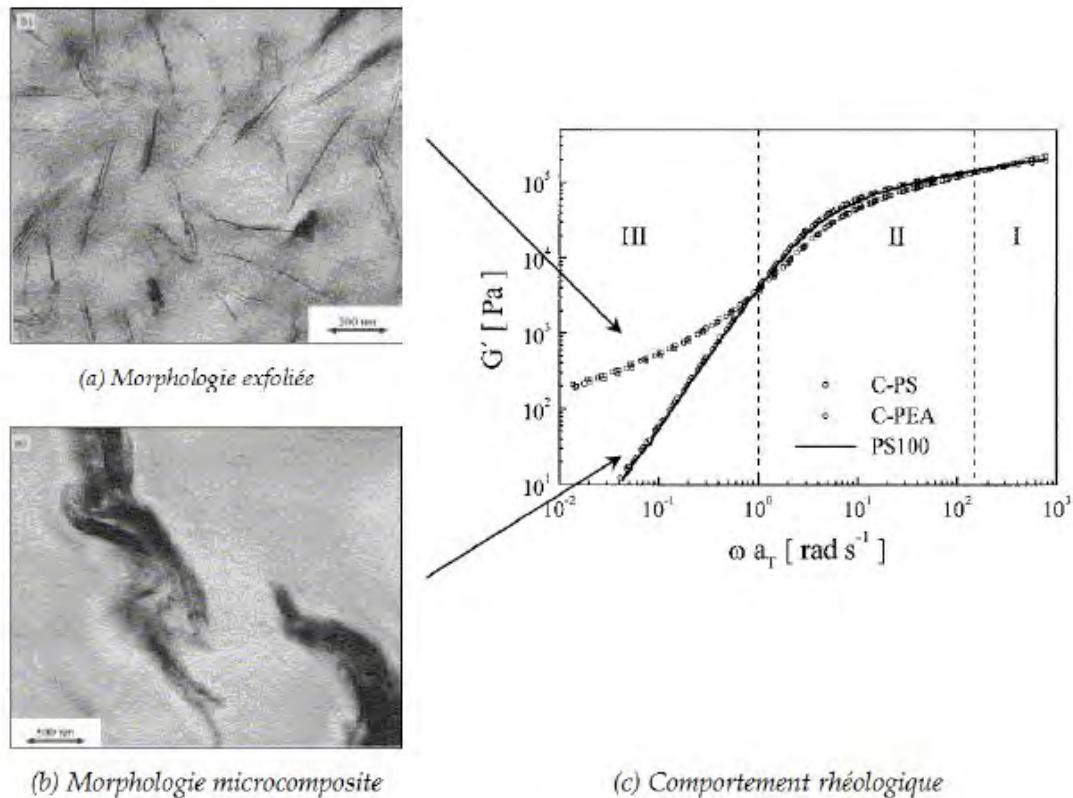


Figure I.9 : Relation entre l'état de dispersion et le comportement rhéologique [24].

Par contre, pour la morphologie intercalée et exfoliée, les nanocomposites développent principalement le comportement particulier suivant [30]:

- Une transition entre un comportement quasi-liquide à quasi-solide est observée avec un taux de charge très faible (typiquement $< 5\%$). Cette transition se traduit par une augmentation significative du module G' à basse fréquence.
- L'application prolongée d'une déformation importante provoque une diminution significative du module viscoélastique linéaire et la destruction de l'état quasi-solide du nanocomposite.

Plusieurs auteurs ont expliqué le changement entre un comportement quasi-liquide et quasi-solide par la formation d'un réseau de percolation. Ce dernier peut être formé à faible taux d'argile, grâce à la forte anisotropie des particules [20-27].

Wagener et Reisinger [31] ont utilisé la pente à basse fréquence de l'évolution de G' avec la fréquence pour quantifier l'état de dispersion des feuillets d'argile. Ils observent par analyse d'image que le degré de dispersion augmente avec la pente de la viscosité complexe à faible fréquence.

Galgali et al. [22], par des mesures de fluage, ont montré qu'à faible contrainte, le nanocomposite présente un comportement newtonien avec une viscosité très élevée. Lorsque la contrainte augmente, la viscosité chute rapidement, de l'ordre de deux décades dans une gamme de contraintes très étroite, ce qui caractérise un comportement de fluide à seuil [32].

Par application d'une grande déformation en mode dynamique, Krishnamoorti et Giannelis [19] et Ren et al. [33] ont observé une diminution significative des modules (principalement de G'), ce qui peut être attribué à l'orientation des feuillets dans le sens de l'écoulement. Cependant, l'expérience type dans ce domaine consiste à appliquer au matériau, initialement au repos, une vitesse de déformation pendant un certain temps et à mesurer l'évolution correspondante de la contrainte (écoulement "aller"). On stoppe ensuite la déformation et, après un temps de repos déterminé, on recommence l'expérience, mais en direction opposé (écoulement "retour").

Solomon et al. [21] ont ainsi mis en évidence sur des nanocomposites polypropylène/montmorillonite un dépassement de contrainte (stress overshoot) avant stabilisation (Figure I.10). L'amplitude de ce dépassement est, pour l'écoulement "retour", fonction du temps de repos imposé entre les deux écoulements, du taux de charge et de la vitesse de déformation. Par contre, le pic de contrainte se produit toujours pour une même valeur de la déformation, voisine de 1. Les auteurs attribuent l'existence de ce pic de contrainte à l'orientation des feuillets et à la rupture de la structure de réseau initiale. Au repos, la "reconstruction" de cette structure n'est pas due au mouvement brownien, mais plutôt à une attraction entre les feuillets d'argile.

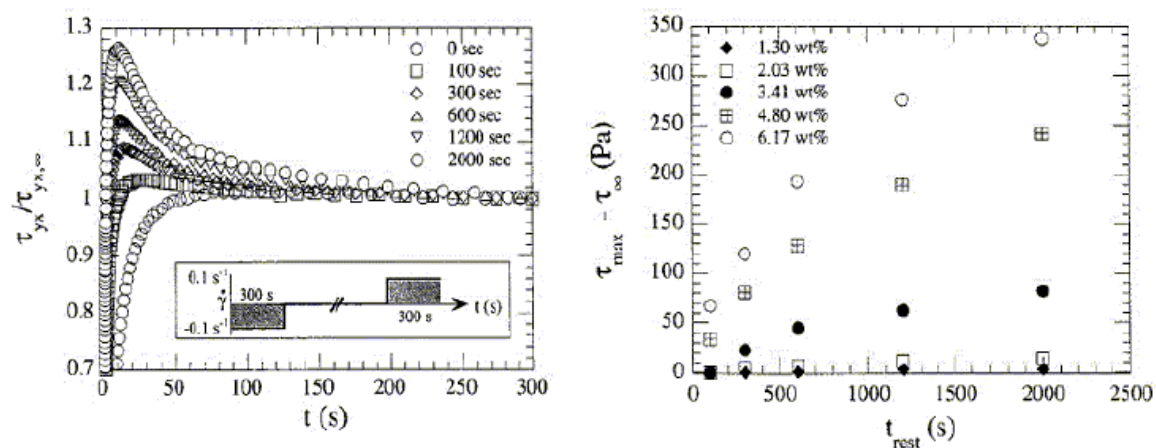


Figure I.10 : Evolution de la contrainte de cisailment lors du démarrage en fonction du temps de repos pour des nanocomposites de polypropylène (PP/PP-g-MA/org-MMT, morphologie intercalée) [21].

Lee et Han [34] ont aussi observé des pics de contrainte lors de démarrages avec des nanocomposites polycarbonate/argile organophile. Selon les auteurs, ces pics sont attribués à la présence d'interactions fortes (liaisons hydrogène) entre le polycarbonate et les surfactants présents à la surface de l'argile.

Lele et al. [35] ont étudié l'orientation de nanocomposites sous écoulement en utilisant la diffraction X in-situ. Après arrêt de l'écoulement, ils observent une diminution rapide de l'orientation, qui reste ensuite identique au-delà de 1000 s. Ils suggèrent que cette décroissance rapide est due au couplage entre les chaînes polymère et les plaquettes d'argile : la relaxation de la matrice accélérerait la relaxation d'orientation des plaquettes.

A travers ces quelques exemples du comportement rhéologique des nanocomposites observé dans la littérature, nous constatons qu'il est extrêmement sensible à la structure ainsi qu'à l'état de dispersion. Il peut évoluer d'un comportement très simple, comparable à celui de la matrice, à un comportement très complexe. La sensibilité des propriétés rhéologiques avec la structure va permettre de différencier les différentes morphologies que les techniques classiques de caractérisation ont du mal à distinguer, même s'il reste encore de nombreux points qui ne sont pas élucidés sur la relation entre la structure et le comportement observé.

II. 1. Présentation générale

II. 1.1 Définitions des argiles

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [36].

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 (Agricola, 1546) [37]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de **plasticité**, de **taille de particules** et présentaient les argiles comme des **matériaux réfractaires** [38]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [39].

Malheureusement, encore aujourd'hui, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire d'y faire des choix.

En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [39]. Toutefois une définition plus minéralogique et consistant à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également : dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

Pour résumer : les argiles font partie des phyllosilicates. Cette assimilation des argiles permet de faire un premier lien entre l'échelle macroscopique (propriétés de plasticité, de tailles de grains et de réponse à une sollicitation thermique) et l'échelle microscopique (structure des phyllosilicates).

Quel est l'impact de cette structure lamellaire sur les propriétés de l'argile ?

II. 1.2 Nomenclature des argiles

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [39]. Les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : une couche est une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la Figure II.1.

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

En considérant le feuillet et la zone interfoliaire, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile à partir de ses deux éléments constitutifs.

Tous les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4 . Ils sont formés par des arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuillets de grande dimension et dont la structure de base est Si_2O_5 , grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène. Deux structures de base sont également utilisées: la structure brucite et la structure gibbsite. Ces trois structures vont nous permettre de reconstruire toutes les structures des phyllosilicates, en faisant quelques hypothèses, par empilement des structures élémentaires [40].

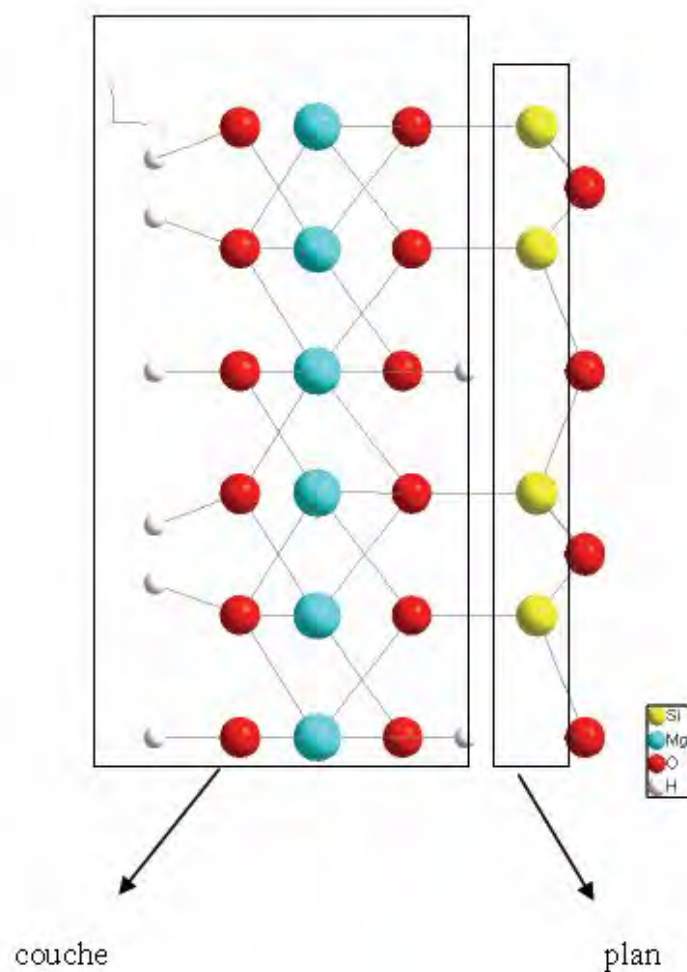


Figure II .1. Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.

La brucite, ou hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ est un composé naturel. Sa structure (Figure II.2.) se compose d'octaèdres d'hydroxyde de magnésium qui s'empilent les uns sur les autres. La charge finale est nulle, car le magnésium porte une charge +2 et les six hydroxydes portent chacun une charge -1, qui doit être partagée entre trois magnésiums.

La structure brucite est présente dans certains phyllosilicates.

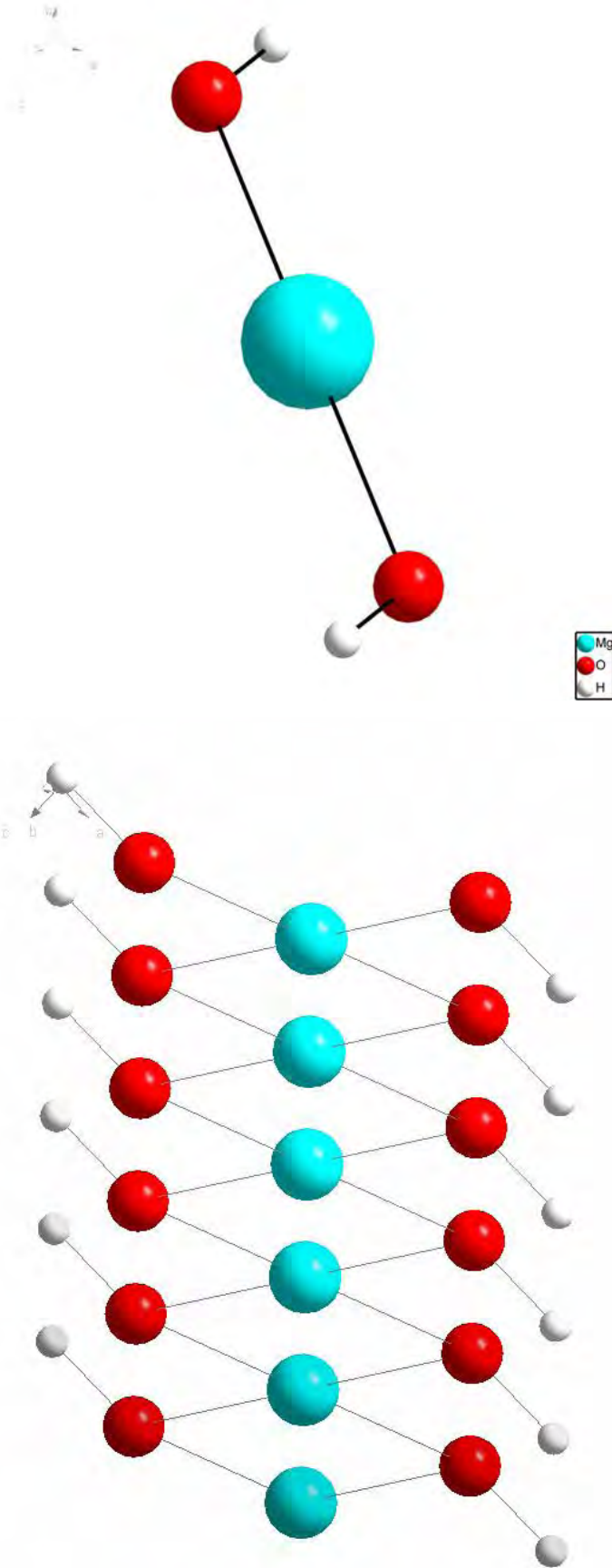


Figure II.2. Brucite: Mg(OH)₂

Une autre structure de base est la structure de feuillets de gibbsite ou $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, où des atomes d'aluminium remplacent les atomes de magnésium (Figure II.3). L'excédent de charge, puisque Al^{3+} remplace Mg^{2+} , nécessite l'absence d'un tiers des atomes centraux pour avoir une couche neutre :

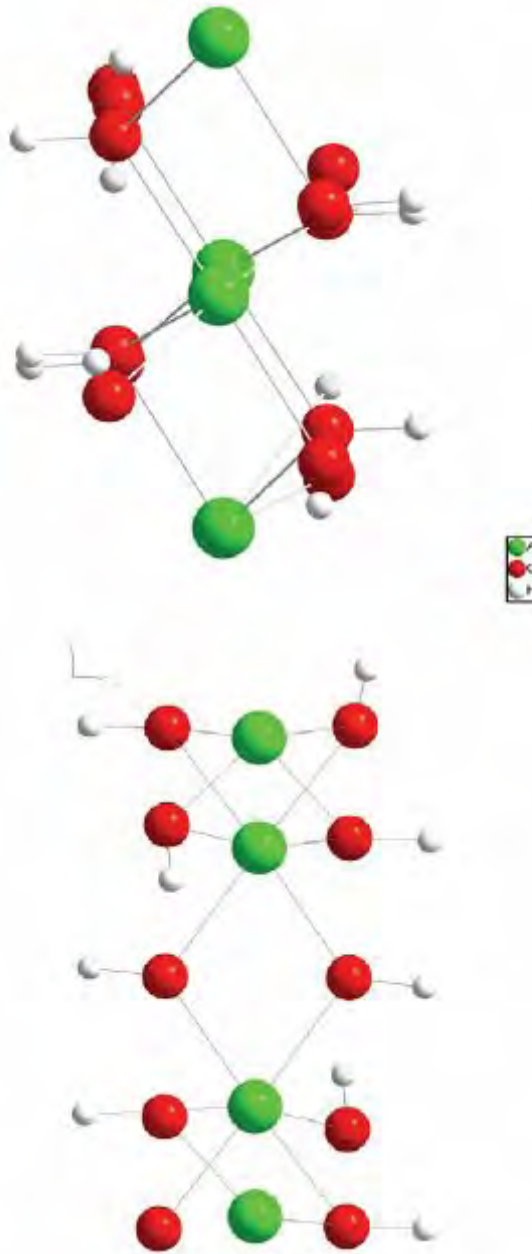


Figure II.3 Gibbsite : $\text{Al}(\text{OH})_3$

Grâce à ces deux structures, on peut introduire la notion de composés **dioctaédrique** et **trioctaédrique**. Ces termes signifient simplement que l'on a respectivement deux ou trois cations dans les trois sites octaédriques disponibles. Ces sites octaédriques sont ceux qu'occupent les atomes d'aluminium et de magnésium dans la gibbsite et la brucite respectivement, et leur nom vient du fait que ces localisations sont entourées par six atomes d'oxygène, qui forment un octaèdre plus ou moins régulier. On peut donc dire qu'un composé formé par des couches de tétraèdres de silice et des couches de gibbsite sera dioctaédrique (par exemple la kaolinite, Figure II.4.a), alors que le même composé, formé avec les mêmes couches de silice et des couches de brucite, sera dit trioctaédrique (par exemple la serpentine, Figure II.4.b).

Connaissant à présent les principales briques élémentaires de la construction cristallographique des phyllosilicates, nous pouvons nous intéresser à la classification des composés (Tableau II.1.). Tous les composés argileux sont globalement neutres, mais il peut arriver que des substitutions (échange d'un atome de la structure par un atome différent et de charge différente) se produisent dans la composition des feuillets. Il est alors nécessaire d'avoir des éléments chargés entre les feuillets (espace interfoliaire).

Le schéma général organise les différents composés, dans le cas de pôles purs, selon le type d'empilement mis en jeu, le nombre de feuillets et la charge électrique portée par les feuillets par unité formulaire [41,40]. Il s'agit de la classification émise par l'A.I.P.E.A. et présentée par Bailey (1980) [39]. Le premier groupe de composés possède un type de feuillet 1:1, c'est à dire ayant une structure obtenue par assemblage d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T) de base. Dans ce cas, la structure porte idéalement une charge proche de 0 par feuillet. Ce groupe correspond au groupe de la **kaolinite-serpentine** (de structure **TO**).

On passe ensuite aux composés présentant un type structural avec une couche de tétraèdres de part et d'autre de la couche octaédrique (de structure **TOT**). Dans ce cas, l'étude de la charge est importante pour pouvoir différencier les différents composés et les espèces présentes dans l'espace interfoliaire. Les feuillets qui présentent une charge nulle idéale et dans le cas de pôles purs : le groupe des **pyrophyllites-talcs** (de structure **TOT**), dont la charge des feuillets doit être proche de 0 et qui se dissocie en deux sous-groupes (l'un dioctaédrique et l'autre trioctaédrique). En introduisant les substitutions, c'est-à-dire si on augmente la charge, on décrit le groupe des **smectites (TOT M+)**, pour lesquelles la charge varie de 0.2 à 0.6 e-/maille environ et on distingue les smectites dioctaédriques, comme la montmorillonite et la beidellite, et les smectites trioctaédriques, telles que la saponite. La montmorillonite possède

la même structure que la pyrophyllite, avec des substitutions aléatoires des aluminiums en magnésium (ou d'autres atomes de charge plus faible) dans les sites octaédriques, ce qui crée un déficit de charges et donc nécessite la présence de cations compensateurs pour rendre le composé neutre. Les propriétés de ces cations structuraux provoquent la présence de molécules d'eau en quantités variables.

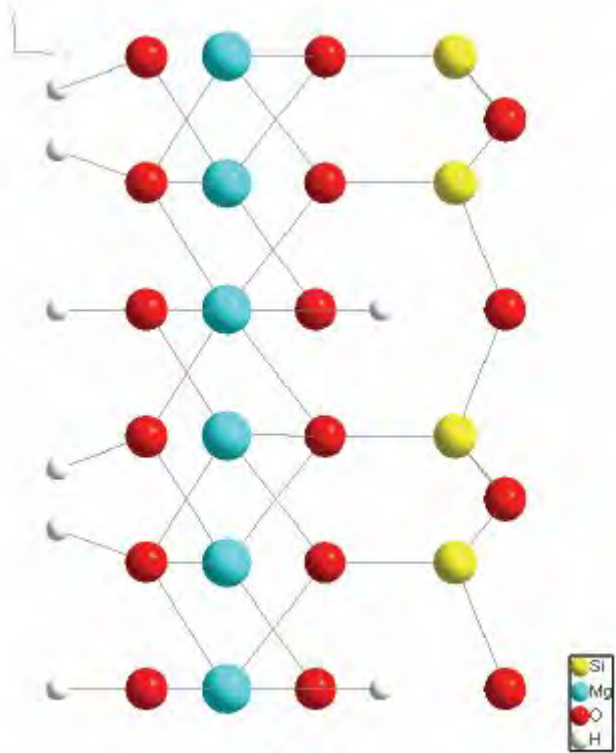
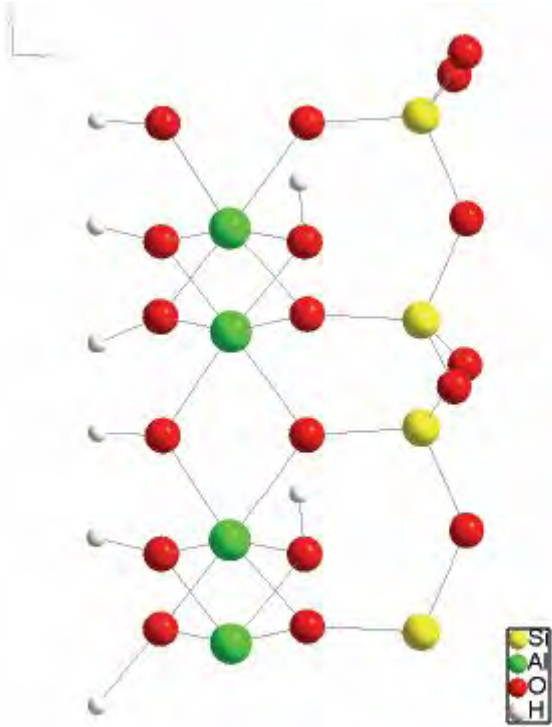


Figure II.4 Représentations des structures de la kaolinite (a) et de la serpentine (b)

Layer Type	Group (x = charge per formula unit)	Subgroup	Species*
1:1	Kaolinite-serpentine	Kaolinite	Kaolinite, dickite, halloysite
	x ~ 0	Serpentine	Chrysotile, lizardite, amesite
2:1	Pyrophyllite-talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
	x ~ 0	Talc	Talc
	Smectite	Diocahedral smectite	Montmorillonite, beidellite
	x ~ 0.2-0.6	Triocahedral smectite	Saponite, hectorite, saunonite
	Vermiculite	Diocahedral vermiculite	Diocahedral vermiculite
	x ~ 0.6-0.9	Triocahedral vermiculite	Triocahedral vermiculite
	Mica#	Diocahedral mica	Muscovite, paragonite
	x ~ 1	Triocahedral mica	Phlogopite, biotite, lepidolite
	Brittle mica	Diocahedral brittle mica	Margarite
	x ~ 2	Triocahedral brittle mica	Clintonite, anandite
	Chlorite	Diocahedral chlorite	Donbassite
	x variable	Di,triocahedral chlorite	Cookeite, sudoite
Triocahedral chlorite		Clinochlore, chamosite, nimite	

Tableau II.1 Classification des phyllosilicates (Bailey, 1980)[39] (X représente la charge du feuillet)

La famille suivante possède une charge de feuillet comprise entre 0.6 et 0.9 et regroupe les **vermiculites**, qui sont elles aussi soit dioctaédriques, soit trioctaédriques.

Le groupe correspondant à une charge égale à 1 ou 2 est le groupe des **micas (TOT M+)**. Les micas présentent généralement la particularité de ne pas accueillir de grandes quantités d'eau dans leurs espaces interfoliaires, contrairement aux smectites. Cette propriété des micas est une conséquence directe de la densité de charges électriques forte des feuillets et de l'espace interfoliaire qui provoque des interactions liantes fortes entre les feuillets.

Le dernier groupe classé dans les phyllosilicates porte une charge variable et comprend trois sous-groupes. En effet, dans les **chlorites (TOT O)**, on peut trouver soit des chlorites dioctaédriques (comme la donbassite), soit des chlorites di-trioctaédriques, soit des chlorites trioctaédriques, car les chlorites sont composées d'une structure type pyrophyllite-talc (formée par une couche brucite ou gibbsite enserrées par deux couches de silicates) à laquelle on rajoute, dans les espaces interfoliaires, une couche brucite ou gibbsite. Ce qui permet théoriquement d'avoir trois types de chlorites et donc les trois sous-groupes différents cités précédemment. Il est à noter, dès à présent, que les substitutions peuvent être nombreuses dans le cas des chlorites et de toutes les natures, aussi bien dans les sites tétraédriques (*i.e.* les

couches de silicates où un silicium serait remplacé) que dans les sites octaédriques (les couches de brucite ou de gibbsite).

Ce classement, présenté par Bailey (1980)[39], en accord avec d'autres classifications (Caillère *et al.*, 1982 ; Bruno, 1993 ; Besson *et al.*, 1990)[42,43,44], repose sur une nécessité d'ordonner les composés selon des critères facilement mesurables, comme la charge des feuillets. La diffraction X et celle des neutrons et le développement de techniques analytiques modernes ont permis la détermination précise des principales structures.

Toutes ces différences de propriétés structurales ont également une importance sur les propriétés chimiques, comme la capacité d'échange cationique, lorsque des cations sont présents dans la zone interfoliaire. Il peut également y avoir des variations (i) de la composition chimique par remplacement des cations constitutifs aluminium, magnésium et silicium (qui sont les atomes de base) par d'autres cations, (ii) de la nature et la quantité de cations interfeuillets et (iii) de la quantité d'eau pouvant être contenue. Il faut également rappeler que les nomenclatures ne considèrent que les composés à l'état pur et qui sont très différents de la réalité naturelle beaucoup plus complexe. Il existe donc une grande diversité de composés naturels et c'est pourquoi la mise en place d'une nomenclature officielle et acceptée de tous est fondamentale, mais pose encore des problèmes.

Pour résumer : la nomenclature des argiles peut s'envisager comme un empilement de tétraèdres et d'octaèdres, et de couches différentes dans la zone interfoliaire. On peut alors passer du T-O (pour la kaolinite et la serpentine) au T-O-T : TOT seul (talc et pyrophyllite), TOT avec cations dans l'espace interfoliaire (smectites,...), puis au T-O-T -O (pour la chlorite), en remarquant que le dernier O représente seulement la couche de brucite positionnée dans la zone interfoliaire. Parallèlement à l'évolution de la structure se produit également une évolution de la charge. On passe ainsi de composés peu ou pas chargés (en TO et TOT) à des composés très chargés (TOT O).

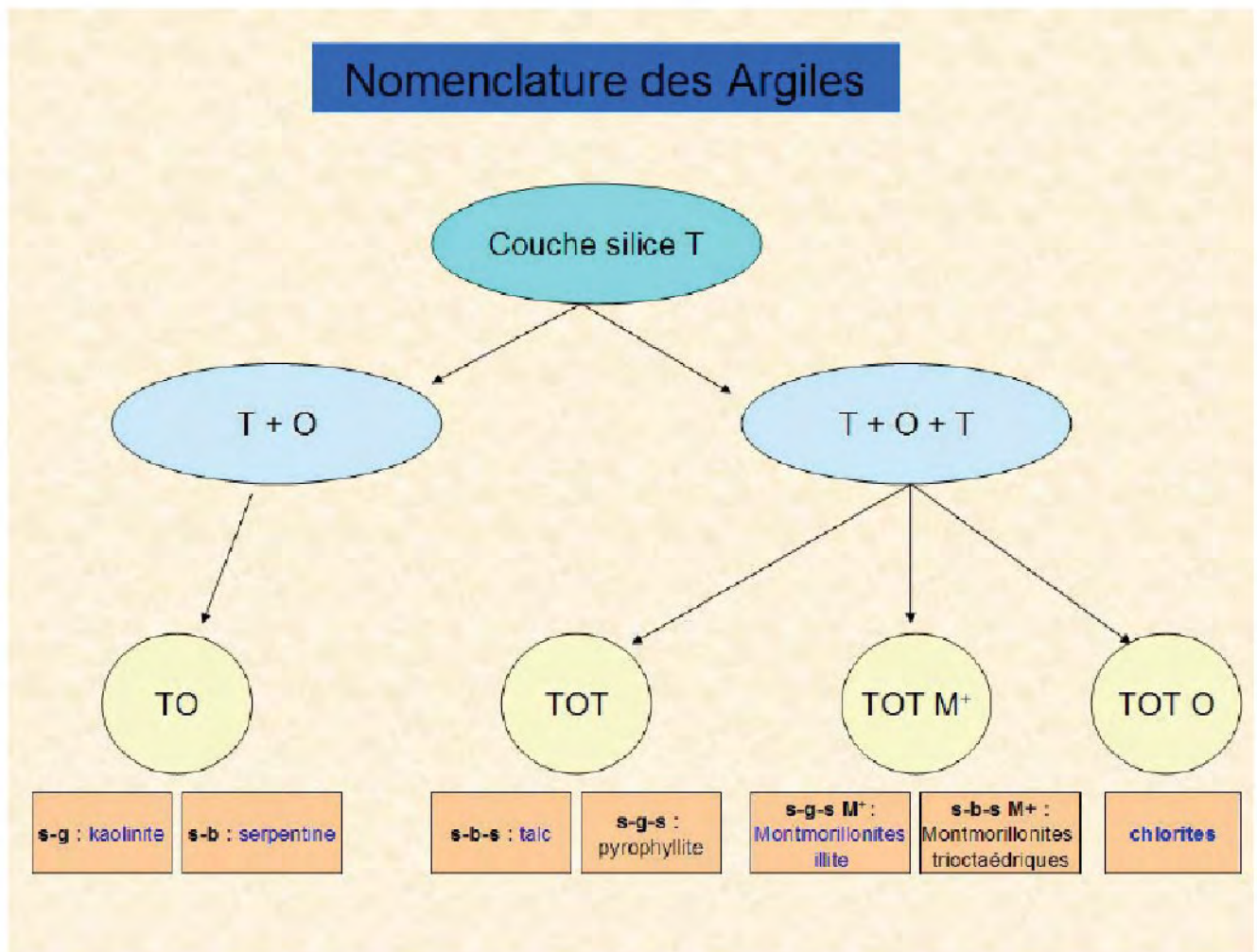


Figure II.5: nomenclature des argiles

II. 1.3 Montmorillonite (TOT M+)

La présentation générale des argiles nous a permis de replacer les smectites par rapport à leurs structures dans la gamme des argiles. Les smectites et notamment la montmorillonite présentent un comportement différent d'autres argiles : sa structure se modifie au cours de son hydratation.

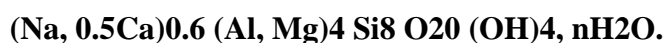
La montmorillonite, décrite par Mauduyt (1847)[45], dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France) (Bailey, 1991 ; Deer *et al.*, 1965)[46,46], fait partie de la classe chimique des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire

aléatoirement dans les feuillets : on remplace certains aluminiums par des atomes de charge inférieure (comme par exemple le magnésium pour la montmorillonite contenue dans MX80). Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre (Figure II.6.). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}).

Certaines impuretés, telles que du potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé.

Le groupe d'appartenance est le groupe des smectites (composés ayant un fort pouvoir absorbant d'eau et des capacités d'échange de cation). De fait, en présence d'eau, la montmorillonite est « gonflante », c'est à dire qu'elle absorbe l'eau dans l'espace entre les feuillets, appelé espace interfoliaire, et dans toute autre porosité accessible. En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté. Cet état modifie les forces électriques et provoque un éloignement des feuillets les uns des autres, d'où le gonflement. L'influence de l'état d'hydratation de l'argile sur le gonflement de la structure peut être compris qualitativement en considérant les forces électrostatiques existant entre le cation interfoliaire et la surface. Ces forces diminuent lorsque des molécules d'eau viennent écranter les interactions électrostatiques. On peut donc relier les notions d'hydratation des argiles et de gonflement avec les interactions électrostatiques.

Une formule structurale typique d'une montmorillonite est :



De système cristallin monoclinique et de groupe d'espace $C2/m$ (12), les paramètres de la maille sont (Tsipurski and Drits, 1984; Deer *et al.*, 1965, Yan *et al.*, 1996)[48,47,49] :

$$a = 5.17 \pm 0.02 \text{ \AA} ; b = 8.94 \pm 0.02 \text{ \AA} ; c = 9.95 \pm 0.06 \text{ \AA} ; \beta = 99^\circ 54' \pm 30'$$

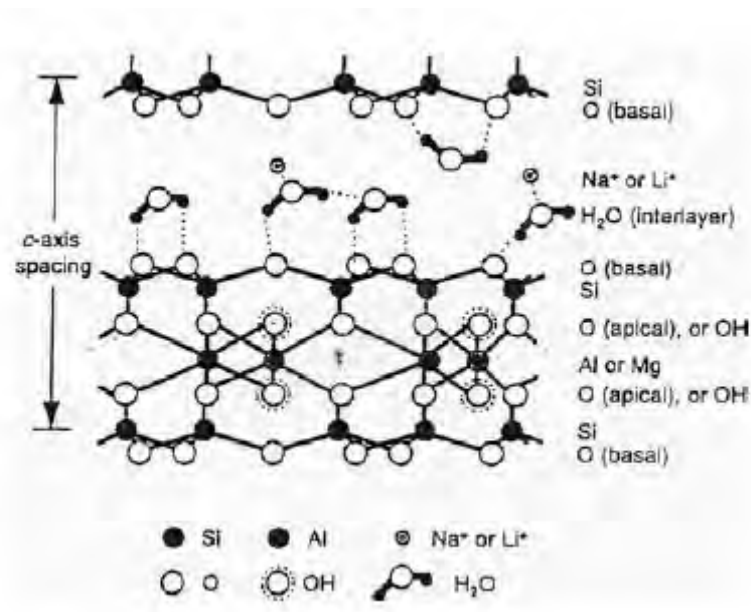


Figure II.6 Schéma de la montmorillonite [49]

Par définition des phyllosilicates, la structure de base de la montmorillonite est formée par un tétraèdre de SiO_4 et un octaèdre de AlO_6 . Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+} .

Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale. La Figure II.7. donne la distribution des tétraèdres, la position des oxygènes basaux et la position favorable pour un cation compensateur.

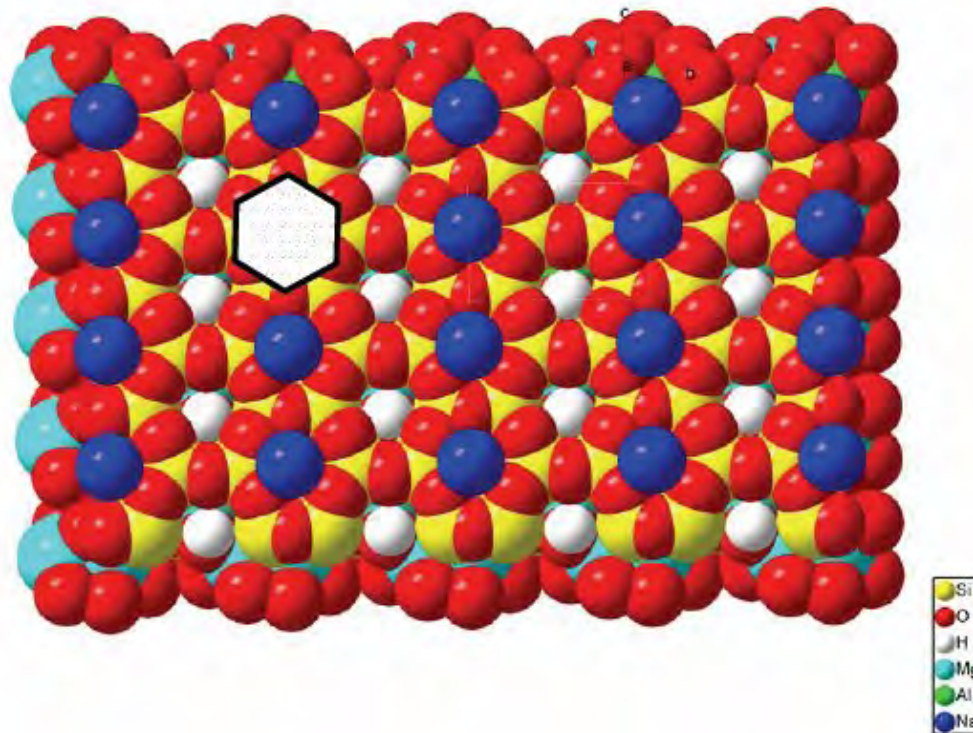
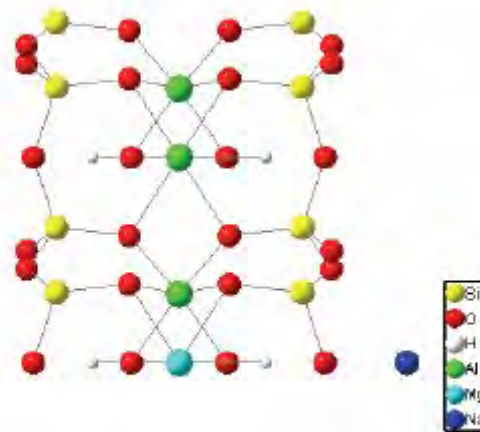


Figure II.7 Représentation des sites hexagonaux autour des cations formés par les oxygènes

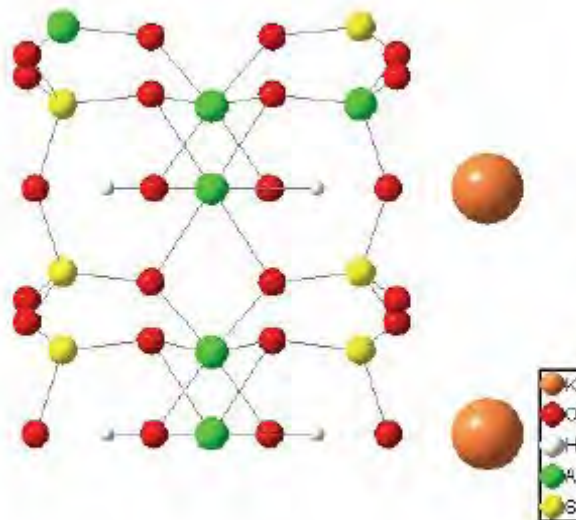
Certains cations monovalents sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales, comme les cations alcalins K, Rb, Cs qui possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité. Ils peuvent cependant atteindre une position proche de ces cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes : c'est ce qui se passe par exemple pour l'ion K^+ . Les interactions cation-surface sont donc différentes en fonction de la nature du cation : les petits cations (Li et Na pour les cations compensateurs alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, alors que les cations plus gros (Rb et Cs pour les cations compensateurs alcalins) ne le peuvent pas. Les positions de ces cations peuvent être suivies par les expériences de diffraction des Rayons X : les espacements interfoliaires augmentent quand on passe du cation Li au cation Cs en position interfoliaire [50, 51,52].

A ce stade, nous pouvons rappeler que les composés solides proches de la montmorillonite, sont classés en fonction de l'emplacement prédominant des charges. Si les charges se trouvent préférentiellement dans les tétraèdres, les composés seront appelés *beidellite*, *nontronite* (selon le type et la nature de l'atome octaédrique prédominant), tandis que si les charges se

trouvent majoritairement dans les sites octaédriques, les composés sont des montmorillonites (Figure II.8.).



Structure de montmorillonite-Na



Structure d'une beidellite-K

Figure II.8 Structures schématiques d'une montmorillonite et d'une beidellite

Ce qui peut se résumer de la façon suivante :

pour un composé de formule $(Al_{2-y}Mg_y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2E^{+x+y}, nH_2O$

si $y > x$, il s'agit d'une montmorillonite

si $y < x$, il s'agit d'une beidellite

où E^+ est le cation compensateur.

Pour les pôles purs (c'est-à-dire contenant uniquement des beidellites ou des montmorillonites, le paramètre y et x respectivement sont nuls). Toutefois, les pôles purs n'existent quasiment pas dans la réalité et on trouve généralement des composés plus complexes pour lesquels on applique la définition plus opérationnelle donnée précédemment.

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, ce cation compensateur peut être un cation alcalin (chargé +1), un cation divalent (chargé +2) ou un cation portant des charges beaucoup plus fortes. Toutefois les cations que l'on rencontre le plus fréquemment sont les cations chargés +1 et +2.

Cette différence de position de la charge électrique provoque une différence de comportement entre les composés. En effet, toujours en considérant les interactions électrostatiques, on peut comprendre pourquoi les beidellites s'hydratent moins facilement que les montmorillonites [53,54] : les interactions existant entre les cations interfoliaires et les charges dues aux substitutions sont plus fortes quand les substitutions se trouvent en position tétraédrique (beidellite) que lorsqu'elles sont en position octaédrique (montmorillonite).

Qualitativement et à charge à peu près égale, seules les distances varient et donc plus la distance entre les charges est grande et plus les forces électriques de type coulombien sont faibles.

Nous pouvons aussi rappeler une propriété intéressante de ce composé, à savoir sa capacité d'échange cationique (CEC), qui est comprise entre 80 et 150 méq/100 g d'argile, selon la taille des particules, la nature des cations et le taux d'hydratation. La CEC correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et échangées dans la structure. La valeur de CEC de la montmorillonite signifie que les cations ne sont pas irrémédiablement liés aux feuillets et que l'hydratation influence les liaisons cations-feuillets.

La montmorillonite la plus communément étudiée est *la montmorillonite du Wyoming*, dont la formule structurale moyenne, en considérant les éléments principaux est :

$Na_{0.75}(Si_{7.75}Al_{0.25})(Al_{3.5}Mg_{0.5})O_{20}(OH)_4, nH_2O$.

Cette formule montre que la formule structurale des montmorillonites varie dans de fortes proportions, si l'on compare cette dernière formule avec la formule théorique des smectites.

Ces différences de composition sont dues aux conditions de formation du matériau argileux (pression, température, composition chimique des matériaux initialement présents,...).

Cependant ces différences de composition chimique et de positions des substitutions sont une des clés de la compréhension du processus d'hydratation, ainsi que la nature électrique de la smectite.

II. 2. Microstructure de la bentonite

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par : (i) la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [55, 56, 57,58], (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [Le Pluart (2002)][59] (iii) la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type de minerai.

En plus de leur facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000 (fig. II .9.)], les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [60], la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la figure 2.9 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart *et al.* (2004)[61]. Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

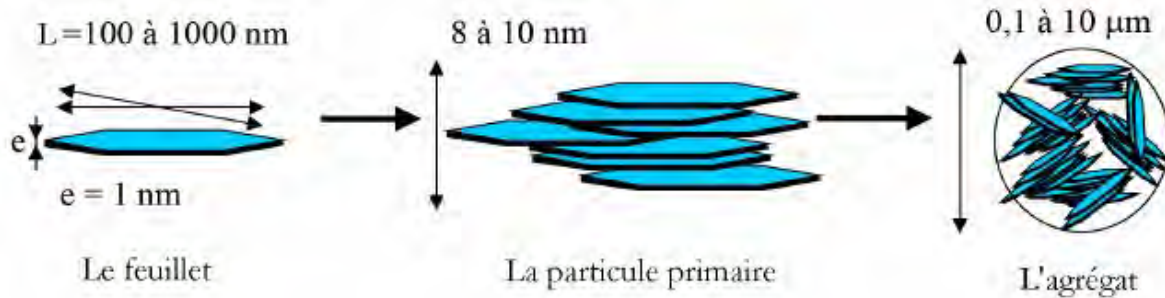


Figure. II.9 : Structure multi-échelle de la montmorillonite .

II. 2.1 Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente 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. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [59]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

II. 2.2 La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements

: (i) *Empilement ordonné* où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait.

C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites). (ii) *Empilement semi-ordonné* (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres. (iii) *Empilement désordonné* (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [60,62].

Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971)[63] "particule primaire". La particule plus grossière, obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par les mêmes auteurs par le terme de "particule libre". La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [64, 65,53]. Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres. Toujours dans le cas de la montmorillonite, Aylmore et Quirk (1971)[66] avaient introduit la formation, par chevauchement face-face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les "domaines".

Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (figure. II.9). 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 [67,59,68].

D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [56]. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z [55].

Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission [64,69]. Ces auteurs ont défini la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Comme nous le verrons plus loin, ces particules constituent les "parois" du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve souvent des travaux sur des bentonites constituées par des minéraux non homogènes dites "interstratifiées" [42,70]. Ces particules d'argile sont constituées par la superposition de feuillets qui sont : (i) soit de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..), (ii) soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires comme le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau, (iii) ou par la nature et le remplissage interfoliaire à la fois, comme le cas de l'illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables [65,68].

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés. On les trouve dans des bentonites couramment utilisées dans les boues de forage [68,71,70].

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le 26 mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

(i) *ségrévés* : une particule donnée présente des séquences AAABBB (figure II.10.a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants, (ii) *Réguliers* : une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB (figure II.10.b). Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ($d_T = d_A + d_B$). Le diagramme de diffraction

X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à d_T , (iii) *Aléatoires* : tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (figure II II.10.c). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (001) irrationnelles [72,62] et leur interprétation est très délicate.



Fig. II.10 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée .

II. 2.3 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 comme il est montré sur la figure. 2.9 [59].

Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'*agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975)[73], en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971)[63] et de Van Olphen (1963)[74], portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules: l'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé *unité morphologique* ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [56,68].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent

de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret *et al.* (1990)[75] ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure II.11) :

(i) *L'espace interfoliaire* sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

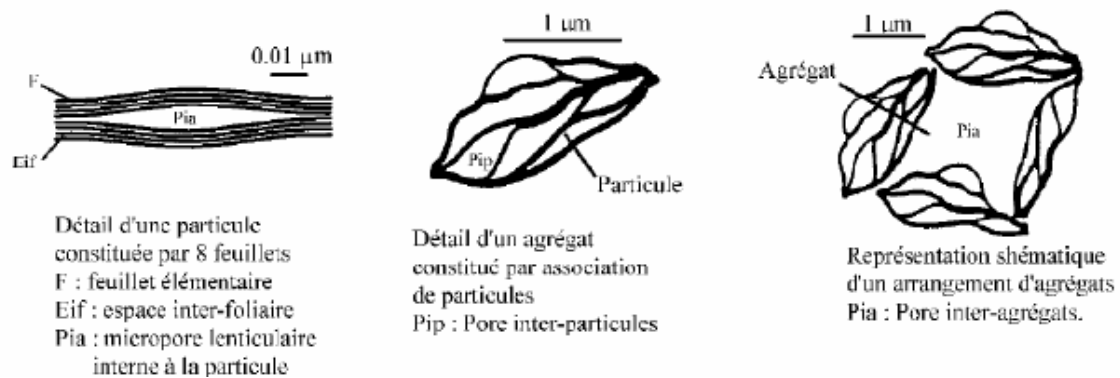


Figure. II.11 : Les différents types d'espaces poreux [75]

(ii) *L'espace interparticulaire* séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [76]. Dans ce type d'espace, la double couche, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

(iii) *L'espace interagrégat* a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (figure. II.11).

II. 3. Argile modifiée

La modification de la polarité de l'argile pour fournir un caractère organophile est une condition essentielle pour une intercalation et une exfoliation réussie. Pour augmenter la distance interfoliaire, l'argile doit être traitée au moyen d'un échange ionique avec un cation organique tel que l'ion alkyl ammonium. Les techniques de laboratoire utilisées pour former des ions d'alkyl ammonium dans la couche intercalaire utilisent généralement une réaction d'échange ionique en solution (schématiquement illustré par la figure II.12. Évidemment ce traitement s'ajoute au coût de l'argile mais, l'argile est relativement bon marché en tant que

matière première. Le traitement chimique externe doit non seulement rendre l'argile organophile en améliorant le mouillage avec le polymère apolaire, mais il doit augmenter la distance interfoliaire entre les lamelles d'argile de la MMT. En effet l'argile traitée est employée même dans les polymères polaires pour lesquels la modification de la polarité de l'argile n'est pas fondamentale. Clairement, à mesure que la quantité d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée de l'ion d'ammonium augmente, l'argile devient organophile.

L'introduction d'une plus longue molécule organique dans la structure d'argile aide à augmenter la distance entre les couches intercalaires. Pour cette raison l'hexadecyltriméthyl-ammonium[77] ou dioctadecyl-diméthyl-ammonium[78] peuvent être employés.

Une autre alternative consiste à co-intercaler entre les lamelles d'argile un monomère insaturé et le faire réagir avec le PP par une réaction de greffage radicalaire[3].

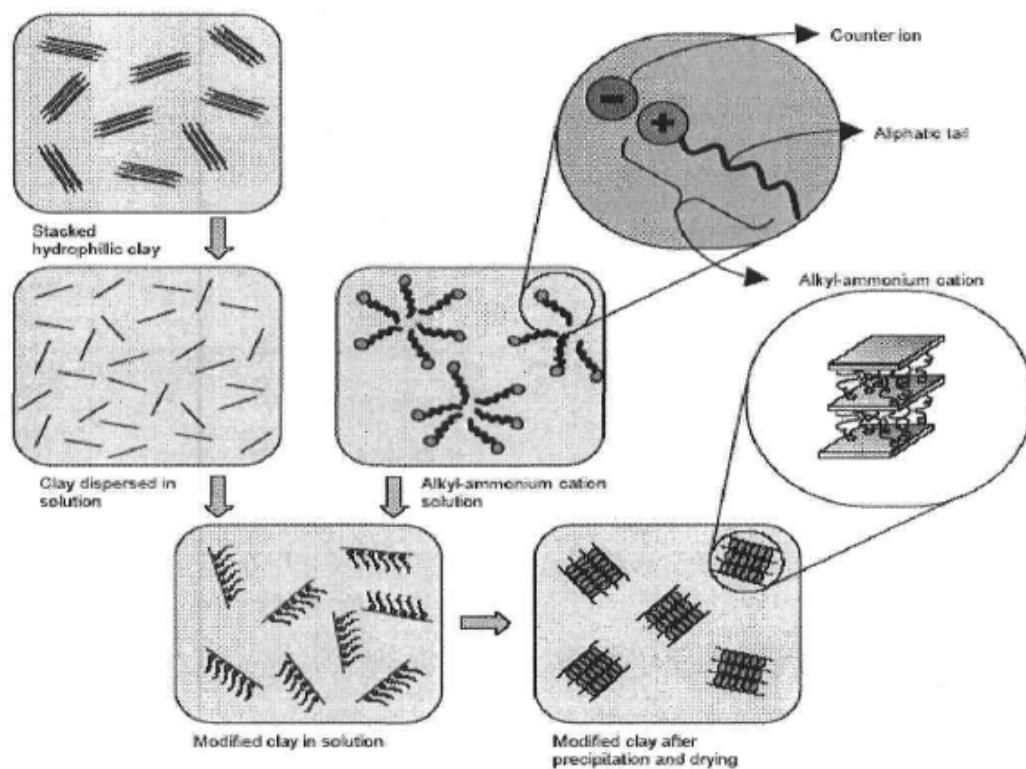


Figure II.12: Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile Montmorillonite[77]

Introduction:

Qu'appelle-t-on polymère? Plusieurs réponses peuvent être donnée mais, pour l'instant, seule l'une d'elles est proposée. La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre *d'unités répétitive* plus communément appelées *unités (ou motifs)* monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples [79].

Le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère est appelé *le degré de polymérisation* (DP); il est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. Si ce degré polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsque il est faible le composé est une oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères [79].

III 1. Classification des polymères organiques

III 1.1 Selon leur origine: on peut les classer en trois catégories [79].

III1.1.1 Les polymères naturels sont issus des règnes végétal ou animal. leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie....), le caoutchouc naturel, etc.;

III1.1.2 Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés;

L'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose....) ont toujours connu une certaine importance économique.

III1.1.3 Les polymères synthétique, totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères

III.1.2. Selon leur domaine d'application [79]: il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories:

III.1.2.1 Les polymères de grande diffusion (*encore appelés polymères de commodité*), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

III.1.2.2 Les polymères techniques ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;

III.1.2.3 Les polymères spéciaux (*ou polymères de fonction*) présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

III 1. 3. Selon leur structure (*dimensionnalité*) [79] : les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

III.1.3.1 Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure III.1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur propre désignée par le terme de polymolécularité ;



Figure III.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [79].

III.1.3.2 Celle des polymères bidimensionnels, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères

synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure III.2) ;

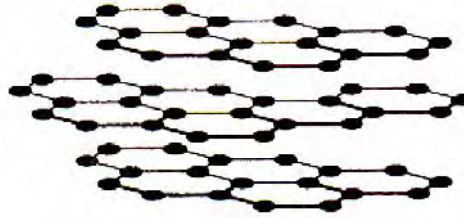


Figure III.2 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le carbone graphite [79].

III.3.3 Celle des polymères tridimensionnels, qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la *réticulation* (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté comme sur la figure III.3.



Figure III.3 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel [79].

III 2. Les polyoléfines

Les polyoléfines (ou alcènes) sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule générale $H_2C=CR_1R_2$. Les polymères correspondants, $-(CH_2-CR_1R_2)_n-$, ne possèdent pas des groupements polaires et leur cohésion est donc étroitement dépendante des distances intermoléculaires ainsi que, par conséquence, de leur taux de cristallinité.

Malgré l'extrême variété des structures moléculaires possibles, seuls les monomères correspondant à $-R_1$ et $-R_2 = -H$ et $-CH_3$ (éthylène, propène, isobutène) donnent lieu à la production de polymères à un niveau substantiel, poly (but-1-ène) et le poly (4-méthylpent-1-ène) ayant cependant atteint le niveau industriel.

III 2.1 Polyéthylène

Formule moléculaire : $-(CH_2-CH_2)_n-$

C'est le polymère de synthèse le plus important, sa production mondiale annuelle étant voisine de 54 millions de tonnes.

III 2.1.1 Différent types de polyéthylènes [79]

Les PE (polyéthylène) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible. Mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation:

III2.1.1.1 A partir d'un procédé à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse densité PEhd (il contient deux types principaux : le polyéthylène basse densité linéaire PEbdl et polyéthylène basse densité ramifié PEbdr).

III2.1.1.2 A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEhd.

Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEMD (moyenne densité) ; mais c'est en réalité un intermédiaire entre des deux formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante qui mérite d'être développée.

III 2.1.2 Caractéristiques générales des polyéthylènes [79]

La température de fusion des zones cristallines les mieux formées se situe à 135 °C. Les séquences non cristallisées subissent le phénomène de transition vitreuse à ~ -110 °C. Cette transition (dite « γ ») correspond au mouvement de courtes séquences (3 à 4 groupe méthylène) et est observée dans tous les types de PE. On admet que le PE présente une seconde transition

à ~ -20 °C (transition « β ») qui est liée au mouvement de segments plus longs et qui n'est pratiquement pas décelable dans les polymères des cristallinité élevée.

Le taux de cristallinité des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure ; il peut varier de 30 % à 70 % selon que la proportion des ramifications (ou celle du comonomère) est élevée ou faible.

Un cas particulier est celui des PE linéaire de très forte masse molaire ($M_w > 3.10^6$ g.mol⁻¹) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ($d = \sim 0.94$), non par la proportion des branches, qui est faible, mais par la viscosité très élevée du milieu.

La forte densité d'énergie cohésive des zones cristallines est responsable de la faible solubilité du polyéthylène : il est insoluble dans tous les solvants à la température ambiante et n'est soluble, à haute température ($T > 80$ °C) que dans certains hydrocarbures (décahydronaphtalène...) des hydrocarbures halogéné (o-dichlorobenzène, trichlorobenzène...) ou bien des cétones, des esters et des éthers portant des groupe alkyle lourds (diamyl éther). L'insolubilité du PE à la température ambiante a nécessité, pour sa caractérisation structurale en solution, la mise au point de technique opérant à haute température.

En raison de sa structure paraffinique le PE présente un caractère hydrophobe marqué et une inertie chimique, sa résistance à la dégradation thermo-oxydante est en étroite relation avec son taux de ramification car les hydrogènes tertiaires sont plus sensibles que les secondaires à l'attaque de l'oxygène moléculaire.

III2.2 Polystyrène

III2.2.1 -Origine Formule

Le styrène (ou vinylbenzène) a pour formule :



Il a été préparé en 1865 par BERTHELOT, mais déjà l'on connaissait en 1845, la nature (résineuse) du styrax, tiré de l'arbre de l'Asie mineure.

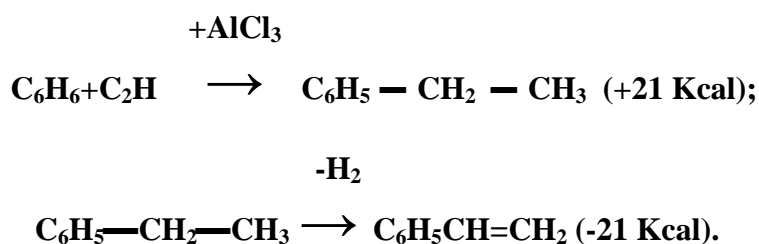
Par copolymérisation, et par traitement spécial du polymère, on a réussi à en améliorer les qualités, en particulier, résistance au agents chimiques, à la chaleur et à l'abrasion.

III2.2.2 -Chimie et préparation du monomère.

Le styrène est présent dans les produits de cracking de certains gaz naturels, mais son isolement présente des difficultés, rendant le monomère très onéreux.

Industriellement, on part l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthybenzène, lequel est deshydrogène ou 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.

Procédé industriel à l'éthylbenzène.- On utilise les deux réactions:

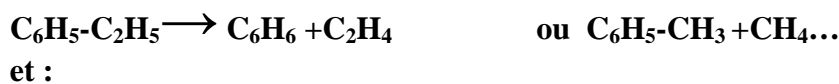


1^o Fabrication de l'éthylbenzène. – L'éthylène est introduit au bas d'une tour verticale en acier émaillé de 8 m de haut et 1 m de diamètre, sous pression de 1 bar, au sommet de laquelle s'écoulent régulièrement le catalyseur broyé et le benzène.

La réaction a lieu vers 92°C et est fortement exothermique : un refroidissement externe à l'eau est nécessaire. Le produit de réaction s'écoule par un trop-plein situé au milieu de la tour, en un complexe huileux, qu'on lave à l'eau, puis à la soude 20% et qu'on soumet ensuite à la dessiccation.

2^o Déshydrogénation. – Elle est endothermique et assez complexe, car en même temps peuvent se produire des crackings et des condensations annexes gênantes:

Par exemple:



et :



On s'oppose curieusement à ces réactions secondaires par apport de vapeur d'eau.

Le mélange eau/éthylbenzène : 1,2/1 est vaporisé à 220 °C et amené à 450 °C dans un échangeur de température (réchauffé par les vapeurs issues four à catalyse), puis à 590°C environ, à l'aide d'un autre échangeur (réchauffé par les gaz de combustion du four).

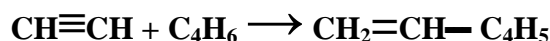
Les vapeurs entrent dans le faisceau tubulaire du four, à 600°C chargé de catalyseur et sortent à 650°C.

Les vapeurs sont condensés à 50°C.

La difficulté réside dans les points d'ébullition voisins de l'éthylbenzène (136°C) et du styrène (144°C).

On le stabilise par l'addition de 0.01% de polyphénol, généralement hydroquinone.

Le procédé direct à partir de l'acétylène et du benzène, réalisé au stade laboratoire, n'est pas encore industrialisé:



III.2.3 – Polymérisation:

1° EN MASSE_elle a lieu en deux étapes sans catalyseur: la première est une pré polymérisation dans un autoclave en AL, atteint 30% du polymère total. Le styrène doit être rigoureusement pur, exempt en particulier de vinylbenzène, qui réticulerait prématurément le produit.

On ajoute environ 0.02% d'acide acétique et l'on chauffe doucement, sous agitation à 78-82°C:le produit s'écoule continûment, sous atmosphère d'azote, au haut d'une longue colonne verticale de 6m de haut en acier V2A, maintenue à 100°C vers le haut, et 180°C vers le bas, par des tubulures latérales indépendantes parcourues par vapeur d'eau sous pression.

Le polymère s'écoule ainsi, au deuxième stade de polymérisation, en un ruban continu, transparent, et chaud, dans une boudineuse, à 200°C, qui l'extrude sur un tapis roulant refroidi, qui passe devant une découpeuse:le broyage qui suit, sépare les granulés des fines.

Le séjour, dans l'autoclave est de 60 à 70 h, tandis qu'il est de 33 h environ dans la colonne terminale.

Le polystyrène a un poids moléculaire de 90 à 100 000.

2° EN EMULSION.- la polymérisation, en absence d'oxygène libre, pour éviter une coloration, est poursuivie en présence de catalyseur soluble dans l'eau, comme les persulfates ou l'eau oxygénée, et d'émulsifiant. de la même manière que les vinyliques (s'y reporter p 89).

La fabrication est aisée et donne des compositions directement utilisables en enductions ou revêtements.

On peut précipiter, si l'on désire, le polymère par un électrolyte, ou un non-solvant, non miscible à l'eau.

Le poids moléculaire est d' autant plus élevé que la température de réaction est plus basse et la quantité de catalyseur plus faible. Mais la vitesse de réaction varie en sens inverse.

3° EN PERLES, EN SUSPENSION-.le styrène se prête excellemment à ce genre de polymérisation, même en présence d'autres monomères peu enclins à la polymérisation.

La grosseur des perles obtenues est essentiellement fonction du degré de pré polymérisation du styrène, contenant le catalyseur dissous (par exemple un peroxyde organique) et de l'efficacité de l'agitation. Un colloïde protecteur est recommandé.

En général, on polymérise jusque vers 70-85 °C, en présence de 0.1 à 0.5 % de peroxyde : l'opération dure de 6 à 15h pendant lesquelles, suivant les opérateurs, la température varie progressivement.

La pigmentation et la coloration du styrène se font après la pré polymérisation:elles sont donc dans la masse, et très homogènes; restent à sérier des colorants, stables de couleur dans les conditions sévères de polymérisation.

III2.2.4 –Propriétés:

Polystyrène est une résine thermoplastique, insipide, inodore, non toxique, transparente, claire, peu souvent colorée en jaune paille. Il se dépolymérise par chauffage, en redonnant du monomère (comme le méthacrylate). Il se ramollit vers 100 °C, et devient visqueux à 185°C. Entre 10 et 15000 de P.M. le point ramollissement du lustrex est de 120-130 °C, entre 35 et 400000, il monte à 175-180°C et atteint 190-200°C pour des P.M de 70 000. Sa résistance à la déformation sous l'influence de la chaleur est faible. Il a une densité (1.05), et résiste aux acides faibles, bases, alcools, gras, huiles, graisses, cires, mais il est attaqué par les carbures aromatiques chlorés ou non, esters, éthers, cétone, acides forts, eau de chlore ou de brome, acide acétique, essences. Il gonfle dans l'acétone et les carbures aliphatiques. Le polymère est très résistant à l'eau, moins à la vapeur d'eau, aussi le film est très employé dans l'emballage. Il se moule. S'extrude, s'injecte facilement, s'applique à partir d'émulsions ou de solutions, se file et se souffle (poly fibre de la Dow Company). Le polymère se présente sous formes de granulés, de forte densité apparente (généralement traités par lubrification externe pour assurer l'écoulement facile dans les trémies d'alimentation). De perles, d'émulsions, ou de demi-produit durs, demi-durs ou mousses. Mais le polymère présente souvent des craquelures ou rides en sa surface, causées par déformation mécanique à l'usinage ou à l'extrusion, ou par perte de constituants plus ou moins volatils, si la température de travail est mal réglée, ou par suite de tensions internes, si la pièce a été, par exemple, serrée dans un cadre non convenable. Il est fragile, cassant. Sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est mauvaise. Aussi a-t-on

préparé des composés copolymère appelés "alliages" de polystyrène, qui présentent de remarquables propriétés de souplesse et dureté (voir p. 199) .il présente un curieux point de transition vers 82°C, point au –dessus duquel il est caoutchouteux et mou, avec des propriétés mécaniques particulières.Mélangé au cyanurate de tri allyle, il donne des produit coulés ou stratifiés intéressants, surpassés actuellement par les copolymères à base de polyesters insaturés(cyanurate).il est employé en copolymérisation avec les uréthanes ,les polyesters insaturés ;il est à la base de la "styrénisation" des huiles siccatives ou semi-siccatives (voir détails ci-dessous) .les caoutchoucs synthétiques à base de butadiène,nitrile acrylique,améliorent ses propriétés mécanique (exemple:Royalite).ses propriétés caractéristiques sont

- 1° facilité de moulage;
- 2° transparence et légèreté
- 3° bas prix de revient ;
- 4° propriété électronique excellentes d'eau négligeable.
- 5°son indice de réfraction élevé.

On le colore, pigmente facilement, même à sec (colorants fluorescents, luminescents en particulier). Son usinage est aisé.

Certains grains spécialement traités en surface (genre "lustrex") permettent au colorant d'adhérer par simple mélange ,à froid , dans un broyeur à poudres .les avantages sont visibles : économie de matériel et de stocks , puisqu'un simple mélangeur à bascule , et un stock de la résine incolore , de colorants (et non de résines colorées) suffissent : façonnier prépare toutes ses teintes au moment de l'emploi .

Sa résistance mécanique est améliorée par le recuit .elle varie beaucoup avec la direction à celle d'extrusion, par le recuit. Elle varie beaucoup avec la direction à celle d'extrusion, par exemple.

La stabilité dimensionnelle des objets moulés est bonne, et permet une grande précision dans les cotes de moulage.

Il forme matériaux "mousses" de grande qualité.

Les objets en polystyrène peuvent être polis, vernis, métallisés imprimés et gravés : ils sont de très bon s isolants électriques, ce qui a pour effet fâcheux d'attirer la poussière qui nécessite l'application d'agents antistatiques à leur surface.

Le polystyrène se soude à lui –même à la chaleur ou par dissolution partielle, suivie d'une légère pression, mais non par haute fréquence, car ses pertes diélectriques sont faibles.

Les charges diminuent sa résistance au choc, son élasticité naturelle, mais améliorent la stabilité à la chaleur et l'hydrophobie surtout par addition de paraffines chlorées, ou diphényles chlorés.

Ses caractéristiques électriques, l'ininflammabilité, la densité sont de même Accrues.

Les émulsions de polymère peuvent se plastifier par les paraffines chlorées, les phtalates d'alcoyle .évaporées, elles donnent un polymère laiteux, faiblement coloré.

Le polystyrène est préparé sous forme de matériau mousse, pour donner des composés légers pour isolations sonores et thermiques[80].

IV 1. Analyses thermiques

IV 1.1 Indice de fluidité Melt Flow Index (MFI)

Le Melt Flow Index (MFI) est un test de contrôle qualité qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière. C'est le taux de polymère fondu, en gramme qui est extrudé par la filière capillaire en 10 minutes, poussé par une charge spécifique (figure ci-dessous).

L'unité est le gramme par 10 minutes. La masse spécifique pour tester les résines polyéthylène est 2,16 kg. Mais on rencontre aussi des essais réalisés avec des masses de 5 kg (MI5), ou 21.6 kg (High Load Melt Index, HLMI), fonction de viscosité de la résine à tester. L'essai a lieu à une température de 190°C [81]

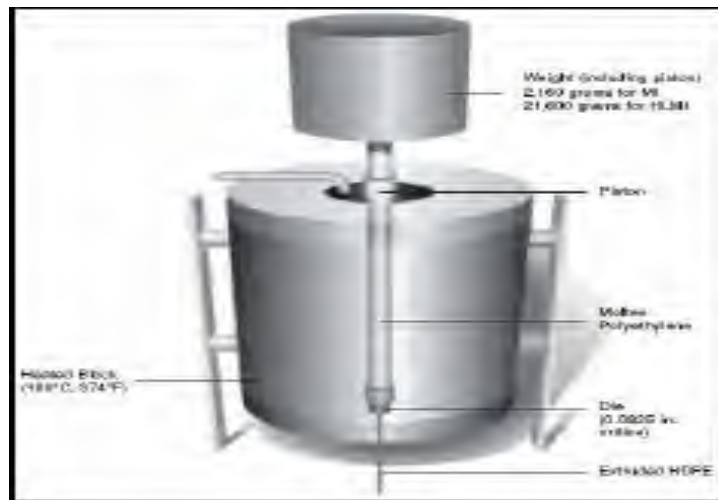


Figure IV .1 : Appareillage de mesure du Melt Flow Index

Le MFI (MI) est une indication de la viscosité du polymère, et donc de sa masse molaire moyenne. Une résine de faible viscosité s'écoulera facilement et aura un fort MI. Cet indice permet de classer les résines en fonction de leurs applications : pour un type de polymère donné : les résines de MI élevé seront utilisées pour l'extrusion et celles de MI faible pour l'injection.

Le MI est un test fournissant une seule valeur de viscosité dans des conditions spécifiques, et ne permettant pas de savoir comment va se comporter la résine sous d'autres conditions, l'avantage est que c'est un test simple et rapide, c'est pourquoi il est très utilisé [81].

Ainsi le MFI c'est la mesure de la fluidité à l'état fondu qui donne des indications sur la vitesse d'extrusion du polymère fondu. En générale, une haute valeur de MFI correspond à une bonne valeur de possibilité de traitement, un MFI bas indique au contraire des polymères à haute résistance mécanique. Ainsi le MFI c'est la mesure de la fluidité à l'état fondu qui donne des indications sur la vitesse d'extrusion du polymère fondu.

IV 2. Analyse mécaniques

IV 2.1 La dureté SHORD

C'est une propriété complexe à mesurer qui exprime la résistance à la déformation. Elle est normalement déterminée selon des méthodes légèrement modifiées initialement employées dans les essais des métaux, les normes applicables étant les normes ASTL D 785-51 et ASTM D 2240.

Le principe de ces essais est la mesure de l'entaille provoquée par l'indication d'une bille en acier ou d'un cône en diamant sous une charge standard.

Des dispositifs de pénétration de taille différente sont employés pour des différentes gammes de dureté et en même temps que les valeurs numériques de la dureté. On donne des lettres déterminées les valeurs standard sont la ((Dureté ROCKWEL)) et ((SHORD D)) pour les matériaux rigides et la dureté ((SHORE A)) pour les matériaux plastique, le caoutchouc et les matières apparentées au caoutchouc.

IV 2. 2 Comportement au choc

IV 2.2.1 Principe des essais.

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 d'avantage synonyme de la faible allongement que de faible énergie de rupture. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à la température, ainsi que de la géométrie (entailles) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes.

Tous les équipements actuels de laboratoire et les méthodes normalisées associées découlent directement de l'étude des métaux ; ils correspondent à l'application d'une énergie par percussion (pendule ou choc d'une masse) et à la mesure.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture, pour fragiliser les éprouvettes lisses qui fléchissent sans se rompre ou pour apprécier la sensibilité à des défauts générateurs de concentrations de contraintes, introduit de multiples paramètres par sa géométries (entailles en U ou en V), par son rayon de courbure, sa largeur, sa profondeur et ses conditions de réalisation.

On conçoit que ces techniques aient donné lieu à d'innombrables travaux de commission de normalisations françaises et internationales s'appuyant sur des essais, modifiant les éprouvettes, les entailles, les supports, etc. en s'efforçant vainement de trouver la méthode physique fiable et reproductible avec un mode d'expression universel.

Il y a deux types d'essais suivant l'appareillage et le mode de sollicitation :

- Les méthodes pendulaires pour sollicitation uniaxiales.
- Les méthodes par chutes de masses pour sollicitation multiaxiales.

IV 2.2.2 Méthodes pendulaires

IV 2.2.2.1 Principe

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doué d'une énergie cinétique suffisante. On utilise une masse à mouvement pendulaire ; l'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Chaque appareil est généralement équipé de plusieurs pendules (marteaux) interchangeables, correspondant à divers niveaux d'énergie. Une gamme de 0.5 à 50 J s'applique à l'ensemble des plastiques.

La géométrie du percuteur dépend du mode de sollicitation. On distingue ainsi trois méthodes (Charpy, Izod ou Dynstat et choc-traction).

IV 2.2.2.2 Méthode Charpy

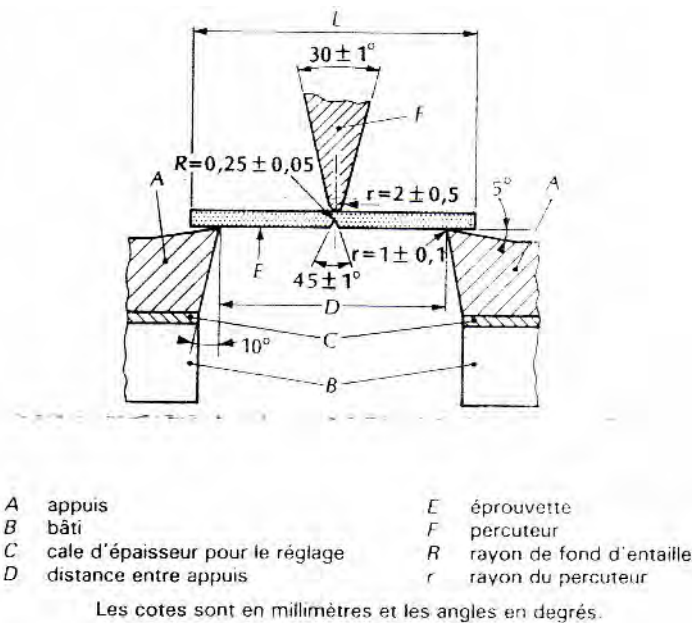


Figure IV. 2: Vue dans un plan horizontal du dispositif Charpy d'essai de choc (selon NF T 51-035).

On opère par flexion d'une éprouvette repose sur deux appuis simples, avec une charge centrale (ISO 179, NF T 1-035, ASTM D 256, DIN 53 453). Deux types d'éprouvettes et d'entailles

sont prévus dans la norme française de 1983 : l'éprouvette de base (type 1) qui a pour dimensions moyennes 80 x 10 x 4 mm avec une entaille en V et l'éprouvette dite gros barreau (type 2) de 120 x 15 x 10 mm avec une entaille en U.

Les détails géométriques du dispositif de la norme française sont reproduits sur la figure III.1.

Les résultats sont exprimés sous forme de résilience, énergie rapportée à la section, sous l'entaille si elle existe (résilience transversale en J/m^2), ou quelque fois rapportée à un volume arbitraire, comme tenu des difficultés de définition du volume contraint (résilience volumique en J/m^3). L'insuffisance physique d'une telle caractéristique rend la notion de résilience largement dépendante de la géométrie, en particulier du rapport d'effilement D/h où D est la distance entre appuis et h l'épaisseur, la résilience augmente avec D/h .

IV 2.2.2.3 Méthode par flexion d'éprouvettes encastrées à une extrémité

La méthode la plus courante est connue sous la référence IZOD (ISO 180). Elle est très utilisée aux Etats-Unis (ASTM D 256), mais limitée en France à la caractérisation des polystyréniques (T51-911 identique à la norme ISO 180 et voisine de la norme ASTM D256).

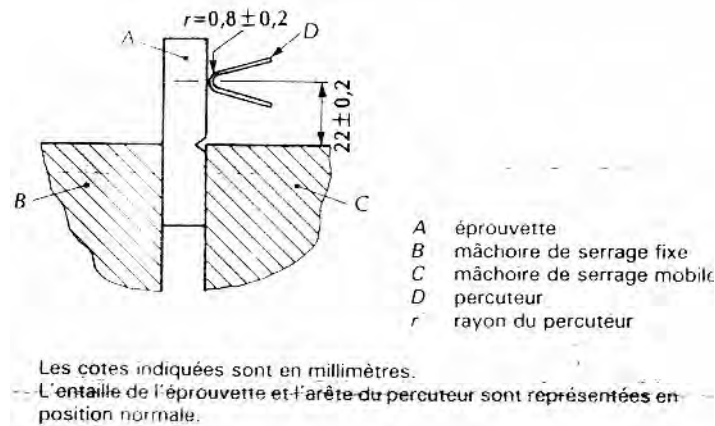


Figure IV .3 : Dispositif IZOD d'essai de choc (selon T51-911).

La géométrie des éprouvettes et de l'entaille (en V) est analogue à celle des éprouvettes Charpy, avec cependant une longueur plus courte et de rayon de fond de fond d'entaille possibles (0.25 et 1mm). La résilience, ou résistance au choc Izod, est exprimée en énergie par unité de largeur (J/m).

Une méthode Dynstat similaire, mais avec des éprouvettes plus petites, est utilisée en France pour la caractérisation des matières thermodurcies chargées, à usages électriques (T51-017) en particulier dans le cadre de Marque de qualité PF des thermodurcissables.

IV 2.2.2.4 Méthode par choc-traction

Elle a été utilisée bien après la méthode Charpy, en France (NF T 51-111) et aux Etats-Unis (ASTM D 1822), pour l'analyse certains défauts transformation ou du vieillissement de polymères rigide.

IV 2.2.3 Méthode par chute de masses

Le principe consiste à laisser tomber une masse d'une hauteur donnée perpendiculairement à un film, une plaque ou un objet et à observer, pour l'énergie cinétique appliquée, le type de défaillance obtenu : craquelure, rupture, pénétration, éclatement, indentation.

L'énergie peut être modulée soit à hauteur de chute variable et masse constante, soit à masse variable et hauteur de chute constante, ces dernières conditions étant préférables puisque ainsi on maintient constante de vitesse.

L'état de contrainte multiaxiale résultant est relativement complexe ; c'est pourquoi on détermine l'énergie provoquant la défaillance de 50 % des éprouvettes testées.

Cet essai nécessite donc une grande qualité d'éprouvettes pour obtenir des résultats statistiques cohérents qui intègre l'influence des multiples paramètres liés au matériau, à la vitesse, etc.

IV 2. 3 Traction uniaxiale

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques Semi-cristallins est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture à la température ambiante. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse (-100°C pour le PE) est située bien au dessous de la température ambiante [82]. Contrairement aux polymères vitreux pour lesquels la déformation plastique intervient de façon macroscopique et non homogène dans les tests de traction uniaxiale. Ce phénomène de déformation plastique appelé striction ou instabilité plastique a été largement étudié [83 ,84].

La figure ci-dessous montre l'allure typique de la courbe contrainte-déformation nominale en traction uniaxiale et l'évolution du profil de l'éprouvette tandis que celle-ci est étirée à vitesse d'allongement constante.

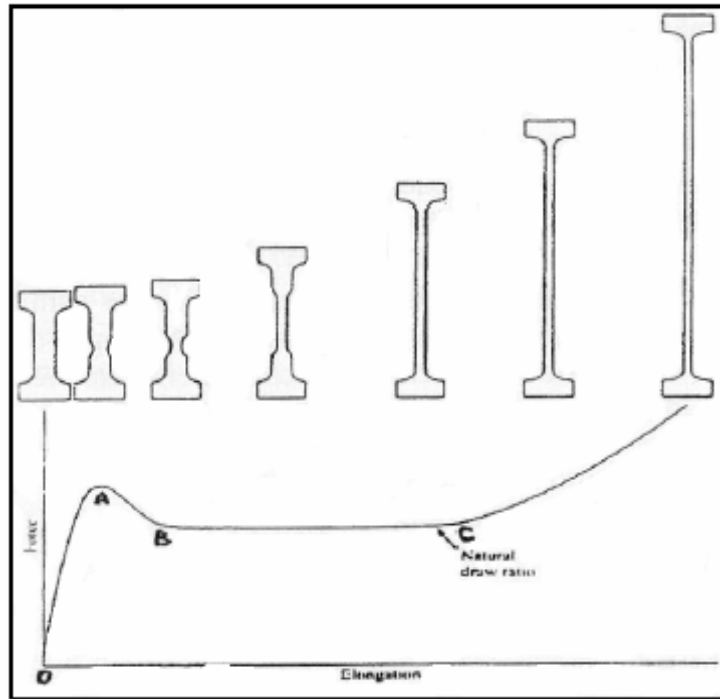


Figure IV .4 : Courbe contrainte déformation d'un polymère semi cristallin en traction uni axiale [81].

A partir de cette courbe, on peut décrire les différents types de déformation :

- ♦ De 0 à A il s'agit de la déformation élastique réversible du matériau due à la phase amorphe. La courbe initialement linéaire, fait apparaître une certaine non linéarité juste avant le point A, par suite des effets viscoélastiques [85].
- ♦ Au point A débute la striction qui correspond à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette (des défauts structuraux tels que de dislocation, des structure en bloc, frontières intercrystallines, des structure globulaires ou fibrillaires ou des couches amorphes dans les polymère peuvent tous conduire à une distribution non uniforme de la contrainte [86 , 87]) : le point 1 est appelé seuil de plasticité (la limite d'élasticité).
- ♦ De A à B la striction se forme jusqu'à stabilisation.

- ♦ De B à C la striction se propage le long de l'échantillon jusqu'au taux naturel de déformation.
- ♦ Au-delà de C, la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage et l'augmentation de la fraction fibrillaire du matériau [85].

IV 2.3.1 Différents types des éprouvettes

Selon la norme ISO 527 on a trois types des éprouvettes de traction présentés sur la figure IV.5

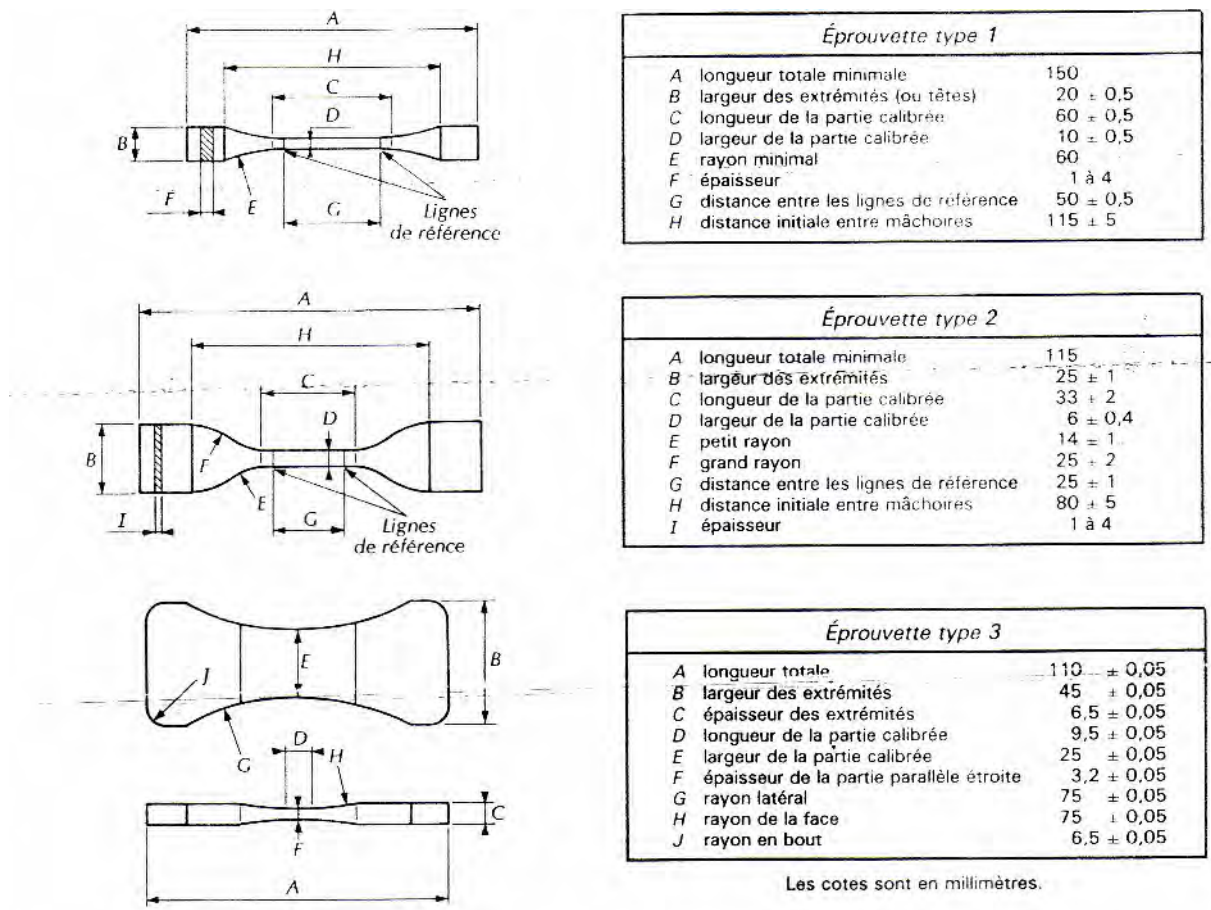


Figure IV .5 : Eprouvettes de traction (selon la norme ISO 527).

V.1 Etude du mélange PEbd-PS

Le but de notre première étude est le mélange d'un polymère semi cristallin ayant d'une part un comportement ductile entre la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_m et d'autre part une structure ramifiée : le polyéthylène basse densité (PEbd) avec un polymère amorphe vitreux à comportement fragile : le polystyrène (PS).

Afin d'aboutir à la proportion optimum en PS qui nous permettrait de procéder par la suite à la fabrication d'un matériau nanocomposite ayant pour matrice le mélange PEbd-PS et comme charge la montmorillonite. La technique adoptée est celle à l'état fondu, selon les proportions indiquées sur le tableau suivant:

Mélange	1	2	3	4	5	6
Pourcentage de PS en poids	0%	10%	20%	30%	40%	50%

Tableau V.1 : mélanges PEbd-PS

V.1.1 Protocole expérimental :

Dans une extrudeuse, l'opération de mélangeage s'est faite à $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, selon les étapes suivantes :

- Quand la température de l'extrudeuse monovis atteint $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, le mélange PEbd-PS sous forme de granulés est versé. Après un temps de 10 à 12 min celui-ci fond et devient comme une plaque de pâte.

- A sa sortie de l'extrudeuse, le mélange est coupé en petit morceaux, qui seront refroidit à l'air libre puis réduit en poudre dans un broyeur.

V.1.2 Propriétés thermiques

V.1.2.1 Indice de fluidité ou Melt Flow Index (MFI)

Le tableau suivant donne les résultats des mélanges PEbd-PS à différents pourcentages de polystyrène.

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
MFI ₁ (g/10min)	0,132	0,1542	0,22	0,264	0,48	0,456
MFI ₂ (g/10min)	0,12	0,1714	0,2	0,288	0,45	0,456
MFI ₃ (g/10min)	0,132	0,1714	0,22	0,288	0,45	0,48
MFI ₄ (g/10min)	0,12	0,1714	0,22	0,288	0,45	0,456
MFI _m (g/10min)	0,126	0,1671	0,215	0,282	0,4575	0,462

Tableau V.2 : MFI en fonction du pourcentage de PS

En portant le MFI en fonction du pourcentage en polystyrène nous obtenons la courbe suivante :

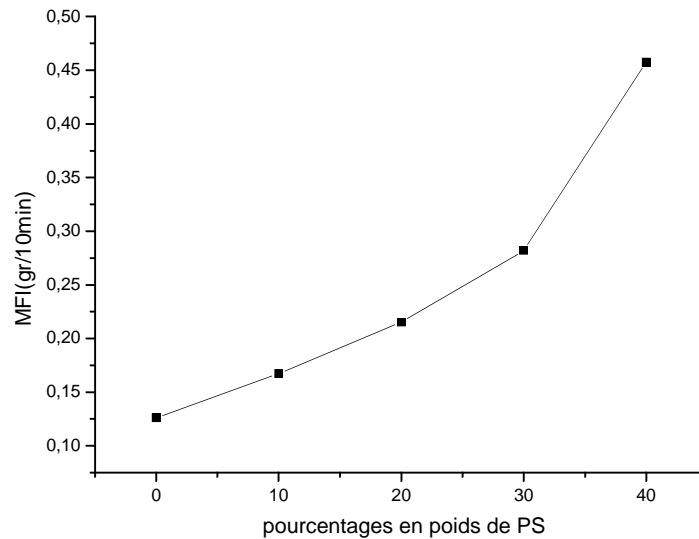


Figure. V.1 : Variation du MFI en fonction du pourcentage de PS.

D'après nos résultats, nous constatons une augmentation du MFI en fonction du pourcentage en PS, d'abord graduelle entre 10-20 % en PS puis assez conséquente à partir de 30 % en PS.

V.1.3 Propriétés mécaniques

V.1.3.1 Dureté Shore D

Les résultats obtenus pour la dureté shore D sont résumés sur le tableau V.3 et illustrés sur la figure V.2 suivants:

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
Dureté ₁	56	58	60	59	61	62
Dureté ₂	54	55	61	62	59	64
Dureté ₃	52	61	54	55	61	62
Dureté ₄	60	56	52	54	58	60
Dureté ₅	54	53	58	60	60	62
Dureté _m	55.2	56.60	57	58	59.75	62

Tableau V.3 : Dureté Shore D en fonction du pourcentage de PS pour différents mélanges PEbd-PS.

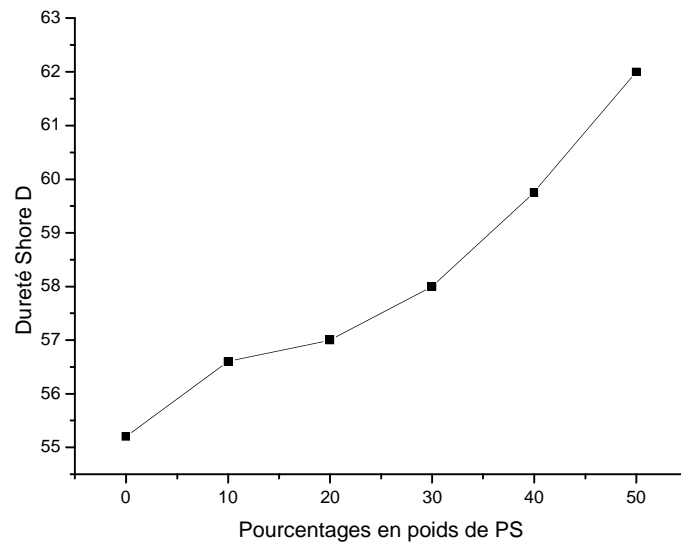


Figure V.2 : Variation de la dureté Shore D en fonction des pourcentages en PS.

Ce qui ressort de ces résultats est que la dureté shore D augmente brusquement jusqu'à un pourcentage compris entre 10 et 20 % ou relativement il se stabilise puis augmente de nouveau de façon assez considérable.

V.1.3.2 Résistance au choc : Charpy

Les essais de résistance au choc par la méthode Charpy sont récapitulés sur le tableau V.4 et représentés sur la figure V .3 suivants :

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
$a_1(kj/m^2)$	119.43	105.93	73.10	26.63	27.33	17.70
$a_2(kj/m^2)$	110.33	103.13	45.33	52.30	23.40	13.06
$a_3(kj/m^2)$	109.33	115.90	60.00	16.80	20.66	13.00
$a_4(kj/m^2)$	109.73	103.46	51.83	33.43	16.43	10.10
$a_m(kj/m^2)$	112.20	107.10	57.56	32.26	21.93	13.46

Tableau V.4 Résistance au choc en fonction du pourcentage de PS pour les mélanges PEbd-PS

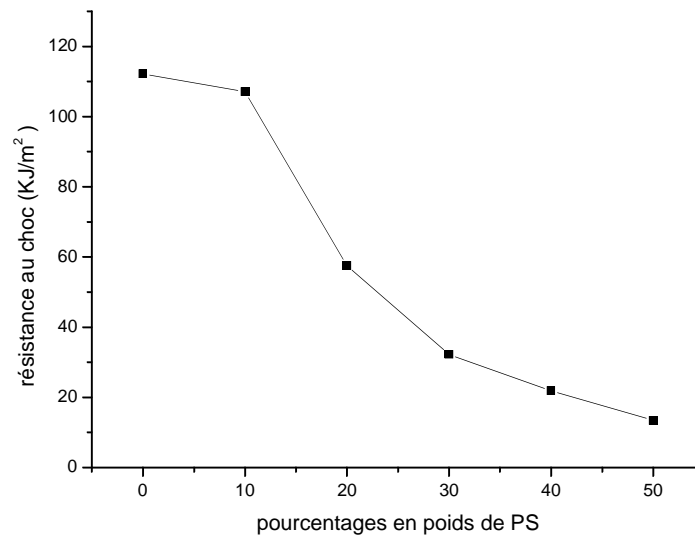


Figure V. 3 : Variation de la résistance au choc en fonction du pourcentage de PS.

Nous pouvons constater, d'après ces résultats que la résistance au choc diminue de façon brusque pour un pourcentage en PS compris entre 10 et 20 %.

V.1.3.3 Essais de traction uniaxiale

Les résultats obtenus concernant, aussi bien la contrainte maximale (ou résistance à la traction: R_m), que la contrainte (ou résistance: R_r) et la déformation (ou ductilité: ϵ_r) à la rupture pour le mélange PEbd-PS à différents pourcentages de PS sont regroupés dans les tableaux : V.5, V.6, V.7 et illustrer dans les figures : V.4, V.5, V.6 suivants:

V.1.3.3.1 Résistance à la traction: R_m

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
R_{m1} (MPa)	8.13	7.32	7.36	7.32	4.88	8.13
R_{m2} (MPa)	12.20	7.32	7.32	4.88	5.74	7.32
R_{m3} (MPa)	12.96	10.37	8.13	6.51	8.95	8.74
R_{m4} (MPa)	9.76	10.17	7.47	7.32	6.51	7.03
R_{m_m} (MPa)	10.76	8.79	7.57	6.50	6.52	7.80

Tableau V.5 : Résistance à la traction en fonction du pourcentage de PS.

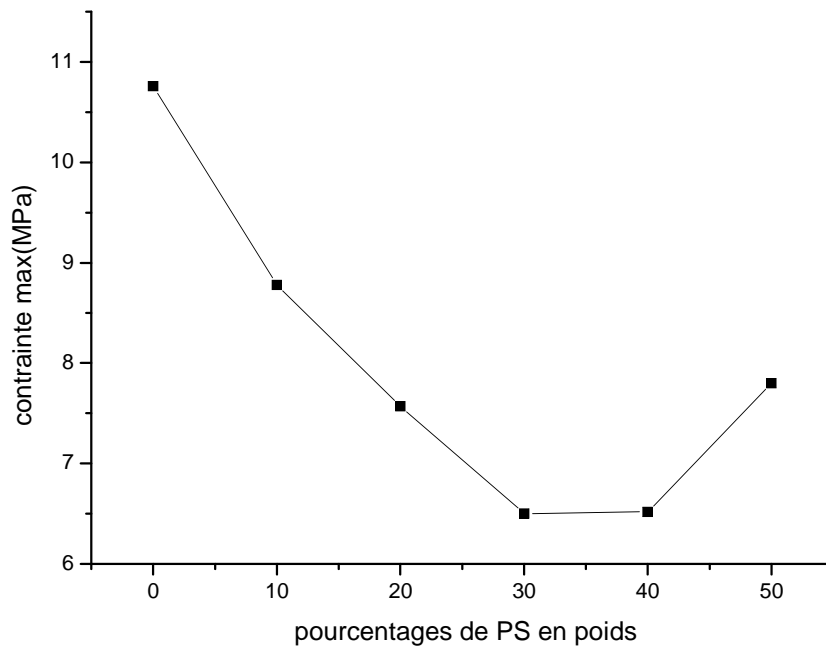


Figure V.4 : Résistance maximale en fonction du pourcentage de PS

V.1.3.3.2 Résistance à la rupture : Rr

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
Rr ₁ (MPa)	6.51	6.51	5.65	4.88	4.88	8.13
Rr ₂ (MPa)	10.57	6.51	6.71	2.44	5.74	5.69
Rr ₃ (MPa)	11.34	9.66	4.88	5.69	6.51	8.64
Rr ₄ (MPa)	8.95	8.95	6.66	4.88	6.15	5.15
Rr _m (MPa)	9.34	7.90	5.97	4.47	5.82	6.90

Tableau V.6 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage de PS.

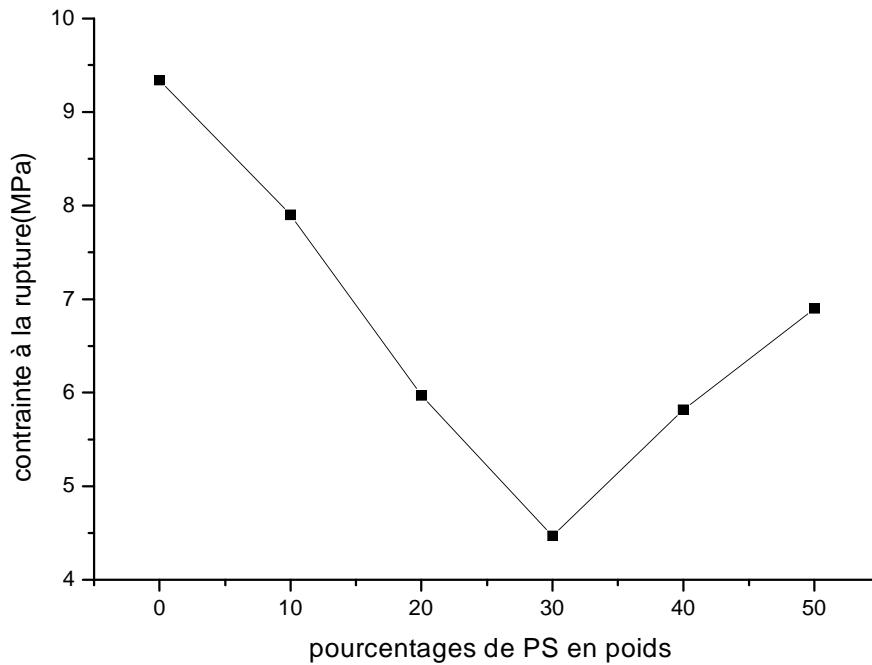


Figure V. 5 : Variation de la résistance à la rupture en fonction du pourcentage de PS.

V.1.3.3.3 Déformation à la rupture : ϵ_r

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
$\epsilon_{r1}(\%)$	0.51	0.13	0.04	0.086	0.027	0.031
$\epsilon_{r2}(\%)$	1.02	0.12	0.075	0.032	0.0295	0.025
$\epsilon_{r3}(\%)$	0.77	0.17	0.071	0.036	0.038	0.0515
$\epsilon_{r4}(\%)$	0.46	0.127	0.06	0.1	0.0248	0.026
$\epsilon_{rm}(\%)$	0.69	0.136	0.062	0.063	0.029	0.033

Tableau V.7 : Déformation à la rupture (ou ductilité) en fonction du pourcentage de PS.

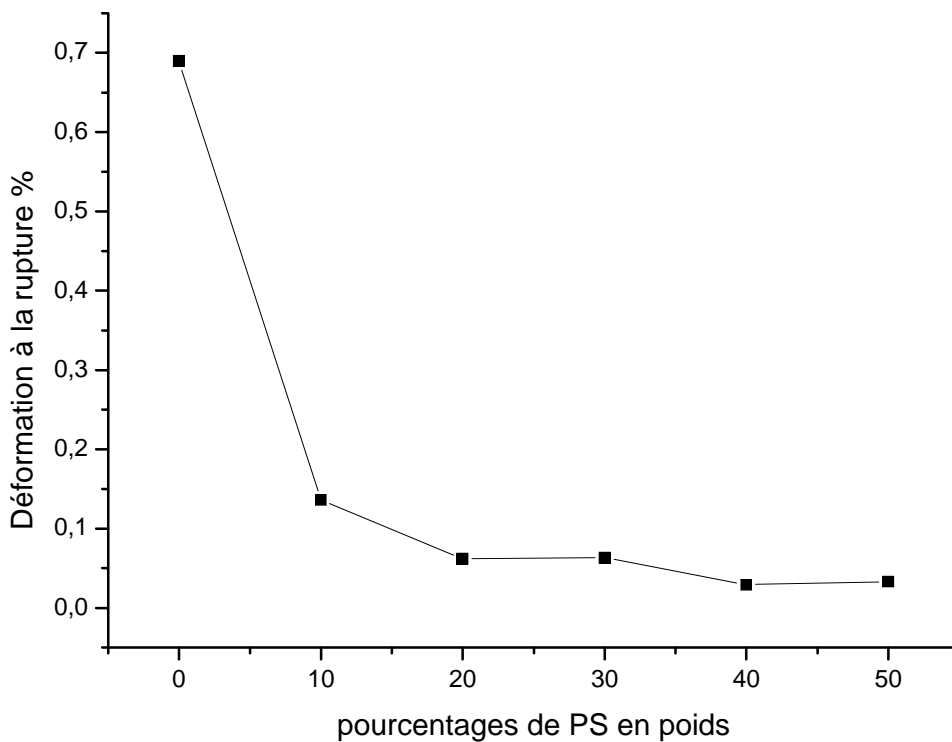


Figure V.6 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage de PS.

D'après ces résultats, nous pouvons observer que pour un pourcentage compris entre 10 et 20% de PS il y a diminution de la résistance à la traction, de la résistance à la rupture ainsi que de la déformation à la rupture.

Conclusion:

Au, vu de tous ces résultats en l'occurrence :

- L'augmentation du MFI dénotant une diminution de la viscosité du mélange.
- L'augmentation de la dureté shore D ou l'augmentation de la résistance à la déformation
- La diminution de la résistance à la traction R_m , de la résistance à la rupture R_r ainsi que

de la déformation à la rupture ϵ_r pour les mélanges PEbd-PS: 90/10 et 80/20. Nous avons donc opté pour le mélange PEbd-PS: 80/20 afin de procéder à la fabrication de notre nanocomposite PEbd-PS/Montmorillonite.

V.2 Etude du mélange PEbd-PS/MMT

Cette étude traite de la réalisation et de la caractérisation de nanocomposite PEbd-PS (80/20) avec des proportions d'argile en poids de 1%, 3%, 4%, 5%, 7%, 9% et 11%. La technique adoptée est celle à l'état fondu avec le même protocole expérimentale que celui d'écrit précédemment pour les mélanges PEbd-PS.

V.2.1 Propriétés thermiques

V.2.1.1 Indice de fluidité ou Melt Flow Index (MFI)

Les résultats obtenues du MFI pour les mélanges PEbd-PS (80/20) avec comme charge la montmorillonite (MMT) à différents pourcentages sont regroupés dans le tableau V.8 et illustrés dans la figure V.10 suivants:

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
MFI ₁ (g /10min)	0.312	0.24	0.216	0.168	0.144	0.144	0.12	0.12
MFI ₂ (g /10min)	0.288	0.24	0.192	0.168	0.144	0.144	0.12	0.096
MFI ₃ (g /10min)	0.264	0.24	0.192	0.168	0.144	0.144	0.12	0.096
MFI ₄ (g /10min)	0.288	0.24	0.192	0.168	0.144	0.120	0.12	0.096
MFI _m (g /10min)	0.288	0.24	0.198	0.168	0.144	0.138	0.12	0.102

Tableau V.8: MFI en fonction du pourcentage en poids de MMT.

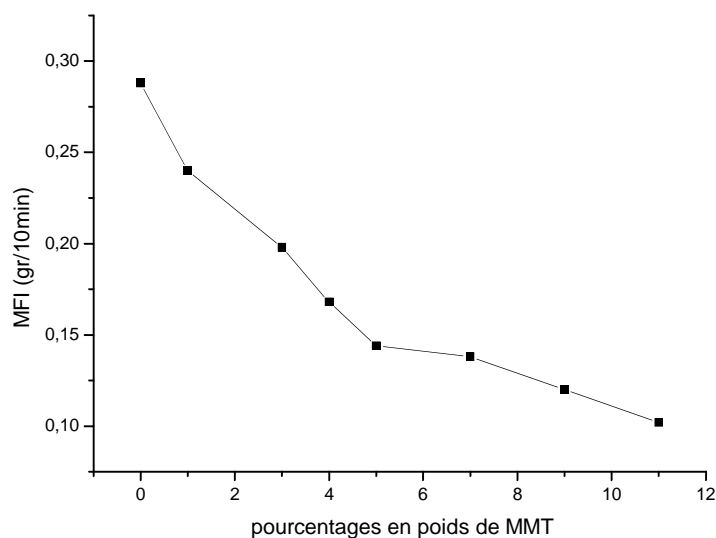


Figure. V. 7 : Variation du MFI en fonction du pourcentage en MMT

A partir de ces résultats nous pouvons observer une diminution du MFI pour un pourcentage en MMT de 4% dénotant une augmentation de la viscosité et donc de la masse moléculaire.

V.2.2 propriétés mécaniques

V.2.2.1 la dureté SHORE D

Les résultats de la dureté shore D sont présentés dans le tableau V.16 et illustrés dans la figure V.11 suivants:

	0 %	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
Dureté ₁	48	54	56	54	52	51	47	42
Dureté ₂	48	48	48	54	54	50	49	50
Dureté ₃	51	50	51	51	48	48	49	47
Dureté ₄	52	53	56	54	45	48	54	48
Dureté ₅	51	51	49	52	47	49	46	49
Dureté _m	50	51.2	52	53	49.2	49.2	48.6	47.2

Tableau. V .9 : Dureté shore D en fonction du pourcentage en poids de MMT.

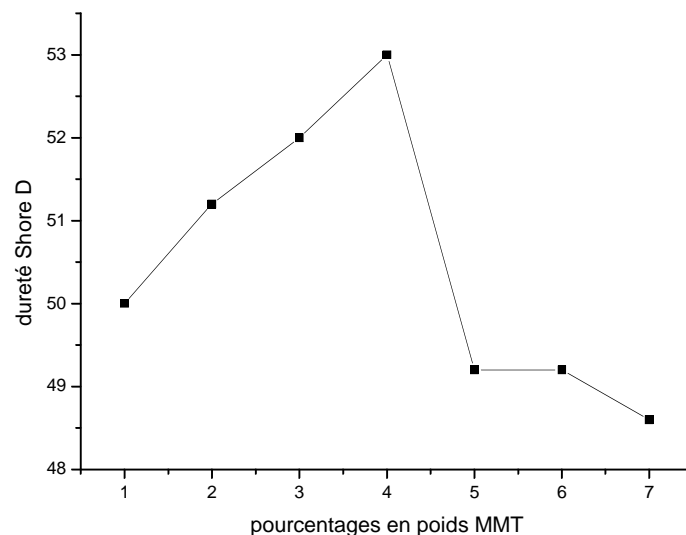


Figure V. 8 : La variation de la dureté shore D en fonction du pourcentage en poids de MMT.

Nous pouvons constater que pour un pourcentage de 4% en MMT il y a augmentation de la dureté shore D.

V.2.2.2 Résistance au choc CHARPY

Les résultats de la résistance au choc par la méthode CHARPY ont été regroupés dans le tableau V.17 et représentés dans la figure V.12 suivants:

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
$a_1(kj/m^2)$	27.83	19.16	16.43	10.86	11.70	08.56	07.26	10.43
$a_2(kj/m^2)$	21.43	22.10	17.60	14.10	11.03	09.93	08.73	06.20
$a_3(kj/m^2)$	25.73	26.43	22.03	11.86	10.70	10.26	07.43	10.86
$a_4(kj/m^2)$	18.90	19.00	14.30	09.46	09.70	07.83	09.70	06.00
$a_m(kj/m^2)$	23.47	21.67	17.59	11.57	10.78	09.14	08.28	08.37

Tableau. V. 10: résistance au choc CHARPY en fonction du pourcentage en MMT

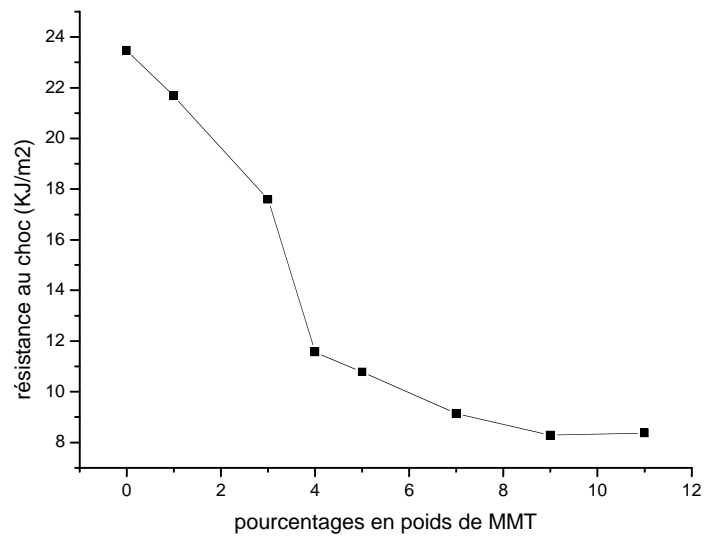


Figure V. 9 : Variation de la résistance au choc en fonction du pourcentage en MMT

Il ressort de ces résultats une grande diminution de la résistance au choc aux alentours de 4% en MMT.

V.2.2.3 Essais de traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale ont permis de fournir des résultats sur, aussi bien la résistance à la traction : R_m (ou contrainte maximale) que la résistance (R_r) et la déformation (ϵ_r) à la rupture regroupés dans les tableaux (V.11, V.12, V.13) et représentés sur les figures (V.10, V.11, V.12) suivants:

V.2.2.3.1 Résistance à la traction: R_m

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
R_{m1} (MPa)	10.98	7.32	7.32	7.27	6.71	7.12	8.13	6.51
R_{m2} (MPa)	11.57	10.88	7.68	6.71	7.32	7.32	6.51	6.91
R_{m3} (MPa)	9.23	10.57	11.03	10.57	11.49	11.85	12.20	9.20
R_{m4} (MPa)	8.17	7.32	10.57	10.12	10.93	10.37	8.54	9.15
R_{m_m} (MPa)	9.98	9.02	9.15	8.66	9.11	9.16	8.85	7.94

Tableau V .11: Résistance à la traction en fonction du pourcentage en MMT.

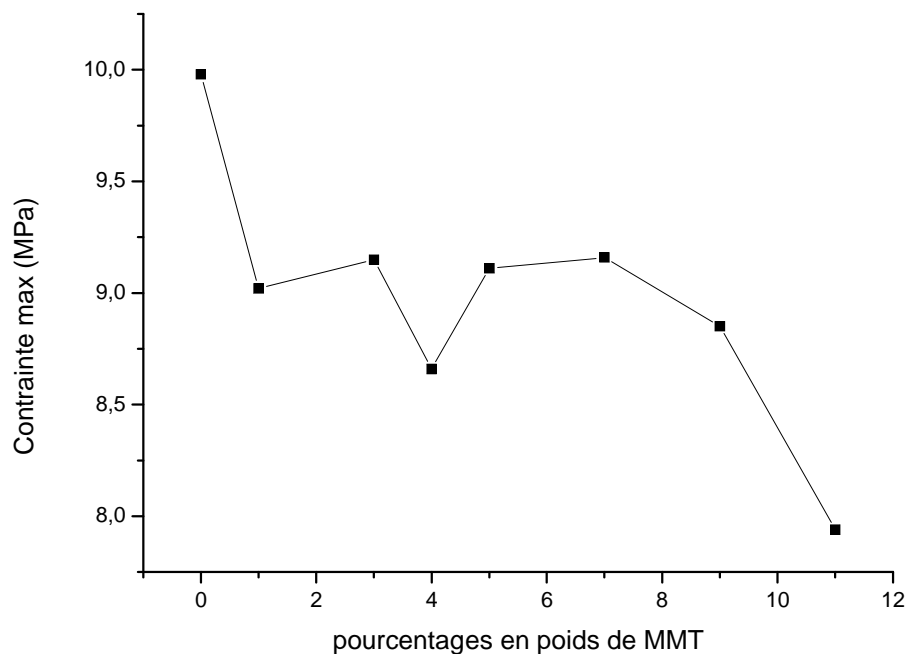


Figure V. 10 : Variation de la résistance à la traction en fonction du pourcentage en MMT.

V.2.2.3.2 Résistance à la rupture

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
Rr ₁ (MPa)	8.44	4.88	5.44	5.69	5.08	5.49	5.00	6.30
Rr ₂ (MPa)	9.76	8.44	5.08	7.32	6.15	5.49	5.79	5.51
Rr ₃ (MPa)	6.85	9.76	85.9	7.76	7.51	6.95	5.39	5.93
Rr ₄ (MPa)	7.23	4.88	7.32	6.95	7.35	6.34	5.08	6.32
Rr _m (MPa)	8.07	6.99	6.69	6.93	6.52	6.06	5.32	6.02

Tableau V.12 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

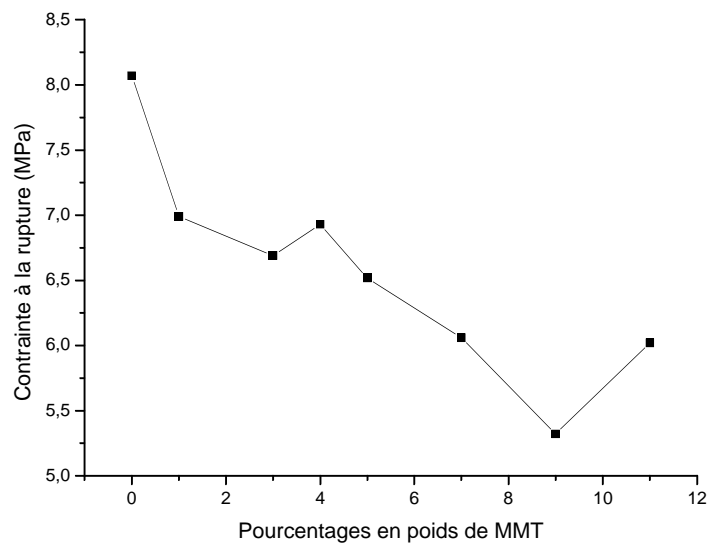


Figure V. 11 : Variation de la résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

V.2.2.3.3 Déformation à la rupture%

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
$\epsilon_{r1}(\%)$	0.30	0.36	0.29	0.13	0.18	0.07	0.10	0.06
$\epsilon_{r2}(\%)$	0.35	0.14	0.136	0.23	0.26	0.08	0.08	0.07
$\epsilon_{r3}(\%)$	0.28	0.30	0.15	0.13	0.14	0.08	0.075	0.08
$\epsilon_{r4}(\%)$	0.27	0.35	0.16	0.12	0.14	0.08	0.07	0.075
$\epsilon_{rm}(\%)$	0.30	0.29	0.184	0.15	0.18	0.08	0.08	0.07

Tableau V.13 : Déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

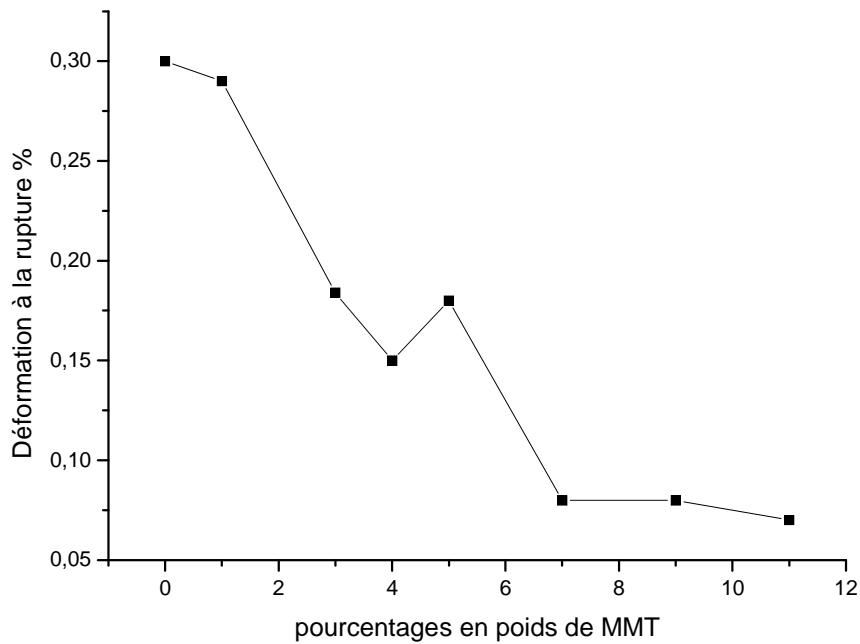


Figure V. 12 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

Les essais en traction uniaxiale ont aboutit en une diminution de la résistance à la traction, ainsi que celle de la résistance et de la déformation à la rupture pour un pourcentage en MMT de 4%.

Conclusion:

Il ressort de ces résultats aussi bien thermique que mécanique que pour un pourcentage en MMT de 4%, le MFI et la dureté shore D augmentent tandis que la résistance au choc ainsi que la résistance à la traction et la résistance et la contrainte à la rupture diminuent.

V.3 Etude du mélange PEhd-PS

Une seconde étude a été menée en parallèle avec celle du mélange PEbd-PS ,mais cette fois-ci en utilisant le polyéthylène haute densité(PEhd) qui est également un polymère semi cristallin ductile entre Tg et Tm et linéaire (contrairement au PEbd qui est ramifié), mélangé avec du polystyrène(PS), polymère amorphe et fragile ,afin de fabriquer un nanocomposite ayant pour matrice le mélange PEhd-PS et comme charge la montmorillonite (MMT), une fois la proportion de polystyrène déterminée pour le mélange PEhd-PS.

La technique adoptée est celle à l'état fondu selon les proportions indiquées sur le tableau suivant:

Mélange	1	2	3	4	5	6
Pourcentage de PS en poids	0%	10%	20%	30%	40%	50%

Tableau V.14 : Présentation de mélanges PEhd-PS

V.3.1 Protocole expérimental :

Dans une extrudeuse l'opération de mélangeage s'est faite à 190 °C, selon les étapes suivantes :

- Quand la température de l'extrudeuse monovis atteint 190 °C, le mélange PEhd-PS sous forme de granulés est versé. Après un temps de 10 à 12 min celui-ci fond et devient comme une plaque de pâte.

- A sa sortie de l'extrudeuse, le mélange est coupé en petit morceaux qui seront refroidit à l'air libre puis réduit en poudre dans un broyeur.

V.3.2 Propriétés thermiques

V.3.2.1 Indice de fluidité Melt Flow Index (MFI)

Les résultats obtenus pour le MFI concernant le mélange de PEhd-PS à différents pourcentages en poids de PS sont résumés sur le tableau V.15 et représentés sur la figure V.13 suivants:

0% 10% 20% 30% 40% 50%

MFI1(g/10min)	0,4588	0,48	0,504	0,528	0,6	0,624
MFI2(g/10min)	0,4588	0,48	0,48	0,528	0,6	0,6
MFI3(g/10min)	0,4588	0,48	0,504	0,552	0,576	0,624
MFI4(g/10min)	0,4588	0,48	0,504	0,528	0,6	0,624
MFI _m (g/10min)	0,4588	0,48	0,4992	0,5328	0,5904	0,6192

Tableau V.15 : MFI en fonction du pourcentage en poids de PS.

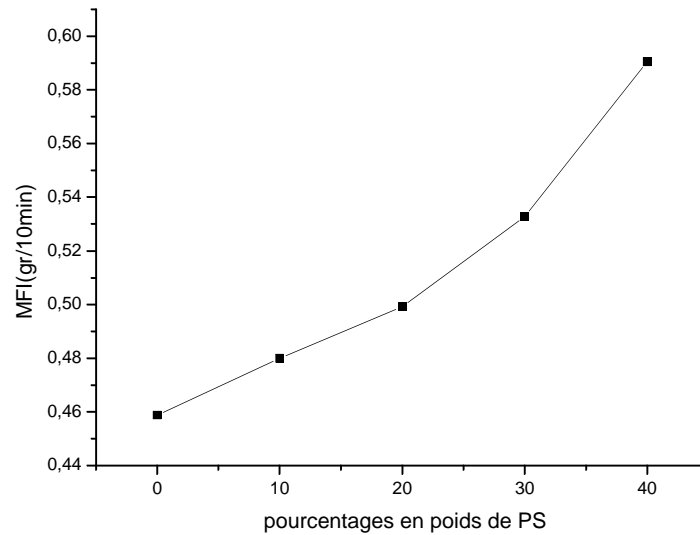


Figure. V. 13 : Variation du MFI en fonction du pourcentage en poids de PS.

Ces résultats mettent en évidence une augmentation du MFI et un changement de pente de la courbe est visible pour un pourcentage de 20% en PS.

V.3.3 Propriétés mécaniques

V.3.3.1 Dureté Shore D

Les résultats de la dureté Shore D sont récapitulés dans le tableau V.16 et illustrés dans la figure V.14 suivants :

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
Dureté ₁	64	68	67	66	67	72
Dureté ₂	66	63	64	69	66	68
Dureté ₃	62	66	66	71	68	70
Dureté ₄	63	68	67	66	69	67
Dureté ₅	65	63	68	67	71	66
Dureté _m	64	65.6	66.4	67.8	68.2	68.6

Tableau V .16: Dureté SHORD pour les mélanges PEhd-PS.

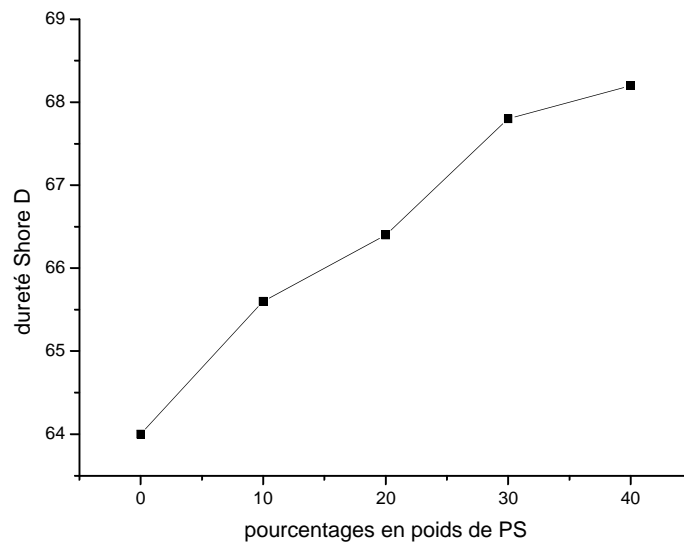


Figure V.14: Variation de la dureté shore D en fonction du pourcentage en PS.

On observe une élévation de la dureté Shore D en fonction de l'augmentation du pourcentage en poids de PS. et un changement de pente de la courbe à hauteur de 20% en PS.

V.3.3.2 Résistance au choc Charpy

Les résultats de la résistance au choc par la méthode Charpy sont regroupés dans le tableau V.17 et illustrés dans la figure V.15 suivants :

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
$a_1(\text{KJ/m}^2)$	92.23	37.9	15.03	16.43	11.26	9.53
$a_2(\text{kJ/m}^2)$	87.30	52.83	23.36	10.70	7.06	6.56
$a_3(\text{kJ/m}^2)$	92.56	21.76	24.96	8	11.63	8.80
$a_4(\text{kJ/m}^2)$	153.7	36.43	12.03	8.4	9.86	7.13
$a_m(\text{kJ/m}^2)$	106.43	37.23	18.83	10.86	9.93	8.00

Tableau V.17 Résistance Charpy pour les mélanges PEhd-PS

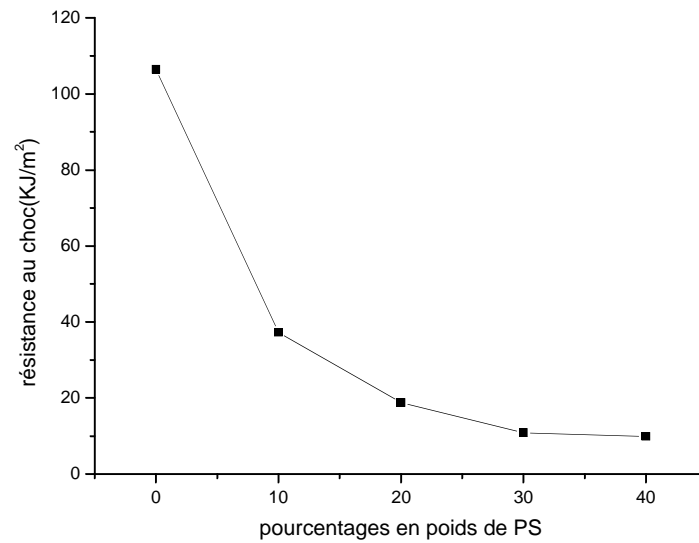


Figure V. 15 : Variation de la résilience en fonction des pourcentages de PS.

Ces résultats montrent une nette diminution de la résistance au choc et un changement de pente au niveau de la courbe pour un pourcentage en poids de PS de 20%.

V.3.3.2 Essais de traction uniaxiale

Les essais de traction, tout sur la résistance à la traction (R_m) que sur la résistance et la déformation à la rupture, respectivement R_r et ϵ_r sont présentés sur les tableaux (V.18, V.19, V.20) est illustrés sur les figures (V.16, V.17, V.18)

V.3.2.3.1 Résistance à la traction: R_m

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
R_{m1} (MPa)	20.03	17.39	16.27	9.76	7.32	14.85
R_{m2} (MPa)	18.31	17.90	15.20	13.22	10.73	8.54
R_{m3} (MPa)	21.90	21.97	21.97	14.29	17.08	12.41
R_{m4} (MPa)	19.30	21.76	22.93	16.12	18.92	19.32
R_{m_m} (MPa)	19.88	19.75	19.09	13.34	13.51	13.78

Tableau V.18 : Résistance à la traction en fonction du pourcentage de PS.

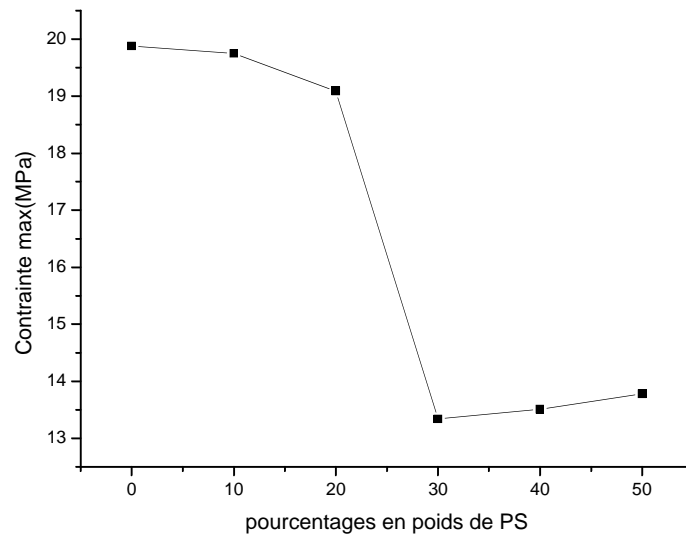


Figure V.16 : Variation de la résistance à la traction en fonction du pourcentage de PS.

V.3.2.3.2 Résistance à la rupture

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
Rr ₁ (MPa)	17.59	14.75	16.17	9.00	6.81	14.64
Rr ₂ (MPa)	14.85	13.83	13.40	11.75	10.00	7.88
Rr ₃ (MPa)	22.78	21.36	21.36	13.83	16	12.20
Rr ₄ (MPa)	19.30	15.86	14.35	15.97	16.25	17.75
Rr _m (MPa)	18.63	16.45	16.32	12.63	12.26	13.11

Tableau V.19 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage en PS.

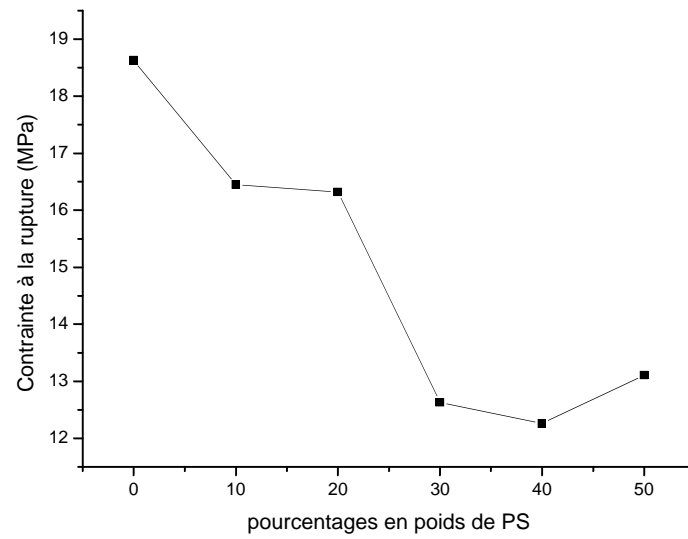


Figure V.17 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage de PS.

V.3.3.3 Déformation à la rupture

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
$\epsilon_{r1}(\%)$	0.0915	0.09	0.038	0.03	0.024	0.031
$\epsilon_{r2}(\%)$	0.12	0.16	0.052	0.042	0.033	0.022
$\epsilon_{r3}(\%)$	0.13	0.06	0.06	0.03	0.038	0.027
$\epsilon_{r4}(\%)$	0.142	0.091	0.056	0.053	0.03	0.035
$\epsilon_{rm}(\%)$	0.121	0.10	0.051	0.038	0.031	0.028

Tableau V.20 : Déformation à la rupture en fonction du pourcentage de PS.

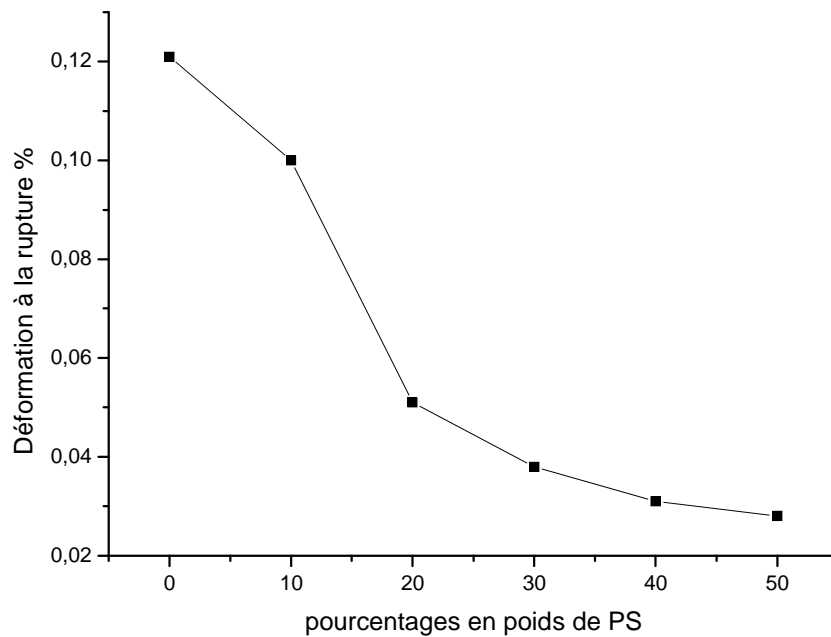


Figure V.18 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage de PS.

Tous ces résultats montrent une diminution aussi bien de la résistance à la traction R_m que la résistance R_r et la déformation (ϵ_r) à la rupture.

Conclusion:

Au vu de ces résultats, thermique : augmentation du MFI que mécanique: augmentation de la dureté shore D et diminution de la résistance au choc ,de la résistance à la traction ainsi que de la résistance et de la déformation à la rupture pour un pourcentage de 20% en poids de PS nous pouvons conclure que le choix le plus judicieux pour la fabrication de nanocomposite se fera à partir d'une matrice de composition constante 80% de PEhd et 20% de PS et d'une charge à différents pourcentages en poids d'argile.

V.4 Etude du mélange PEhd-PS/MMT

Cette étude porte sur la réalisation et la caractérisation de nanocomposite ayant comme matrice le mélange PEhd-PS dans les proportions 80% en PEhd et 20% en PS et comme charge la montmorillonite avec des pourcentages en poids de :1%, 3%, 4%, 5%, 7%, 9% et 11% .

La technique adoptée est celle à l'état fondu en utilisant le même protocole expérimental décrit précédemment (cf:§ V.3.1)

V.4.1 Propriétés thermiques

V.4.1.1 Indice de fluidité Melt Flow Index (MFI)

Différents mélanges ont été élaborés dont les résultats sont présentés sur le tableau (V .8) et illustrés dans la figure (V.7) suivants

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
MFI ₁ (g /10min)	0.45	0.42	0.39	0.36	0.33	0.30	0.27	0.27
MFI ₂ (g /10min)	0.42	0.36	0.36	0.36	0.33	0.30	0.27	0.27
MFI ₃ (g /10min)	0.45	0.39	0.39	0.36	0.33	0.27	0.27	0.24
MFI ₄ (g /10min)	0.51	0.39	0.36	0.36	0.33	0.27	0.27	0.21
MFI _m (g /10min)	0.457	0.390	0.375	0.36	0.33	0.285	0.27	0.247

Tableau V.21 : MFI en fonction du pourcentage en poids de MMT.

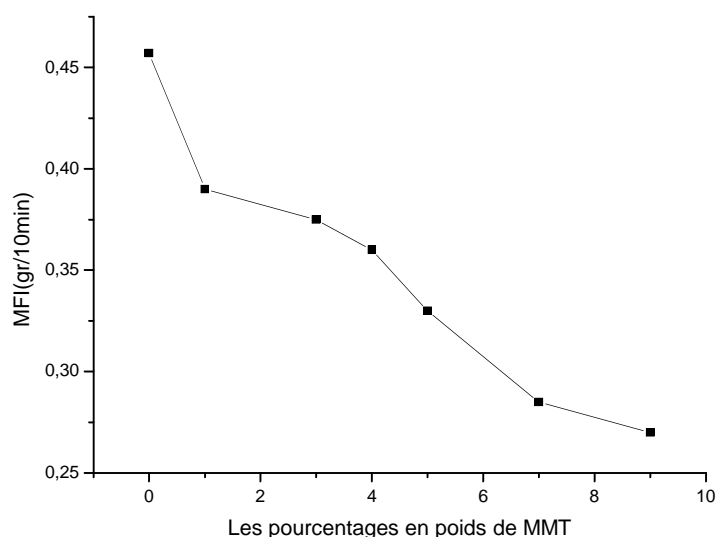


Figure. V. 19 : Variation des MFI en fonction des pourcentages en poids de MMT

D'après ces résultats nous pouvons observer une nette diminution du MFI et un changement de pente au niveau de la courbe pour un pourcentage de 3-4% en MMT.

V.4. 2 propriétés mécaniques

V.4.2.1 la dureté Shore D

Les résultats de la dureté Shore D pour les mélanges PEhd-PS (80/20) à différents pourcentages en poids de MMT sont regroupés dans le tableau (V.9) et représentés dans la figure (V.8) suivant :

	0 %	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
Dureté ₁	54	58	59	59	60	55	54	51
Dureté ₂	55	55	57	58	58	56	57	49
Dureté ₃	56	53	58	61	55	57	58	55
Dureté ₄	58	59	55	60	55	59	54	56
Dureté ₅	57	57	57	59	56	55	53	54
Dureté _m	56	56.4	57.2	59.4	56.8	56.4	55.2	53

Tableau. V. 22 : la dureté Shore D en fonction du pourcentage en poids de MMT

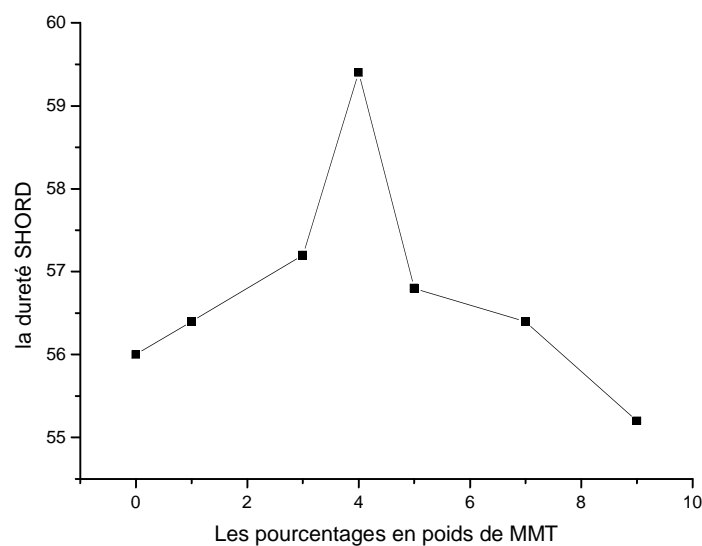


Figure V. 20 : Variation de la dureté Shore D en fonction du pourcentage en poids de MMT

Il ressort de tous ces résultats une augmentation significative de la dureté Shore D pour un pourcentage de 4% en MMT.

V.4.2.2 la résistance au choc: CHARPY

Les résultats de la résistance au choc par la méthode CHARPY sont résumés sur le tableau (V.10) et illustrés dans la figure (V.9) suivants :

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
$a_1(\text{KJ/m}^2)$	100.33	93.00	83.33	57.70	73.96	31.93	45.56	22.66
$a_2(\text{kJ/m}^2)$	101.33	61.33	77.00	79.33	51.83	42.17	33.86	30.30
$a_3(\text{kJ/m}^2)$	69.33	98.00	103.20	63.00	16.80	33.15	22.73	33.66
$a_4(\text{kJ/m}^2)$	100.5	93.23	76.66	97.33	49.60	46.93	50.13	40.66
$a_m(\text{kJ/m}^2)$	92.87	86.39	85.04	74.34	47.84	38.54	38.07	31.82

Tableau. V. 23: Résilience CHARPY en fonction des pourcentages en MMT

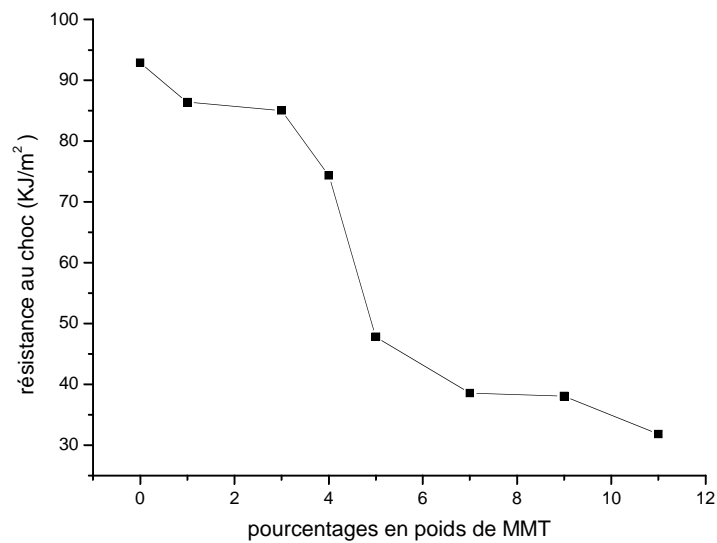


Figure V. 21: Évaluation de la résilience pour les nanocomposites PEhd-MMT

Nous observons, de par ces résultats, une diminution de la résistance au choc, mais un changement brusque de pente au niveau de la courbe entre 3 et 5% en MMT.

V.4.2.3 Essais de traction uniaxiale

Les essais de traction qui sont exprimés par la résistance à la traction (R_m) la résistance (R_r) et la déformation (E_r) à la rupture ,respectivement R_r et E_r sont regroupés dans les tableau(V.11, V.12, V.13) et représentés dans les figures (V.10, V .11, V.12) suivants :

V .2.2.3.1 Résistance à la traction: R_m

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
R_{m1} (MPa)	16.78	15.46	15.66	15.05	11.39	12.20	14.24	12.41
R_{m2} (MPa)	16.02	15.66	16.07	14.64	14.29	12.81	16.02	13.02
R_{m3} (MPa)	17.70	21.36	18.71	21.15	20.34	15.81	20.54	17.29
R_{m4} (MPa)	23.44	20.34	24.41	18.10	25.12	14.85	21.97	17.90
R_{m_m} (MPa)	18.48	18.20	18.71	17.23	17.78	13.91	18.19	15.15

Tableau V.24: Résistance à la traction en fonction du pourcentage en MMT.

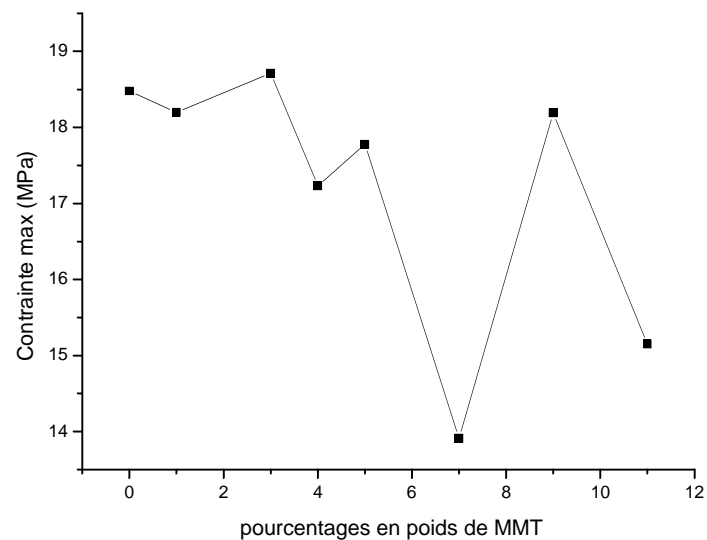


Figure V. 22:Variation de la contrainte maximale en fonction des pourcentages en MMT.

V .2.2.3.2 Contrainte à la rupture

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
Rr ₁ (MPa)	12.20	12.20	14.85	14.64	11.39	11.8	14.24	12.20
Rr ₂ (MPa)	14.64	13.83	15.25	13.83	14.03	12.15	15.76	12.30
Rr ₃ (MPa)	16.07	17.08	18.51	21.15	20.14	14.85	20.54	16.47
Rr ₄ (MPa)	23.04	20.34	22.63	17.70	22.07	13.83	21.76	17.49
Rr _m (MPa)	16.48	15.86	17.81	16.83	16.90	13.15	18.07	14.61

Tableau V .25 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

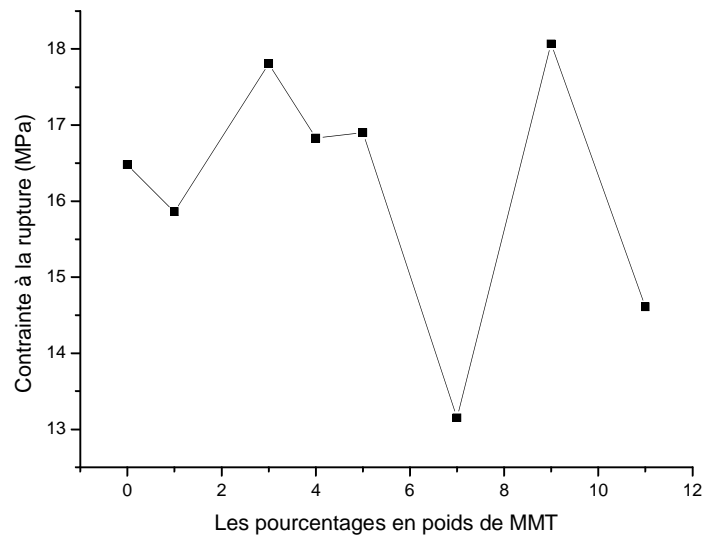


Figure V.23 : Variation de la résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

V .2.2.3.3 Déformation à la rupture %

	0%	1%	3%	4%	5%	7%	9%	11%
$\epsilon_{r1}(\%)$	0.123	0.146	0.073	0.067	0.05	0.039	0.038	0.043
$\epsilon_{r2}(\%)$	0.106	0.139	0.061	0.064	0.043	0.048	0.052	0.032
$\epsilon_{r3}(\%)$	0.162	0.057	0.049	0.049	0.046	0.045	0.045	0.039
$\epsilon_{r4}(\%)$	0.069	0.051	0.096	0.055	0.055	0.047	0.048	0.035
$\epsilon_{rm}(\%)$	0.115	0.098	0.069	0.058	0.048	0.045	0.045	0.037

Tableau V .26 : Déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

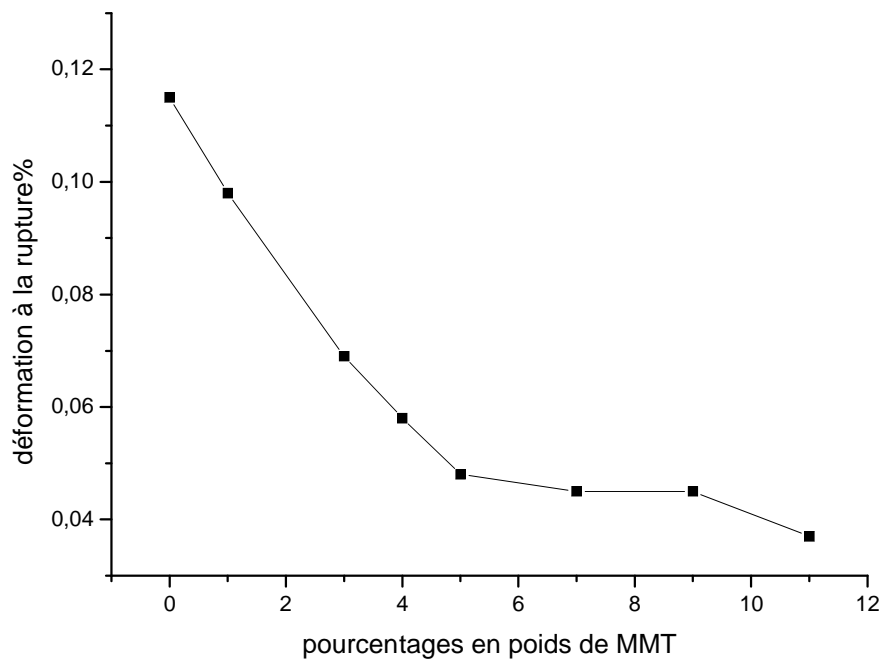


Figure V.24 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.

De tous ces résultats, nous pouvons observer une diminution, aussi bien de R_m que de R_m et ϵ_r .

Conclusion:

Il est évident que les meilleurs résultats attendus, tant thermique (MFI) que mécanique (dureté shore D, résistance à la rupture R_r et déformation à la rupture ϵ_r) sont obtenus pour le mélange PEhd-PS (80/20) et 4% de MMT.

Conclusion générale:

L'ajout de nano-objets comme la montmorillonite dans les matériaux polymères représente une voie prometteuse car, contrairement aux modes de renforcement classiques, elle permet l'augmentation de l'ensemble des propriétés des nanomatériaux.

Cet accroissement global de propriétés est expliqué par la taille des nano-objets qui influe sur le comportement du matériau à l'échelle nanométrique.

Mais pour que cette influence soit transposée à l'échelle macroscopique, il faut lors de l'élaboration du nanocomposite contrôler la structuration des nano-objets.

Pour maintenir cette dimension nanométrique et réaliser une structure "nanocomposite". Ce la passe donc par le contrôle de leur dispersion et leur distribution dans l'ensemble du matériau. La montmorillonite est intrinsèquement multiéchelle et la structuration de cette nanocharge dans le matériau l'est également.

Dans notre travail nous avons menées deux études en parallèle l'une concernant le mélange PEbd-PS/MMT, l'autre le mélange PEhd-PS/MMT. Pour chacune, d'elle une étude préalable a été menée, pour les mélanges PEhd-PS et PEbd-PS, afin de déterminer la proportion optimum en PS définir donc notre matrice.

Dans les deux cas, notre choix a été porté pour les mélanges PEbd-PS (80-20) et PEhd-PS (80-20) selon les résultats obtenus par analyses thermiques et mécaniques.

La seconde partie de notre travail a été consacrée à la fabrication et la caractérisation de Nanoblend PEbd-PS/MMT et PEhd-PS/MMT à différents taux de Montmorillonite.

Les résultats obtenus ont mis en évidence une nette amélioration des propriétés thermiques et mécaniques pour un pourcentage en Montmorillonite de 4%.

LISTE DES FIGURES

Figures du chapitre I

Figure I.1 : Schématisation des différentes morphologies possibles pour les composites à renfort d'argile.....	2
Figure I.2 : Diffraction des rayons X pour les différentes morphologies de nanocomposites [21].....	3
Figure I.3 : Schéma représentant la technique de polymérisation insitu.....	5
Figure I.4 : Schéma représentant la technique de l'utilisation de solvant.....	5
Figure I.5 : Schéma représentant la technique du mélange à l'état fondu.....	6
Figure I.6 : Evolution de la distance interlamellaire d'une argile (F18, fluorohectroite modifiée par 1.octadecyl-ammonium, $d_{001}=2,18$ nm) par la matrice polystyrène (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) à 160°C pour une proportion de 1/3 (F18/PS) [2].....	7
Figure I.7: Evolution de la fraction d'argile organophile (χ) intercalée par les chaînes de polystyrène en fonction (a) du temps de recuit (PS, $M_w = 30000$ et $M_w/M_n = 1,06$) et (b) de la masse moléculaire du polystyrène ($T = 180^\circ\text{C}$) [2].....	8
Figure I.8 : Comparaison des spectres de diffraction des nanocomposites obtenus avec des argiles organophiles de tailles différentes	9
Figure I.9 : Relation entre l'état de dispersion et le comportement rhéologique [57].....	10
Figure I.10 : Evolution de la contrainte de cisaillement lors du démarrage en fonction du temps de repos pour des nanocomposites de polypropylène (PP/PP-g-MA/org-MMT, morphologie intercalée) [54].....	12

Figures du chapitre II

Figure II.1 Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes.....	15
Figure II.2 Brucite : $\text{Mg}(\text{OH})_2$	16
Figure II.3 Gibbsite : $\text{Al}(\text{OH})_3$	17
Figure II.4 Représentations des structures de la kaolinite (a) et de la serpentine(b).....	20
Figure II.5: nomenclature des argiles.....	23
Figure II.6 Schéma de la montmorillonite	25
Figure II.7 Représentation des sites hexagonaux autour des cations formés par les oxygènes.....	26

Figure II.8 Structures schématiques d'une montmorillonite et d'une beidellite.....	27
Figure II.9 Structure multi-échelle de la montmorillonite	30
Figure II.10 Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée.....	33
Figure II.11 Les différents types d'espaces poreux	34
Figure II. 12 Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile montmorillonite	35

Figures du chapitre III

Figure III.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	37
Figure III.2 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le carbone graphite	38
Figure III.3 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel	38

Figures du chapitre IV

Figure IV .1 Appareillage de mesure du Melt Flow Index.....	46
Figure IV.2 Vue dans un plan horizontal du dispositif Charpy d'essai de choc (selon NF T 51- 035).....	49
Figure IV.3 : Dispositif IZOD d'essai de choc (selon T51-911).....	50
Figure IV.4 Eprouvettes de traction (selon la norme ISO 527).....	52
Figure IV.5 Courbe contrainte déformation d'un polymère semi cristallin en traction uni axiale	53

Figures du chapitre V

Figure. V.1: Variation des MFI en fonction des pourcentages en PS.....	55
Figure V.2:Variation de la dureté Shore D en fonction des pourcentages en PS.....	56
Figure V.3: Variation de la résilience en fonction des pourcentages de PS.....	57
Figure V.4 : Résistance maximale en fonction du pourcentage de PS.....	58
Figure V.5 : Variation de la résistance à la rupture en fonction du pourcentage de PS.....	59
Figure V.6 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage de PS.....	60
Figure. V.7: Variation des MFI en fonction des pourcentages en MMT.....	62
Figure V.8: Variation de la dureté Shore D en fonction des pourcentages en poids de MMT.....	63
Figure V.9: Variation de la résilience en fonction des pourcentages en poids de MMT.....	64
Figure V.10: Variation de la résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT....	65
Figure V.11: Variation de la résistance à la traction en fonction du pourcentage en MMT....	66
Figure V. 12 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.....	67
Figure. V.13: Variation des MFI en fonction des pourcentages en PS.....	70
Figure V.14:Variation de la dureté Shore D en fonction des pourcentages en PS.....	71
Figure V.15: Variation de la résilience en fonction des pourcentages de PS.....	72
Figure V.16 : Variation de la résistance à la traction en fonction du pourcentage de PS.....	73
Figure V.17 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage de PS.....	74
Figure V.18 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage de PS.....	75
Figure. V.19: Variation des MFI en fonction des pourcentages en poids de MMT.....	77
Figure V.20: Variation de la dureté Shore D en fonction des pourcentages en poids de MMT.....	78
Figure V.21 : Évaluation de la résilience en fonction des pourcentages en poids de MMT.....	79
Figure V.22 : Résistance à la traction en fonction des pourcentages en poids MMT.....	80

Figure V.23 : Variation de la résistance à la rupture en fonction du pourcentage en poids de MMT.....	81
Figure V.24 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage en poids de MMT.....	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux du chapitre II

Tableau II.1 Classification des phyllosilicates (Bailey, 1980)[39] (X représente la charge du feuillet).....	21
--	----

Tableaux du chapitre V

Tableau V.1 : mélanges PEbd-PS.....	54
Tableau V.2 : MFI en fonction du pourcentage de PS.....	55
Tableau V.3 : Dureté Shore D en fonction du pourcentage de PS pour différents mélanges PEbd-PS.....	56
Tableau V.4 Résistance au choc en fonction du pourcentage de PS pour les mélanges PEbd-PS.....	57
Tableau V.5 : Résistance à la traction en fonction du pourcentage de PS.....	58
Tableau V.6 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage de P.....	59
Tableau V.7 : Déformation à la rupture (ou ductilité) en fonction du pourcentage de PS.....	60
Tableau V.8: MFI en fonction du pourcentage en poids de MMT.....	62
Tableau V.9 : Dureté shore D en fonction du pourcentage en poids de MMT.....	63
Tableau V.10: résistance au choc CHARPY en fonction du pourcentage en MMT.....	64
Tableau V.11: Résistance à la traction en fonction du pourcentage en MMT.....	65
Tableau V.12 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.....	66
Tableau V.13 : Déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.....	67
Tableau V.14 : Présentation de mélanges PEhd-PS.....	69
Tableau V.15 : MFI en fonction du pourcentage en poids de PS.....	70
Tableau V.16: Résultats de la dureté SHORD pour les mélanges PEhd-PS.....	71
Tableau V.17: Les résultats résistance Charpy pour les mélanges PEhd-PS.....	72
Tableau V.18 : Résistance à la traction en fonction du pourcentage de PS.....	73

Tableau V.19 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage en PS.....	74
Tableau V.20 : Déformation à la rupture en fonction du pourcentage de PS.....	75
Tableau V.21 : MFI en fonction du pourcentage en poids de MMT.....	77
Tableau. V.22 : Dureté Shore D en fonction du pourcentage en poids de MMT.....	78
Tableau. V.23: Variation de la résilience CHARPY en fonction des pourcentages en MMT.....	79
Tableau V.24: Résistance à la traction en fonction du pourcentage en MMT.....	80
Tableau V.25 : Résistance à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.....	81
Tableau V.26 : Déformation à la rupture en fonction du pourcentage en MMT.....	82

Références bibliographiques

- [1] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymer and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci.*, 138, p. 107-147, (1998)
- [2] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, 28, p. 1-63, (2000)
- [3] R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva, Shear response of layered silicate nanocomposites, *J. Chem. Phys.*, vol. 114, n°11, p. 4963-4973, (2001)
- [4] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-clay nanocomposites, John Wiley & Sons, (2000)
- [5] R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Karmer, E.P. Giannelis, Kinetics of polymer melt intercalation, *Macromolecules*, 28, p. 8080-8085, (1995)
- [6] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates, *Macromolecules*, 30, p. 7990-7999, (1997)
- [7] P.C. Lebaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay. Sci.*, 15, p. 11-29, (1999)
- [8] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, p. 1539-1641, (2003)
- [9] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Research*, Vol.8, n°5, p. 1179-1184, (1993)
- [10] A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, *Mater. Sci. Eng.*, C3, p. 109-115, (1995)
- [11] T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy clay nanocomposites, *Chem. Mater.*, 7, p. 2144-2150, (1995)
- [12] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y.H. Kim, T. Kotaka, H. Tatayana, Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposite via *In Situ* intercalative polymerization, *Polymer*, 41, p. 3887-3890, (2000)
- [13] P. Ammarelis, Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicate lamellaires, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, (2005)
- [14] R.A. Vaia, B.B. Sauer, O.K. Tse, E.P. Giannelis, Relations of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite, *J. Polym. Sci.*, 35, p. 59-67, (1997)

- [15] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, Poly(Vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 576-581, (1997)
- [16] M. Kato, M. Matsushita, K. Fukumori, Development of new production method for a polypropylene-clay nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, 44, p. 1205-1211, (2004)
- [17] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chem. Mater.*, 5, p. 1694-1696, (1993)
- [18] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30, p. 8000-8009, (1997)
- [19] R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, 30, p. 4097-4102, (1997)
- [20] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, P. Dubois. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation : mechanical, thermal and rheological properties, *Polymer*, 43, p. 4017-4023 (2002)
- [21] M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, *Macromolecules*, 34, p. 1864-1872, (2001)
- [22] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34, p. 852-858, (2001)
- [23] L. Xu, S. Reeder, M. Thopasridharan, J. Ren, D.A. Shipp, R. Krishnamoorti, Structure and melt rheology of polystyrene-based layered silicate nanocomposites, *Nanotechnology*, 6, p. S514-S521, (2005)
- [24] B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Mülhaupt. Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, p. 57-61, (2000)
- [25] O. Meincke, B. Hoffmann, C. Dietrich, C. Friedrich, Viscoelastic properties of polystyrene nanocomposites based on layered silicates, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, p. 823-830, (2003)
- [26] R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layer silicate nanocomposites, *Chem. Mater.*, 8, p. 1728-1734, (1996)
- [27] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, 42, p. 9
- [28] J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti. Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered silicate nanocomposites, *Macromol.*, 33, p. 3739-3746 (2000)

- [29] F. Lortie, C.W. Macosko. Rhéologie de nanocomposites de polypropylène. 37ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, St. Etienne, France, CD Rom, (2002)
- [30] R. Krishnamoorti, K. Yurekli, Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, p. 464-470, (2001)
- [31] R. Wagener, T.J.G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer*, 44, p. 7513-7518, (2003)
- [32] H.A. Barnes, The yield stress-A review of πάντα ρει - everything flows?, *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, 81, p.133-178, (1999)
- [33] J. Ren, B.F. Casanueva, C.A. Mitchell and R. Krishnamoorti, Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposite, *Macromolecules*, 36, 4188-4194 (2003)
- [34] K.M. Lee, C.D. Han, Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites, *Polymer*, p. 4573-4588, (2003)
- [35] A. Lele, M. Mackley, G. Galgali, C. Ramesh, In situ rheo-X-ray investigation of flowinduced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt, *J. Rheol.* 45, p.1091-1110, (2002)
- [36].Mackenzie R.C., *De Natura Lutorum*, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Minerals, Pergamon Press, 11-28, 1963
- [37].Agricola G., *De Natura Fossilium*, 1546
- [38].Guggenheim S., Martin R.T., Definition of Clay and Clay Mineral : Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255-256, 1995
- [39]Bailey S.W., Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Minerals*, 28, 73-78, 1980
- [40]Douillard J-M., Salles F., Phenomenology of water adsorption at clay surfaces, in “*Clay Surfaces : Fundamentals and Applications*”, F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Eds., Academic Press 2004
- [41]Salles F., Etude des propriétés structurales et des énergies de surface de composés lamellaires naturels, Rapport de D.E.A Université des Sciences de Montpellier, 2003
- [42]Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des Argiles, Classification et Nomenclature*, 2e édition, Masson, Paris, 1982
- [43]Bruno G., Etude expérimentale des mécanismes de réduction et oxydation du fer d'une argile naturelle. Evolution de ses propriétés physiques et chimiques, Thèse de l'Université de Poitiers, 1993

- [44]Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J., Suquet H., in *Matériaux Argileux : Structure, propriétés et applications*, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990
- [45]Mauduyt , Bull. Soc. Geol. France, série 2, 4, 168, 1847
- [46]Bailey S.W. editor, *Review in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, 19,chapter 13, Series Editor: Paul H. Ribbes, Mineralogical Society of America, 1991
- [47]Deer W.A., Howie R.A, Zussman J., *Rock forming Minerals, Volume 3*, Longmans, New York, 1965
- [48]Tsipurski S., Drits V.A., The distribution of octahedral cations in the 2/1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction, *Clay Minerals*, 19, 177-193, 1984
- [49]Yan L., Roth C.B., P.F. Low, Changes in the Si-O Vibrations of Smectite Layers Accompanying the Sorption of Interlayer Water, *Langmuir*, 12, 4421-4429, 1996
- [50]Ferrage E., Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne, Thèse de l'Université de Grenoble I,2004
- [51]Bérend I., Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991
- [52]Calvet R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, Thèse de l'Université Paris VI, 1972
- [53]Tessier D., Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, Thèse de l'Université de Paris VII, 1984
- [54]Coulon H., Propriétés physico-chimique de sediments argileux français: contribution au stockage de déchets radioactifs, Thèse de l'Université de Sciences et Techniques de Lille, 1987
- [55]Didier, G., "Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision," Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon (1972).
- [56]Luckham, P. F., and S. Rossi, "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions," *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43–92 _1999_.
- [57]Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, and F. González-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. I: Rheological properties and interparticle energy of interaction," *J. Colloid Interface Sci.* 229, 107–117 _2000_.

- [58] Tombácz, E., and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes," *Appl. Clay Sci.* 27, 75–94 (2004).
- [59] Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [60] Pons C.H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-Smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron, Thèse de l'Université d'Orléans, 1980.
- [61] Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219 (2004).
- [62] Pédro, G., "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Soutiers B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).
- [63] Mering, J. and A. Oberlin, "The smectites" in "The Electron-Optical Investigation of Clays". J. A. Gard Eds., Mineralogical Society, London. p195 (1971).
- [64] Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; II, Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température" *Clay Minerals* 17, 327-338 (1982).
- [65] Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C.H., Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation, Part I Cas des montmorillonites calciques, *Clay Minerals*, 21, 9-29, 1986
- [66] Aylmore, L. and J. P. Quirk, "Domains and quasicrystalline regions in clay systems" *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.* 35, 652-654 (1971).
- [67] Mathieu-Sicaud, A. and J. Mering, "Etude au microscope de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations" *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 74, 439-455 (1951).
- [68] Jozja, N., "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [69] Pons, C. H., H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. Clinard, "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux" dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology", 37-42 (1987).

[70] Laribi, S., J. M. Feureau, J. L. Grossiord, and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays," *Rheol. Acta* 44, 262–269 (2005).

[71] Mbodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684 (2004).

[72] Mering, J., "L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée." *Acta Cryst.* 2, 371-377 (1949).

[73] Tessier, D., "Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses "calciques" en voie de dessiccation," Thèse ingénieur CNAM, Paris (1975).

[74] Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Ed. Inter science, New York (1963).

[75] Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, "Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau" *Clay Minerals* 25, 217–233 (1990).

[76] Pusch, R., "Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite" *Can. Geotech. J.* 19, 381-387 (1982).

[77] HASEGAWA. N, KAWASUMI. M, KATO. M, USUKI. A, OKADA. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 67, 87, 1998.

[78] LIU. X, WU. Q, *Polymer*, 42, 10013, 2001.

[79] MICHEL FONTANILLE., YVES GNANOU., *Chimie et Physico-chimie Des Polymères(cours), 2^e et 3^e cycles ., Ecoles d'ingénieurs., Nouvelle présentation 2005.* Dunod, Paris, 2002, p. 4-8 et 478-485.

[81] Julien CAZENAVE, *Le compromis rigidité/ durabilité du Polyéthylène Haute Densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation*, Thèse de doctorat , Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Ecole doctorale matériaux de Lyon, 2005, p.

[82] M. Ishikawa and I. Narisawa, *Crazing in semicrystalline thermoplastics*, *Advances in polymer science*, 1990, 91/92, p. 353-391.

- [83] A. Peterlin, Mechanical properties of fibrous structure, extrait de “Ultra-high modulus polymers”, A Ciferri; I M Ward, London: Appl. Sci. Pub. Ltd, 1979, p. 279-320.
- [84] I M Ward, Review: the yield behavior of polymers, Journal of material Science, 1971, 6(11), p. 1397-1417.
- [85] A. Peterlin, molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, Journal of materials Science, 1971b, 6(6), p. 490-508.
- [86] S.N. Zhurkov and V. S. Kuksenko, The micromechanics of polymer fracture, International journal of fracture, 1975, 11(4), p. 629-639.
- [87] Q. Fu, Y. Men, and, G. Strobl, A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene, Polymer, 2003, 44(6), p. 1941-1947.

ABSTRACT

The improvement of the macroscopic properties of the nanocomposites passes by the control of the dispersion state of montmorillonite on all scales while the improvement of the dispersion state for the macroscopic scale mainly controlled by the action of the applied shearing during the making use of the material which allows to obtain a homogeneous distribution up of the montmorillonite .

In our study, the contribution of incorporation of montmorillonite with, polyethylene high density and polyethylene low density by different percentages by melt interaction led use to (PEhd-MMT) and (PEbd-MMT) nanocomposites with improvement of the thermals, physics and mechanical properties.

Key words:

Nanocomposites melt-intercalation, polyethylene high density, polyethylene low density, clay, montmorillonite.

المُلخَص

إلتحسين في الخصائص المكرسكوبية للنانوكمبوزيتات يمر عن طريق التحكم في طريقة أنت شار الصلصال م ن ن وع الموند ت ومغيلونيتي بجعلي مع المق ابيس وذ صوصاف في المقيد اس الميكروس كوبي وه ذ اراج مع علسا سخالصا ية الق ص المعتم دة أئذ اء الت صنيع و التي ت سمح بالحصول على توزيع متجانس للصلصال.

في دراستنا هاته قمنا باءدم اج الموند ت موغيلونيت 'م مع 'ولي إيثيلان عالي الكثافة "بذ سب مختلفة باستعمال طريقة التداخل عن طريق الإنصهار و التي قادتنا للحصول على كمبوزيت 'ب ولي إيثيلان عالي الكثافة - مونت موغيلونيت "و" بولي إيثيلان منخفض الكثافة - موند ت موغيلونيت " ذا خواص حرارية و ميكانيكية جيدة .

الكلمات المفتاحية :

نانوكمبوزيتات تداخلية عن طريق الإنصهار ، بولي إيثيلان عالي الكثافة ، الصلصال بولي إيثيلان منخفض الكثافة ، المونت موغيلونيت.

RESUME

L'amélioration des propriétés microscopiques des nanocomposites passe par la maîtrise de l'état de dispersion de la montmorillonite à toutes les échelles et l'amélioration de l'état de dispersion à l'échelle microscopique est principalement gouvernée par l'action du cisaillement appliqué lors de la mise en œuvre du matériau qui permet d'obtenir une répartition homogène de la montmorillonite.

Dans notre étude, l'apport de l'incorporation de la montmorillonite avec le polyéthylène haute densité et polyéthylène basse densité à différents pourcentages par le mélange direct à l'état fondu, nous a conduit à deux nanocomposites de polyéthylène haute densité-montmorillonite (PEhd-MMT) et de polyéthylène basse densité-montmorillonite (PEbd-MMT) avec des propriétés thermiques, et mécaniques améliorés.

Mots clés :

Nanocomposites, melt-interaction, polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité, argile montmorillonite.