CHAPITRE II LES NANOCOMPOSITES TERNAIRES DE TYPE POLYMERE1/POLYMERE2/ARGILE

INTRODUCTION

Les nanocomposites ternaires de type polymère 1/polymère 2/argile sont de plus en plus utilisés, aussi bien au niveau du domaine industriel qu'au niveau du domaine universitaire (théorique), et ceci pour diverses raisons, dont les principales sont :

-L'amélioration de la miscibilité du mélange formé par les deux polymères et ceci par ajout d'argile organiquement modifiée ou non ;

-l'amélioration d'une propriété donnée du mélange (biodégradabilité, résistance à la chaleur, résistance aux solvants, etc.) par adjonction d'argile ;

-réalisation (par ajout d'argile) d'un équilibre de deux propriétés antagonistes dans un même matériau. C'est notamment le cas des systèmes dits : thermoplastiques oléfines (TPO); de type polymère 1/ élastomère/ argile, dans lesquelles on cherche, à améliorer, simultanément, la résistance aux chocs (ductilité) et la rigidité (module de Young).

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents aspects ainsi que les caractéristiques des systèmes de type : polymère 1/polymère 2/argile, ainsi que ceux de type : polymère 1/élastomère/argile.

I. LES SYSTEMES NANCOMPOSITES DE TYPE : POLYMERE 1/ POLYMERE 2/ ARGILE

Les systèmes de type polymère 1/polymère 2/argile sont appelés : nanocomposites ternaires. L'ajout d'argile, au mélange binaire (blend) : polymère 1/polymère 2, se justifie par le souhait d'améliorer au moins une propriété physique ou chimique du système binaire suscité.

I.1. Etude du système PP/PA6/Argile

On va présenter dans ce qui suit les principaux résultats obtenus par Tang et ses collaborateurs [1]. Il est devenu courant de fabriquer un nouveau matériau par mélangeage de deux ou plusieurs polymères. Cependant, pour que le matériau résultant ait des propriétés physiques et chimiques améliorées il faut obtenir une bonne dispersion des deux constituants dans le mélange. Il est très difficile d'obtenir une dispersion de qualité quand il s'agit de mélanger deux constituants insolubles, particulièrement, quand il s'agit de mélanger un polymère polaire avec un polymère non polaire [1]. En conséquence, la comptabilisation est nécessaire quand on souhaite mélanger des polymères immiscibles. Le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM) représente un précurseur comptabilisant réactif pour le mélange polypropylène/polyamide 6. En effet, une polyoléfine greffée avec un groupement hautement électrophile, tel que l'anhydride maléique, peut réagir facilement avec les groupements amines terminaux nucléophiles appartenant aux polyamides pour former un acide amique (« amic acid »), suivit par une réaction de fermeture d'anneau (« ring closure ») pour donner finalement une imide thermiquement stable et résistante aux températures élevées nécessaires pour obtenir un mélange à l'état fondu [1]. Le comptabilisant résultant facilite l'interaction de phase avec le polyamide par le biais de multiples liaisons hydrogène et ceci améliore la miscibilité du polypropylène et du polyamide 6.

Le but de mélanger le polypropylène et le polyamide 6 est d'avoir un mélange qui possède, à la fois, une résistance aux températures élevées, conférée par le polyamide 6, et une bonne capacité de traitement (« processability »), conférée par le polypropylène.

Tang et ses collaborateurs [1] ont étudié le système polypropylène /polyamide 6/ Argile en présence du polypropylène greffé par l'anhydride maléique comme agent comptabilisant.

L'argile qu'ils ont utilisée a été organiquement modifié (OMT) à partir d'une montmorillonite naturel par réaction d'échange cationique avec le bromure de l'hexadécyle triméthyle ammonium (C16).

Les auteurs [1] ont étudiés 11 échantillons à base de polypropylène, polyamide 6, polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-AM), jouant le rôle d'un comptabilisant, et une argile organiquement modifiée (OMT). Ils ont étudié l'influence de la composition et des séquences de mélangeage sur la dispersion de l'argile ainsi que sur le comportement de cristallisation et la structure cristalline du composite obtenu. Le tableau 1 résume les compositions massiques de chaque échantillon. Quelques échantillons ont été préparés à partir d'une seule étape, d'autres échantillons ont étés préparés à partir de deux étapes. Les échantillons PP1, PP2, PP3, PP5, PP6, PP8 et PP10 ont été préparés à partir d'une seule étape au cours de laquelle tous les ingrédients, excepté l'argile, sont ajoutés dans le mélangeur (malaxeur à deux cylindres opérant à 50 tours par minute) en même temps ; après 4 minutes, l'argile OMT (si toutefois l'argile est utilisée, comme dans le cas du mélange PP3) est ajoutée, et après six minutes de mélangeage le matériau composite (« blend ») est obtenu. Par ailleurs, les échantillons PP4, PP7, PP9 et PP11 ont été préparés en deux étapes. Par exemple l'échantillon PP4 a été préparé en se basant sur l'échantillon PP3. On prépare l'échantillon PP3 d'abord comme décrit précédemment, ensuite on ajoute le polypropylène au mélange PP3 à l'état fondu, et après 10 minutes de malaxage on obtient le mélange PP4. De la même manière on obtient les échantillons PP7, PP9 et PP11 à partir, respectivement des mélanges PP6, PP8 et PP10.

Echantillons	PP	PA6	PP-g-AM	OMT
PP1	70	30		
PP2	60	30	10	
PP3		25	10	5
PP4 ^(*)	60	25	10	5
PP5 ^(*)	60	25	10	5
PP6	60		10	5
PP7 ^(*)	60	25	10	5
PP8		25	15	5
PP9 (**)	55	25	15	5
PP10	55		15	5
PP11 (**)	55	25	15	5

Tableau 1. Compositions massiques des mélanges PP/PA6/PP-g-AM/OMT.

I.1.2. Etude de la dispersion de l'argile dans le système PP /PA6

La figure 2.2 montre le profil de diffraction des rayons X de l'argile OMT utilisée On note que le pic d_{001} se situe à $2\theta = 3.6^{\circ}$ correspondant à distance interfoliaire égale à 2.47 nm (Fig. 2.2.a). Le pic d_{001} de l'échantillon PP3 est situé à $2\theta = 2.9^{\circ}$ ce qui dénote que PA6 et PP-g-AM s'intercalent à l'intérieur des feuillets argileux et, par conséquent, augmentent la distance interfoliaire.



Figure 2.2. Profils XRD de l'argile OMT et des mélanges PP3, PP4 et PP5 [1]

La microscopie MET de l'échantillon PP3 (Fig.3(a)) montre des empilements de feuillets argileux intercalés et dispersés dans la matrice constituée de PA6 et PP-g-AM. Une fois le PP ajouté au mélange PP3, la réflexion (001) spécifique à l'argile se décale d'avantage vers les bas angles par rapport au mélange PP3 (Fig. 2.2. c) ; ceci s'explique par l'intercalation du polypropylène dans l'espace interfoliaire. D'autre part, ce décalage peut aussi s'expliquer par le fait que le mélange PP4 étant formé à partir du mélange PP3, le copolymère PP-g-AM-co-PA6 dispose de plus de temps pour se former et donc pour aussi s'intercaler à son tour dans l'espace interfoliaire. A partir de la figure 3.2.b il a été constaté d'avantage de feuillets argileux sous forme d'empilements (tactoïdes) et d'anneaux dispersés dans l'alliage PP et PA6. Toutefois, les anneaux ont des formes irrégulières ; de sorte qu'il y a des anneaux ouverts et la frontière entre les tactoïdes et les anneaux est vague. Ce changement de morphologie est causé par le changement de la phase continue. En effet, dans le mélange PP3 la phase continue est PA6, mais PA6 devient la phase dispersée dans le mélange PP4. Quand le mélange PP/PA6/OMT a été préparé en une seule étape (échantillon PP5) le spectre DRX montre une structure intercalée (Fig. 2.2.d).



Figure 2.3. Micrographies de microscopie électronique à transmission (MET) de (a) PP3, (b) PP4, (c) PP5 [1].

L'image MET montre que l'argile s'organise en anneaux dans l'alliage de polymères (Fig.2.3.c). Les diamètres des anneaux varient de 100 à 300 nm et l'épaisseur de la frontière varie de 15 à 25 nm. Ces anneaux sont formés d'empilements de feuillets argileux. Il y a peu de feuillets argileux entre ces anneaux [1].

Quatre échantillons : PP3, PP4, PP5 et PP 7 ont été sélectionnés pour une étude en microscopie électronique à transmission à haute résolution (HREM). Les images HREM obtenues (Fig. 2.4) montre que l'argile OMT est intercalée dans les échantillons PP3 et PP5 et partiellement intercalée et partiellement exfoliée dans l'échantillon PP4. L'échantillon PP7 a été préparé en ajoutant PA6 au mélange PP/PP-g-AM/OMT (PP6). Le spectre DRX de PP7 et PP6 (Fig.2.5) montre que lorsque PA6 est ajouté au mélange PP6 le pic (001) de l'argile (fig2.5.c) se décale d'avantage vers les bas angles par rapport à celui de l'échantillon PP6 (Fig.2.5.b). Ceci est due au fait que PA6 et /ou PP-g-AM-co-PA6 s'intercalent entre les feuillets de silicate durant le malaxage à l'état fondu. Les micrographies TEM montrent que l'arrangement de l'argile dans les échantillons PP6 et PP7 sont différents.



Figure 2.4. Micrographies de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HREM) de (a) PP3, (b) PP4, (c) PP5 [1]



Figure 2.5. Profils DRX de l'argile OMT et des mélanges PP6 et PP7 [1]

La figure 2.6.a montre des tactoïdes intercalés dans la matrice binaire PP et PA6. La figure 2.6.b que les anneaux et les tactoïdes argileux se dispersent mieux dans l'alliage ou matrice binaire PP/PA6. La figure 2.6.c montre qu'il y a beaucoup de tactoïdes intercalés dans l'échantillon PP7.

A partir des études par microscopie MET, il a été constaté que malgré l'identité des ingrédients des échantillons PP4, PP5 et PP7 ; la séquence, ou ordre, de mélangeage, des composants, à une influence sur la dispersion de l'argile dans la matrice binaire. Il a été trouvé, également, que la concentration massique du PP-g-AM possède une grande influence sur la structure du mélange. En effet, des expériences effectuées avec des concentrations croissantes de PP-g-AM (échantillon PP8 comparé avec l'échantillon PP3) donnent des structures ovales (fig.2.8.a) contenant des anneaux avec des diamètres allant de 100à 200 nm et une épaisseur de la frontière variant de 10 à 20 nm. Le spectre DRX montre aussi qu'une structure intercalée a été formée dans l'échantillon PP8 (fig.2.7.a).

Quand le PP a été ajouté à l'échantillon PP8, le pic (001) se décale d'avantage vers les bas angles ($2\theta = 2.78^{\circ}$) relativement à celui du PP8 sans PP ($2\theta = 2.89^{\circ}$, voir figure 2.7). Des anneaux de différents diamètres caractérise l'image MET du mélange PP9 (fig.8.b).



Figure 2.6. Micrographies HREM de (a) PP3, (b) PP4 et (c) PP5 [1].

De la même manière que précédemment, le mélange PP11 à été préparé en ajoutant le polyamide 6 (PA6) au mélange PP 10 (PP/PP-g-AM/OMT). L'analyse par DRX et MET montre que l'argile se disperse différemment dans le mélange.

La figure 2.9.a montre que le pic (001) de l'argile dans le mélange PP11 se décale d'avantage vers les bas angles par rapport à celui dans le mélange PP10. La figure 10.a montre que les couches de silicates se dispersent d'une manière homogène dans l'échantillon PP10. Mais, la figure 10.b montre que la dispersion de l'argile varie notablement dans le composite PP11.En effet dans la figure 10.b il existe des anneaux ainsi que des anneaux concentriques. Les diamètres des anneaux sont différents, mais l'épaisseur de leurs frontières varie de 10 à 20 nm.



Figure 2.7. Spectres DRX de (a) PP8 et (b) PP9 [1].

A partir des analyses par micrographie MET et spectres DRX, il a été constaté [1] que la structure auto-assemblée (« self-assembled structure ») de l'argile apparaît dans le mélange PP et PA6. Les feuillets argileux sont majoritairement intercalés dans la matrice PA6/PP-g-AM ou bien dans la matrice PP/PP-g-AM. La structure en anneau apparaît (dans les micrographies MET) après que le PP a été ajouté à la matrice PA6/PP-g-AM ou bien que le PA6 a été ajouté à la matrice PP/PP-g-AM, ce qui prouve que l'argile se réarrange dans le mélange PP et PA6. La structure an anneau de l'argile est supposée [1] avoir lieu quand les feuillets argileux sont intercalés par le copolymère PP-g-AM-co-PA6 (formé in situ). Ce dernier copolymère étant localisé entre la phase continue et la phase dispersée, d'où la formation d'anneaux. Les raisons probables qui font que les feuillets d'argile coordonnent au niveau de la frontière sont, d'une part, que le copolymère PP-g-AM –co-PA6 réduit la tension interfaciale entre le PP et le PA6 [1], d'autre part, au cours du mélangeage, les couches d'argile peuvent être transférées de la phase continue à la frontière.



Figure 2.8. Micrographies TEM de (a) PP8, (b) PP9 [1].



Figure 2.9. Spectres DRX de (a) PP10 et (b) PP11 [1].

Dans l'étude effectuée par Tang et ses collaborateurs [1], il été aussi trouvé que l'ordre de mélangeage (« blend sequence ») possède une influence sur la structure auto-assemblée de l'argile. En effet, pour les mélanges PP4, PP5 et PP7, bien que les ingrédients soient les mêmes, les clichés MET montrent que les couches de silicate se disperse différemment. Les échantillons PP4 et PP7 ont été préparés à partir de la matrice PA6/PP-g-AM et de la matrice PP/ PP-g-AM respectivement. Dans le composite PP4 les couches de silicate sont transférées de la matrice PA6/PP-g-AM vers la frontière, par contre dans le PP7, le transfert se fait de la matrice PP/ PP-g-AM vers la frontière. L'interaction entre le PA6 et l'OMT étant plus intense que celle entre le PP et l'OMT, donc le transfert des couches de silicate dans PP4 se fera plus difficilement que dans le mélange PP7.



Figure 2.10. Micrographies TEM de (a) PP10, (b) PP11 [1].

Les images MET de PP4 montre que les couches de silicate gardent la microstructure générale de l'échantillon PP3. Quand PA6 a été ajouté à PP/PP-g-AM/OMT (PP6), pour avoir PP7, le copolymère interfacial PP-g-AM-co-PA6 a été formé. Dans l'échantillon PP7 l'interaction entre PP-g-AM-co-PA6 et l'OMT est plus intense que celle dans la matrice PP, les couches de silicate peuvent alors être transférées plus facilement vers le copolymère interfacial. Par conséquent le mélange PP7 présente une morphologie à tactoïdes et à anneaux. Le composite PP5 a été préparé par mélangeage en une seule étape (« single step blending ») les auteurs [1] supposent que dans ce mélange les couches argileuses ne sont pas transférées et elles sont intercalées majoritairement dans le copolymère formé dans le site : PP-g-AM-co-PA6, entre la phase dispersée et la phase continue, ce qui explique le fait que les anneaux argileux apparaissent dans les images MET de PP5.

Ces auteurs ont également trouvé que l'augmentation du pourcentage massique de PP-g-AM favorise le transfert de l'argile vers la frontière. Les images MET de l'échantillon PP11 montrent que les couches d'argile se réarrangent en anneaux et en anneaux concentriques. L'existence d'anneaux concentriques, tels que visualisés dans la figure 2.10.b peut s'expliquer par le phénomène de fluctuation de forme (« shape fluctuation ») comme le montre la figure 2.11

0-0-0-0

Figure 2.11. Croquis montrant la formation d'anneaux concentriques par fluctuations de forme [1].

I.1.3. Etude de la cristallisation du système PP /PA6/Argile

Le PP et le PA6 sont des polymères semi-cristallins. Tang et ses collaborateurs [1] ont étudiés le comportement de cristallisation du système PP /PA6/Argile par diffractométrie des rayons X. Ils ont trouvé que la séquence de mélangeage et la vitesse de refroidissement possèdent une influence sur la structure du cristal du mélange PP /PA6/Argile. La figure 2.11 montre la structure cristalline des polymères utilisés dans cette étude. Cette figure montre que la forme cristalline α , qui est la forme cristalline la plus stable du polypropylène et du polyamide 6 [1], apparaît dans le PP pur, dans le PA6 pur et dans le mélange, ou alliage, PP + PA6. Un effet de recouvrement de spectre a été observé dans la figure 2.11. En effet le spectre de l'échantillon PP2 (fig. 2.11 e) résulte du recouvrement des spectres du PP et du PA6, après que le PP a été ajouté au mélange PA6/PP-g-AM, la diffraction du PP domine le spectre (PP étant alors la phase continue). La figure 2.11.e met en évidence que $\alpha 2$ (la diffraction de PA6) a disparu du spectre, tandis qu'un pic α1 est apparu. Ceci est dû, d'après les auteurs [1], au fait que la présence de PP-g-AM-co-PA6 ainsi que les chaines fondues de PP ralentissent la cinétique de la cristallisation et abaissent le taux de cristallisation de PA6 dans le mélange compatibilisé. Il a été aussi noté que les pics de diffraction, localisés à $2\theta = 14^\circ$; 16.8°, 18.6°, correspondant, respectivement, aux plans (110), (040) et (130) de la phase α du PP pur, sont présents dans tous les spectres (spectres a, b, c, d et e de la fig. 2.11).



Figure 2.11. Spectres DRX de (a) PP-g-AM (ou MAPP), (b) PP, (c) PA6, (d) PA6 + PP-g-AM (rapport massique de PA6/PP-g-AM =2), (e) échantillon PP2 [1].

La figure 2.12 présente les spectres DRX de l'OMT (argile organiquement modifiée) et de l'échantillon PP4 refroidi avec de l'air et dans l'eau. Les auteurs trouvent que la forme α dominait dans le mélange PP4 contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature [2] où il a été trouvé que la forme cristalline γ était prédominante dans le mélange PA6/Argile. Les deux pics qui apparaissent à $2\theta = 20$ ° (α 1) et à $2\theta = 23.7$ ° (α 2), dans la figure 2.12 (cas c et d), sont caractéristiques de la phase PA6 [2]. En augmentant la vitesse de refroidissement, les pics α 1 et α 2 existent toujours mais diminuent en intensité. L'autre pic de diffraction à $2\theta = 26.7$ ° est causé par la diffraction de l'OMT. Il a été trouvé que les spectres DRX de l'échantillon PP5 et PP7 ne sont pas en conformité avec ceux du mélange PP4. En effet, dans la figure 2.13, il a été observé que la le pic α 2 n'apparaît pas dans le spectre de PP7. D'autre part, en augmentant le taux de refroidissement, la forme cristalline α du PA6 disparaît. Le pic double à $2\theta = 21.6$ ° devient un seul pic (Fig. 13.b). La forte diffraction à $2\theta = 21.6$ ° serait due à la forme cristalline γ du PA6 [3].



Figure 2.12. Spectres DRX de (a) OMT (b) PP4 refroidi dans l'air (c) PP4 refroidi dans l'eau [1].

La figure 2.14 montre que les pics $\alpha 1$ et $\alpha 2$ apparaissent nettement dans le spectre DRX du mélange PP5. En augmentant la vitesse de refroidissement un pic apparaît à $2\theta = 21.6^{\circ}$.



Figure 2.13. Spectres DRX de PP7 (a) refroidi dans l'air, (b) refroidi dans l'eau (d'après [Art tang2004]).

L'analyse ci-dessus montre que le composite PP /PA6/Argile possède un comportement de cristallisation complexe. Les auteurs [1] ont trouvé que la séquence de mélangeage possède une influence sur la forme cristalline du composite. Bien que la masse des trois échantillons analysés soient la même, les auteurs pensent que la masse de PP-g-AM-co-PA6 et l'étendue de la réaction interfaciale (qui a donné naissance à PP-g-AM-co-PA6) différent d'un échantillon à l'autre. Ceci serait dû au fait que l'échantillon PP4 est basé sur le système PA6/PP-g-AM/OMT et que l'échantillon PP7 est basé sur le système PP/PP-g-AM/OMT.



Figure 2.14. Spectres DRX de PP5 (a) refroidi dans l'air, (b) refroidi dans l'eau [1].

La masse du copolymère interfacial (PP-g-AM-co-PA6) dans l'échantillon PP4 est plus grande que celle dans les deux autres. En même temps, due à l'abondance de PP-g-AM-co-PA6, la compatibilité entre PP et PA6 est meilleur dans PP4 par rapport au deux autres. Quand le PP a été ajouté à PA6/PP-g-AM/OMT des feuillets individualisés argileux peuvent se déplacer de la matrice PA6 pour se positionner à la frontière (phase continue-phase discontinue) pour réduire la tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue. Les faibles intensités des pic al et a2 du composite PP /PA6/Argile indiquent que la disposition des plans, (formés de liaisons hydrogène) relatifs à la phase α , a été perturbé [2]. Il a été constaté aussi que la présence de PP-g-AM-co-PA6, de chaines PP à l'état fondu et l'ajout de feuillets argileux possèdent une influence sur la disposition des plans à liaisons hydrogène de la phase α . Due à un effet de compatibilité différents les pics α disparaissent ou seulement le pic al apparaît dans les spectres DRX de PP5 et PP7. Par ailleurs, l'apparition de la phase γ serait due au fait qu'une faible quantité de copolymère interfacial (PP-g-AM-co-PA6) ferait en sorte que les molécules de PA6 auraient plus de probabilité d'approcher la surface des feuillets argileux, ce qui limiterait les changements conformationnels des chaines, ce qui aura pour conséquence de limiter la formation des plans à liaisons hydrogène, spécialement aux fortes vitesses de refroidissent [4].

I.1.4. Etude des propriétés d'inflammation du système PP /PA6/Argile

Tang et ses collaborateurs [1] ont étudiés les propriétés d'inflammation (« flammability properties ») du composite PP /PA6/Argile en utilisant un calorimètre de type Cone (Stanton redcroft) interfacé avec un ordinateur.

Les mesures ont été effectuées selon la norme ASTM 1356-90. Les échantillons à tester (10 x $10 \times 0.3 \text{ cm}^3$) ont été exposés à un flux de chaleur valant 50 KW/m², et chaque donné relative à un échantillon représente la moyenne de trois mesures. La caractérisation des propriétés d'inflammation des systèmes polymère/Argile a révélé une tenue au feu améliorée par rapport au cas du polymère non chargé par l'argile. Le débit de chaleur dégagée ou HRR (« Heat Release Rate »), lors de la combustion, en particulier, le pic ou maximum de chaleur dégagée, représente le plus important paramètre pour évaluer la tenue au feu d'un matériau donné. Le HHR pour les mélanges PP2, PP4, PP5 et PP7 sont illustré par la figure 2.15. Il a été relevé que le paramètre HHR des échantillons augmente dans la séquence PP4 > PP7 > PP5, les auteurs expliquent cela par le fait que l'échantillon PP4 possède une meilleure distribution de l'argile que les deux autres échantillons. La figure 2.15 montre également que le HHR de PP5 et PP7 est inférieur de 48 et 44 % par rapport au mélange PP2 (PP /PA6/Argile). Cependant, l'échantillon PP4, dans lequel l'argile est uniformément distribuée, le HHR est 12 % inférieur à celui du mélange PP2. Les auteurs expliquent cela par la différence dans la microstructure. Par ailleurs, l'analyse par MET de l'échantillon PP5, qui a été préparé en une seule étape, a montré l'existence de plusieurs anneaux (voir fig. 2.3.c). Ces anneaux résultent de l'intercalation (dans l'espace interfoliaire de l'argile) du copolymère interfacial situé au niveau de la frontière entre la phase continue et la phase dispersée. Ces anneaux créent une structure en labyrinthe et agissent comme un isolant thermique et une barrière massique, visà-vis, respectivement, de la propagation de la chaleur et des produits gazeux dégagés lors de la combustion. Il en résulte que le HRR des échantillons diminue dans la séquence suivante : PP4 < PP7 < PP5.



Figure 2.15. Débit de chaleur dégagée (Heat Release Rate) pour les mélanges PP2, PP4, PP5 et PP7 [1].

I.1.4. Conclusion sur l'étude du système PP/PA6/Argile

Dans l'étude effectuée par Tang et ses collaborateurs le composite PP/PA6/Montmorillonite a été préparé par la méthode de mélangeage à l'état fondu. L'analyse par MET a montré que le copolymère interfacial PP-g-AM-co-PA6 est un agent compatibilisant efficace pour le mélange PP/PA6. La séquence de mélangeage possède une influence sur la dispersion de l'argile et des structures auto-assemblées de l'argile apparaissent dans le mélange PP/PA6. Les études de comportement de cristallisation ont montré que la forme cristalline α est dominante dans le composite PP/PA6/ Argile et que les formes cristallines α et γ coexistent même s'il y a augmentation de la vitesse de refroidissement. Les études d'inflammation ont montré que le composite qui contient une structure en anneaux présente une remarquable réduction du pic HHR, ceci est dû à un effet labyrinthe, crée par cette structure, qui réduit considérablement la circulation de l'oxygène et des gaz de combustion.

I.2. Etude du système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

Le mélange, ou blend, du polycarbonate (PC) et du Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) à reçu une considérable attention de la part de chercheurs due, entre autres, à son application potentielle dans la fabrication des membranes de séparation des gaz, pour l'effet de stabilisation du PC contre la photodégradation du PMMA et pour l'amélioration de la résistance aux chocs, par effet de synergie. Cependant, quand le PC et le PMMA sont mélangés ensemble, le composite résultant présente une morphologie à phases séparées à faible adhésion interfaciale et donc à propriétés et performances faibles. Plusieurs stratégies utilisant des modifications in-situ (mélangeage suivi d'une réaction chimique) ou out- situ (ajout d'un copolymère séquentiel ou greffé) du mélange ont été proposées pour améliorer la compatibilité du PC et du PMMA. Toutefois, de telles stratégies sont chères et aussi difficiles à mettre en œuvre. Ray et ses collaborateurs [5] ont montré que l'argile peut être utilisée comme une stratégie alternative pour manipuler les propriétés interfaciales de plusieurs variétés de mélange de polymères.

Dans ce paragraphe (I.2) on va présenter les principaux résultats obtenus par Ray et ses collaborateurs [5] à l'issue de leurs étude des propriétés et de la morphologie du mélange immiscible PC/PMMA en présence d'une argile montmorillonite organiquement modifiée (OMMT).

L'effet du contenu en argile OMMT sur la morphologie de phases, la stabilité thermique et sur les propriétés mécaniques du mélange PC/PMMA a été établi par caractérisations MEB (Microscopie électronique à balayage), DSC (calorimétrie à balayage différentielle) et par tests mécaniques en mode traction. L'étude de la dispersion de l'OMMT dans le mélange a été caractérisée par diffractométrie des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en mode transmission (MET). Le polycarbonate utilisé par les auteurs [5] est un polycarbonate bisphenol A de type commercial (M_w égale à 76500 g/mole et M_n égale à 37000 g/mole). Le PMMA utilisé est tel que $M_w = 130000$ g/mole et $M_n = 52900$ g/mole. L'argile utilisée est la cloisite® 20A (C20A) (Southern Clay Products, USA). C'est une argile initialement sodique intercalée, à 38 % en poids, par un sel d'ammonium quaternaire de type diméthyle à double chaine alkyle. Le mélangeage à l'état fondu du PC et du PMMA a été effectué dans un malaxeur, Thermohaake discontinu (batch) à double rotor, à une température égale à 230 °C, une vitesse de rotation valant 60 rpm , et un temps de mélangeage égal à 10 minutes.

L'argile é été ajouté après 2.5 minutes de mélangeage. Par la suite le mélange a été moulé par compression au moyen d'une presse de laboratoire, de type Carver, à 230 °C durant 3 minutes. Les plaques résultant de la compression, ayant 1.5 mm d'épaisseur, ont été laissés refroidir à l'air libre jusqu'à la température ambiante. Dans tous les essais, la composition du mélange (blend) à été fixée à 30 % en poids de PC, 70 % en poids de PMMA de sorte que le rapport massique PC/PMMA = 3/7 soit toujours constant dans tous les échantillons. Deux concentrations de l'argile ont été utilisées : 3 % et 6 % en poids.

I 2.1 Etude de la morphologie de phase du système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

L'étude de la morphologie de phase du système PC/PMMA/Argile a été entreprise au moyen d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-840A opérant avec un voltage d'accélération égal à 15 KV. Les échantillons ont été fracturés dans de l'azote liquide et les faciès de fracture ont été par la suite recouvert avec un mélange Or/Palladium (50 :50). Aucun agent de contraste de phase n'a été utilisé pour l'analyse par MEB (art SS Ray 2006). La figure 2.16 présente les images MEB du mélange PC/PMMA/Argile. La figure 2.16.a montre des domaines de PC dispersés dans la matrice PMMA.

Ces domaines sont caractérisés par le fait qu'ils possèdent des formes assez régulières, par la faible distribution de leurs tailles et ils possèdent une taille moyenne valant 0.7 μ m. La figure 2.16.b représente l'image MEB de la surface fracturée du mélange PC/PMMA (30/70) dans lequel est ajouté de l'argile organiquement modifiée (C20A) à une concentration massique égale à 3 %. Les auteurs [5] relèvent qu'il y a réduction de la taille des domaines de PC dispersés dans la matrice PMMA. Avec l'augmentation de la concentration en argile jusqu'à 6 %, la diminution des domaines dispersées de PC devient très prononcée (2.16.c) de sorte qu'ils deviennent pratiquement invisibles à l'échelle utilisée (10 μ m).

Les auteurs [5] interprètent la diminution de la taille des domaines dispersés de PC, lors de l'ajout de l'argile, essentiellement par le rôle interfacial actif des feuillets argileux qui exercent des effets significatifs sur la coalescence de phase durant le mélangeage à l'état fondu. En effet, ces auteurs dans une antécédente recherche [6] ont montré que l'adjonction d'argile organiquement modifiée à un mélange immiscible, tel que le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP), provoque une importante diminution de la taille de la phase dispersée ; de sorte qu'aux concentration élevée d'argile, la morphologie du système PS/PP était similaire à celle obtenue par compatibilisation au moyen d'une copolymérisation (aucune morphologie de type à gouttes ne fut observée).



Figure 2.16. Micrographies MEB de surfaces fracturés de (a) mélange PC/PMMA (70/30), (b) mélange PC/PMMA/Argile (30/70/3), mélange PC/PMMA/Argile (30/70/6) [5].

Des analyses par microscopie MET du mélange PS/PP ont révélées que l'argile était, en fait, localisée à l'interface entre les deux phases et une explication thermodynamique du rôle interfacial actif de l'argile fut alors proposée [6]. Selon les auteurs [5] pour le mélange PC/PMMA, le mécanisme de compatibilisation est assez différents car, comme il a été montré par ces auteurs, les feuillets argileux intercalés et empilés sont sélectivement localisés dans la phase PMMA et peuvent ainsi non seulement influer sur les conditions de l'écoulement durant le malaxage, mais aussi ils peuvent influer sur le mécanisme de génération des domaines dispersés au cours du mélangeage. En fait la morphologie finale du mélange est essentiellement contrôlée par le processus de l'écoulement provoqué ou crée (« flow induced process ») pendant le mélangeage à l'état fondu. Dans un tel processus les domaines dispersés se déforment, se brisent, coalescent et finalement atteignent un état d'équilibre [5].

Les feuilles de silice (argile) hautement anisotropes peuvent agir comme des barrières pour effectivement empêcher la déformation et la coalescence de la phase dispersée et ainsi contribuer à raffiner et homogénéiser (« morphologie refinement ») la morphologie du mélange traité par l'argile. Pour examiner comment les particules argileuses interférent dans un tel mécanisme de déformation-coalescence, la déformation macroscopique a été variée en faisant varier le temps de mélangeage à température constante et à vitesse de rotation constante. La figure 2.17 montre que l'effet du temps de mélangeage possède une influence majeure sur la morphologie finale du mélange traité avec l'argile (fig. 2.17 à gauche), alors qu'il n'a aucune influence sur la morphologie du mélange traité avec l'argile (fig. 2.17 à droite). D'après ces auteurs [5] ceci révèle que la morphologie de phase dans le mélange en absence d'argile est sujette à une déformation, rupture et coalescence, et peut être n'atteint pas un état d'équilibre pour le temps de malaxage choisi (15 minutes). Par contre un tel mécanisme a été complètement changé par la présence de feuillets d'argile, à facteur de forme élevé, qui restreignent le déformation et la coalescence des domaines dispersés ; d'où il en résulte une morphologie plus raffinée et plus stable.

I 2.1 Etude de la dispersion de l'argile dans le système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

La figure 2.18 présente les spectres DRX de l'argile organiquement modifiée C20A, du mélange PC/PMMA sans argile et du mélange PC/PMMA renforcé avec 3 et 6 % d'argile. Le pic caractéristique de l'argile C20A est localisé à $2\theta = 3.68^{\circ}$ (d₀₀₁ = 2.48 nm).

L'intensité du pic caractéristique de l'argile C20A dans le mélange PC/PMMA/3C20A a été réduite et ce pic a été observé à $2\theta = 2.46$ ° (d₀₀₁ = 3.66 nm) ce qui indique l'occurrence d'une intercalation. En augmentant la concentration de C20A, dans le composite PC/PMMA, de 3 à 6 % le pic caractéristique de l'argile se décale vers les grands angles ($2\theta = 2.52$ °) et en même temps son intensité augmente nettement comparativement au cas du mélange à 3 % en argile. Un tel comportement s'explique, d'une part, par une assez faible interaction entre la matrice (PC/PMMA) et l'argile et par l'occurrence d'une intercalation et un empilement parallèle des feuillets en présence d'une concentration élevée d'argile.



Figure 2.17. Micrographies MEB de surfaces fracturées du mélange PC/PMMA (70/30) sans argile (à gauche) et du mélange PC/PMMA/Argile (30/70/3) pour des temps de mélangeage valant 5 minutes (en haut), 10 minutes (au milieu) et 15 minutes (en bas). Les deux mélanges ont été préparés à 230 °C et avec une vitesse de rotation égale à 60 rpm [5].



Figure 2.18. Spectres DRX de l'argile pure C20A, du mélange PC/PMMA (30/70) sans argile (30PC/70PMMA), du mélange PC/PMMA/Argile à 3 % en argile (30PC/70PMMA/3C20A) et du mélange PC/PMMA/Argile à 6 % en argile (30PC/70PMMA/6C20A) [5].

La figure 2.19.a. représente une image MET du mélange PC/PMMA sans argile dans laquelle on peut relever la dispersion de domaines de PC (ellipsoïde gris) dans la matrice PMMA. Cette dernière figure permet aussi d'estimer la valeur de la taille des domaines dispersés de PC et cette valeur est en bonne concordance avec le diamètre moyen (0.7 µm) déterminé à partir des micrographies MEB (fig. 2.16.a). Dans le cas d'un ajout d'argile à une concentration de 3 %, il ya réduction du diamètre moyen, des domaines dispersés de PC, de 0.7 à 0.1 µm (fig. 2.19.b). Si la concentration de l'argile C20A augmente de 3 à 6 %, la taille des domaines dispersés diminue considérablement (fig. 2.19.c). Enfin, la morphologie et la taille de la phase dispersée est en bonne concordance avec celles obtenues à partir des images MEB. Par ailleurs, les auteurs [5] constatent que les feuillets argileux empilés et intercalés sont sélectivement localisés dans la phase PMMA. Une telle localisation sélective est due à la différence d'affinité entre l'argile C20A et les deux polymères (art SS Ray 2006). En effet, les feuillets d'argile sont facilement intercalés par les chaines de PMMA comparativement aux chaines de PC et ceci s'explique par les valeurs voisines de la polarité de la surface de l'argile C20A ($\delta = 16.8 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) et celle des chaines de PMMA ($\delta = 19.9 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$). Enfin, il importe de préciser que les résultats de l'analyse MEB sont en accord avec ceux obtenus à partir de l'analyse DRX illustrés par la figure 2.18.





Figure 2.19. Micrographies MET de (a) mélange PC/PMMA (70/30) sans argile, (b) mélange PC/PMMA/Argile (30/70/3), (c) mélange PC/PMMA/Argile (30/70/6) [5].

I. 2.2 Etude des propriétés thermique du système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

Les essais par analyse DSC ont été effectués dans le but d'examiner l'influence de l'ajout de l'argile vis-à-vis de la température de transition vitreuse Tg du mélange PC/PMMA.

Il ressort de la figure 2.20 que le mélange PC/PMMA sans argile possède deux températures Tg distinctes qui révèlent une séparation de phase en accord avec les résultats de l'analyse MEB. Selon les auteurs [5] la température Tg la plus basse (108.4 °C) est attribuée à la phase PMMA et la température Tg la plus élevée (142.3 °C) est attribuée à la phase PC.



Figure 2.20. Thermogramme DSC de (a) mélange PC/PMMA (70/30) sans argile, (b) mélange PC/PMMA/Argile (30/70/3), (c) mélange PC/PMMA/Argile (30/70/6) [5].

Dans le cas de l'ajout de l'argile, ces deux températures se décalent l'une vers l'autre, de sorte que si la concentration en argile est égale à 6 % : seule une température Tg est détectée à 111.6 °C (fig. 2.20.c) indiquant un mélange bien compatibilisé.

I.2.3. Etude des propriétés mécaniques du système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

Les propriétés mécaniques du système PC/PMMA/Argile ont été étudiées en mode traction. Les résultats obtenus ont été reportés dans la figure 2.21. Cette figure montre que pour le mélange PC/PMMA il ya un accroissement notable du module de Young en présence d'argile par rapport au cas sans argile. Ceci s'explique par l'effet de renforcement des feuillets argileux intercalés et à rapport d'aspect élevé. La figure 2.21 montre que le module de Young s'accroit systématiquement quand la concentration de l'argile augmente.



Figure 2.21. Module de Young (figure de gauche) et allongement à la rupture (figure de droite) des polymères purs, du mélange PC/PMMA (70/30) sans argile, du mélange PC/PMMA/Argile (30/70/3) et du mélange PC/PMMA/Argile (30/70/6) [5].

Il ressort également de la figure 2.21 que l'allongement à la rupture suit la même tendance que le module de Young. Au vu des résultats obtenus par les essais de traction, les auteurs [5] justifient l'amélioration simultanée de la rigidité et de la flexibilité (ou élasticité) du composite étudié par l'utilisation de l'argile, à la fois, comme agent renforçant (charge) et comme agent compatibilisant améliorant la miscibilité du mélange.

I.2.4. Etude des propriétés optiques du système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

Etant donné que le PC et le PMMA sont immiscibles, le mélange PC/PMMA serait opaque. La figure 2.22 montre que l'ajout de 6 % en poids d'argile au mélange PC/PMMA améliore notablement sa transparence. Ceci confirme, d'après les auteurs [5], l'amélioration de la miscibilité relative du PC et du PMMA en présence d'une argile organiquement modifiée.



Figure 2.22. Transparence d'un film d'épaisseur 1 mm pour le mélange PC/PMMA (70/30) sans argile (à gauche) et pour le mélange PC/PMMA/Argile (30/70/6) (à droite) [5].

I.2.5. Conclusion relative à l'étude du système Polycarbonate/Poly(méthacrylate de méthyle)/Argile

L'ajout d'argile organiquement modifiée au mélange PC/PMMA provoque une diminution considérable de la taille des domaines dispersés de la phase PC. La concentration d'argile a une influence considérable sur la morphologie du mélange PC/PMMA. Alors que l'ajout de 3 % en poids d'argile provoque une diminution notable des domaines dispersés de PC, l'ajout de 6 % en poids d'argile est à l'origine d'un haut niveau de miscibilité qui fait en sorte que le mélange devient translucide alors qu'il était opaque en absence d'argile. Le temps de mélangeage n'a presque aucun effet sur la morphologie du mélange PC/PMMA modifié par l'argile. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle l'existence d'une structure intercalée et empilée intercalée dans le cas du mélange PC/PMMA modifié par l'argile. Les observations par analyse par microscopie électronique à transmission (MET) concorde bien avec les résultats obtenus par analyse DRX. La température de transition vitreuse du mélange pur (sans argile) change en présence d'argile Ceci est dû aux mouvements restreints de la phase dispersée en présence de feuillets argileux empilés et intercalés.

Les mesures des propriétés de traction montrent que le mélange PC/PMMA modifié par l'argile présente un module de Young et un allongement à la rupture notablement amélioré par rapport au mélange pur (sans argile) et aux constituants polymères.

I.3. Etude du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile

L'ester de cyanate trouve des applications dans le domaine des systèmes à base d'encapsulations à hautes températures ; et ceci, en remplacement des résines époxydes. Les ester de cyanate possèdent une grande stabilité thermique, une grande résistance à l'humidité ainsi que d'excellentes propriétés diélectriques [7]. Après chauffage (traitement thermique) le monomère ester subit une réaction d'auto-cyclotrimérisation pour former un réseau tri-dimensionnel de polycyanurate [7]. Pour des applications industrielles, le traitement thermique de ces résines (ester de cyanate) est généralement effectué en présence d'un système catalytique pour accélérer l'opération de traitement et pour atteindre des niveaux élevé de conversion [7]. Toutefois, comme la majorité des thermodurcissables à hautes performances, les esters de cyanate purs ou seuls ne possèdent pas les propriétés mécaniques adéquates pour les applications suscitées et leurs résistance aux chocs doit, par conséquent, être améliorée par l'ajout d'un composant caoutchouteux ou rigide thermoplastique [7]. L'ajout d'un composant thermoplastique à module de Young et à température de transition vitreuse élevés aura pour conséquence que la matrice conserve ses propriétés, lors du mélangeage, telles que module de Young et à température de transition vitreuse élevés [7]. Le composant thermoplastique est initialement miscible avec la résine ester de cyanate et il y a séparation de phase au cours de la polymérisation [7]. Dans ce paragraphe (I.3), on va présenter les principaux résultats obtenus par I. Mondragon et ses collaborateurs [7] dans leur étude de la matrice ester de cyanate modifiée par du polysulfone (composant thermoplastique) et par une argile montmorillonite organiquement modifiée.

I.3.1 Matériel utilisé et préparation des échantillons

La résine ester de cyanate utilisée par les auteurs [7] est le monomère : 4-4'-dicyanato-2,2'diphenylpropane. Le système catalytique utilisé est formé par le complexe métallique du cuivre (II) acetylacetonate, Cu(AcAc)₂ et par le co-catalyseur nonylphenol (NP). Le thermoplastique utilisé est le polysulfone (PSF) ayant un indice de polydispersité égal à 1.056 et une Tg égale à 185 °C. L'argile utilisée est une montmorillonite organiquement modifiée ayant pour nom commercial : Nanofil 919. Elle possède une capacité d'échange cationique (CEC) de 0.75 mmole/g. L'ion modifiant est le steryl-benzyl-dimethyle-amonium, $(CH_3)_2N^+CH_2PhHT$, où HT désigne une chaine aliphatique (« hydrogenated Tallow) de composition : 65 % C18, 30 % C16, et 5 % C14.

La résine cyanate a été mélangé avec le système catalytique $Cu(AcAc)_{2}$, a une concentration de 360 ppm et avec le co-catalyseur NP à une concentration de 2 % en poids par rapport à la masse totale de la résine et cela avant le traitement thermique.

La quantité nécessaire de catalyseur métallique (Cu(AcAc)₂,) a été dissoute dans le cocatalyseur NP à 100 °C avec agitation continue jusqu'à ce qu'un mélange uniforme soit obtenu et refroidi par la suite à une température ambiante. Le système ou mélange catalytique à été ajouté à une quantité présélectionnée de résine fondu à 90 °C, ensuite le tout à été mélangé par un système d'agitation durant 5 minutes pour obtenir un mélange uniforme et refroidi par la suite pour qu'aucune réaction ne puisse démarrer. Avant le traitement thermique, le mélange composite à été stocké dans un dessiccateur à basse température afin d'éviter toute absorption d'humidité.

L'argile, préalablement séchée à 80 °C durant 24h, a été mélangée avec la résine cyanate durant 30 minutes à température ambiante, ensuite le tout a été mélangé dans un mélangeur à haut cisaillement de marque Dispermat[®] CN20 ayant des disques de 5 cm de diamètre et ceci durant 25 minutes et à 7100 rpm. Le cyanate modifié par le polysulfone (PSF) et l'argile (Nanofil) a été finalement préparé par ajout (dans le mélangeur Dispermat[®]) de 10 % en poids de PSF au mélange précédemment préparé cyanate/Nanofil à 90 °C durant 25 minutes. Par la suite, les bulles d'air ont été évacuées en maintenant mélange cyanate-PSF-Nanofil sous vide à 90 °C pendant une courte période de temps.

L'opération de traitement thermique a été réalisée en disposant le mélange cyanate-PSF-Nanofil dans des moules et en chauffant à 170 °C durant 3 heures, ensuite à 200 °C pendant 2 heures et, enfin, à 250 °C durant 1 heure. Une analyse par DSC des échantillons à confirmée que ces derniers ont été totalement traités thermiquement. Après refroidissement, les échantillons du composite cyanate-PSF-Nanofil traité thermiquement ont été dégagés des moules et façonnés en barres normalisés pour, enfin, subir les tests mécaniques.

1.3.2. Etude morphologique du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile

Dans cette étude, des microcomposites ont été formés par l'incompatibilité entre le polysulfone et la formation d'un réseau réticulé de cyanate, alors que des nanocomposites ont été formés lors de la diffusion du prépolymère oligomérique, dans l'espace interfoliaire des feuillets d'argile, suivi par une réticulation du réseau de cyanate. La morphologie de ces nano et /ou microcomposites a été étudié par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission (TEM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'un spectromètre de type Seifert 3003 TT en utilisant la radiation $CuK_{\alpha..}$ Les micrographies électroniques à balayage (MEB) ont été obtenues à partir d'un microscope Hitachi S-4100 avec un voltage d'accélération égal à 10 KV et une distance moyenne d'accélération égale à 13 mm.

Les micrographies électroniques en mode transmission (MET) ont été obtenues à partir d'un microscope de type Jeol Jem 1010. Les échantillons examinés par MET ont été préparé par micro-découpage (« microtoming ») en utilisant un appareil de découpage (ultramicrotome) de type Reichert-Jung (Reichert-Jung Ultracut Microtome) à température ambiante.

La figure 2.21 montre les spectres de diffraction des rayons X de l'argile pure (cas (a)), du mélange cyanate ester et 2 % en argile (cas (b)) et du mélange cyanate ester avec 2 % en argile et 10 % en polysulfone (cas (c)). Il ressort de cette figure que l'argile Nanofil possède une distance interfoliaire (d₀₀₁) de 1.91 nm correspondante à un angle de diffraction égal à 4.64°. Après que le processus de traitement thermique (« curing process ») soit achevé, cette distance interfoliaire devient égale à 3.88 nm (correspondante à un angle de diffraction égale à 2.49 °), cette dernière valeur est très proche de celle obtenue en présence de PSF (d₀₀₁ = 3.94 nm, 20 = 2.27°) qui sont indicatives de l'occurrence d'un certain transfert de matière dans l'espace interfoliaire des feuillets argileux. De tels décalages des angles de diffraction ont été aussi observés pour des matrices en polysulfone [8] et en cyanate [9] en présence d'argile Nanofil qui révèle une intercalation du cyanate dans l'argile.



Figure 2.22. Spectres DRX de : (a) l'argile pure Nanofil, (b) cyanate ester avec 2 % en poids d'argile, (c) cyanate ester avec 2 % en poids d'argile et 10 % en poids de polysulfone, [7].

La figure 2.23 montre la surface de différents échantillons telles qu'observées par microscopie électronique à balayage. La résine cyanate modifié par le polysulfone (PSF), préparée comme indiqué ci-dessus, était homogène, de couleur claire et transparente avant que la réaction ne démarre. Au fur et à mesure que la réaction se déroule, le système (cyanate-PSF) développe une morphologie à deux phases due à la compétition de deux facteurs : la séparation de phases et la polymérisation de la matrice, il en résulte alors un mélange opaque. Comme l'illustrent les figures 2.23.c et 2.23.d, par comparaison avec la figure 2.23.a, le PSF a subi une ségrégation de la matrice cyanate sous forme de domaines sphériques formés au cours de la polymérisation. Ces domaines de PSF possèdent un certain degré d'adhésion avec la matrice cyanate et leur diamètre moyen est égal à 0.3µm (fig. 2.23.d). En comparant les figures 2.23.a et 2.23.b on remarque que l'ajout d'argile au cyanate pur confère à la surface un aspect rugueux qui résulte de la dispersion des feuillets de silicate dans la matrice cyanate. Par comparaison des figures 2.23.c et 2.23.d, on remarque que l'ajout d'argile au mélange cyanate-PSF provoque, d'une part, une diminution des tailles des domaines dispersés de PSF qui passent de 0.3 à 0.25 µm ; et d'autre part, la présence d'argile rend plus uniforme la distribution des diamètres de ces domaines.



Figure 2.23. Micrographies MEB de surfaces fracturées de : (a) pure cyanate, (b) cyanate ester avec 2 % en poids d'argile, (c) cyanate ester avec 2 % en poids d'argile et 10 % en poids de polysulfone, (d) cyanate ester avec 10 % en poids de polysulfone. La barre d'échelle indique 1micromètre [7].

La figure 2.24 ne montre pas de feuillets argileux exfoliés, alors que de petits empilements intercalés d'argile sont distribués au hasard dans la matrice cyanate (fig. 2.24. a). Cette dernière figure montre que les empilements argileux sont globalement parallèles les uns aux autres. Les forces de Van der Waals et de Coulomb existantes dans l'espace interfoliaire sont tellement intenses que les feuillets argileux restent empilés. Des tactoïdes intercalés argileux nanométriques sont clairement visibles au niveau des figures 2.24.b et 2.24.d. Les traits noirs correspondent aux sections transversales des feuillets argileux et ils ont pour épaisseur 1 nm. L'espace entre deux feuillets adjacents représente la distance interfoliaire ou galerie. Cette distance mesurée à partir des clichés MET est consistante avec celle obtenue par analyse DRX.

Au niveau de la figure 2.24.c, on peut observer des domaines sphériques de PSF, de diamètres allant de 0.3 à 0.4 μ m, dispersés uniformément dans la matrice cyanate et ne

contenant pas de feuillets argileux intercalés. Ceci résulte probablement du fait que l'interaction argile/cyanate est plus intense que l'interaction argile/PSF sous les conditions expérimentales utilisées pour fabriquer les plaques d'échantillons.

Donc, aucune intercalation entre le PSF et l'argile n'a été relevé dans cette étude [7] et cela en accord avec une étude similaire publiée antérieurement [8].



Figure 2.24. Micrographies MET de (a, b) mélange cyanate ester/Argile 2% (c, d) mélange cyanate ester/Argile 2% / PSF 10 % [7].

1.3.3. Etude de la stabilité thermique du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile

L'analyse thermogravimétrique (TG) et différentielle thermogravimétrique (DTG) a été effectuée sur un appareil de type Setaram Setsys 92-12 sous atmosphère inerte en Argon. L'intervalle de température est de 25-1000 °C avec une vitesse de chauffage égale à 10 °C/min. La figure 2.25 illustre les résultats obtenus par les auteurs pour le système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile.

Il ressort de cette dernière figure que les températures initiales de décomposition du cyanate pur, du cyanate ester avec 10 % de PSF, du cyanate ester avec 2 % d'argile Nanofil et du cyanate ester avec 2 % d'argile et 10 % de PSF sont respectivement égales à 408, 422, 417 et 420 °C. Il ressort de la figure 2.25 que les températures de début de décomposition (correspondantes à 3 % de perte de masse) des micro et nanocomposites sont plus élevées que celle de la matrice pure .Ceci, d'après les auteurs [7] est la conséquence, d'une part, de l'interaction entre les phases organiques et la phase minérale, et de la copolymérisation entre ester de cyanate et l'argile Nanofil d'autre part (NH₄⁺-MMT). Ceci peut aussi avoir pour origine les effets cinétiques induits par les feuillets argileux et les particules de PSF qui retardent la décomposition de la matrice polymère. Ces résultats indiquent que la résine cvanate modifiée par l'argile et simultanément par l'argile et par le PSF possède une meilleur stabilité thermique que la résine cyanate pure. Les courbes DTG de la figure 2.25 montrent l'existence de deux pics de vitesse de décomposition par la température. Les premiers pics du cyanate pur, du cyanate ester avec 10 % de PSF, du cyanate ester avec 2 % d'argile Nanofil et du cyanate ester avec 2 % d'argile et 10 % de PSF sont égaux respectivement à 436, 433, 433 et 435 °C. Ils correspondent à une thermo-décomposition de la liaison éther oxygène entre le phényle et l'anneau triazine.



Figure 2.25. Courbes thermogravimétrique (a) et différentielles thermogravimétrique (b) de : (1) cyanate pur, (2) cyanate ester avec 10 % de PSF, (3) cyanate ester avec 2 % d'argile Nanofil et (4) cyanate ester avec 2 % d'argile et 10 % de PSF [7].

I.3.4. Etude des propriétés mécaniques du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile

Pour le système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile, les auteurs (art mondragon 2006) ont caractérisé le test de flexion en utilisant l'essai à trois point (« three point bending ») selon la norme ASTM D790-93. Un testeur universel de type Istron 5582 a été utilisé, équipé avec une cellule de charge (« load cell ») de 5 KN, sous une température de 23 °C, et avec une vitesse de déplacement égale à 5 mm/min. Les sections des échantillons sont égales à (5 ± 0.1) mm x (10 ± 0.2) mm et une longueur valant : (100 ± 5) mm. La longueur entre les supports est de 80 mm comme recommandé par le protocole.



Figure 2.26. Courbes charge-déformation de : (•) cyanate pur, (\circ) cyanate ester avec 10 % de PSF, (Δ) cyanate ester avec 2 % d'argile Nanofil et (**n**) cyanate ester avec 2 % d'argile et 10 % de PSF [7].

Il ressort de la figure 2.26 que l'ajout de PSF au cyanate pur provoque une amélioration des propriétés élastiques de l'ester de sorte que l'allongement à la rupture passe de 10 mm à 14 mm et la rigidité diminue de sorte que la charge maximale supportable en flexion par le cyanate passe de 360 à 270 N. L'ajout de 2 % en poids d'argile à la matrice cyanate provoque une diminution notable de la déformation, qui révèle un accroissement de la rigidité, et provoque également une diminution de la charge maximale. L'ajout, simultanément de 10 % en poids de PSF et de 2 % en poids d'argile à la matrice cyanate provoque un équilibre des propriétés élastique et plastique de sorte que la déformation à la rupture augmente (propriété élastique), par rapport au mélange cyanate/2 % en argile, et la rigidité diminue sensiblement (diminution de la charge maximale ou de la pente de l'angle à l'origine de la courbe).

I.3.5. Conclusion relative à l'étude du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile

Une matrice cyanate a été modifiée par l'incorporation d'une argile organiquement modifiée (Nanofil 919) et/ou du polysulfone (PSF). Une structure intercalée de l'argile a été obtenue comme le montrent les analyses DRX et MET. L'analyse thermogravimétrique indique une amélioration de la stabilité thermique de la matrice cyanate lors de l'ajout de l'argile. L'ajout simultané d'argile et de PSF à la matrice cyanate provoque un équilibre des propriétés, du matériau composite résultant, de sorte qu'il y a augmentation de la rigidité et de la déformation (résistance à la flexion).

I.4. Etude du système Polycarbonate/ABS/Montmorillonite

Les mélanges Polycarbonate (PC)/Acryloniytrile-Butadiène-Styrène (ABS) sont très utilisés dans le domaine de l'ingénierie thermoplastique et ceci est dû à une combinaison appropriée des deux composants. Le polycarbonate possède une grande stabilité thermique et une bonne résistance aux chocs. L'ABS, qui est une résine thermoplastique, possède une bonne capacité de traitement. Le mélange PC/ABS aura donc tendance à présenter une bonne stabilité thermique, une résistance aux chocs et une capacité de traitement appréciables. Cependant il y a peu d'études qui ont été faites sur le système PC/ABS/Argile. Dans ce paragraphe (I.4), on va présenter les principaux résultats obtenus par S. Wang et ses collaborateurs [10] dans leur étude du système PC/ABS/Montmorillonite. Ces auteurs [10] ont synthétisé le composite ternaire PC/ABS/Argile par intercalation à l'état fondu (« melt intercalation ») et ils ont étudié la structure, la morphologie et la stabilité thermique de ce composite.

I.4.1. Matières premières utilisées et préparation des échantillons

L'argile montmorillonite organophile, ou organiquement modifiée (OMT), a été préparée, à partir d'une montmorillonite sodique, par réaction d'échange cationique, en milieu aqueux, en présence du bromure de l'hexadecyle tri-methyle amonium (C16) selon un protocole expérimental bien établi [11]. L'ABS a été mélangé à l'état fondu avec l'argile OMT (5 % en poids) à 175 °C dans un mélangeur à double cylindre durant 10 minutes. Le mélange obtenus est noté ABS-OMT. Le PC a été mélangé à l'état fondu avec l'argile OMT (5 % en poids à 225 °C dans un mélangeur à double cylindre durant 10 minutes. Le mélange obtenus est noté PC-OMT.
Le mélange PC/ABS a été malaxé à l'état fondu avec l'argile OMT (5 % en poids) dans les mêmes conditions que le composite PC-OMT. Le mélange obtenu est noté PC/ABS (x/y)-OMT. Le rapport x/y indique les proportions massiques, respectivement, du PC et de l'ABS. Les compositions des formulations étudiées sont résumées dans le tableau 2.

Mélange	PC (%)	ABS (%)	OMT (%)	Pic de diffraction d_{001} (Å)
MMT				13
OMT				22
PC/OMT	95		5	29.5
PC/ABS(4/1)-OMT	76	19	5	30
PC/ABS(3/2)-OMT	57	38	5	30
PC/ABS(1/4)-OMT	19	76	5	29.9
ABS-OMT	95		5	33.4

Tableau 2. Compositions en poids des formulations étudiées de PC/ABS/OM [10].

I.4.2. Evaluation de la dispersion de l'argile dans le système PC/ABS

La dispersion de l'argile dans le mélange PC/ABS a été évaluée en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à haute résolution (HREM) ainsi que la microscopie électronique à transmission en champs brillant (BFTEM). L'analyse par DRX a été effectuée sue des filmes de 1 mm d'épaisseur obtenus par moulage sous pression à 230 °C L'appareil d'analyse DRX utilisé par Wang et al est un diffractomètre de type Rigaku D/max-rA (30 kV, 10 mA) avec un rayonnement de Cu ($\lambda = 1.54$ Å) et à 2)/min.). L'analyse par HREM a été effectuée sur un appareil de type JEOL 2010 utilisant un voltage d'accélération égal à 200 kV. Les images TEM ont été obtenues ave un microscope de type JEOL JEM 100SX utilisant un voltage d'accélération égal à 100 kV. Les spécimens pour examen par TEM et HREM ont été découpés à partir d'un bloc d'époxy dans lequel les échantillons à examiner sont insérés. Le découpage a été effectué en utilisant un couteau au diamant (« diamond knife ultramicrotome).

Les spécimens découpés possèdent une épaisseur variant de 50 à 80 nm. La figure 2.27 montre les spectres de diffraction par rayons X obtenus pour les mélanges PC/OMT, PC/ABS (4/1)-OMT, PC/ABS (3/2)-OMT, PC/ABS (1/4)-OMT et ABS-OMT. Le tableau 2 montre les valeurs des distances d_{001} pour la montmorillonite naturelle sodique (MMT), pour l'OMT et pour les composites ABS-OMT. Les pics correspondent au plan de réflexion (001) de l'argile.



Figure 2.27. Spectres DRX pour le PC-OMT, PC/ABS(4/1)-OMT, PC/ABS(3/2)-OMT, PC/ABS(1/4)-OMT et pour ABS-OMT [10].

D'après le tableau 2, la distance interfoliaire de l'argile augmente de 1.3 à 2.2 nm, quand l'argile naturelle (MMT) a été modifiée par C16. Cette augmentation résulte de l'intercalation des chaines de C16 dans l'espace interfoliaire de l'argile MMT [10]. D'après le tableau 2 et la figure 2.27, les auteurs [10] relèvent que quand la proportion de l'ABS augmente les pics d_{001} demeurent à peu près les mêmes (environ 3 nm) correspondant à une augmentation de la distance interfoliaire, relativement à l'OMT, égale à 0.8 nm ; tandis que le pic d_{001} de l'ABS-OMT correspond à 3.3 nm.



Figure 2.28 Micrographie HREM du composite ABS/OMT. (la barre d'échelle représente 50 nm) [10].

Les micrographies HREM et MET de l'ABS-OMT (figure 2.28), de PC/ABS(3/2)/OMT (figure 2.29 a et b) et de PC-OMT (figure 2.30) indiquent des structures intercalés bien dispersées et l'espace interfoliaire est égal à 3.3 nm dans la matrice ABS et 3 nm dans la matrice PC/ABS. Dans le mélange PC/ABS, le PC constitue la phase continue lorsque sa concentration est supérieure à 60 % en poids, alors que l'ABS constitue la phase continue quand sa concentration est supérieure à 40 % en poids. Par conséquent, une structure de phase co-continue se forme pour le composite PC/ABS (3/2) [10]. Dans les micrographies MET, la région grise continue correspond à la phase PC et l'ABS apparaît comme des îlots de couleur grise foncé. Les lignes noires correspondent aux feuillets argileux.



(a)

(b)

Figure 2.29 Micrographies (a) TEM et (b) HREM du composite PC/ABS (3/2)-OMT [10].



Figure 2.30. Micrographie TEM du composite PC/OMT [10].

La figure 2.29a montre que les couches argileuses sont majoritairement dispersées dans la phase ABS, par conséquent, le contenu en argile dans la phase ABS est plus élevé que dans le composite ABS-OMT et donc, l'espace interfoliaire de l'argile dans le mélange PC/ABS-OMT ($d_{001} \sim 3$ nm) est moins important que dans le mélange ABS-OMT ($d_{001} = 3.34$ nm).

I.4.3. Analyse thermogravimétrique du système PC/ABS/argile

L'analyse thermogravimétrique du système PC/ABS/argile a été effectuée sur un appareil Netzsch STA-409C, sous une atmosphère inerte d'azote (N₂), à une vitesse de chauffage valant : 10 °C/min. Cette analyse donne trois paramètres : la température de début de dégradation correspondante à une perte de masse de l'échantillon égale à 5 % (T_{onset}), la température correspondante à une perte de masse valant 50 % ($T_{0.5}$) et la quantité résiduelle en cendre à 700 °C Les résultats obtenus sont résumés au niveau du tableau 3.

Formulation	T _{onset} (°C)	T _{0.5} (°C)	Résidu cendré à 700 °C (%)
PC/ABS(3/2)	370	410	12.9
PC/ABS(3/2)-OMT	369	452	15.4
PC/ABS(4/1)	409	449	23.1
PC/ABS(4/1)-OMT	416	498	25.3

Tableau 3. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des formulations de PC/ABS/OM T [10].

D'après le tableau 3, on remarque que la stabilité thermique des mélanges PC/ABS (3/2) et PC/ABS (4/1) est améliorée car les températures de début de décomposition (Tonset) et les températures correspondantes à 50 % en perte de masse (To..5) augmentent dès qu'il y a ajout d'argile (OMT). Par ailleurs, la quantité de résidu cendré s'accroît également lorsqu'il y a ajout d'argile, ceci est du au fait que les feuillets argileux, lorsqu'ils sont bien dispersés (intercalés ou exfoliés), ralentissent ou gênent le transfert de chaleur responsable de la dégradation du mélange. La figure 2.31 montre les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) des mélanges PC/ABS(3/2) et PC/ABS(4/1) sans argile et des mélanges PC/ABS(3/2)-OMT et PC/ABS(4/1)-OMT en présence d'argile. Le composite PC/ABS (3/2) présente un pic à 408 °C, tandis que PC/ ABS (3/2)-OMT présente deux pics distincts à 429 et 485 °C



Figure 2.31. Courbes DTG du composite PC/ABS/OMT [10]..

De même, le composite PC/ABS(4/1) présente un pic à 433 °C, alors que PC/ABS(4/1)-OMT présente deux pics distincts à 434 et 500 °C. D'après les auteurs [10], le plus intense des deux pics est attribué aux feuillets argileux dispersés à l'échelle nanométrique qui ralentissent la décomposition et augmentent la température de dégradation en se comportant comme d'excellent isolants thermique et comme des barrières au transfert de masse.

I.4.4 Conclusion relative au système PC/ABS/OMT

Les auteurs [10] ont préparé des matériaux à structure nanocomposite en mélangeant à l'état fondu l'alliage PC/ABS et une argile organiquement modifiée OMT.

L'étude de la morphologie de ces nanocomposites a montré que ce sont essentiellement les molécules de L'ABS qui sont intercalés entre les feuillets argileux plutôt que les molécules de PC. L'analyse thermogravimétrique a révélée que l'ajout d'argile, à 5 % en poids, améliore la stabilité thermique du mélange PC/ABS.

I.5. Etude du système Polyamide 6(PA6)/Polyéthylène haute densité(PEHD)/PEHDgreffé-acide acrylique/Argile

Dans ce paragraphe (I.5) on va présenter les principaux résultats, obtenus par Z Fang et ses collaborateurs [12]. relatifs à l'étude de l'effet de l'argile sur le système Polyamide 6(PA6)/Polyéthylène haute densité(PEHD)/PEHD-greffé-acide acrylique.

I.5.1. Matières premières utilisées et préparation des échantillons

L'argile utilisée par Fang *et al.* est une argile organiquement modifiée (C18-bentonite) dont l'ion modifiant est l'octadecyle trimethyle ammonium (C18). Le polyéthylène haute densité (PEHD) utilisé possède un indice ou débit d'écoulement à l'état fondu (MFR) égal à 0.35 g/10 min et il possède une référence commerciale : 5502#. Le Polyamide 6 utilisé possède la référence commerciale suivante : CM1017#. Le PEHD-greffé par l'acide acrylique (PEAA) a été préparé par mélangeage à l'état fondu du PEHD et de l'acide acrylique (AA) dans un appareil de mélangeage de type ThermoHaake Rheomix avec une vitesse de rotation de la vis égale à 60 rpm durant 12 minutes. L'acide acrylique (AA) et le dicumyl peroxyde ont été utilisés comme étant, respectivement, le monomère de greffage (« grafting monomer ») et le radical initiateur de la réaction de greffage. Le taux de greffage de l'acide acrylique dans le PEHD-g-AA est égal à 10 %.

Les mélanges PA6/HDPE (70/30), PA6/PEAA(70/30), PA6/HDPE/Organo-argile (70/30/x) et PA6/PEAA/ Organo-argile (70/30/x) ont été préparés par mélangeage à l'état fondu à 220 °C dans un appareil de type ThermoHaake Rheomix avec une vitesse de rotation de la vis égale à 70 rpm et un temps de mélangeage égal à 10 minutes pour tous les échantillons.

Les mélanges ont été par la suite transférés dans une presse et préchauffés à 235 °C durant 3 minutes, et ensuite ils ont été compressés sous 14 MPa et par la suite refroidis jusqu'à une temperature ambiante en maintenant la pression (14 MPa) pour finalement obtenir des plaques très fines.

I.5.2. Etude par diffraction des rayons X de la dispersion de l'argile dans les mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA

L'étude par diffraction des rayons X a été effectuée au moyen d'un appareil de type Rigaku (radiation générée par CuK α de longueur d'onde $\lambda = 1.54$ Å) à temperature ambiante, à une vitesse de 5°/min entre 0.5° et 30° (Art Fang 2004). La figure 2.32 montre que le pic du plan (001) de l'argile se situe autour de $2\Theta = 4.2$ °correspondant à une distance interfoliaire égale à 2.09 nm. Les spectres des composites PA6/HDPE/ Organo-argile (PA6/HDPE/1.2 % Organo-argile et PA6/HDPE/4.2 % argile) présentent un large pic entre 1.4 et 4 °, correspondant à des distances interfoliaires allant de 2.3 à 8 nm, ceci dénote que l'argile est majoritairement intercalée. La distance interfoliaire maximale atteinte (8 nm) fait partie des valeurs observées pour les cas des exfoliations. La figure 2.32 présente également les spectres composites PA6/PEAA/ Organo-argile (PA6/PEAA/1.2 % Organo-argile des et PA6/PEAA/4.2 % argile). En comparant ces deux derniers spectres avec ceux des composites PA6/HDPE/ Organo-argile (PA6/HDPE/1.2 % Organo-argile et PA6/HDPE/4.2 % argile), on remarque que le pic (001) ($2\Theta = 4.2^{\circ}$) a complètement disparu, révélant ainsi une exfoliation totale de l'argile.



Figure 2.32. Spectres DRX pour l'argile pure et des composites PA6/HDPE/Oargile et PA/PEAA/ Organoargile [12].

I.5.3. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) de la morphologie de phase des mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA

Les surfaces fracturées des formulations étudiées (PA6/PEAA/ Organo-argile et PA6/HDPE/ Organo-argile) ont été inspectées par un microscope électronique à balayage de type : Hitachi S-570. Les surfaces fracturées ont été recouverte avec une fine couche d'or afin d'éviter les effets de charges électrostatiques au cours de l'observation. La figure 2.33A montre la morphologie de phase d'une surface fracturée du blend PA6/HDPE. Cette figure montre de larges particules de HDPE dispersées dans la matrice PA6 et la taille de ces particules ou domaines est égale à 30 µm. Ces particules se détachent facilement de la matrice PA6 et cela est dû à une mauvaise adhésion interfaciale.

Les figures 2.33B, 2.33C et 2.33D montrent la morphologie du mélange PA6/HDPE en présence d'argile. Dans les figures 2.33B, 2.33C la distance interparticulaire et la taille de la phase HDPE dispersée diminuent et leurs valeurs sont comprises entre 5 et 8 μ m et ceci lors de l'ajout de 1.2 % d'argile. Dès qu'il y a ajout de 2.4 % d'argile au mélange PA6/HDPE, la taille des domaines HDPE diminue et devient comprise entre 4 et 6 μ m et la forme de ces domaines est en majorité ellipsoïdale. En outre, l'interface devient plus grossière ou rugueuse (« coarse ») et il y a des plaquettes d'argile sur la surface de la phase HDPE (fig 2.33D) indiquant une forte interaction et une bonne adhésion entre le PA6 et les phases HDPE





Figure 2.33. Micrographies MEB de surfaces fracturées de PA6/HDPE/Oargile contenant : (A) 0 % en poids d'argile (B et C) 1.2 % en poids d'argile, (D) 2.4 % en poids d'argile et PA6/PEAA/Oargile contenant (E) 0 % en poids d'argile, (F) 1.2 % en poids d'argile (d'après [12].

La figure 2.33E montre la morphologie d'une surface fracturée du mélange PA6/PEAA. Des domaines dispersés de HDPE dans la matrice PA6 peuvent être vus et la taille de ces domaines est d'environ 0.15 µm. Quand il y a ajout de 1.2 et 2.4 % d'argile à PA6/PEAA, les domaines HDPE diminuent en taille et deviennent presque miscible avec la phase matricielle PA6 (figure 2.33F et 2.33G). Ceci montre que l'argile joue un rôle très important dans la réduction de la taille des domaines de la phase dispersée dans les mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA.

I.5.4. Etude par microscopie électronique à transmission (MET) de la morphologie de phase des mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA

La figure 2.34 montre des images MET des composites PA6/HDPE/O-argile et PA6/PEAA/O-argile. Dans ces images les domaines dispersés correspondent aux phases HDPE et les tailles de ces domaines concordent avec celles obtenues par analyse MEB. Les lignes noires représentent des plaquettes argileuses individualisées. Les lignes noires épaisses représentent des empilements de plaquettes d'argile. Dans les figures de 2.34A à 2.34.B2, les particules argileuses dispersées dans la matrice PA6 sont situées près des domaines HDPE. La majorité des particules argileuses sont dispersées dans la matrice PA6 et entourent les domaines HDPE. Quand d'avantage d'argile est ajoutée au mélange PA6/HDPE, les domaines HDPE diminuent en taille et leur forme devient irrégulière (figures de 2.34C à 2.34B2). Dans les figures 2.33C à 2.33D2 les particules argileuses se dispersent mutuellement dans la phase PA6 et dans la phase PEAA et se concentrent majoritairement à l'interface entre la phase PA6 et la phase PEAA.



Figure 2.34. Micrographies MET de PA6/HDPE/Oargile composites contenant : (A-A2) 1.2 % en poids d'argile (B –B2) 2.4 % en poids d'argile, et de PA6/PEAA/Oargile composites contenant : (C-C2) 1.2 % en poids d'argile et (D-D2) 2.4 % en poids d'argile [12].

I.5.5. Etude par DSC des mélanges PA6/HDPE/O-argile et PA6/PEAA//O-argile

Pour étudier le comportement thermique du PA6/HDPE et PA6/PEAA en présence d'argile, le thermogramme DSC a été enregistré, et il est représenté au niveau de la figure 2.35 ; et les données relatives à ce thermogramme sont résumées au niveau de tableau 4.



Figure 2.35. Thermogramme DSC de PA6/HDPE, PA6/HDPE/Organo-argile et PA6/PEAA/Organo-argile [12]

Tableau 4. Propriétés thermiques de PA6/HDPE, PA6/PEAA et leur mélange avec l'argile [12].

Echantillon Proportion massique		HDPE		PA6	
		Tc (°C)	ΔHc (J/kg)	Tc (°C)	ΔHc (J/kg)
PA6/HDPE	70/30	119.0	-170	188	-72
PA6/HDPE/O-argile	70/30/1.2	118	-183	193.0	-63
PA6/HDPE/O-argile	70/30/2.4	118	-174	194	-58
PA6/PEAA	70/30	120.0	-145	186.0	-58
PA6/PEAA/O-argile	70/30/1.2	120	-155	186.0	-52
PA6/PEAA/O-argile	70/30/2.4	118	-165	183.0	-55

On remarque au niveau de la figure 2.35et du tableau 4 que la température de cristallisation (Tc) de la phase HDPE demeure inchangée lors de l'ajout d'argile. Cependant, la température de cristallisation (Tc) de la phase PA6 augmente légèrement par addition de l'argile, et les enthalpies de cristallisation de la phase PA6 diminuent. Ces résultats révèlent que les particules d'argile sont majoritairement dispersées dans la matrice PA6, alors que le comportement thermique de la matrice HDPE est pratiquement non affecté par la présence d'argile. Quand la matrice HDPE est modifiée par l'AA et est mélangé avec le PA6 (mélange : PA6/PEAA), la température de cristallisation de la phase PA6, la température de cristallisation et l'enthalpie de cristallisation diminuent révélant une forte interaction et une bonne adhésion entre la phase PA6 et la matrice PEAA. En ce qui concerne le système PA6/HDPE/Argile, l'ajout progressif d'argile provoque une diminution de la température de cristallisation de la phase PA6. Les auteurs (Art Fang 2004) expliquent cette diminution de la température de cristallisation par l'adhésion interfaciale élevée entre la phase PA6, la matrice PEAA et l'argile.

I.5.6. Etude de l'interaction entre le PA6, le PEAA et l'Organo-argile par spectroscopie d'annihilation de positrons (PALS), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par extraction Soxhlet du PA6

Les résultats des études MEB et MET des mélanges PA6/HDPE/O-argile et PA6/PEAA//Oargile ont montré que la dimension des phases dispersées diminuent lors de l'addition de l'argile organiquement modifiée (Organo-argile) mettant en évidence de possibles interactions entre le PA6, le HDPE et le PEAA et ceci est dû à l'effet apparent de compatibilisation de l'argile organiquement traitée (O-argile). Ces résultats peuvent également être confirmés par spectroscopie d'annihilation de positrons (PALS), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par extraction Soxhlet du PA6. L'extraction Soxhlet des chaines de PA6 à partir des composites PA6/HDPE/O-argile et PA6/PEAA//O-argile a été réalisée en utilisant le phénol dans un extracteur Soxhlet à 200 °C

durant 48 heures. Les échantillons, qui ont subi l'extraction de PA6, ont été par la suite filtrés et séchés sous vide dans un four à 100 °C durant 10 heures.

Les échantillons qui ont subit l'extraction de PA6 par le phénol ont subit par la suite une extraction par le xylène à 140 °C durant 24 heures afin d'extraire le polyéthylène. Ces échantillons ont été ensuite filtrés et séchés dans un four sous vide et à 80 °C. Enfin, ces échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre de type Vector - 22.

Le sodium ²²Na scellé hermétiquement entre deux lames d'aluminium a été utilisé comme source de positron. Cette source de positron a été disposée en sandwich entre deux pièces d'un même échantillon ayant une taille de 10 x 10 x 1.5 mm³. Les auteurs [12] ont mesuré la durée de vie des positrons a été effectuée a temperature ambiante en utilisant un système à coïncidence conventionnelle rapide-rapide (« a conventional fast-fast coincidence system ») ayant une résolution temporelle de 250 pico-seconde. Chaque spectre enregistré possède un million de mesures accumulées sur une période valant 1.5 heure. Cette méthode de spectroscopie d'annihilation de positrons (PALS) a été employée pour obtenir le rayon moyen des cavités de volume libre (volume non occupé par la matière) dans un échantillon au moyen de l'équation semi-empirique suivante [12]:

 $\tau_3 = \lambda_3^{-1} = 0.5^* [1 - (R/Ro) + (1/2\pi)^* Sin(2\pi R/Ro)]^{-1}$ (1.2)

Dans cette dernière équation les grandeurs τ_3 (durée de vie des positrons) et R (rayon des cavités) sont exprimés en nanoseconde et en Å respectivement. La grandeur Ro est telle que : Ro = R + Δ R

 ΔR étant l'épaisseur de la couche d'électron dont la valeur est estimée par régression mathématique ($\Delta R = 1.66$ Å).

Le pourcentage de volume libre f_v (en %) est calculé à partir de l'équation empirique suivante obtenue par régression de points expérimentaux :

$$\mathbf{f}_{\mathbf{v}} = \mathbf{A}^* \mathbf{V}_{\mathbf{f}} * \mathbf{I}_3 \tag{2.2}$$

Dans l'équation (2.2) V_f (en Å³) est le volume des cavités supposées sphériques (volume libre) calculé en utilisant le rayon R de l'équation (1.2) dans laquelle τ_3 est exprimée en ns, I₃ (en %) étant l'intensité du faisceau de positron et A étant une grandeur déterminée empiriquement à partir des données relatives au volume spécifique (A = 0.0018).

Les résultats obtenus pour les différents échantillons étudiés par Fang et ses collaborateurs sont résumés dans le tableau 5. Le rayon (R) et la fraction des volumes libres (f_v) ont été calculés à partir des équations 1 et 2 en supposant un modèle de cavités sphériques.

Comme le montre le tableau 5, les auteurs [12] relèvent que les variations de R et f_v en fonction de du pourcentage d'argile diffèrent pour PA6/HDPE/O-argile et pour PA6/PEAA/O-argile. Pour le système PA6/HDPE, quand il y a ajout de 1.2 % et de 2.4 % d'argile, R et f_v augmentent, tandis que pour le système PA6/PEAA, R et f_v diminuent. Il existe plusieurs interprétations théoriques de l'espace libre (« free volume ») pour un mélange de polymères. Il a été suggéré que pour un mélange miscible, la variation de volume libre est liée aux interactions entre les chaines polymériques dissemblables ainsi qu'à la conformation segmentale (« segmentale conformation ») et aussi à l'empilement des constituants pour les mélanges de type Van der Waals [12].

Echantillon	Proportion (%)	$\tau_3(ns)$	I ₃ (%)	R(Å)	f_v	β
PA6		1.53 ± 0.01	18.14 ±0.24	2.42	10.82	
HDPE		2.15 ±0.01	$22.10\pm\ 0.17$	2.98	24.55	
PA6/HDPE	70/30	1.80±0.01	18.57±0.2	2.66	14.57	-0.01
PA6/HDPE/O-ar	gile 70/30/1.2	1.83±0.01	18.18±0.02	2.69	14.83	-0.04
PA6/HDPE/O-arg	gile 70/30/2.4	1.80±0.01	18.51±0.02	2.66	14.59	-0.05
PA6/PEAA	70/30	1.80±0.01	17.23±0.02	2.65	13.49	-0.13
PA6/PEAA/O-arg	tile 70/30/1.2	1.74±0.01	17.36±0.02	2.60	12.80	-0.17
PA6/PEAA/O-arg	gile 70/30/2.4	1.75±0.01	17.33±0.02	2.61	12.90	-0.16

Tableau 5. Résultats obtenus par spectroscopie d'annihilation de positrons (PALS) de PA6/HDPE et ,PA6/PEAA et leur mélange avec l'argile [12].

(3.2)

Quand une simple interaction interchaine est impliquée, la valeur moyenne de la fraction de cavité, ou de volume libre, f_v , dans un mélange binaire, peut s'exprimer comme suit :

 $f_v = f_{v1}.\Phi_1 + f_{v2}.\Phi_2 + \beta.f_{v1}.\Phi_1.f_{v2}.\Phi_2$

 f_{v1} et f_{v2} sont les fractions de volume libre des polymères purs 1 et 2, Φ_1 et Φ_2 étant les fractions volumiques spécifiques (calculés à partir des densités et des pourcentages massiques des polymères 1 et 2). Le paramètre β dans l'équation (3.2) est lié aux interactions entre chaines macromoléculaires dissemblables. Les valeurs obtenues par spectroscopie d'annihilation de positrons (PALS) pour les systèmes PA6/HDPE/Argile et PA6/PEAA/Argile sont résumées dans le tableau 5. Comme le montre ce tableau, quand le HDPE a été greffé par de l'acide acrylique (AA), la valeur de β du système PA6/PEAA diminue de -0.0146 (PA6/HDPE) jusqu'à -0.1261.Dans le système PA6/HDPE/Organo-argile et dans le système PA6/PEAA/Organo-argile, suite à l'ajout de 1.2 et 2.4 % d'argile organo-modifiée, β diminue tout en restant négative.

Les auteurs (Art Fang 2004), d'après les résultats qu'ils obtiennent, stipulent qu'il y a un lien possible entre le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ), l'énergie libre de Gibbs et le paramètre β obtenu par spectroscopie d'annihilation de positrons. Certains auteurs (expliquent la déviation négative de β (et donc de f_v selon l'équation (3.2)) par des interactions favorables des conformations de type segment ou segmentationelles (« segmental conformation ») et d'empilement entre les molécules dissemblables constitutives du mélange. Les auteurs [12] trouvent donc que la dispersion de l'Organo-argile dans le mélange PA6/PEAA est meilleure que dans le PA6/HDPE et d'après ces auteurs ceci n'est pas dû seulement à l'accroissement de polarité du PE par greffage de l'acide acrylique, mais cela est dû aussi au fait qu'il y a possibilité de l'occurrence d'une réaction chimique entre le PEAA, le PA6 et l'argile qui a été organiquement modifiée par de l'octadecyle ammonium. Cette suggestion est confirmée par les résultats de l'extraction de PA6 par le phénol ainsi que par spectroscopie FTIR.

Tableau 6. Résultat	s obtenus par	extraction d	le PA6 par le phéno	l de PA6/HDPE	et de PA6/PEA	A et leur
mélange avec l'argi	le [12].					

Echantillon	Proportion (%)	Pourcentage théorique	Pourcentage réel ou atteint
		de l'extraction de PA6	de l'extraction de PA6
PA6/HDPE	70/30	70	71.37 ±0.05
PA6/HDPE/O-arg	gile 70/30/1.2	69.17	71.38 ±0.04
PA6/HDPE/O-arg	ile 70/30/2.4	68.4	71.66 ± 0.06
PA6/PEAA	70/30	70	58.99±0.08
PA6/PEAA/O-arg	ile 70/30/1.2	69.17	51.28±0.04
PA6/PEAA/O-arg	ile 70/30/2.4	68.4	45.94±0.06

Les résultats de l'extraction présentés dans le tableau 10 montrent que le PA6 a été complètement extrait par le phénol dans les mélanges PA6/HDPE et PA6/HDPE/Organoargile, tandis que dans le PA6/PEAA et dans le PA6/PEAA/Organo-argile une partie de PA6 ne peut plus être extraite.

Au niveau de la figure 2.36 (f) est le spectre FTIR de l'argile organiquement modifiée, 1042 cm⁻¹est la bande d'absorption de l'octadecylammonium ; (b) est le spectre de PA6 ; (a) est le tracé de HDPE, 1472 cm⁻¹ est la bande d'absorption du PE ; (c) à (e) sont les spectres de PA6/PEAA et PA6/PEAA/O-argile qui ont subit l'extraction par le phénol et le xylène, 1715 cm⁻¹est la bande d'absorption de L'AA.



Figure 2.36. Spectres FTIR de l'organo-argile, HDPE, PA6, PA6/PEAA, PA6/PEAA/Organo-argile (1.2%) et PA6/PEAA/Organo-argile (2.4%) [12].

En comparant les tracés (d) et (e) avec le tracé (f) il a été remarqué que l'intensité de la bande d'absorption caractéristique de l'amine (1042 cm⁻¹) diminue et les bandes d'absorption de PE (1472 cm⁻¹) et PA6 (1715 cm⁻¹) apparaissent. Ces derniers résultats indiquent qu'il y a eu une réaction chimique entre le PEAA, PA6 et l'organo-argile (fig 2.37), et cette réaction améliore la dispersion de l'organo-argile dans la matrice et affecte la morphologie du mélange.

La figure 2.38 donne une explication schématique de l'action émulsifiante apparente de l'argile. Il existe trois situation possibles : la figure 2.38a montre que les deux polymères A et B possèdent de très fortes interactions avec les plaquettes d'argile, comme c'est apparemment le cas du mélange PA6/PEAA/Organo-argile. En effet dans ce dernier mélange, le PA6 possède des groupements amides qui forment des liaisons hydrogènes avec les groupements amines de l'argile comme le montre la figure 2.37. La figure 2.38b montre le cas où il n'y pas d'interactions entre les polymères A et B et l'argile.



Figure 2.37. Interaction physique par liaison hydrogène (en haut à gauche) entre le PEAA et le PA6 et entre le PEAA, l'argile et le PA6 (en haut à droite) et réaction chimique possible (en bas) entre le PEAA et l'organo-argile [12].

Dans la figure 2.38c, le polymère A possède de fortes interactions avec l'organo-argile, contrairement au polymère B qui ne possède pas d'interaction avec l'argile ; comme c'est le cas pour le mélange PA6/HDPE/Organo-argile dans lequel le PA6 forme des liaisons avec l'argile contrairement au HDPE qui, lui, n'en forme pas. Pour les deux mélanges PA6/PEAA/Organo-argile et PA6/HDPE/Organo-argile, l'argile joue plus ou moins le rôle d'agent de couplage entre les deux homopolymères, augmentant les interactions entre les deux phases. En outre, les plaquettes d'argile agissent comme des barrières à la coalescence des domaines. Cette action devient plus intense au fur et à mesure que la concentration d'argile augmente.



Figure 2.38. Schémas de mécanismes de compatibilisation de l'organo-argile. (a) Les deux polymères A et B possèdent de fortes interactions avec l'argile ; (b) aucun des deux polymères ne présente d'interaction avec l'argile ; (c) le polymère A possède une forte interaction avec l'argile, contrairement au polymère B qui n'en possède aucune [12].

I.5.7. Conclusion relative à l'étude des mélanges PA6/PEAA/Organo-argile et PA6/HDPE/Organo-argile

A partir des résultats que Fang et ses collaborateurs [12] ont obtenus, il ressort que l'organoargile se présente dans les mélanges étudiés sous forme intercalée et sous forme exfoliée. La majorité des particules argileuses sont dispersées dans la matrice PA6 et se concentrent le plus au niveau à l'interface séparant la matrice PA6 et les domaines HDPE dans le système PA6/HDPE/Organo-argile. Dans le système PA6/PEAA/Organo-argile, la majorité des particules d'argile se dispersent dans la phase PA6 et dans la phase PEAA ; et une certaine partie minoritaire se positionne à l'interface PA6/PEAA. Pour ce dernier système, la dispersion grossière des particules d'argile devient plus fine et ceci est dû à l'effet de compatibilisation apparent de l'organo-argile. Les plaquettes de silicate jouent le rôle d'agent de couplage entre les deux polymères, favorisant dans une certaine mesure les interactions entre les deux phases en contact.

II. LES SYSTEMES NANCOMPOSITES TERNAIRE DE TYPE : POLYMERE 1/ POLYMERE 2 (ELASTOMERE)/ ARGILE

Les mélanges de type polymère thermoplastique/élastomère sont appelés : thermoplastique élastomère (TPE). Les thermoplastiques élastomères se divisent en deux groupes : les thermoplastiques oléfines (TPO) et les thermoplastiques vulcanisés (TPV). Les thermoplastiques oléfines sont formés d'un mélange d'un polymère thermoplastique et d'un constituant élastomère non vulcanisé au cours de l'élaboration du mélange. Les thermoplastique vulcanisés sont formés d'un mélange d'un polymère thermoplastique et d'un constituant élastomère vulcanisé au cours de l'élaboration du mélange ; c'est-à-dire que le constituant élastomère est vulcanisé dynamiquement. Les mélanges de type TPO et TPV sont largement utilisés dans l'industrie automobile. Des renforts sont généralement mélangés avec les TPO ou TPV en vue d'améliorer la rigidité du matériau résultant. Les renforts traditionnels, tels que : le talc, le mica ou le carbonate de calcium augmentent la rigidité, mais ils entrainent aussi une augmentation du poids et de la viscosité du matériau résultant, car ils doivent être utilisés à des concentrations élevées. Par ailleurs les renforts traditionnels diminuent aussi la résistance aux chocs et la transparence du matériau résultant. Une quantité faible (2 à 5 % en poids) d'argile est généralement suffisante pour améliorer les propriétés mécaniques des mélanges TPO ou TPV sans dégrader d'autres propriétés importantes ni entrainer un accroissement pénalisant du coût de production ou du poids du matériau résultant avec, en outre, une grande facilité de recyclage du fait de la faible quantité de l'argile renforçante.

Dans ce paragraphe (II) on va présenter quelques études relatives aux systèmes nanocomposites de type polymère 1/polymère 2 (élastomère)/argile.

II.1. Etude du mélange vulcanisé polypropylène/EPDM/Argile

Dans ce sous-paragraphe (II.1) on va présenter les résultats obtenus par J. K. Mishra et ses collaborateurs dans leur étude du système vulcanisé polypropylène/EPDM/Argile [13]. Ces auteurs ont d'abord traitée l'argile organiquement modifiée ou organo-argile avec du glycidyl méthacrylate (GMA) afin que ce dernier s'intercale entre les plaquettes argileuses et augmente ainsi l'espace interfoliaire. L'argile traitée par le GMA est par la suite mélangée à l'état fondu avec le mélange polypropylène/EPDM en présence de dicumyl peroxyde (DCP) qui est un initiateur de radicaux. Au cours du malaxage le GMA va se lier aux chaines macromoléculaires du mélange polypropylène/EPDM par l'entremise de réactions de greffage. En effet, en présence de DCP, le polypropylène et l'EPDM subissent des réactions de greffage de la part du GMA [13]. Ainsi, l'augmentation de l'espace interfoliaire et la réalisation de fortes interactions causées par les réactions de greffage contribuent à l'amélioration de la dispersion de l'argile organiquement modifiée ou organo-argile dans la matrice polypropylène/EPDM.

Le mélange TPV utilisé par les auteurs a pour nom commercial Santoprene^(TM), il est à base de polypropylène et d'EPDM, il possède une densité de 0.97 et une dureté de 80 A. L'argile utilisée, Cloisite 20A, est une argile organiquement modifiée, fournie par Southern Clay (Texas). L'agent modificateur de l'argile est le 2M2HT (« Diméthyl Dihydrogenated Tallow) dans lequel la chaine hydrocarbonée (HT) à pour composition : 65 % C18 ; 30% C16 ; 5% C14. [13]. Le traitement de l'argile par le GMA a été effectué en mélangeant 50 g de Cloisite 20A et 15 cm³ de GMA dans un mélangeur de type Haake rheocorder à 75 rpm durant 1 heure. La structure chimique du GMA est illustrée par la figure 2.45.

CH₂=C(CH₃)-COO-CH₂-CH-CH₂

Figure 2.45. Structure du glycidyl methacrylate (GMA) [13].

Les auteurs [13] ont étudiés trois formulations de concentrations en argile de 2.5 %, 5 % et 7.5 et désignées, respectivement, par : TVN2.5, TVN5 et TVN7.5. Les compositions des échantillons étudiés sont consignées au niveau du tableau 14. Les échantillons ont été préparés par la méthode de mélangeage à l'état fondu.

Le TPV a d'abord été fondu dans un appareil de type Haake rheocorder opérant à 190 °C et 50 rpm. Le DCP a été alors ajouté ; après 2 minutes, l'argile traitée par le GMA a été ajoutée. Le mélangeage a continué pendant 10 minutes. A des fins de comparaison, un microcomposite constitué de TPV et de 20 % en poids de talc, désigné par TVTM20, a été préparé en mélangeant 40g de TPV et 10 g de talc dans l'appareil Haake rheocorder à 190 °C et 50 rpm.

Échantillon	TPV (g)	Argile Cloisite 20 A	DCP (g)	Talc (g)
		traitée par le GMA (g)		
TPV	50			
TVN2.5	48.75	1.25	0.1	
TVN5	47.25	2.5	0.1	
TVN7.5	46.25	3.75	0.1	
TVTM20	40			10

Tableau 14. Compositions des échantillons étudiés [13].

II.1. 1. Etude du mélange polypropylène/EPDM/Argile par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de l'échantillon TPV sans argile et de l'échantillon TVN5 (contenant 5 % en argile) sont représentés au niveau de la figure 2.46 qui révèle un pic à 1729 cm⁻¹, caractéristique du groupement carbonyle du GMA. Ceci prouve clairement que la molécule de GMA a été greffée au TPV durant le mélangeage à l'état fondu du TPV et l'argile traitée par le GMA. Par ailleurs, le pic qui apparaît à 3629 cm⁻¹ est dû au groupement hydroxyle (OH) de l'argile ; le pic à 522 cm⁻¹ est dû au groupement AL-O de l'argile.



Figure 2.46. Spectres infrarouge des mélanges TPV et TPVN5 [13].

II.1. 2. Etude du mélange polypropylène/EPDM/Argile par diffraction des rayons X(DRX) et par microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au moyen d'un diffractomètre de type Rigaku D/max 2200 H opérant à 40 kV, 50 mA (CuK_a) et avec une vitesse d'analyse valant $0.5 \,^{\circ}/\text{min.}$ L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a été faite par les auteurs [13] au moyen d'un microscope de type Philips CM-20 sous un voltage accélératif égal à 120 kV.

Dans la figure 2.46, le pic correspondant à l'espace basal (d_{001}) de l'argile organiquement modifiée (cloisite 20 A) apparaît à $2\Theta = 3.52$ ° (correspondant à $d_{001} = 2.5$ nm). Le pic correspondant à l'espace basal (d_{001}) de l'argile organiquement modifiée et traitée par le GMA apparaît à $2\Theta = 2.81$ ° (correspondant à $d_{001} = 3.1$ nm). L'intensité du pic de l'argile traitée par le GMA est plus grande que celle du pic de l'argile non traitée par le GMA ; ceci est dû à une intercalation très ordonnée du GMA dans l'espace interfoliaire. Le pic d_{001} de l'argile se décale vers les bas angles, correspondant à une augmentation de la distance interplanaire de 2.5 nm à 4.09 nm pour TVN2.5, 4.14 nm pour TVN5, et 3.68 nm pour TVN7.5



Figure 2.46. Spectres DRX de l'argile 20A, de l'argile 20A traitée par le GMA et des mélanges TPV/argile [13].

La figure 2.46 montre également qu'il y a une diminution de l'intensité du pic d_{001} pour toutes les formulations TPV/argile relativement au pic d_{001} de l'argile. Cette diminution est due à une diminution de l'ordonnancement ou cohérence des couches ou plan provoquant la diffusion. Tous ces résultats mettent en évidence une intercalation des macromolécules du mélange TPV entre les feuillets argileux. Le traitement de l'argile par le GMA facilite l'intercalation des chaines de polymère dans l'espace interfoliaire. La chaleur dégagée, lors du greffage du GMA sur les chaines du mélange PP/EPDM, provoque en partie la séparation des feuillets argileux et facilite aussi le processus d'intercalation [13]. Aux basses concentrations d'argile, l'intercalation des chaines du mélange PP/EPDM provoque un désordre des feuilles d'argile et donc une diminution de l'intensité du pic d₀₀₁ est observée. Cependant, en augmentant la concentration d'argile, l'intensité du pic augmente confirmant ainsi l'intercalation des couches de polymère sans provoquer un désordre de la structure des feuillets d'argile [13]. La bonne dispersion de l'argile traitée par le GMA est également confirmée par microscopie électronique à transmission (MET) dont la figure 2.47 représente un cliché.

La figure 2.47 montre des sections droites de feuillets argileux (de couleur noir) empilées et intercalées et possédant une épaisseur moyenne valant 1 nm. La distance entre deux feuillets consécutifs est égale à 4.1 nm [13].



Figure 2.47. Micrographie à transmission électronique (MET) du mélange TVN5 [13].

II.1. 3. Etude du mélange polypropylène/EPDM/Argile par analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) du mélange polypropylène/EPDM/Argile a été effectuée au moyen d'un analyseur mécanique dynamique de type Rheovibron DDV-25F en mode tension, sous une fréquence de 1 Hz, une vitesse d'analyse de 5 °C/min et dans l'intervalle de températures allant de -100°C à +150 °C (art mishra 2004). La figure 2.48 montre la variation du module de stockage en fonction de la temperature pour le mélange TPV et ses nanocomposites. A partir de cette dernière figure, les auteurs (art mishra 2004) notent qu'à -99 °C le module de stockage du mélange TPV (sans argile) est égal à 14.2 10⁸ Pa, et il diminue au fur et à mesure que la temperature augmente ; à 120 °C sa valeur chute à $0.06 \ 10^8$ Pa. Un tel comportement est attribué à une énergie thermique insuffisante pour vaincre les barrières d'énergie pour que les mouvements de translation et de rotation des segments (deux atomes de carbone adjacents) de molécule de polymère puissent s'effectuer

dans région de transition vitreuse ; tandis qu'au dessus de la température de transition vitreuse (Tg), l'énergie thermique devient du même ordre de grandeur que les barrières d'énergie des mouvements de translation et de rotation suscités.



Figure 2.48. Module de stockage dynamique en fonction de la température du mélange TPV et ses nanocomposites [13].

Il est évident à partir de la figure 2.48 que l'effet renforçant (de l'argile) est évident seulement au dessus de la température Tg de la phase polypropylène (dans le domaine plateau caoutchoutique : de -100°C à -50 °C) quand le matériau est mou et flexible, donc provoquant un accroissement significatif du module de stockage. À température ambiante (23°C), l'accroissement du module de stockage (par rapport au mélange TPV sans argile) est de 97 % pour TVN2.5, 144 % pour TVN5, et 233 % pour TVN7.5, respectivement. L'augmentation du module de stockage dépend du degré d'intercalation et du rapport d'aspect des particules argileuses dispersées. L'intercalation des chaines de polymère augmente l'aire de surface active du renfort. Les chaines de polymère confinées dans l'espace interfoliaire sont immobilisées et cette immobilisation de ces chaines contribue à l'accroissement du module de stockage [13]. La variation de tang(δ) (δ = module de

stockage/module de perte) en fonction de la température pour les mélanges TPV et TPV/argile est schématisée par la figure 2.49.

A partir de la figure 2.49 les auteurs [13] notent que pour le mélange TPV sans argile deux pics apparaissent à -31.5°C et 0.6°C, et ces deux pics sont attribués à la température de transition vitreuse (Tg) des phases EPDM et PP. Pour tous les mélanges TPV/argile, la température Tg de la phase EPDM reste constante, mais la température Tg de la phase PP se décale vers les hautes températures.



Figure 2.49. Tan(δ) en fonction de la température pour le mélange TPV et ses [13].

L'augmentation de Tg de la phase PP (phase dur) est due à l'empêchement du mouvement de contribution des chaines polymériques dans un environnement sous contrainte [13]. Cependant, les auteurs [13] relèvent que l'intercalation sélective du PP dans l'espace interfoliaire de l'argile n'est pas possible parce que les énergies de surface de l'EPDM et du PP sont les presque les mêmes. Les auteurs [13] ne donnent aucune explication au fait que la température Tg de la phase élastomère EPDM reste constante.

II.1. 4. Etude des propriétés mécaniques du mélange polypropylène/EPDM/Argile

Les propriétés mécaniques du mélange polypropylène/EPDM/Argile ont été mesurées au moyen d'un appareil de traction de type HTE25 avec une vitesse de déformation égale à 100 mm/min à température ambiante. Les résultats obtenus sont la moyenne de six mesures [13]. Les propriétés mécaniques des formulations étudiées sont résumées dans le tableau 15.

Il ressort du tableau 15 que le module de traction de tous les mélanges nanocomposites TPV/argile est supérieur à celui du mélange TPV sans argile. Par ailleurs, le module de traction du mélange contenant 2.5 % en argile (TVN2.5) est 80 % plus grand que celui du mélange TPV sans argile ; et le module du mélange contenant 5 % en argile (TVN5) est 16 % plus grand que celui du mélange de contrôle ou de référence contenant 20 % de talc (TVTM20). Le module de traction des mélanges nanocomposites TPV/argile augmente quand la concentration en argile augmente.

Echantillon	Module de traction	Résistance à la traction	Allongement à la rupture
	(Kgf/cm ²)	(Kgf/cm ²)	(%)
TPV	120	42	150
TVN2.5	202	67	219
TVN5	264	62.5	199
TVN7.5	325	61	203
TVTM20	227	98.5	247

Tableau 15. Propriétés mécaniques du mélange TPV et de ses nanocomposites [13].

Le tableau 15 montre que pour le mélange TVTM20 il faut une grande quantité de talc (renfort conventionnel ou classique) pour avoir une augmentation notable du module de traction ; ceci est dû à la faible aire de surface d'interaction que présente le talc. Toujours d'après le tableau 15, la résistance à la traction de tous les mélanges nanocomposites TPV/argile est supérieure à celle du mélange TPV sans argile.

L'augmentation de la résistance à la traction des mélanges nanocomposite est due à interaction favorable entre la matrice polymérique et le renfort. L'intercalation des chaines de polymère matriciel entre les feuillets argileux favorise l'interaction entre la matrice et le renfort (argile). Le tableau 15 montre également que la résistance à la traction des mélanges nanocomposites TPV/argile présente un maximum pour une concentration en argile égale à 2.5 % ; ceci est dû au fait qu'aux grandes concentrations en argile des agglomérats argileux se forment dans la matrice. Ces agglomérats provoquent alors des points de concentration des contraintes ; et durant la déformation en tension le matériau tendra à se déformer d'une manière cassante (« brittle ») et donc ce matériau présentera une faible résistance à la traction [13].

II.1. 5. Etude des propriétés de résistance aux solvants du mélange polypropylène/EPDM/Argile

Les mesures de résistance aux solvants du mélange polypropylène/EPDM/Argile ont été effectuées sur des échantillons de forme circulaire préparés par moulage par compression. L'échantillon de chaque formulation a été immergé dans du toluène (solvant) durant deux jours à 25 °C et durant 1 heure à 100 °C [13]. Le taux de gonflement (ou « prise ») par le solvant a été calculée à partir de la formule suivante :

Taux de gonflement par le solvant (%) = $(W_2-W_1)/W_1*100$

 W_2 représente la masse de l'échantillon gonflé par le solvant et W_1 représente la masse de l'échantillon sec. Les résultats obtenus par les auteurs [13] sont consignés dans le tableau 16. **Tableau 16.** Tableau 16. Taux de gonflement par le solvant du mélange TPV et de

Echantillon	Taux de gonflement à 25°C	Taux de gonflement
	(%)	(%)
TPV	48.7	63
TVN2.5	42.8	49.2
TVN5	35.7	46.1
TVN7.5	22.4	36.8

ses nanocomposites [13].

Il ressort du tableau 16 que le taux de gonflement par le solvant (toluène) diminue quand la concentration en argile augmente. A 25 °C du mélange TPV pur est 48.7 % alors que celle du mélange du mélange TVNT7.5 est égale à 22.4 %. Le taux de gonflement par le toluène est, pour tous les échantillons, plus élevé à 100 °C qu'à 25 °C. La diminution du taux de gonflement par le solvant diminue quand la concentration en argile augment s'explique par des interactions entre l'organo-argile et la matrice TPV [13]. Cette interaction mène à une formation à une couche de polymère liée aux plaquettes d'argile. Cette couche de polymère empêche les molécules de solvant de pénétrer dans l'espace inter-foliaire et donc elle rend difficile le gonflement par le solvant [13].. Plus la concentration en organo-argile augmente, plus la quantité de polymère liée aux plaquettes argileuses augmente et moindre est le taux de gonflement par le solvant.

II.1. 6. Conclusion relative à l'étude du mélange polypropylène/EPDM/Argile

Les auteurs [13] ont produit un mélange TPV/argile nanocomposite ayant une structure intercalée et possédant des propriétés mécanique améliorées par rapport au mélange TPV sans argile ou contenant 20 % de talc. Le module de stockage des mélanges TPV/argile augmente quand la concentration en argile augmente et ceci dans le domaine du plateau caoutchouteux. Le taux de gonflement par le toluène diminue quand la concentration en argile augmente. Enfin ces auteurs mettent l'accent sur le fait que lorsque la concentration en argile augmente, la température Tg de la phase polypropylène des mélanges nanocomposites TPV/argile augmente alors que celle de la phase élastomère reste constante.

II.2. Etude du mélange Nylon 6/Ultra fine poudre de caoutchouc (UFPR)/Argile

Dans ce paragraphe (II.2) on va présenter les principaux résultats obtenus par W Dong et ses collaborateurs [14] dans leur étude du système Nylon 6/Ultra fine poudre de caoutchouc (UFPR)/Argile non modifiée organiquement. Ces auteurs [14] ont étudié l'effet de trois type de poudre de caoutchouc ultra fine (ou ultra divisée) sur les propriétés du mélange Nylon 6/argile non modifiée. La poudre de caoutchouc ultra fine est utilisée comme agent améliorant la résistance aux chocs. L'intérêt de l'étude du système Nylon 6/Ultra fine poudre de l'argile n'est pas nécessaire.

II.2. 1. Matériel utilisé et préparation des échantillons

Le nylon 6 utilisé est de grade commercial et il possède une masse moléculaire moyenne égale à 33.00 g. Le latex de type butadiène styrène vinyle-pyridine possède un contenu solde de 41 % et une taille moyenne des particules élastomères égale à 150 nm. Le latex de type Acrylate possède un contenu solde de 55 % et une taille moyenne des particules élastomères égale à 150 nm. Le latex de type Silicone possède un contenu solde de 30 % et une taille moyenne des particules élastomères égale à 150 nm. Le latex de type Silicone possède un contenu solde de 30 % et une taille moyenne des particules élastomères égale à 100 nm. La montmorillonite sodique possède une capacité d'échange cationique (CEC) égale à 90 meq/100g [14] .Trois types de Ultra fine poudre de caoutchouc (UFPR)/, à savoir : butadiène styrène vinyle-pyridine (VP-UFPR) ; acrylate UFPR (A- UFPR) et la silicone UFPR (S- UFPR) ont été préparées par les auteurs [14] selon une technique brevetée. La figure 2.50 montre le schéma de préparation du composite Nylon 6/UFPR/Argile.

La poudre de montmorillonite sodique a d'abord été dispersée dans de l'eau distillée en utilisant un agent émulsifiant durant 30 minutes afin d'obtenir une suspension contenant 2 % en poids d'argile. Le latex de caoutchouc irradié a été ajouté à la suspension selon un rapport masse de caoutchouc/masse d'argile égale à 4/1, et le tout a été mélangé durant 60 minutes jusqu'à former un mélange uniforme dans lequel les plaquettes d'argile et les particules de caoutchouc sont intimement interpénétrées.



Figure 2.50. Schéma de préparation du composite Nylon 6/Ultra fine poudre de caoutchouc (UFPR)/Argile [14].

Trois type de Ultra fine poudre de caoutchouc/ Montmorillonite (UFPRM), à savoir : butadiène styrène vinyl-pyridine (VP- UFPR) ; acrylate UFPR (A- UFPR) et la silicone UFPR (S- UFPR peuvent alors être obtenues après séchage à l'état pulvérisé (« spray drying ») des trois différents mélanges. Finalement les mélanges nanocomposites Nylon 6/UFPRM et des mélanges Nylon 6/UFPR ont été préparés par mélangeage à l'état fondu selon les compositions données par le tableau 17.

Tableau 17. Composition des échantillons à base de Nylon-6, UFPR et Montmorillonite [14]

Sample code	Composition (wt.)								
	Nylon-6	VP-UFPR	VP-UFF (VP-UF 4/1, wL/	PRM PR/MMT = wt.)	A-UFPR	A-UFPR	A-UFPRM (A-UFPR/MMT = 4/1, wt/wt)	S-UFPR	S-UFPRM (S-UFPR/MMT = 4/1, wt/wt.)
Nylon-6	100	-	-	1	-	_	-	-	-
PA-1-R	100	10	-		-	-	-	-	-
PA-2-R	100	-	-		10	10	-	-	
PA-3-R	100	-	-		-	-	-	10	-
PA-1	100	-	10		-	-	_	_	
PA-2	100	-	-		-	-	10		-
PA-3	100	-	-		_	_	_	_	10

Les composites Nylon-6/ UFPRM et Nylon 6/UFPR ont été préparés comme suit : le Nylon-6 et le UFPRM (ou UFPR) et le stabilisant Irganox 1010 (0.3 % en poids) ont été mélangés dans un mixer à haute vitesse selon la composition donnée par le tableau 17. Ensuite le mélange a été envoyé dans une extrudeuse à double vis co-rotatives (ZSK-25, Werner & Pleiderer, L/D =30) à 250 °C de température de vis et une vitesse de vis valant 300 rpm, avec un débit de 10kg/heure. De plus, avant le mélangeage, le Nylon 6 et le UFPRM (ou UFPR) ont été séchés à 100°C et 80 °C respectivement durant 6 heures dans un four à air pressurisé. Dans le but d'étudier la dispersion du UFPR et l'argile au cours du mélangeage à l'état fondu, le mélangé formé de VP-UFPRM (10%), Nylon 6 (89.7 %) et l'Irganox 1010 (0.3 %) a été mélangé à l'état fondu à 230 °C dans un mixer de type Haake Rheomix avec une vitesse du rotor égale à 100 rpm durant 4 minutes et 8 minutes. Quand le temps de mélangeage atteint 4 minutes, un échantillon du mélange est extrait et rapidement refroidi. Les échantillons mélangés durant 4 minutes et 8 minutes ont été utilisés pour l'analyse morphologique [14].

II.2. 2. Etude des mélanges Nylon 6/UFPRM par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au moyen d'un diffractomètre de type SHIMADSU D/Max 2500VB2+/PC, avec une vitesse d'analyse valant 1°/min et avec une longueur d'onde égale à 0.15 nm [14]. L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a été effectuée au moyen d'un microscope de type Philips TECNA I20. Des sections ultrafines (découpées à partir d'échantillons obtenus par moulage à injection) ayant des épaisseurs égales allant de 50 à 100 nm ont été cryotomisées ou cryo- découpées à -80 °C. Le contraste à été intensifié par recouvrement des sections ultra-fines des échantillons à examiner par une solution aqueuse de OsO_4 [14]. La figure 2.50 montre les spectres DRX de l'argile non modifiée (MMT) ainsi que des mélanges PA-1, PA-2 et PA-3.



Figure 2.50. Spectres de diffraction des rayons X de l'argile non modifiée (a) ainsi que des mélanges PA-1(b), PA-2 (c) et PA-3(d) [14].

Il ressort de la figure 2.50 que l'argile non organiquement modifiée (MMT) présente un pic du plan de diffraction 001 à $2\theta = 7.1$ °, correspondant à une distance inter-réticulaire égale à 1.25 nm. Par ailleurs, il n'existe aucun pic sur les spectres DRX des mélanges PA-1, PA-2 et PA-3, ce qui suggère que les plaquettes argileuses sont exfoliées dans la matrice Nylon-6. La figure 2.51(A) montre que la majorité des particules de UFPR particules de couleur noir) sont bien dispersées dans la matrice Nylon -6, et ceci est dû à une bonne compatibilité entre le butadiène styrène vinyl-pyridine UFPR et le Nylon -6. En même temps, les feuillets argileux sont bien exfoliés dans la matrice Nylon -6 parmi les particules de l'UFPR, ce qui concorde bien avec les résultats de l'analyse DRX.



Figure 2.51. Images MET du mélange PA-1(A), PA-2 (B) et PA-3(C) [14].

Etant donné que les particules de caoutchouc acrylate et de caoutchouc silicone sont difficile à observer par TEM, seulement les plaquettes d'argile exfoliées peuvent être vues dans les images MET de la figure 2.51(B) et 2.51 (C). Selon les résultats obtenus à partir des analyses MET et DRX, il apparaît que les plaquettes argileuses sans modification organique sont bien exfoliées dans le Nylon-6 avec l'aide de l'UFPR, même si le A-UFPR et le S-UFPR ont une mauvaise compatibilité avec le Nylon-6 relativement au VP-UFPR. Autrement dit, tous les UFPR peuvent aider l'argile non-modifiée à s'exfolier dans le Nylon-6 malgré qu'ils soient compatibles à des degrés divers avec le Nylon-6.

II.2. 3. Etude des propriétés mécaniques des mélanges Nylon 6/UFPRM et Nylon 6/UFPR

Les essais de traction et de flexion ont été effectués, respectivement, selon les normes ASTMD-638 et ASTMD-790, en utilisant un appareil de type Instron modèle 4466 [14]. Les essais de résistance aux chocs ont été réalisés selon la norme ASTMD-256 sur un appareil de marque CEAST (art Dong 2006).

Les mesures de la température de distorsion par la chaleur (HDT) ont été effectuées selon la norme ASTMD-648 au moyen d'un appareil de type HD-PC(art Dong 2006). Le tableau 18 résume les résultats obtenus, par les auteurs [14], pour les propriétés mécaniques du Nylon-6 pur et des mélanges Nylon 6/UFPRM et Nylon 6/UFPR.

Il ressort du tableau 18 que pour les mélanges à base de Nylon-6 et de 10 % en poids de UFPR, seulement l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs (respectivement à 23 °C et -20 °C) sont améliorés par rapport au Nylon-6 pur.

Echantillon	Allongement	Résistance	Résistance	Module de	Température
	A la rupture(%) aux chocs Izod (23°C)	aux chocs Izod (-20°C)	flexion (GPa)	de déflexion (°C)
Nylon 6	51	41.2	34.9	2.44	54.0
PA-1-R	80	131	82.1	1.94	51.8
PA-2-R	84	82.2	62.8	2.05	54.9
PA-3-R	55	71.9	54.4	2.27	54.1
PA-1	69	121	83.5	2.61	62.1
PA-2	78	96	70.4	2.73	62.7
PA-3	72	74.7	61.6	2.71	61.8

Tableau 18. Propriétés mécaniques des échantillons à base de Nylon-6, UFPR et Montmorillonite [14].

Cependant les mélanges à base de Nylon-6 et de 10 % en poids de l'UFPRM présentent non seulement des valeurs élevées de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs, mais ils présentent aussi des valeurs élevées du module de flexion et de la température de fléchissement ou de distorsion sous charge par rapport au Nylon-6 pur. Autrement dit, les nanocomposites Nylon-6/UFPRM présentent un équilibre des propriétés mécaniques, à savoir : résistance aux chocs, rigidité et résistance à la chaleur simultanément améliorées.

Le tableau 18 montre également que le module de flexion et la température de distorsion par la chaleur (Heat distorsion temperature) des trois échantillons Nylon-6/UFPRM sont comparables, ce qui suggère que les trois types de Nylon-6/UFPRM ont les mêmes rigidités et résistance à la chaleur. Autrement dit, les constituants UFPR, qui possèdent des compatibilités différentes avec le Nylon-6, n'ont aucune influence notable sur la rigidité et la
résistance à la chaleur des composites Nylon-6/UFPRM. Cependant, PA-1, l'échantillon modifié avec le VP-UFPRM présente une grande résistance à l'impact relativement aux échantillons PA-2 et PA-3. Le tableau 18 révèle que le constituant VP-UFPRM est plus efficace pour améliorer les propriétés de résistance à l'impact du nylon-6.

II.2. 4. Etude des propriétés d'inflammabilité des mélanges Nylon 6/UFPRM et Nylon 6/UFPR

L'étude des propriétés d'inflammabilité des mélanges Nylon 6/UFPRM et Nylon 6/UFPR a été effectuée en exposant les échantillons à un Calorimètre de type cone selon la norme ISO5660 opérant avec un flux de chaleur égal à 35 kW/m². Les échantillons ont été préparés par moulage par compression et possèdent les dimensions suivantes : 100 x 100 x 4 mm³. Les paramètres suivants ont alors été évalués : vitesse de dégagement de la chaleur (heat release rate : HHR) ; pic de vitesse de dégagement de la chaleur (peak heat release rate : PHHR) ; chaleur de combustion effective (effective heat combustion : EHC) ; quantité dégagée de dioxyde de carbone (mean CO₂ yield); quantité dégagée de monoxyde de carbone (mean CO yield) et l'aire spécifique d'extinction (specific extinction area : SEA) qui représente l'aire spécifique des cendres résultant de la combustion. Les résultats obtenus à partir des tests d'inflammabilité par calorimétrie cone sont résumés dans le tableau 19.

Tableau 19. Propriétés d'inflammabilité des échantillons à base de Nylon-6, Nylon 6/UFPRM et

Nylon 6/UFPR [14].

Samples	Peak HRR (kW/m ²) (1%)	Mean HRR (kW/m ²) (⊿%)	Mean EHC (MJ/kg)	Mean SEA (m ² /kg)	Mean CO yield (kg/kg)	Mean CO ₂ yield (kg/kg)
Nylon-6	790	370	26	179	0.02	2
PA-I-R	761 (4)	350 (5)	27	193	0.02	2
PA-2-R	683 (14)	348 (6)	26	161	0.02	2
PA-3-R	317 (60)	129 (65)	25	275	0.02	2
PA-1	510 (33)	288 (22)	27	249	0.02	2
PA-2	595 (25)	346 (7)	26	175	0.02	2
PA-3	249 (68)	110 (70)	24	262	0.03	3

Il ressort du tableau 19 que les deux mélanges PA-1-R et PA-2-R possèdent des valeurs identiques du PHRR et le mélange PA-3-R exhibe une valeur du PHRR 60 % plus basse relativement au Nylon-6. Cependant, les trois mélanges Nylon-6/UFPRM présentent une basse valeur du PHRR relativement aux mélanges Nylon-6/UFPR respectivement ; ce qui

dénote que le constituant UFPRM confère une meilleure résistance au feu au Nylon-6 que le constituant UFPR.

Le mélange PA-3 modifié avec le S-UFPRM présente une valeur du PHRR 68 % plus basse relativement au Nylon-6 pur, et même plus basse que celle des mélanges PA-1 et PA-2. Un comportement similaire est également noté en ce qui concerne le paramètre HRR. Par conséquent, le S-UFPRM est plus convenable pour la résistance au feu pour le Nylon-6.

II.2. 5. Analyse thermogravimétrique du Nylon 6 et des mélanges Nylon 6/UFPRM

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été effectuée au moyen d'un analyseur thermogravimétrique de type TGA 7 Perkin-Elmer, à une vitesse de chauffe égale à 10 °C/min sous un débit d'azote moléculaire égal à 50 ml/min [14].

La figure 2.52 montre les courbes TGA du Nylon 6 et des mélanges Nylon 6/UFPRM. Il ressort de cette dernière figure que les températures de décomposition du PA-3 (420 °C) et du PA-2 (418 °C) sont à peu près similaires et supérieures que celle du mélange PA-1 (410 °C).

Il est évident que les mélanges PA-2 et PA-3 présentent une stabilité thermique supérieure à celle du mélange PA-1. Cependant, les trois mélanges Nylon 6/UFPRM possèdent des températures de décomposition plus basses que celle du Nylon 6 (424 °C).



Figure 2.52. Courbes TGA du Nylon 6 et des nanocomposites Nylon 6/UFPRM [14].

Ceci peut être le fait de l'action catalytique de l'eau provenant de l'argile montmorillonite (eau de constitution ou résultante d'une réaction de dehydroxylation) [14].

II.2. 6. Analyse rhéologique du Nylon 6 et des mélanges Nylon 6/UFPRM

L'analyse rhéologique a été effectuée par les auteurs [14] au moyen d'un rhéomètre capillaire à 250 °C. La figure 2.53 montre les variations de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le Nylon 6 et pour les mélanges PA-1, PA-2 et PA-3. A partir de la figure 2.53, il a été relevé que la viscosité du mélange PA-1 est supérieure à celle du Nylon 6. Aux basses valeurs du taux de cisaillement, les viscosités des mélanges PA-2 et PA-3 sont similaires, mais le mélange PA-3 possède une viscosité beaucoup plus basse que celle de PA-2 aux valeurs élevées du taux de cisaillement.



Figure 2.53. Viscosité en fonction du taux de cisaillement du Nylon 6 et des nanocomposites Nylon 6/UFPRM [14].

Le mélange PA-3 présente une viscosité plus basse que celle du Nylon 6 pour toutes les valeurs du taux de cisaillement, ce qui suggère que le mélange Nylon 6/S-UFPRM possède une meilleure capacité de traitement (« processability ») que le Nylon 6 dans la majorité des applications. Tout ce qui précède montre que les mélanges nanocomposites Nylon 6/UFPRM possèdent une rigidité, une résistance à la chaleur et une ininflammabilité supérieures à celles des mélanges Nylon 6/S-UFPR. Les trois composites Nylon 6/S-UFPRM possèdent néanmoins des propriétés différentes. Le mélange Nylon 6/VP-UFPRM présente une résistance aux chocs supérieure et le Nylon 6/S-UFPRM affiche non seulement une ininflammabilité élevée, mais aussi une stabilité thermique et une capacité de traitement améliorées. De plus, le Nylon 6/A-UFPRM exhibe une résistance aux chocs et une stabilité

thermique élevées. Dans le but de comprendre l'effet de l'argile et des différents UFPR sur les propriétés du Nylon-6 /UFPRM, les auteurs [14] ont étudié le mécanisme de l'exfoliation de l'argile au cours du mélangeage à l'état fondu et ils ont également étudié les propriétés spéciales des différents UFPR.

II.2. 7. Etude du mécanisme de l'exfoliation de l'argile non modifiée au cours du mélangeage à l'état fondu

Les résultats des analyses MET et DRX révèlent que les feuillets argileux sans modification organique sont bien exfoliées dans le Nylon 6. Dans le but de comprendre le mécanisme de l'exfoliation de l'argile au cours du mélangeage à l'état fondu des clichés MET relatifs à la morphologie du composite Nylon 6/VP-UFPRM ont été pris a des temps de mélangeage différents. La figure 2.54 montre que pour un temps de mélangeage égal à 4 minutes, les particules d'UFPR sont allongés et beaucoup d'entre elle sont encore groupées ou agrégées dans le Nylon 6. Après 8 minutes les particules d'UFPR sont bien dispersées et les feuillets argileux sont exfoliés dans le Nylon 6. A partir des résultats de l'observation par microscopie électronique à transmission (MET), les auteurs [14] ont proposé un mécanisme pour décrire la dispersion de l'argile non modifiée dans le Nylon-6 au cours du mélangeage à l'état fondu, et la figure 2.55 résume ce mécanisme.



Figure 2.54. Images en microscopie électronique à transmission (MET) du mélange Nylon 6/VP-UFPRM (90/10) mélangé à l'état fondu durant 4 minutes (A) et 8 minutes (B) [14].

La figure 2.55 montre qu'au début du mélangeage (à l'état fondu) la structure interpartitionnée de l'UFPR et l'argile dans le mélange UFPRM est maintenue dans le Nylon-6 (fig 2.55.A). Etant donné que la contrainte de cisaillement se transmet facilement aux particules de l'UFPR, ces dernières s'allongent sous l'effet de cette contrainte. Au même moment, les feuillets argileux se dispersent dans le nylon-6 sous l'effet de l'élongation des particules de l'UFPR (fig 2.55.B).



Figure 2.55. Digramme schématique décrivant le mécanisme de dispersion de l'UFPRM dans le Nylon 6 [14].

Quand les particules d'UFPR sont fixées au nylon-6, les feuillets d'argile ne s'agglomèrent pas dû à l'effet de partitionnement des particules d'UFPR vis-à-vis de ces feuillets (fig 2.55.C). Donc, selon les auteurs [14], le point essentiel de l'exfoliation des plaquettes d'argile réside dans la structure inter-partitionnée de l'UFPR et l'argile dans le mélange UFPRM formé au cours de l'opération de pulvérisation – séchage (« spray-drying ») de la suspension latex de caoutchouc/argile. Etant donné que le mélange UFPRM contient deux phases, UFPR et argile, le mécanisme de l'exfoliation de l'argile dans le nylon-6 est assez différent du mécanisme d'exfoliation conventionnel dans le nylon-6 [15]. Par conséquent les trois UFPR peuvent aider l'argile non modifiée organiquement à s'exfolier dans la matrice nylon-6. Puisque l'exfoliation de l'argile améliore, en général, la rigidité et la résistance à la chaleur d'une matrice polymère, les trois nanocomposites nylon-6/UFPRM présentent des valeurs voisines de la rigidité et de la résistance au feu pour une même concentration en argile.

II.2. 8. Les effets de l'UFPR sur les propriétés des nanocomposites nylon-6/argile/UFPR

D'après les résultats obtenus par les auteurs [14], les constituants UFPR ne possèdent aucune influence sur la rigidité et la résistance à la chaleur des trois nanocomposites, mais ils influent sur la résistance aux chocs et la résistance au feu.

Le constituant VP-UFPR possède une bonne compatibilité avec le nylon-6, il en résulte que les particules de VP-UFPR se dispersent aisément dans le nylon-6, d'où une amélioration de la résistance aux chocs [15]. Concernant le silicone UFPR, le nylon-6/S-UFPRM nanocomposite présente une basse résistance aux chocs et ceci est dû à une mauvaise compatibilité entre le S-UFPR et le nylon-6. Cependant, le S-UFPR peut immigrer facilement vers la surface des échantillons, durant le brûlage, pour former une couche protectrice spéciale ; et ces couches protègent le matériau en profondeur. Par conséquent, la formation de ces couches protectrices réduit notablement l'inflammabilité du matériau. De plus le S-UFPR contient les groupes Si-O-R et la liaison Si-O possédant une énergie élevée, il en résulte que le nanocomposite nylon-6/S-UFPR présente une bonne stabilité thermique en plus d'une bonne capacité de traitement. Le mélange nylon-6/A-UFPRM possède une bonne stabilité thermique parce que le A-UFPR est moins riche en liaison double carbone-carbone. Par ailleurs, l'A-UFPR possède une meilleure compatibilité avec le nylon-6 que le S-UFPR ; par conséquent, le nanocomposite nylon-6/A-UFPRM possède une résistance aux chocs plus élevée que le nanocomposite nylon-6/S-UFPRM possède une résistance aux chocs plus

II.2. 9. Conclusions sur l'étude des mélanges Nylon 6/UFPRM et Nylon 6/UFPR

Les auteurs [14] ont étudiés trois nanocomposites de type nylon-6/argile non modifiée/caoutchouc. Les analyses MET et DRX ont révélée que les plaquettes d'argile non modifiée sont exfoliées dans la matrice nylon-6 avec l'aide des particules de l'UFPR. Il a été trouvé que les nanocomposites nylon-6/UFPRM exhibent non seulement une grande résistance aux chocs, une grande résistance à la chaleur, mais aussi une basse inflammabilité. Par ailleurs, les nanocomposites nylon-6/UFPRM possèdent une rigidité élevée, une grande résistance à la chaleur et une inflammabilité plus basse que les composites nylon-6/UFPR. Le mécanisme d'exfoliation de l'argile non modifiée révèle que la structure spéciale interpartitionnée de l'UFPR et l'argile dans l'UFPRM est le facteur clé pour atteindre une bonne

dispersion des feuillets argileux. En conséquence, les trois UFPR, qui possèdent des compatibilités différentes avec le nylon-6, peuvent tous aider l'argile à s'exfolier dans le nylon-6, et il en résulte des améliorations identiques pour la rigidité et la résistance à la chaleur du nylon-6 pour une même concentration en argile. Autrement dit, les UFPR qui possèdent des compatibilités différentes avec le nylon-6 n'affectent pas notablement la rigidité et la résistance à la chaleur des nanocomposites formés. Cependant, les différentes UFPR conduisent à des propriétés supérieures différentes des trois nylon-6 nanocomposites.

Les nanocomposites nylon-6/VP-UFPRM présentent une résistance aux chocs élevés et cela est dû à une bonne compatibilité du VP-UFPRM avec le nylon-6. Les nanocomposites nylon-6/S-UFPRM présentent une grande résistance au feu, une bonne capacité de traitement et une bonne résistance à la chaleur. De plus le nanocomposite nylon-6/A-UFPRM présente une stabilité thermique et une résistance aux chocs équilibrés.

II.3. Etude du système Poly (éthylène-co-vinyle acétate)/Caoutchouc naturel/organomontmorillonite (EVA/NR/OMMT)

Dans ce paragraphe (II.3), on va présenter les principaux résultats obtenus par J. Sharif et ses collaborateurs [17] dans leur étude du composite Poly(éthylène-co-vinyle acétate)/Caoutchouc naturel/organo-montmorillonite. Le composite NR/EVA est étudié parce que l'ajout de NR à l'EVA augmente l'élasticité à l'état fondu du mélange et la présence de l'EVA augmente la résistance à la dégradation thermique du mélange [17].

Les auteurs [17] ont caractérisé le mélange Poly(éthylène-co-vinyle acétate)/Caoutchouc naturel en présence de trois type d'argile, à savoir : une argile montmorillonite sodique non traitée organiquement (Na-MMT), une argile montmorillonite modifiée par un ion ammonium (agent modifiant ou surfactant) de type dimethyl dihydrogenated tallow (C20A) et enfin une argile montmorillonite modifiée ou traitée organiquement par une amine dodecyl (DDA-MMT). Ces argiles ont été acquises chez des fournisseurs différents. Le caoutchouc naturel utilisé par les auteurs [17] est de grade SMRL.

Le Poly(éthylène-co-vinyle acétate) (EVA) utilisé possède une densité égale à 0.94 et contient moins de 18 % en poids de vinyle acétate et possède un indice d'écoulement à l'état

fondu égal à 2.4 g/10 min (mesuré à 190°C sous 2.16 kg de charge). Dans tous les échantillons étudiés, les auteurs ont gardé constant le rapport EVA/NR (égal à 60/40).

Les grains de l'EVA ont d'abord été malaxés dans un malaxeur de type interne (Haake) à une température égale à 125 °C et une vitesse égale à 50 rpm durant 1 minute (art sharif 2006). Le caoutchouc naturel (NR) a été ensuite introduit dans le malaxeur et à été mélangé à l'EVA durant 2 minutes, ensuite l'argile (en quantité étudiée) a été ajoutée et mélangé au reste des ingrédients durant 7 minutes [17]. Le mélange à été par la suite compressé à 125 °C et 110 Kg/cm² et ensuite compressé à froid durant 4 minutes pour finalement obtenir des plaques de 1 mm et 3 mm d'épaisseur [17].

II.3.1. Etude du système EVA/NR/OMMT par diffraction des rayons X

L'étude du système EVA/NR/OMMT par diffraction des rayons X a été effectuée par les auteurs [17] à température ambiante au moyen d'un diffractomètre de type Shimadzu 600, opérant à 30 kV et 30 mA sous une longueur d'onde égale à 1.54 Å. L'analyse a été effectuée dans l'intervalle 2-10° à une vitesse valant 1°/min.

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que l'argile Na-MMT est faiblement intercalée par les macromolécules du NR et de l'EVA et ceci est dû au caractère hydrophile de cette argile [17]. L'analyse a révélé que pour une concentration en argile Na-MMT égale à 1 % en poids la distance interfoliaire devient maximale et égale à 13.31 Å. Les particules d'argile Na-MMT sont simplement incorporées sous forme d'agglomérats dans la phase élastomère SMRL [17].

Concernant l'argile C20A, L'analyse par diffraction des rayons X a révélé qu'elle est fortement intercalée par les chaines du mélange NR/EVA et que pour une concentration en argile C20A égale à 5 % en poids la distance interfoliaire devient maximale et égale à 37.93 Å. En ce qui concerne l'argile DDA-MMT, L'analyse a révélé qu'elle est aussi fortement intercalée par les chaines du mélange NR/EVA et que pour une concentration en argile DDA-MMT égale à 3 % en poids la distance interfoliaire devient maximale et égale à 38.21 Å [17]. Par ailleurs, il a été observé l'absence de pic de diffraction pour le composite EVA/NR// DDA-MMT pour une concentration en argile DDA-MMT égale à 1 % en poids.

Les auteurs [17] expliquent l'absence de ce pic par la faible concentration de l'argile ou par la formation d'un nanocomposite exfolié.

II.3.2. Etude du système EVA/NR/OMMT par microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse MET a été effectuée [17] au moyen d'un microscope électronique de type : Leo 912AB, sous un voltage accélératif valant 120 kV. Les échantillons ont été préparés avec un microtome de type Reichert Jung Ultracut E équipé d'une unité de cryo-sectionnement. Des sections très fines de 90 nm ont été découpées au moyen d'un couteau au diamant refroidi à - 120 °C [17].

La figure 2.56 montre des micrographies MET du mélange EVA/NR/3DDA-MMT et du mélange EVA/NR/3C20A. Ces deux mélanges contiennent une concentration en argile (DDA-MMT et 3C20A) égale à 3 % en poids. La phase discontinue NR apparaît en couleur blanche. La phase continue EVA apparaît en couleur grise-claire. Les plaquettes d'argile apparaissent en traits noirâtres II ressort de la figure 2.56 que les plaquettes d'argile sont, dans chaque cas, empilés, intercalés et exfoliés. Il apparaît aussi que les plaquettes d'argile ont une grande tendance à se localiser dans la phase EVA (phase continue).

II.3.3. Etude du système EVA/NR/OMMT par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB a été effectuée par les auteurs [17] au moyen d'un microscope électronique à balayage de type FEI Quanta 400 opérant à 25 kV. Les surfaces fracturées dans de l'azote liquide (cryo-fracturation) ont été traitées par du toluène (pour dissoudre et donc éliminer la phase NR) durant 24 heures et séchées par la suite dans une étuve durant 24 heures. La figure 2.57 montre les micrographies MEB des mélanges EVA/NR/Na-MMT, EVA/NR/5C20A et EVA/NR/5DDA-MMT. Le mélange EVA/NR/Na-MMT présente des cavités grossières de taille variable, tandis que pour les mélanges nanocomposites (EVA/NR/5C20A et EVA/NR/5DDA-MMT) ces cavités sont plus petites et moins profondes. Les cavités du mélange EVA/NR/Na-MMT indiquent une incompatibilité entre l'argile hydrophile Na-MMT avec le polymère matriciel hydrophobe.



Figure 2.56. Micrographies MET des mélanges (a) EVA/NR/3DDA-MMT (1000 nm), (b) EVA/NR/3DDA-MMT (200 nm), (c) mélange EVA/NR/3DDA-MMT (500 nm), et (d) EVA/NR/3C20A (500nm) [17].

Les mélanges nanocomposites présentent quant à eux des surfaces plus lisses et une distribution des cavités (domaines de caoutchouc naturel) plus uniforme et plus resserrée. Ceci montre l'effet compatibilisant des argiles 5C20A et DDA-MMT par rapport à l'argile Na-MMT.

II.3.4. Etude des propriétés mécaniques de traction du système EVA/NR/OMMT

Les essais de traction ont été effectués par les auteurs [17] selon la norme ASTM D 417 avec une machine de traction de type Instron 4301. Les éprouvettes en forme d'haltères ont été étirées à une vitesse de 100 mm/min. Les résultats rapportés sont la moyenne de cinq mesures.





(h)



Figure 2.57. Micrographies MEB des mélanges (a) EVA/NR/Na-MMT , (b) EVA/NR/C20A, (c) EVA/NR/DDA-MMT [17]..

La figure 2.58 montre les variations du module de tension à 300 % en extension en fonction du pourcentage en argile. Il ressort de cette figure que le module des mélanges composites augmente en fonction du pourcentage d'argile. Cependant l'augmentation du module de EVA/NR/Na-MMT est plus faible que l'augmentation de EVA/NR/DDA-MMT quelque soit la concentration de l'argile.

La faible compatibilité entre l'argile non modifiée (Na-MMT) et le polymère matriciel est à l'origine de la faible distribution de cette argile (fig 2.56.a) et donc provoque une réduction de la rigidité.



Figure 2.58. Module de tension à 300 % en élongation du mélange EVA/NR en fonction du pourcentage en argiles DDA-MMT et C20A [17].

L'ajout, à faible concentration, de l'argile organiquement modifiée (DDA-MMT) accroit le module considérablement. En effet, le module du mélange à base de DDA-MMT est supérieur de 30 % au module du mélange non renforcé par l'argile. L'augmentation du module est due à l'effet renforçant de l'argile organiquement modifiée vis-à-vis du polymère matriciel. Il a été rapporté que l'argile exfoliée est le facteur principal responsable de l'amélioration de la rigidité pour les nanocomposites [18]. La figure 2.59 montre les variations de la résistance à la traction en fonction du pourcentage en argile. Il apparaît de la figure 2.59 que la résistance à la traction du mélange EVA/NR/C20A diminue quand le pourcentage de l'argile augmente, alors que la résistance à la traction en argile égale à 5 % et diminue par la suite quand le pourcentage de l'argile devient supérieure à 5 %. Par conséquent, l'effet renforçant de l'argile DDA-MMT est meilleur que celui de l'argile C20A. Les allongements à la rupture des mélanges NR/EVA/DDA-MMT et NR/EVA/C20A sont représentés au niveau de la figure 2.60.

Pour le mélange NR/EVA/DDA-MMT l'allongement à la rupture est maximal à 3 % en poids d'argile DDA-MMT.



Figure 2.59. Variations de la résistance à la traction du mélange EVA/NR en fonction du pourcentage en argiles DDA-MMT et C20A [17].

Pour le mélange NR/EVA/C20A l'allongement à la rupture est maximal à 1 % en poids d'argile DDA-MMT. On remarque à partir de la figure 2.59 que l'allongement à la rupture du mélange NR/EVA/C20A est meilleur que celui du mélange NR/EVA/DDA-MMT, ceci s'explique par une meilleure efficacité de l'ion modifiant de l'argile C20A par rapport à celui de l'argile DDA-MMT.



Figure 2.60. Variations de l'allongement à la rupture du mélange EVA/NR en fonction du pourcentage en argiles DDA-MMT et C20A [17].

II.3.5. Analyse mécanique dynamique (DMA) du système EVA/NR/OMMT

L'analyse mécanique dynamique (DMA) du système EVA/NR/OMMT a été effectué (art sharif 2006) au moyen d'un analyseur de type PerkinElmer 7E à trois points de fixation en flexion.

L'analyse à porté sur des échantillons rectangulaires (12.6 x 5 x 1 mm³) en faisant varier la température de -140 à 200 °C avec une vitesse de chauffe égale à 5 °C/min et une fréquence de 1 Hz. L'amplitude et la tension ont été fixées, respectivement, à 10 μ m et 110 % [17].

La figure 2.61 montre la variation du module de stockage du mélange NR/EVA/C20A en fonction de la température. Il ressort de cette figure que le module de stockage diminue quand la température augmente de -140 °C à 200 °C. Cette diminution est provoquée par la diminution de la rigidité du matériau à haute température. La figure 2.61 montre que l'incorporation de l'argile dans le mélange NR/EVA augmente le module de stockage. Le module de stockage augmente aussi par augmentation de la concentration en argile. Ces résultats sont en accord avec ceux du module tension mesurées à 23 °C. Il ressort de la figure 2.61 que le module de stockage du mélange NR/EVA contenant 10 % en poids d'argile C20A est égal à 1.2 10⁹ Pa, lequel est 40 % plus élevé que celui du mélange NR/EVA sans argile. L'amélioration du module de stockage est due à l'effet renforçant de l'argile.



Figure 2.61. Variations module de stockage du mélange EVA/NR en fonction du pourcentage en argiles C20A [17].

La figure 2.62 montre que le module de stockage du mélange NR/EVA/5DDA-MMT est plus élevé que celui du mélange NR/EVA. Inversement, le module de stockage du mélange NR/EVA/Na-MMT possède un module de stockage inférieur à celui du mélange NR/EVA et cela pour une température inférieure à la température de transition vitreuse (Tg). Pour une température supérieure à la température de transition vitreuse (Tg), le module de stockage est à peu près le même que celui du mélange NR/EVA ; ceci est dû, d'après les auteurs [17], à une incompatibilité entre l'argile Na-MMT et le mélange NR/EVA.



Figure 2.62. Variations du module de stockage du mélange EVA/NR en fonction du pourcentage en argiles C20A [17].

La figure 2.63 montre les variations du facteur d'amortissement tang δ (δ = module de stockage/module de perte) du mélange EVA/NR en fonction de la température et du pourcentage en argiles C20A. Il apparait de cette figure que le mélange EVA/NR présente deux pics relatifs à deux températures de transitions vitreuses, chacune relative à la phase NR et à la phase EVA. Ces deux pics distincts montrent clairement l'incompatibilité des deux constituants dans leur mélange binaire.



Figure 2.63. Variations du facteur d'amortissement $tang(\delta)$ (δ = module de stockage/module de perte) du mélange EVA/NR en fonction de la température et du pourcentage en argiles C20A [17].

L'incorporation de l'argile dans le mélange EVA/NR augmente les températures de transitions vitreuses du NR et de l' EVA. Les valeurs obtenues pour les températures de transitions vitreuses du NR et de l' EVA ainsi que l'aire sous les courbes sont données dans le tableau 20.

Echantillon	Tg de la phase NR (°C)	Aire sous la courbe pour NR	Tg de la phase EVA (°C)	Aire sous la courbe pour EVA
NR/EVA	-60.0	0.436	-11.1	1.302
NR/EVA/5C20A	58.7	0.343	-8.051	0.929
NR/EVA/10C20A	-56.9	0.192	-5.238	0.621

Tableau 20. Températures de transitions vitreuses Tg du NR et de l' EVA ainsi que l'aire sous les courbes des pics correspondant aux températures Tg pour les mélanges EVA/NR, EVA/NR5C20A et EVA/NR10C20A [17].

L'augmentation des températures Tg de NR et EVA s'explique par le degré de dispersion de l'argile dans le mélange nanocomposite [17]. Un tel comportement peut aussi s'expliquer par la restriction du mouvement des segments de polymère au voisinage de l'interface organiqueinorganique due à une grande adhésion entre le polymère et la surface de l'argile [19]. Il est bien connu que la valeur de Tg d'un polymère dépend de la mobilité des segments de chaine de la macromolécule. Par conséquent, si la macromolécule est rétractée, le mouvement de relaxation de la macromolécule devient difficile à la valeur initiale de Tg et ce mouvement de relaxation devient plus aisé à des températures plus élevées de Tg [19]. Quand les molécules d'EVA/NR sont intercalées entre les feuillets de l'argile, la conformation de chaine de la molécule EVA/NR ne change pas facilement due à la contrainte géométrique de confinement et à l'interaction entre le polymère et la surface de l'argile qui devient importante. Les changements dans la densité de l'empilement des chaines polymériques entraine une modification de la conformation et l'orientation des segments de chaine au voisinage des surfaces inorganiques de l'argile [19]. Il en résulte que le comportement dynamique des chaines d'EVA/NR en présence d'argile diffère des chaines d'EVA/NR en présence d'argile diffère des chaines d'EVA/NR en présence d'argile diffère des chaines d'EVA/NR en présence d'argile [19].

II.3.6. Analyse thermogravimétrique (TGA) du système EVA/NR/OMMT

L'analyse thermogravimétrique (TGA) du système EVA/NR/OMMT a été effectué au moyen d'un appareil de type perkinElmer TGA7 sur des échantillons de 10 mg avec une température allant de 50 à 700 °C, une vitesse de chauffe de 10 °C/minute et sous une atmosphère inerte d'azote (N₂) [19].

La figure 2.64 montre les courbes de dégradation du NR, de l'EVA et du mélange NR/EVA. Le caoutchouc naturel (NR) présente seulement une seule étape de dégradation avec une température de début de dégradation égale à 350 °C. L'EVA présente deux étapes de dégradation. La première étape est due au dégagement de l'acide acétique et commence à 290 °C, et la deuxième étape, impliquant la chaine de polyéthylène, débute à 390 °C et mène à une volatilisation complète du polymère. La figure 2.64 montre aussi que le mélange NR/EVA présente deux étapes de dégradation, la première est due à la phase NR avec toutefois une température de début de décomposition supérieure à celle du NR pur. Un tel comportement suggère que la présence de l'EVA augmente la stabilité thermique du NR dans le mélange EVA/NR. De plus aucune dégradation relative aux groupes acétates de L'EVA n'est visible au niveau de la figure 2.64. Ceci montre que l'EVA est aussi stabilisée thermiquement par mélangeage avec le NR.



Figure 2.64. Courbes de dégradation de (a) NR, (b) EVA et (c) mélange NR/EVA [17].

Les effets de l'argile sur la dégradation du mélange EVA/NR sont présentés au niveau de la figure 2.65. Il ressort de cette figure que la présence de l'argile C20A dans le mélange EVA/NR provoque une augmentation de la température de dégradation du mélange.

La stabilité thermique augmente du mélange EVA/NR augmente par augmentation de la concentration de l'argile de 3 à 5 % en poids. Une augmentation de la concentration de l'argile jusqu'à 10 % en poids n'améliore pas la stabilité thermique du mélange. La stabilisation thermique est optimale pour une concentration en argile égale à 5 %. L'ajout de l'argile retarde la décomposition du mélange EVA/NR par le biais de la formation d'une couche calcinée ou charbonneuse (« char »).aux basses concentrations et aux grandes concentrations en argile, aucune stabilisation thermique n'est observée. Un tel comportement s'explique par la proportion relative des feuillets argileux exfoliés et intercalés. Aux basses concentrations en argile, la structure exfoliée domine, mais la concentration de particules exfoliées n'est pas assez élevée pour promouvoir la stabilité thermique par la formation de la couche charbonneuse [17]. Quand la concentration en argile est élevée, la concentration en particules exfoliées augmente et la quantité de couche charbonneuse augmente et favorise la stabilité thermique et cela jusqu'à ce que la concentration en argile devient égale à 5 % en poids. Aux grandes concentrations en argile (10 % en poids), l'équilibre entre l'exfoliation et l'intercalation devient en faveur de l'intercalation et même si la couche charbonneuse se

forme toujours en grande quantité, la morphologie (intercalée) du nanocomposite ne favorise pas le maintien d'une bonne stabilité thermique [17].



Figure 2.65. Courbes de dégradation TG du mélange NR/EVA/C20A [17].

II.3.7. Conclusion relative au système EVA/NR/OMMT

L'argile organiquement modifiée a été partiellement exfoliée, partiellement intercalée et partiellement agrégées dans le mélange EVA/NR (60/40) comme l'ont montré les analyses MET et DRX et MEB. La rigidité du mélange EVA/NR a augmenté comme prouvé par l'augmentation du module de tension à 300 % en élongation. La résistance à la traction du mélange EVA/NR/ DDA-MMT a été améliorée par rapport à celle du mélange pur EVA/NR/C20A. Le module de stockage augmente en augmentant la concentration en argiles C20A et DDA-MMT entre -140 °C et 200 °C.

La température de transition vitreuse Tg augmente par effet renforçant de l'argile. L'analyse TGA a montré que la stabilité thermique du mélange EVA/NR/ est améliorée par ajout de l'argile organiquement modifiée C20A.

II.4. Etude du système Polypropylène/Polyéthylène Octene/OMMT

Dans ce paragraphe (III.4) on va présenter les principaux résultats obtenus par J. W. Lim et ses collaborateurs [20] dans leur étude du composite Polypropylène/Polyéthylène Octene/Montmorillonite organiquement modifiée (PP/POE/OMMT). Ces auteurs ont utilisés

le Polyéthylène Octene (POE) comme agent promoteur de la résistance aux chocs (« impact modifier ») car il a été mis au point récemment au moyen de la catalyse metallocene par la société Dow Chemical Company. Ce POE fabriqué par catalyse metallocene présente un niveau contrôlé de chaines latérales branchées le long de la chaine principale de la molécule. De plus, il présente une basse valeur de l'indice de polydispersité. Il en résulte de meilleurs propriétés rhéologiques et notamment une meilleure viscosité à l'état fondu et une capacité de traitement améliorée. Ces caractéristiques meilleures du POE confèrent à celui-ci de fortes potentialités pour obtenir un meilleur équilibre rigidité/résistance aux chocs, une fois mélangé au polypropylène, par rapport aux autres promoteurs de la résistance aux chocs (tels que EPDM ou EPR). Les formulations étudiées par les auteurs sont résumées dans le tableau 21. Le PP utilisé est de grade commercial (SM-240) avant un indice d'écoulement à l'état fondu égal à 25g/10 minutes (évalué à 230 °C et 2.16 kg) et une densité égale 0.9 g/cm³. Le POE utilisé possède un indice d'écoulement à l'état fondu égal à 0.5g/10 minutes et un contenu en octene égal à 25 % en poids. Le PP-g-AM utilisé contient 1 % en poids d'anhydride maléique (AM). L'argile utilisée (Nanomer 1.30P) est de type commercial, elle est à 70-75 % en poids à base de montmorillonite et elle est intercalée par 25 à 30 % en poids d'octadecylamine.

Formulation	PP (%)	Organoclay (%)	PPgAM (%)	POE (%)	
PP	100	0	0	0	
PP/F6/C6	88	6	6	0	
PP/F6/C6/E5	83	6	6	5	
PP/F6/C6/E10	78	6	6	10	
PP/F6/C6/E15	73	6	6	15	
PP/F6/C6/E20	68	6	6	20	

Tableau 21. Compositions des formulations étudiées du mélange PP/POE/OMMT [20].

II.4. 1. Etude du système PP/POE/OMMT par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au moyen d'un diffractomètre de type Siemens. L'analyse à été effectuée avec une résolution de 0.02 ° avec un intervalle d'analyse

allant de 1.5 ° jusqu'à 10°. La figure 2.66 montre les spectres de diffraction de rayon X du PP, de l'argile et du mélange PP/F6/C6. Cette figure montre quel le pic caractéristique de l'argile qui se situait à $2\theta = 3.4$ ° se trouve décalé vers les bas angles à $2\theta = 2.46$ °, signifiant que la distance interfoliaire de l'argile a augmenté en passant de 2.6 à 3.58 nm, et ceci suite à l'intercalation des chaines macromoléculaires du mélange entre les plaquettes d'argile. Cette intercalation est favorisée par la présence de compatibilisant PP-g-AM. En effet, les forces responsables de l'intercalation prennent naissance des fortes liaisons hydrogène formées entre le groupe anhydride maléique et les groupes hydroxyles (OH) des silicates [20].



Figure 2.66. Courbes de diffraction des rayons X du PP, de l'argile et du mélange PP/F6/C6 [20].

La figure 2.67 montre que l'ajout de 5 % de POE au mélange PP/F6/C6 provoque un décalage du pic caractéristique de l'argile vers $2\theta = 2.78^{\circ}$ et en augmentant la concentration du POE, la distance interfoliaire demeure à peu près constante et égale à 3.3 nm. Donc l'augmentation de la concentration du POE n'a à peu près aucune influence sur l'intensité d'intercalation de l'argile. Par conséquent le POE ne joue pas un rôle de promoteur d'intercalation pour le système PP/F6/C6 et d'après les auteurs ceci est dû au fait que le POE est non-polaire.

II.4. 2. Etude des propriétés mécaniques du système PP/POE/OMMT

Les propriétés mécaniques de tension et de flexion ont été effectués, respectivement, selon les normes ASTM D638 et ASTM D790, à température ambiante, en utilisant un appareil

universel de traction de type Instron 5567. Des vitesses de 50 et 3 mm/minute ont été utilisées pour l'essai de traction et de flexion. Les essais de résistance aux chocs Izod ont été effectués, à température ambiante, sur des spécimens entaillés en utilisant une machine d'essai de résistance aux chocs de type Toyoselki. Pour chaque formulation, cinq échantillons ont été testés et les résultats sont la moyenne de cinq mesures [20].



Figure 2.67. Courbes de diffraction des rayons X du mélange PP/F6/C6 contenant différents pourcentage (5, 10, 15 et 20 % en poids) en composant élastomère POE (symbolisé par la lettre E) [20].

Les effets de l'ajout de 6 % en poids d'argile (1.30P) et 6 % en poids de compatibilisant (F6) sur les propriétés mécaniques du mélange PP/F6/C6 sont résumées dans le tableau 22.

Tableau 22. Propriétés mécaniques du mélange PP/PP-g-AM/OMMT [20].

Formulation	Module de Young	Resistance de traction	Module de Flexion	Resistance de flexion	Resistance
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	aux chocs
					(kJ/m^2)
РР	1152	21.6	901.2	26.7	9.3
PP/F6/C6	1414	21.6	1111.8	28.9	6.2

Il ressort du tableau 22 que l'ajout de 6 % en poids d'argile (1.30P) provoque une augmentation de la rigidité du fait qu'il y a augmentation de 18 et 24 % du module de Young et du module de flexion. De plus, l'ajout de 6 % en poids d'argile (1.30P) augmente légèrement la Resistance de flexion et maintient la résistance de traction. L'amélioration de la rigidité et de la résistance de flexion montre que l'argile possède un effet renforçant. Le tableau 22 montre également que l'ajout de 6 % en poids d'argile diminue la résistance aux chocs du polypropylène de 9.3 à 6.2 kJ/m² et ceci est attribué à l'agrégation des particules d'argile [20]. L'effet d'incorporation du POE sur la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture est illustré au niveau de la figure 2.68.



Figure 2.68. Effets du composant élastomère POE sur la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture du mélange PP/F6/C6 [20].

La figure 2.68 montre que l'ajout de POE améliore la résilience ou résistance aux chocs ainsi que l'allongement à la rupture de la matrice polypropylène. La résistance aux chocs augmente de 6.2 à 17.8 kJ/m² (à peu près 190 % d'augmentation) et ceci par ajout de 20 % en poids de POE. Un tel résultat est semblable à celui obtenu par Premphet et Paecharoenchai [21] qui ont trouvé que l'ajout de 10 % en poids de POE au polypropylène pur provoque une amélioration notable de la résistance aux chocs de ce dernier. L'efficacité du POE vis-à-vis de l'amélioration de la résistance aux chocs du polypropylène s'explique par la compatibilité du mélange PP/POE [21]. La figure 2.68 montre que la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture varie dans le même sens et que l'action du POE en tant que promoteur de

résilience est optimale quand la concentration de celui-ci se situe entre 5 et 15 % en poids. La figure 2.69 montre que l'augmentation de la résistance aux chocs se fait au détriment des propriétés de traction et de flexion. Cette dernière figure montre que le module de Young, le module de flexion, la résistance de traction et la résistance de flexion décroissent presque linéairement quand la concentration en POE augmente. Ces observations sont générales aux systèmes polymère thermoplastique /élastomère/argile et s'expliquent par l'effet ramollissant ('softening effect') apporté par la phase élastomère à la matrice [21].



Figure 2.69. Effets de la concentration massique du composant élastomère POE sur les modules de Young et de flexion ainsi que les résistances de traction et de flexion du mélange PP/F6/C6 [21].

II.4. 3. Etude du système PP/POE/OMMT par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les auteurs [21] ont examiné la morphologie de phase du composite PP/POE/OMMT au moyen d'un microscope électronique à balayage de type Philips ZL40 opérant à 10 kV. Les échantillons examinés ont été fracturé par cryogénie dans de l'azote liquide et gravés par de l'heptane à 50 °C durant 3 heures pour extraire la phase élastomère POE. Ensuite les échantillons ont été recouverts par une couche dorée avant d'être examinés sous des grossissements de 500 et 1000 fois. La figure 2.69 montre la morphologie de phase du mélange PP/PP-g-AM/argile/POE pour des concentrations en composant élastomère POE valant 5, 10, 15 et 20 % en poids. Les cavités observées dans la figure 2.69 résultent de l'extraction de la phase élastomère POE par l'heptane.

Les photomicrographies de la figure 2.69 montrent que tous les échantillons examinés présentent une morphologie à phase dispersée et à phase continue ou de type diphasique. Par ailleurs, les domaines de POE sont dispersés uniformément et aléatoirement dans la matrice. Les domaines dispersés de POE jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la résistance aux chocs [21]. Il des photomicrographies de la figure 2.69 montrent que la quantité de hase discrète POE augmente quand la concentration de ce dernier augmente dans le mélange. De plus, la taille et la forme de particules dispersées (de POE) sont similaires quand les concentrations du POE sont égales à 5 et 10 % en poids. Quand la concentration de la phase élastomère devient égale à 20 % en poids, la taille moyenne des particules de POE devient plus grande et leurs formes changent passant d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale causées par la présence de population s à grandes tailles dans le système [21].



Figure 2.69. Photomicrographies MEB des mélanges PP/F6/C6/E5 (figs 2.69 a et b), PP/F6/C6/E10 (figs 2.69 c et d), PP/F6/C6/E20 (figs 2.69 e et f) [21].

II.4. 4. Conclusion relative au système PP/POE/OMMT

Le mélangeage du PP, l'argile organiquement modifiée et le POE avec le PP-g-AM comme compatibiliseur a été préparé à l'état fondu avec succès au moyen d'une extrudeuse double vis. L'analyse DRX a montré que le mélange PP/argile/POE/PP-g-AM possède une structure intercalée Le module de Young et le module de flexion sont améliorés significativement par ajout de 6 % en poids d'argile organiquement modifiée. Le module de Young, le module de flexion, la résistance de traction et la résistance de flexion diminuent, relativement au mélange PP/argile/ PP-g-AM au fur et à mesure que la concentration du POE augmente jusqu'à 20 % en poids. Cependant, la résistance aux chocs Izod de l'échantillon entaillé augmente notablement de 6.2 kJ/m² pour le mélange PP/argile/ PP-g-AM jusqu'à 17.8 kJ/m² pour le mélange PP/argile/ PP-g-AM additionné de 20 % en poids de POE, montrant que le POE est un promoteur de résilience efficient pour le mélange PP/argile/ PP-g-AM. Ceci compense la perte de résilience due à l'ajout d'argile organiquement modifiée. L'analyse MEB a révélé une morphologie à deux phases dans laquelle POE sous forme de particules ou domaines est finement et uniformément dispersée dans la matrice PP. Une augmentation de la concentration massique du POE contribue à l'accroissement de la taille moyenne des particules de POE et l'aspect de ces dernières évolue d'une forme sphérique à une forme plus ellipsoïdale.

II.5. Etude du système polyamide 6/EPDM-g-AM/Argile (PA6/EPDM-g-AM/OMMT)

Dans ce paragraphe (III.6) on va présenter les principaux résultats obtenus par K. Wang et ses collaborateurs [22] quant à leur étude du composite PA6/EPDM-g-AM/ Argile. Ces auteurs ont utilisé deux méthodes de mise en œuvre, à savoir, méthode classique de moulage par injection et la méthode dynamique de moulage par injection : DPIM (« Dynamic packing injection molding ») ; ils ont ensuite comparé l'effet de ces deux méthodes ainsi que l'effet de séquence de mélangeage sur les propriétés du composite PA6/EPDM-g-AM/ Argile.

Le polyamide utilisé par les auteurs possède une densité égale à 1.13 g/cm3 et un indice de fluidité à l'état fondu (mesuré à 230 °C sous 2.16 kg) égale à 36 g/10 minutes.

Le constituant élastomère EPDM greffé par l'anhydride maléique (EPDM-g-AM) possède une densité égale à 0.84 g/cm³, un indice de fluidité à l'état fondu (mesuré à 230 °C sous 2.16 kg) égal à 5 g/10 minutes. L'argile utilisée est une montmorillonite sodique (capacité d'échange cationique égale à 68.8 mmole/100g modifiée organiquement par échange cationique avec le bromure de di-octadécyle di-méthyle ammonium

Les auteurs [22] ont utilisés quatre séquence de mélangeage, à savoir : PA6 + EPDM-g-AM + argile (mélange N1), (PA6 + EPDM-g-AM) + argile (mélange N2), (PA6 + argile) + EPDM-g-AM (mélange N3), et (EPDM-g-AM + argile) + PA6 (mélange N4). Pour le mélange N1, tous les constituants ont été mélangés simultanément, alors que pour les mélanges N2, N3 et N4 les deux constituants entre parenthèse ont été d'abord mélangés entre eux et le mélange résultant à été par la suite mélangé avec le troisième constituant. Les pourcentages massiques de l'EPDM-g-AM et l'argile sont de 20 et 4 % respectivement. Par ailleurs, des mélanges nanocomposites PA6/ EPDM-g-AM /argile élaborés en une seule étape ont également été préparés avec des concentrations massiques de l'EPDM valant 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 40 % et des concentrations massiques en argile valant 1 et 4 %. Le mélangeage à l'état fondu des constituant à été effectué au moyen d'une extrudeuse (TSSJ-28) à double vis co-rotatives. La vitesse des vis a été de 120 rpm et le profil de température des vis a été comme suit : 190-220-230-230-220 °C. L'extrudât sortant de l'extrudeuse à été moulé par injection par la méthode classique et par une méthode dynamique de moulage par injection : DPIM en utilisant autant que possible les mêmes conditions opératoires. Le schéma de la méthode dynamique de moulage par injection (DPIM) est représenté par la figure 2.74. Les paramètres opératoires de la méthode DPIM sont résumés dans le tableau 26.



Figure 2.74. Schéma de la méthode dynamique de moulage par injection : DPIM (« Dynamic packing injection molding »). (1) gicleur, (2) canal de convoyage, (3) piston, (4) canal d'évacuation (5) connecteur, (6) éprouvette normalisée de l'échantillon [22].

Paramètre opératoire	Valeur nominale
Pression d'injection (MPa)	90
Pression d'emballage (MPa)	50
Température de fusion (°C)	240
Température du moule (°C)	20
Pression d'injection dynamique (MPa)	35
Fréquence d'injection dynamique (Hz)	0.3

Tableau 25. Paramètres opératoires de la méthode DPIM [22].

Les spécimens obtenus à partir de la méthode DPIM sont appelés spécimens dynamiques et ceux obtenus par la méthode classique d'injection sont appelés spécimens statiques. Avant l'extrusion et le moulage par injection, tous les constituants ont été séchés dans un four à vide durant 24 heures à 80 °C [22].

II.5. 1. Etude du système polyamide 6/EPDM-g-AM/Argile (PA6/EPDM-g-AM/OMMT) par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée par les auteurs [22] en mode réflexion au moyen d'un diffractomètre de type Siemens D500. L'analyse à été effectuée avec une longueur d'onde de 0.154 nm avec une vitesse de 5 °/min dans un intervalle d'analyse allant de 2 jusqu'à 40° [22]. La figure 2.75 montre que le pic caractéristique de l'argile organiquement modifiée (OMMT) se situe autour de $2\theta = 2.6$ ° (correspondant à un espace interfoliare égal à 3.3 nm). La disparition du pic caractéristique de l'argile dans les spectres des mélanges N1D-N4D indique que les plaquettes d'argile sont totalement exfoliées dans la phase PA6 ou dans la phase PP-g-AM indépendamment de la séquence de mélangeage ou de la méthode de traitement ou de mise en œuvre (dynamique ou statique) utilisée [22].



Figure 2.75. Spectres DRX de l'argile pure (MMT), de l'argile organiquement modifiée (OMMT) et des mélanges nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/OMMT préparés par les méthodes de moulage dynamique (N1D, N2D, N3D et N4D) et statique (N1S) [22].

II.5. 2. Etude des propriétés mécaniques du système polyamide 6/EPDM-g-AM/Argile (PA6/EPDM-g-AM/OMMT)

II.5. 2.1. Effets de la séquence de mélangeage et de la méthode de moulage sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de tension ont été effectués, par les auteurs [22], à une température de 20 °C, en utilisant un appareil de traction de type RG T-10 à une vitesse de 5 mm/minute. Les essais de choc Izod ont été effectués selon la norme ISO 180 sur des échantillons, de dimension 40 x 6 x 3.5 mm, entaillés par une entailles ayant un angle de 45 $^{\circ}$ et une profondeur de 1 mm [22]. La figure 2.76 montre un accroissement simultané de la résistance aux chocs, du module de Young et de la résistance de traction par addition simultanée de l'argile organiquement modifiée et de l'élastomère EPDM. La figure 2.76 montre également que la méthode dynamique de moulage par injection (DPIM) présente des résultats légèrement mieux que celle classique de moulage et ceci est dû à l'orientation des feuillets argileux et à une meilleure interaction par cisaillement élevé à l'interface PA6-EPDM-g-AM induits par cette méthode (DPIM) [22]. La figure 2.76 montre aussi que du point de vue amélioration de la résilience, les séquences de mélangeage qui ont permis de préparer les mélanges N3 et N2 sont meilleures et plus efficaces que les autre par lesquelles les mélanges N1 et N4 ont été préparés (fig 2.76 a). Du point de vue amélioration de la résistance de traction, les quatre séquences de mélangeage présentent à peu près le même résultat surtout pour la méthode DPIM (fig 2.76 b). Du point de vue amélioration de la rigidité ou module de Young, les deux séquences de mélangeage ayant permis de préparer les mélanges N4 et N3 sont plus efficace que les deux séquences qui ont permis de préparer les mélanges N1 et N2.

II.5. 2.2. Effets de l'argile organiquement modifiée sur les propriétés d'impact du composite ternaire PA6/EPDM-g-AM/OMMT

La figure 2.77 montre que pour les spécimens préparés de façon dynamique et statique une transition cassant –ductile ('britlte-ductile) est clairement visible, résultant par un accroissement important de la résistance aux chocs, et ceci pour une concentration en élastomère EPDM-g-AM allant de 10 à 20 % en poids et pour des concentrations en argile égales à 0 et 1 % en poids.

Cependant, la résistance aux chocs augmente légèrement ou sensiblement en fonction de la concentration en EPDM quand la concentration de ce dernier est supérieure à 20 % en poids.



Figure 2.76. Histogrammes montrant : (a) la résistance aux chocs, (b) le module de Young et (c) la résistance de traction du PA6,pour les mélange notés blends PA6/EPDM-gAM (80/20), les mélange notés N0 PA6/EPDM-gAM (96/4, l et les mélanges N1D, N2D, N3D et N4D. D et S représentent, respectivement, les mélanges préparés par les méthodes de moulage dynamique DPIM et statique [22].

La figure 2.77 montre que quand la concentration en argile augmente (en passant de 1 à 4 % en poids) la résistance aux chocs diminue et le domaine de transition cassant –ductile devient plus large et plus étalé. Dans la région ductile, des valeurs plus élevées de la résistance aux chocs sont observés pour les spécimens dynamiques relativement aux spécimens statiques, et cela est probablement dû à l'accroissement des interactions entre le PA6 et le constituant élastomère EPDM-g-AM et à la possible orientation des plaquettes d'argile et des particules

de l'élastomère sous un faible champ de contraintes [23]. Dans la région ductile, la différence devient plus faible en fonction de l'augmentation de la teneur en argile.



Figure 2.77. Résistance aux chocs en fonction de la concentration en élastomère EPDM pour les mélange PA6/EPDM-gAM/argile D et S représentent, respectivement, les mélanges préparés par les méthodes de moulage dynamique DPIM et statique. La ligne discontinue verticale représente le point d'inflexion de la résistance aux chocs. [22].

II.6. 2.3. Effets de l'argile organiquement modifiée sur les propriétés de traction du composite PA6/EPDM-g-AM

Les propriétés de traction du composite PA6/EPDM-g-AM avec et sans argile sont représentées au niveau de la figure 2.78. Il apparaît de cette figure que les propriétés de traction (résistance de traction et module de Young) augmentent par accroissement de la concentration d'argile et ceci à teneur en élastomère EPDM-g-AM constante. Il apparaît également une diminution linéaire du module de Young et de la résistance de traction quand la concentration en élastomère EPDM-g-AM augmente pour les mélanges exempts d'argile.



Figure 2.78. Résistance de traction et module de Young en fonction de la concentration en élastomère EPDMg-AM pour les mélange PA6/EPDM-gAM/argile D et S représentent, respectivement, les mélanges préparés par les méthodes de moulage dynamique DPIM et statique. [22].

Pour les mélanges contenant de l'argile, il apparaît une diminution non linéaire du module de Young et de la résistance de traction quand la concentration en élastomère EPDM-g-AM augmente. En effet, les courbes du module et de la résistance de traction en fonction de la teneur en élastomère EPDM-g-AM présentent des points d'inflexion qui sont localisés à 20 % en élastomère pour le nanocomposite à 1 % en argile, et à 30 % en élastomère pour le nanocomposite à 4 % en argile. Ceci montre que la diminution du module de Young et de la résistance de traction (à forte concentration en élastomère EPDM-g-AM) serait plus efficacement compensée quand la concentration en argile est plus élevée [23].

II.5. 2.4. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) du composite PA6/EPDM-g-AM/argile

Usuellement, une morphologie de type coquille-noyau ("core-shell") est obtenue dans les spécimens obtenus par la méthode d'injection classique [22]. Pour les spécimens obtenus par la méthode dynamique d'injection, il a été observé la formation d'une couche de contraintes existante entre la couche coquille et la couche noyau [22].. Etant donné que la couche coquille est très fine et son influence sur les propriétés mécanique peut être négligée, les auteurs [22] focalisent leurs intentions seulement sur la couche de contraintes et sur la couche noyau dans leurs investigations relatives à la morphologie de phase.

Il ressort de la figure 2.79 que les particules d'élastomère EPDM-g-AM sont sphériques et que la taille des particules de l'élastomère des échantillons contenant 1 % en argile sont plus petites que les particules de l'élastomère des échantillons exempts d'argile et ceux contenant 4 % en argile et cela pour une teneur en élastomère allant de 10 à 20 % en poids. La présence de plaquettes d'argile possède deux effets compétitifs sur la morphologie de phase des nanocomposites. D'une part, les plaquettes d'argile agissent comme des barrières pour prévenir la coalescence des domaines d'EPDM-g-AM et ceci provoque la diminution de la taille des particules dispersées d'EPDM-g-AM [22]. D'autre part, les plaquettes d'argile peuvent affaiblir l'adhésion interfaciale entre le PA6 et l'EPDM-g-AM, et ceci par effet d'écran en interagissant avec les groupes anhydride maléique de l'EPDM-g-A, il en résulte alors un accroissement de la taille des particules dispersées de l'élastomère [22]. Dans la région de transition, quand la teneur en élastomère EPDM-g-AM varie de 10 à 20 % en poids, et pour des nanocomposites à 1 % en poids en argile, l'effet de prévention de la coalescence des particules d'EPDM est dominant, alors que pour les nanocomposites à 4 % en poids d'argile, l'effet d'écran ou d'affaiblissement de l'adhésion interfaciale entre le PA6 et l'EPDM-g-AM est dominant.

Il apparaît de la figure 2.79 que quelques particules d'élastomère sont déformées et ceci pour des spécimens sans argile et avec 1 % en poids d'argile. Le rapport d'aspect des particules d'élastomère déformées est contrôlé par les contraintes de cisaillement, et cet aspect diminue par augmentation de la concentration de l'argile organiquement modifiée (fig 2.79) et aucune particule d'élastomère déformée n'est visible dans la couche de contrainte pour les spécimens contenant 4 % en argile.



Figure 2.79. Micrographies MEB obtenues à partie de la couche de contrainte de spécimens dynamiques : (à)-(c) sont obtenues à partir de la direction de l'écoulement sans et avec 1 % et 4 % d'argile (d) –(f) sont obtenues à partir de la direction perpendiculaire à l'écoulement sans et avec 1 % et 4 % d'argile [22].

II.5. 2.5. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite PA6/EPDM-g-AM/argile

Etant donné que le module de Young et la résistance de traction sont sensibles à la phase cristalline [22], les auteurs ont effectué des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et ceci pour mesurer la cristallinité et la température de fusion des mélanges nanocomposite autour du point d'inflexion. La cristallinité a été calculée à partir de l'équation suivante [22]: cristallinité (%) = $(\Delta H_f / \Delta H_f * \chi)$ *100

 ΔH_f représente l'enthalpie de fusion de l'échantillon, ΔH_f° représente l'enthalpie de fusion du PA6 100 % cristallin en phase α (190 J/g), et χ représente la concentration massique du PA6 dans l'échantillon. La température de fusion et la cristallinité des spécimens dynamiques dans différentes couches et de spécimens statiques dans la couche noyau autour du point d'inflexion sont représentés dans le tableau 26.
Tableau 26. Cristallinité et température de fusion (Tm) autour du point d'inflexion des mélanges

 nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/argile dynamique (D) et statiques (S) dans la couche de contrainte (shear) et dans la couche noyau (core) [22].

Composition		90/10/1	80/20/1	70/30/1	80/20/4	70/30/4	50/40/4
Tm (°C)	D-shear	220.26	219.71	219.58	220.27	219.54	219.74
	D-core	220.39	219.94	219.75	220.71	219.58	220.38
	S-core	220.75	220.72	220.10	221.22	220.12	220.46
Cristallinité	D-shear	31.08	31.08	28.3	27.94	26.60	25.86
(%)	D-core	29.77	29.77	26.56	28.93	27.82	27.03
	S-core	26.82	26.82	24.94	28.28	26.65	25.92

Il apparait du tableau 26 que la température de fusion autour du point d'inflexion reste à peu près constante (220°C) et la cristallinité ne présente aucune variation notable autour de ce point.

II.5. 2.6. Effets de l'argile organiquement modifiée sur le mécanisme de la résilience (« toughening ») et de renforcement du composite PA6/EPDM-g-AM

Il a été bien établi que la résistance aux chocs d'un composite polymère semicristallin/élastomère dépend seulement de la distance interparticulaire critique (τ_c) laquelle est fonction seulement de la matrice. Ceci est connu comme étant le critère de [24]. La distance interparticulaire critique peut être déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe donnant la résistance aux chocs en fonction de la Il ressort de la distance interparticulaire. Il ressort de la figure 2.80 que les distances interparticulaires critiques sont égales à 0.29 et 0.25 µm pour, respectivement, les spécimens nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/argile, dynamiques et statiques, contenant 1 % et 4 % en poids d'argile.



Figure 2.80 .Résistance aux chocs en fonction de la distance interparticulaire des particules d'élastomère EPDM pour les mélanges nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/argile avec 1 % et 4 % d'argile. D et S représentent, respectivement, les mélanges préparés par les méthodes de moulage dynamique DPIM et statique. [22].

Il en résulte que la distance interparticulaire critique reste à peu près constante $0.25 \text{ à } 0.29 \ \mu\text{m}$) pour, respectivement, les spécimens nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/argile, dynamiques et statiques, contenant 1 % et 4 % en poids d'argile et ceci parce que les propriétés de la matrice PA6 restent à peu près constantes dans les mélanges PA6/EPDM-g-AM/argile. Donc le critère de Wu est vérifié pour les mélanges PA6/EPDM-g-AM/argile. Selon la théorie de Wu [24], le paramètre clé qui contrôle la transition cassant-ductile réside dans la possibilité de chevauchement des couches de contraintes qui enveloppent les particules d'élastomères (fig 2.81 a et d)) et qui influe à son tour sur la valeur de la distance interparticulaire critique. Il est attendu que la présence de feuillets d'argile dans la matrice PA6 va bloquer ou ralentir le chevauchement des couches de contrainte, cet effet se nomme effet de blocage [24].



Figure 2.81. Représentation schématique du rôle des plaquettes d'argile dans le renforcement et la résistance aux chocs du mélange ternaire nanocomposite PA6/EPDM-g-AM/argile. (a) et (d) mélange binaire PA6/EPDM-g-AM, (b) et (e) nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/argile à 1 % en argile, (c) et (f) nanocomposites PA6/EPDM-g-AM/argile à 4 % en argile. Pour (a), (b) et (c) $\tau > \tau_c$ et pour (d), (e) et (f) $\tau < \tau_c$ [22].

Quand la concentration d'argile est égale à 1 %, l'effet de blocage est faible et l'étendue de la transition cassant-ductile n'est pas affectée (fig 2.81 b et e). Quand la concentration de l'argile est élevée (tel que c'est le cas des spécimens à 4 % en argile), il y a formation d'un réseau serré de feuillets d'argile [25], dans ce cas, il est attendu que le réseau de plaquettes d'argile va bloquer, dans une large mesure, le chevauchement des couches de contraintes qui enveloppent les particules d'élastomères EPDM (fig 2.81 c et f). Il en résulte alors un élargissement de l'intervalle de la transition cassant-ductile qui entrainera une diminution de la résilience. Dans cette étude, les auteurs [22] ont remarqué que l'état de dispersion de

l'argile, la cristallinité, l'état d'orientation des macromolécules de la matrice PA6 ne possèdent aucune influence sur la diminution non-linéaire des propriétés de traction du composite ternaire PA6/EPDM-g-AM/argile. Selon ces auteurs, Le seul paramètre responsable de la diminution non-linéaire des propriétés de traction semble être la distance interparticulaire (τ). En effet, quand la distance interparticulaire (τ) est inférieure à la distance interparticulaire critique (τ_c), la couche de contraintes qui enveloppent les particules d'élastomères percole à travers la matrice, et la contrainte ou charge peut alors être transférée d'une couche de plaquettes d'argile à une autre à travers le volume de contraintes percolé ; et dans ce cas l'argile possède un bon effet de renforcement. Quand la distance interparticulaire (τ) est supérieure à la distance interparticulaire critique (τ_c), la couche de contraintes qui enveloppent les particulaire d'élastomères a du mal à percoler à travers la matrice, il s'ensuit que la contrainte ou charge ne peut plus être transférée d'une couche de plaquettes d'argile à une autre (fig 2.81 b et c).

II.5. 3. Conclusion relative au composite ternaire PA6/EPDM-g-AM/Argile

La séquence de mélangeage ne possède pas beaucoup d'influence sur les propriétés mécaniques du composite ternaire PA6/EPDM-g-AM/Argile et la séquence de mélangeage à une seule étape mène à des propriétés mécaniques équilibrées. La méthode d'injection dynamique (DPIM) peut mener à des propriétés mécaniques améliorées par rapport à la méthode d'injection traditionnelle ou classique.et cela est dû à une meilleure interaction entre la matrice PA6 et l'élastomère EPDM-g-AM et aussi à une possible orientation des plaquettes d'argile et des particules d'EPDM-g-AM. Selon les résultats obtenus par l'analyse MEB, l'argile organiquement modifiée possède deux effets antagonistes. L'un consiste en la diminution de l'adhésion interfaciale, l'autre consiste en un empêchement de la coalescence des particules d'EPDM-g-AM. L'effet de blocage du chevauchement des couches de volume de contraintes enveloppant les particules d'EPDM-g-AM réduit la résistance aux chocs du composite PA6/EPDM-g-AM/Argile. La diminution du module de Young et de la résistance aux chocs du à l'addition de l'élastomère EPDM-g-AM sera plus efficacement compensée par l'ajout d'argile organiquement modifiée, à forte teneur en élastomère, résultant par une plus lente diminution des propriétés de tractions préciées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (chapitre II)

- [1] Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, W. Fun. Polymer 2004, 45, 5317.
- [2] H. Xiao, J.W. Qiu, A. Lars, N. Zong. Macromol Mater Eng 2002, 287, 515.
- [3] J. Lon et al. Macromolecules 1999, 32, 7958.
- [4] M.N. Bureau, J. Denault, K. C. Coke, G.D. Enright. Polym Eng Sci 2002, 42(9), 1897.
- [5] S.S. Ray, M. Bousmina, A. Maazouz. Polym Eng Sci 2006, 46, 1121-1129.
- [6] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki. Polymer 2004,45, 8403.
- [7] I. Mondragon, L. Solar, A. Nohales, C. I. Vallo, C. M. Gomez. Polymer 2006, 47, 3401.
- [8] G.C. Sur, H. L. Sun, S.G. Lyu, J. E. Mark. Polymer 2001, 42, 9783-9789.
- [9] S. Ganguli, D. Dean, K. Jordan, G. Price, R. Vaia. Polymer 2003, 44, 1315-1319.
- [10] S. Wang, Y. Hu, Z. Wang, T. Young, Z. Chen, W. Fan. Polym Deg Stab 2003, 80, 157-161.
- [11] Y. Hu, L. Song, J. Xu, L. Yang, Z. Chen, W. Fan. Colloid Polym Sci 2001, 279, 819-22.

[12] Z. Fang, Y. Xu, L. Tong. Polym Eng Sci 2007, DOI 10.1002/pen, 551-559.

[13] J. K. Mishra, G. H. Kim, I. Kim, I. J. Chung, C. S. Ha. J Polym Sci: Part B: Polymer physics 2004, 42, 2900-2908.

[14] W. Dong, X. Zhang, Y. Liu, H .Gui, Q. Wang, J. Gao, Z. Song, J. Lai, F. Huang, J. Qiao. Europ Polym J 2006, 42, 2515-2522.

- [15] R A Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. Macromolecules 1995, 28, 8080.
- [16] S. Wu. Polymer 1985,26, 1855.

[17] J. Sharif, W. M. Z. W. Yumus, K. H. Dahlan, M. H. Ahmad. J App Polym Sci 2006; 100:353-362.

- [18] Y. Kojima et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1993, 31,1755.
- [19] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi. Polymer 2001, 42, 3399.
- [20] J. W. Lim, A Hassan, A R Rahmat, M U Wahit. J App Polym Sci 2006, 99, 3441-3450.
- [21] K. Premphet, W. Paechanroenchai. J App Polym Sci 2002, 85, 2412.
- [22] K. Wang, C. Wang, J. Li, J. Su, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu. Polymer 2007, 46, 2144.
- [23] C. Wang et al. Polymer 2006, 47, 3197.
- [24] S. Wu. J App. Polym. Sci. 1988, 35, 549.
- [25] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele. Macromolesules 2001, 34, 852.