

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats que nous avons obtenus pour le mélange ternaire polypropylène/caoutchouc naturel/argile et pour le mélange binaire polypropylène/argile. Pour le mélange ternaire polypropylène/caoutchouc naturel/argile (PP/NR/OMMT), le rapport massique PP/NR est maintenu constant et égal, respectivement, à 90/10 et la concentration massique de l'argile montmorillonite organiquement modifiée varie selon la séquence suivante : 0 %, 1 %, 3 %, 5 %, 7 % et 9 %. En ce qui concerne le mélange binaire polypropylène/argile la concentration massique de l'argile montmorillonite organiquement modifiée varie selon la séquence suivante : 0 %, 1 %, 3 %, 5 %, 7 % et 9 %.

I. RESULTATS RELATIFS AU MELANGE TERNAIRE

POLYPROPYLENE/CAOUTCHOUC NATUREL/ARGILE (PP/NR/OMMT)

I.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La figure IV.1 résume les résultats obtenus par diffraction des rayons X pour le mélange PP/NR/OMMT. A partir de cette figure, on voit que le pic de diffraction du plan (001) de l'argile organiquement modifiée est situé à $2\Theta = 2.75^\circ$ (fig IV.1a). Cette valeur correspond, selon la loi de Bragg, à une distance inter-réticulaire ou interfoliaire de 3.21 nm. Dans la figure IV.1b, la présence de quatre pic de diffraction entre $2\Theta = 14^\circ$ et $2\Theta = 20^\circ$ peut s'expliquer par la structure cristalline des chaînes macromoléculaire du polypropylène [1-2]. Les pics à 14.1° , 16.8° et 18.5° dus aux diffractions des plans cristallographiques (110), (040) and (130) sont caractéristiques de la structure monoclinique des cristaux de type α des macromolécules de polypropylène [1-2]. Le pic à 16.2° (indiqué par une flèche verticale dans la fig IV.1b) est caractéristique de la structure hexagonale des cristaux de type β -des macromolécules de polypropylène [1-2]. Pour une concentration en argile égale à 3 % en poids, le pic de diffraction du plan (001) de l'argile se décale vers les bas angles, passant ainsi de la position $2\Theta = 2.75^\circ$ (indiquée par une ligne verticale au niveau de la figure IV.1d) à la position $2\Theta = 2.00^\circ$. Cette dernière valeur ($2\Theta = 2.00^\circ$) correspond, d'après la loi de Bragg, à une distance interfoliaire ou interplanaire de 4.41 nm. Le pic (001) décalé, caractéristique de l'argile, est nettement visible au niveau de la figure IV.1h. Ce décalage du pic (001) de l'argile vers les bas angles peut être expliqué par une augmentation de la distance interfoliaire de l'argile due à l'intercalation des macromolécules du mélange PP/NR.

Pour les formulations contenant 7 % et 9 % en poids d'argile, représentées, respectivement, par les figures IV.1f et IV.1g, on peut observer que le pic (001) de l'argile reste fixe et se situe toujours à $2\Theta = 2.75^\circ$. Pour les mélanges contenant 1 %, 3 % et 5 % en poids d'argile, le pic caractéristique de la phase β diminue en intensité (fig IV.1c et IV.1e) ou disparaît totalement (fig IV.1d). Ceci peut être expliqué par l'intercalation des chaînes de caoutchouc naturel qui empêchent ou retardent la croissance des cristaux de la phase β du polypropylène. Ce dernier fait montre que les macromolécules de caoutchouc naturel ne possèdent pas un effet de nucléation (« nucleating effect ») vis-à-vis de la phase β du polypropylène. Dans d'autres cas, le constituant intercalé peut avoir un effet de nucléation pour la phase β , comme c'est notamment le cas pour les particules de polypropylène greffé par le caoutchouc de styrène-butadiène (PP-g-SBR) qui peuvent promouvoir la croissance des cristaux de la phase β du polypropylène dans le mélange nanocomposite PP/PP-g-SBR [2]. Un comportement similaire (une phase élastomère qui réduit la mobilité des chaînes de polypropylène et par conséquent affecte leur cristallisation) a été aussi rapportée dans la littérature [3]. L'intercalation des chaînes macromoléculaires du mélange entre les plaquettes d'argile peut s'expliquer par la meilleure capacité d'intercalation des chaînes de polypropylène en présence d'une phase caoutchouteuse ; parce que la phase élastomère peut faciliter l'intercalation des chaînes de polypropylène entre les feuillets de l'argile comme ça été relevé dans le mélange PP/SEBS/OMMT [4].

La diminution (fig IV.1c) ou la disparition (fig IV.1d et fig IV.1e) du pic caractéristique de la phase β peut s'expliquer par la transformation cristalline de type $\beta \rightarrow \alpha$. La transformation cristalline inverse $\alpha \rightarrow \beta$ a été également rapportée dans la littérature [2]. La transformation de phase du polypropylène β en polypropylène α peut être partielle ou complète [4]. Dans le cas de la figure IV.1c, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est partielle, dans le cas de la figure IV.1d et de la figure IV.1e, cette transformation est complète ou totale dans le cas de la figure IV.1d. La transformation cristalline $\beta \rightarrow \alpha$ est complète dans le cas de la figure IV.1d parce que ce cas correspond à l'occurrence de l'intercalation des chaînes du mélange PP/NR qui se produit pour une concentration massique en argile égale à 3 %. La transformation cristalline $\beta \rightarrow \alpha$ est un processus exothermique [4]. Les particules élastomères dans le mélange peuvent absorber la chaleur dégagée de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se produisant dans la matrice, et il en résulte une légère dilatation de ces particules [5]. Ces particules dilatées d'élastomère peuvent prévenir la propagation de fissures conduisant ainsi à l'amélioration de la résistance aux chocs du mélange [6].

A partir des résultats de l'analyse DRX, on peut conclure que lorsque la concentration massique de l'argile est proche de 3 %, le mélange PP/NR/OMMT devient plus résilient ou plus résistant aux chocs. En conséquence, cette présente étude révèle que l'intercalation et le confinement des chaînes de polypropylène induit ou favorise la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, qui a son tour améliore la résilience ou la résistance aux chocs du mélange PP/NR/OMMT. Enfin, il importe de noter que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est aussi sensible à la vitesse de déformation en mode traction et à la concentration massique de la phase élastomère [5].

I.2. CARACTERISATION MECANIQUE

Il ressort du tableau IV.1 que l'ajout de 10 % en poids de caoutchouc naturel (NR) au polypropylène (PP) provoque une diminution de la résistance de traction et de la dureté shore A et provoque aussi une augmentation de l'allongement à la rupture. Donc l'incorporation du caoutchouc naturel au polypropylène induit une diminution de la résistance à la traction et de la dureté et améliore la ductilité du mélange obtenu. Ces résultats peuvent être expliqués par l'action de la nature molle du caoutchouc naturel quand il est ajouté à une phase rigide telle que celle du polypropylène [7-8].

Tableau IV.1 Propriétés mécaniques du PP pur, du mélange PP/NR (90/10) et de ses nanocomposites

	NR	Argile	Résistance à la traction	Dureté Shore A	Allongement à la rupture
	(%)	(%)	(MPa)		(%)
PP	0	0	29.54	96.90	6.0
PP/NR/OMMT (90/10/0)	10	0	22.17	94.75	20.2
PP/NR/OMMT (89.1/9.9/1)	9.9	1	22.57	96.25	24.1
PP/NR/OMMT (87.3/9.7/3)	9.7	3	24.35	98.10	27.6
PP/NR/OMMT (85.5/9.5/5)	9.5	5	19.08	96.10	26.3
PP/NR/OMMT (83.7/9.3/7)	9.3	7	22.56	96.15	25.5
PP/NR/OMMT (81.9/9.1/9)	9.1	9	22.33	96.20	12.2

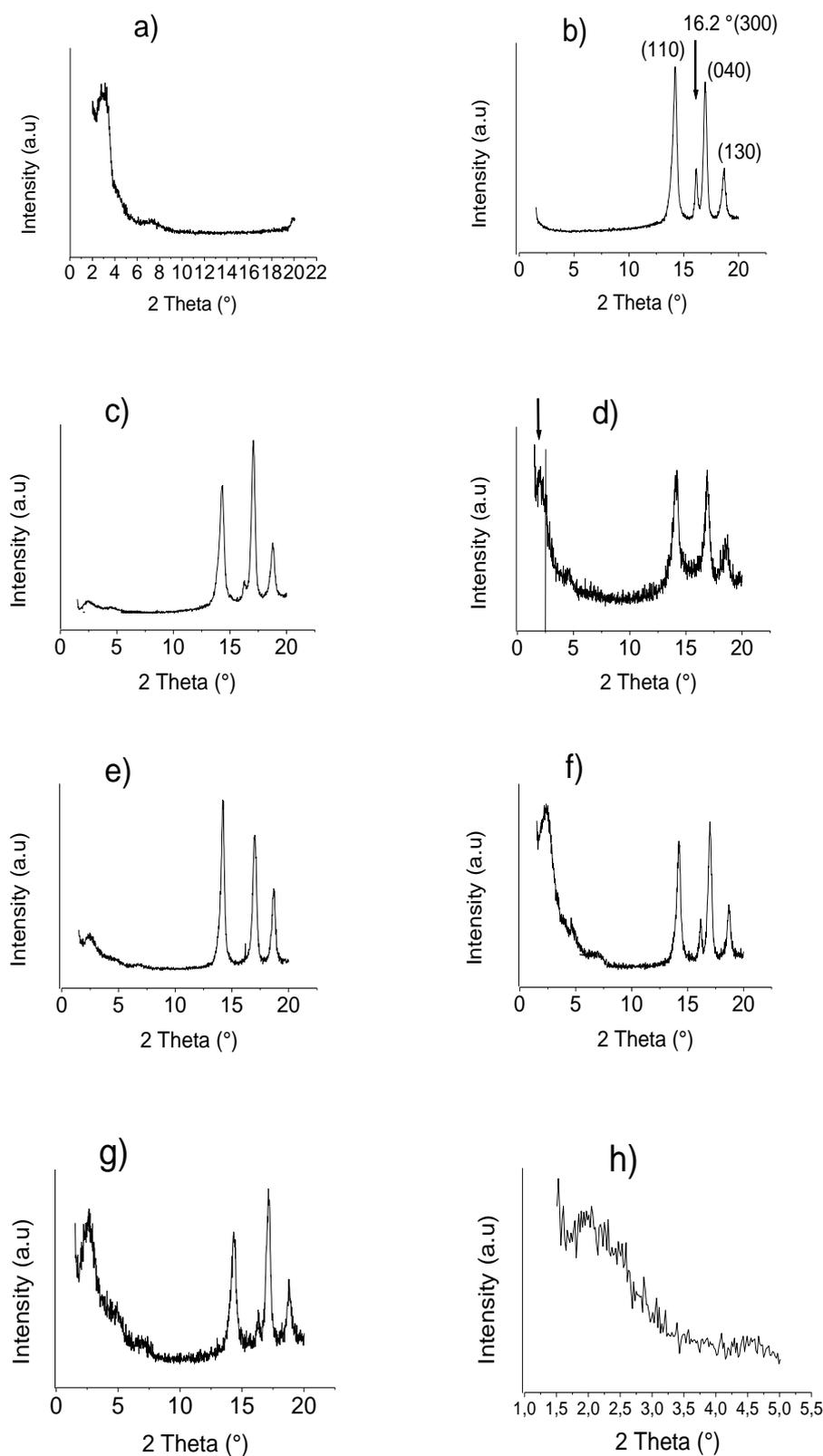


Figure IV. 1. Spectres DRX de : (a) argile organiquement modifiée (OMMT), (b) polypropylène pur, (c) PP/NR/OMMT (89.1/9.9/1), (d) PP/NR/OMMT (87.3/9.7/3), (e) PP/NR/OMMT (85.5/9.5/5), (f) PP/NR/OMMT (83.7/9.3/7), (g) PP/NR/OMMT (81.9/9.1/9), (h) grossissement du pic décalé du mélange PP/NR/OMMT (87.3/9.7/3).

De plus, le mélange contenant 3 % en poids d'argile possède la résistance de traction, la dureté et l'allongement à la rupture les plus élevés. Une résistance à la traction maximale pour une certaine concentration d'une nano-charge a également été observée pour des systèmes nanocomposites [9, 10-13]. Une résistance à la traction maximale et un allongement à la rupture maximal pour une certaine concentration d'une nano-charge ont également été relevés pour des systèmes nanocomposites [12, 14].

L'existence d'agglomérats d'argile est responsable de la diminution de la résistance de traction, ceci parce que l'agrégation des feuillets d'argile se comporte comme des points de concentration de contraintes agissant comme des initiateurs ou des générateurs de microfissures et par conséquent le matériau composite aura tendance à former des fissures [10, 15-16]. La résistance de traction est maximale à 3 % en poids de concentration en argile, parce que à cette concentration, l'adhésion interfaciale entre les nanoparticules d'argile et la matrice polymérique est maximale [9]. La diminution de la résistance de traction (pour une concentration en argile supérieure à 3 % en poids) est due à une diminution de la capacité de transfert de contrainte entre la matrice (PP) et la phase dispersée (NR) [17- 18].

La diminution de l'allongement à la rupture, pour une concentration en argile supérieure à 3 % en poids, est due à la réduction de la mobilité et de la possibilité de déformation de la matrice en présence du renfort inorganique rigide [12].

Il ressort du tableau IV.1 que la dureté est aussi maximale pour une concentration massique en argile égale à 3 %. Au-delà de cette dernière concentration la diminution de la dureté, de la résistance à la traction peut s'expliquer par l'agrégation des particules d'argile [19]. Les valeurs maximales de la résistance de traction, de la dureté et de l'allongement à la rupture, pour une concentration massique en argile égale à 3 %, peut être expliquée par une meilleure dispersion des particules d'argile dans le mélange PP/NR et aussi par l'intercalation des chaînes du mélange PP/NR entre les plaquettes d'argile comme mis en évidence par l'analyse DRX. L'amélioration de la résistance de traction et de la dureté montre que l'argile organiquement modifiée agit comme charge renforçante. L'accroissement de l'allongement à la rupture peut s'expliquer par l'amélioration de la ductilité du mélange [18]. De plus, le mélange PP/NR/argile devrait être plus résistant aux chocs à 3 % en poids d'argile étant donné qu'il a été rapporté que l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs sont directement liés pour un système polymère/élastomère/argile [20].

L'amélioration des propriétés mécaniques peut aussi être expliquée par la méthode de mélangeage utilisée dans cette présente étude (calandrage et extrusion suivis par un moulage par compression), car il a été rapporté que l'extrusion suivie par un moulage par compression peut améliorer notablement les propriétés du composite PP/TiO₂ [21]. Par ailleurs, il a été également rapporté que la séquence de mélangeage des ingrédients d'un matériau composite peut aussi influencer la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange PP/NR [22].

En effet, il a été également mentionné que le mélange PA6/EPR/EPR-g-MA préparé par une séquence de mélangeage à une seule étape présente une morphologie grossière (c'est -à-dire une morphologie présentant des domaines dispersés d'EPR de grande taille) et une résistance aux chocs très faible, alors que le même mélange PA6/EPR/EPR-g-MA préparé par une séquence de mélangeage à deux étapes présente une morphologie fine (présentant des domaines dispersés d'EPR de petite taille) et une résistance aux chocs excellente [23].

I.3. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE

La caractérisation morphologique du composite PP/NR/OMMT a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à transmission optique (MTO). Dans cette présente étude, la phase élastomère n'a pas été extraite et ceci afin d'observer directement la taille et la forme des domaines de caoutchouc naturel sans aucun artefact résultant de l'action extractive ou de gravure du solvant [5].

I.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Quand un renfort est ajouté à un mélange PP/élastomère, en général, trois types de microstructure peuvent être formées et ceci en fonction de la localisation du renfort dans le mélange. Ces structures sont les suivantes : une structure dispersée, ou séparée, dans laquelle le renfort réside dans la matrice ; une structure encapsulée, de type noyau-enveloppe, dans laquelle le renfort se localise dans la phase dispersée ; et, enfin, une structure résultant du mélange de ces deux dernières structures [24]. Il ressort de la figure IV.2.a qu'en absence d'argile, les domaines de caoutchouc naturel (NR) se détachent facilement de la matrice polypropylène et cela est dû à la faible adhésion interfaciale entre les particules ou domaines de caoutchouc naturel et la matrice (dans la figure IV.2. les domaines typiques de caoutchouc naturel sont à l'intérieur de cercles indiqués par des flèches). Par ailleurs, la figure IV.2a montre que la taille moyenne des domaines de caoutchouc est à peu près de 25 µm, et leurs tailles ainsi que leur distribution spatiale dans la matrice polypropylène ne sont pas uniformes.

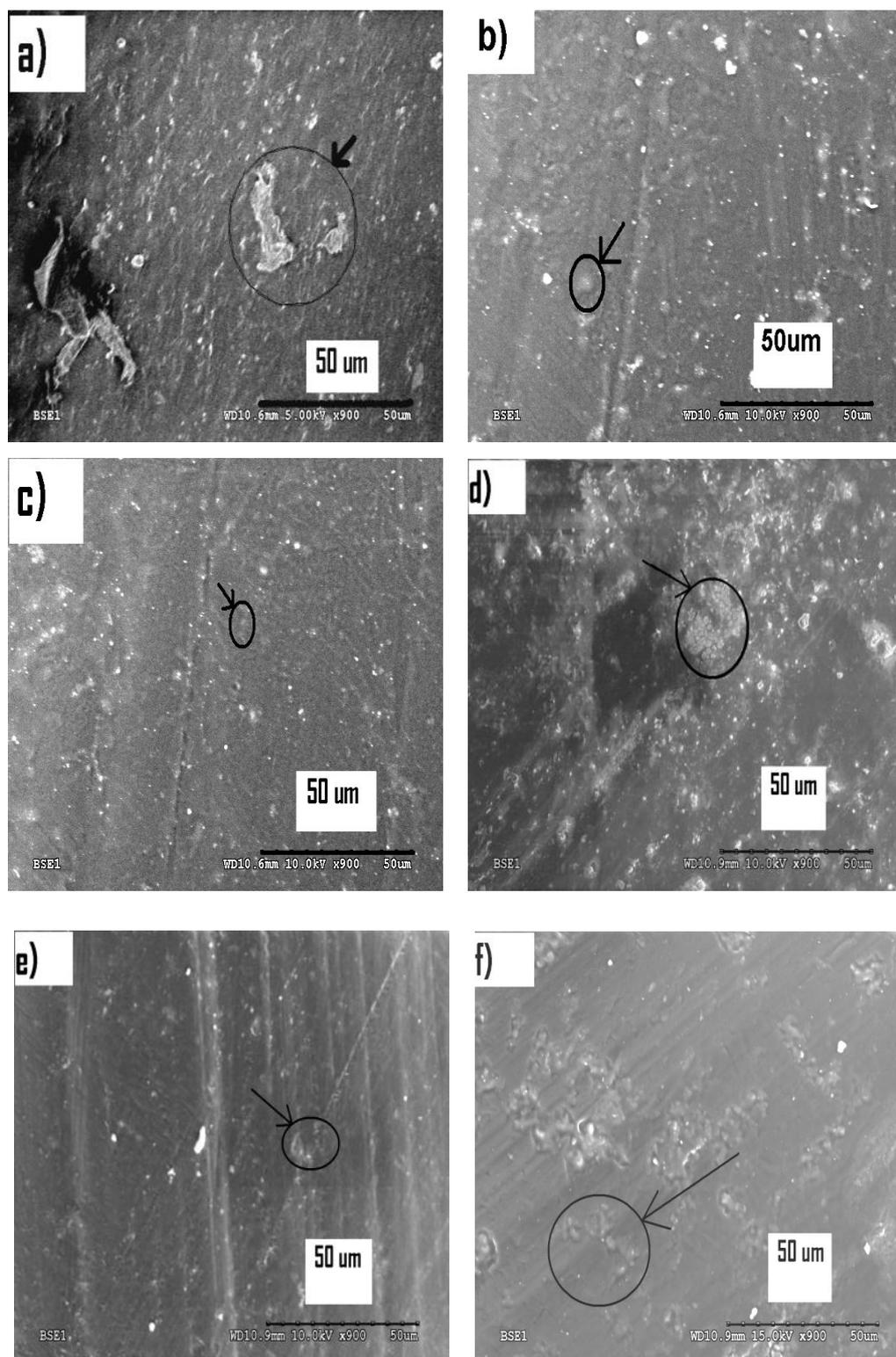


Figure IV. 2. Micrographies MEB prises en mode BSE (« Back Scattering Electron ») montrant la surface fracturée en traction de : (a) mélange sans argile PP /NR (90/10/0), (b) PP/NR/OMMT (90/10/1), (c) PP/NR/OMMT (87.3/9.7/3), (d) PP/NR/OMMT (85.5/9.5/5), (e) PP/NR/OMMT (83.7/9.3/7), (f) PP/NR/OMMT (81.9/9.1/9).

La figure IV. 2b montre que quand il y a ajout de 1 % en poids d'argile, la distance moyenne entre les particules de caoutchouc ainsi que leurs tailles diminuent et leur taille moyenne devient égale à 10 μm . Une observation similaire a été aussi rapportée pour le mélange nanocomposite PA6/EPR [IV25] dans lequel l'ajout de 1 % en poids d'argile provoque la diminution de la taille des domaines dispersés du composant élastomère EPR.

La figure IV.2c montre que quand il y a ajout de 3 % en poids d'argile, la taille moyenne des domaines dispersés de caoutchouc naturel diminue, et devient égale à 5 μm , et leur distribution dans la matrice devient plus uniforme relativement au cas dans lequel la concentration en argile est égale à 1 % (fig. IV 2b). Pour une concentration massique en argile égale à 3 %, une morphologie à domaines ou phases dispersés est observée dans laquelle il y a une faible coalescence et une distribution très serrée des tailles de ces domaines (fig. IV. 2c). En outre, pour cette concentration en argile (3 %), il apparaît nettement une amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice polypropylène et les domaines de caoutchouc naturel. Un tel phénomène peut être expliqué par le rôle compatibilisant de l'argile organiquement modifiée [26, 27]. De plus, la diminution des tailles de particules de caoutchouc naturel, pour une concentration en argile égale à 3 %, provoque une diminution de l'épaisseur des ligaments de la matrice entre ces particules, ce qui va, à son tour, favoriser et améliorer la résistance aux chocs du mélange PP/NR/OMMT [9]. La faible taille, des particules dispersées de caoutchouc, observée au niveau de la figure IV.2c favorise le transfert de contraintes vers la matrice à travers l'interface. Les figures IV.2d, IV.2e et IV.2f montrent que quand la concentration massique de l'argile est supérieure à 3 %, les tailles des particules de caoutchouc augmentent et leur distribution dans la matrice polypropylène devient non uniforme, indiquant par là une faible adhésion interfaciale avec la matrice et une tendance accrue vers la coalescence. La figure IV.2c montre que les agglomérats d'argile (particules de couleur blanche dans la photographie) possèdent les tailles les plus réduites et sont distribuées uniformément seulement pour une concentration massique en argile égale à 3 % ; ceci explique la valeur maximale de la résistance à la traction pour cette concentration. Les micrographies MEB montrent aussi que quand la concentration massique de l'argile devient supérieure à 3 %, les particules d'argile commencent à s'agglomérer (les particules de couleur blanche dans les figures IV.2b, IV.2c, IV.2d, IV.2e et IV.2f représentent les agrégats d'argile).

Il apparaît des figures IV.2b, IV.2c, IV.2e et IV.2f que l'argile est distribuée dans la matrice seulement sous forme d'agrégats, car dans cette présente étude aucun agent de compatibilisation n'a été utilisé. La formation des agrégats d'argile diminue l'aire interfaciale entre la matrice, les domaines dispersés de caoutchouc et les feuillets d'argile, ce qui provoque une diminution des propriétés mécaniques [15]. La figure IV.3a montre que pour une concentration massique en argile égale à 3 %, la déformation qui se produit à l'interface entre la matrice polypropylène et les particules de caoutchouc forme une structure en fibres (voir flèche A dans la figure IV.3a). La présence de ces fibres indique une amélioration de la résistance aux chocs du mélange PP/NR/OMMT [28-29], et elle indique aussi une bonne interaction entre la matrice polypropylène et le caoutchouc naturel [17]. Dans cette présente étude, la présence de structure en fibres explique l'amélioration des propriétés mécaniques du mélange pour une concentration en argile égale à 3 % en poids.

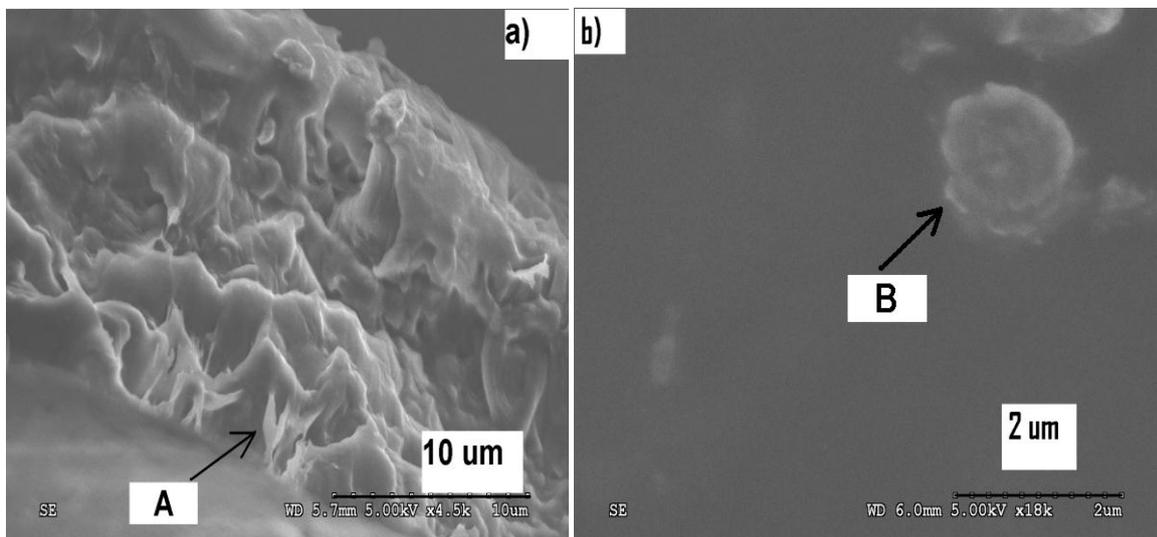


Figure IV. 3. Micrographies MEB à haute résolution prises en mode SE (Secondary Electron) montrant les surfaces fracturées du mélange PP/NR/OMMT (87.3/9.7/3) blend.

La figure IV.3b montre des particules de caoutchouc naturel (NR) dispersées dans la matrice polypropylène. Cette figure montre une morphologie d'une fracture ductile. Une large déformation plastique avec beaucoup de bandes de cisaillement peut être observée sur cette figure. La figure IV.3b montre que les particules d'argile (zone claire) sont localisées majoritairement et préférentiellement sur la surface externe des particules dispersées de caoutchouc naturel que dans la matrice polypropylène. La figure IV.3b montre que l'argile est située majoritairement à l'interface entre la phase matricielle polypropylène et la phase dispersée caoutchouc naturel. Une telle localisation des particules d'argile organiquement modifiées à l'interface dans un mélange binaire immiscible a également été rapportée [30-31].

Une localisation d'un nano-renfort à la surface de particules élastomère dispersées dans une matrice thermoplastique a été également rapportée [32, 33- 35]. La localisation de l'argile organiquement modifiée dans la zone interfaciale peut améliorer notablement la résistance aux chocs de la phase élastomère dispersée en formant une structure noyau-coquille dans laquelle la phase élastomère (noyau) est encapsulée par l'argile (coquille ou enveloppe) [34]. Dans cette présente étude, la localisation de l'argile à l'interface polypropylène/caoutchouc naturel peut s'expliquer par la faible polarité des chaînes macromoléculaires du polypropylène et du caoutchouc naturel. En effet, les particules d'argile hydrophiles ont tendance à migrer vers la phase la plus polaire [36], sinon, ces particules se localisent à l'interface de deux phases faiblement polarisées. Dans cette étude, les particules d'argile se localisent à l'interface PP/NR car les macromolécules du polypropylène et du caoutchouc naturel sont très faiblement polarisées. La localisation de l'argile à l'interface PP/NR peut expliquer ses effets de compatibilisation et de renforcement, car la localisation du renfort à l'interface de deux phases immiscibles possède une grande influence sur les performances d'un mélange binaire [37]. La localisation de l'argile peut expliquer l'effet de compatibilisation et de renforcement car le positionnement du renfort à l'interface possède une grande influence sur les performances du composite [38]. La localisation de l'argile entre les phases polypropylène et caoutchouc naturel s'explique par l'effet de compatibilisation de l'argile, car le compatibilisant peut recouvrir les domaines de la phase dispersée comme ça été relevé pour le PP-g-MA dans le système nanocomposite PP/PET/OMMT [39]. Par ailleurs, il a été reporté que la diminution de la taille de la phase dispersée est lié à la localisation de l'argile dans la région interfaciale, jouant le rôle d'un compatibilisant, et empêchant la coalescence de la phase dispersée [39]. L'argile organiquement modifiée agissant comme un compatibilisant, et localisée à l'interface, joue le rôle d'un promoteur de l'adhésion interfaciale entre les phases polypropylène et caoutchouc naturel.

Les zones blanches apparaissant dans les surfaces fracturées (fig IV.3a) sont formées par une cristallisation induite par contrainte (« stress-induced crystallization ») qui a été souvent observée pour des polymères cristallisables [40]. Ces zones blanches qui apparaissent dans le mélange PP/NR/OMMT suggèrent que l'argile peut affecter les températures de fusion et de cristallisation et par conséquent elle peut se comporter comme un agent de nucléation pour ce système [41].

I.3.2. Caractérisation par microscopie à transmission optique (MTO)

La figure IV.4 montre les micrographies à transmission optique du mélange composite PP/NR/OMMT pour différentes concentrations en argile. Dans ces micrographies, les domaines dispersés de caoutchouc naturel sont indiqués par des flèches. On remarque que pour le mélange PP/NR exempt d'argile (fig. IV. 4a) les domaines dispersés de caoutchouc sont de très grande taille, possèdent des formes irrégulières et ne sont uniformément distribués dans la matrice polypropylène. Par ajout de 1 % en poids d'argile, on remarque que la taille des domaines de caoutchouc diminue, leurs aspect et leur distribution dans la matrice devient plus uniforme (fig. IV. 4b). Quand la concentration massique de l'argile devient égale à 3 % en poids, la taille des domaines de caoutchouc devient très réduite, leur distribution dans la matrice devient très uniforme et leur forme devient à peu près sphérique ou ellipsoïdale. Quand la concentration massique en argile devient progressivement supérieure à 3 % (figures IV. 4d, IV.4e et IV.4f), la taille des domaines de caoutchouc devient plus grande, leur distribution dans la matrice redevient non uniforme et leur forme redevient irrégulière.

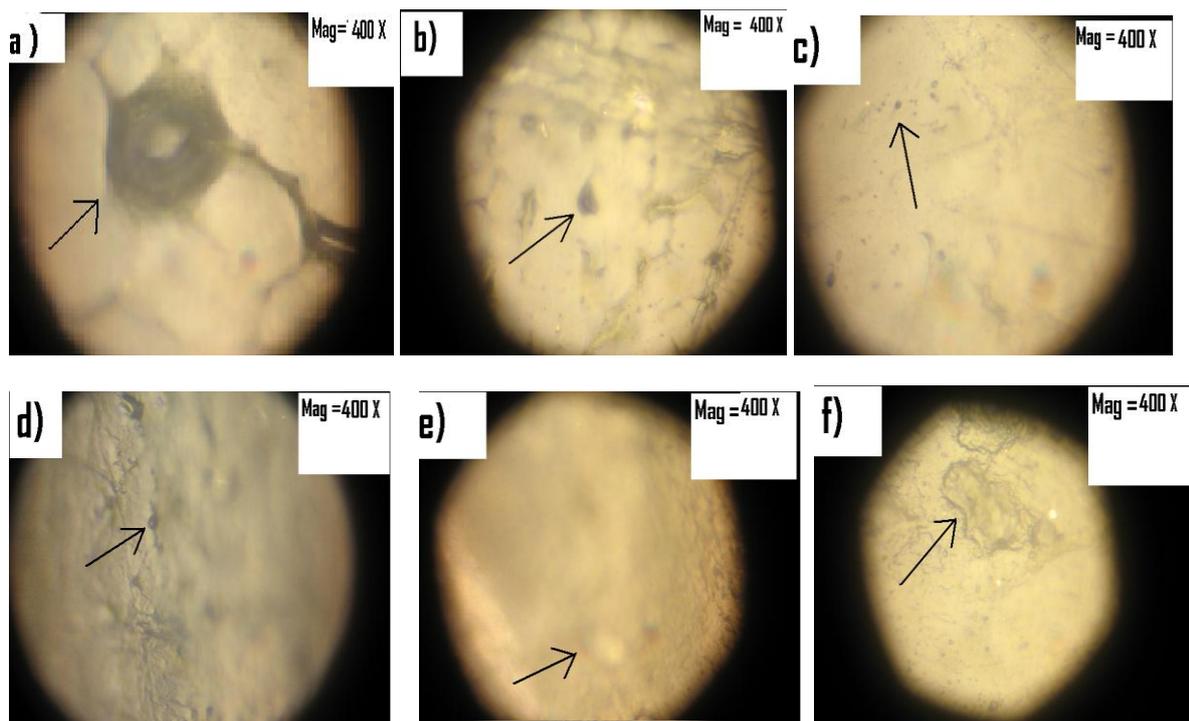


Figure IV. 4. Micrographies en microscopie à transmission optique (MTO) prises à un même grossissement (400 x) montrant les mélanges : (a) PP /NR/OMMT (90/10/0), (b) PP/NR/OMMT (90/10/1), (c) PP/NR/OMMT (87.3/9.7/3), (d) PP/NR/OMMT (85.5/9.5/5), (e) PP/NR/OMMT (83.7/9.3/7), (f) PP/NR/OMMT (81.9/9.1/9).

I.4. CARACTERSIATION RHEOLOGIQUE

Beaucoup de chercheurs ont rapporté que les courbes moments appliqués en fonction du temps peuvent être utilisées pour analyser les caractéristiques à l'état fondu d'un polymère [42-43]. Le moment en régime permanent (ou moment à l'équilibre) atteint à la fin de la du processus de fusion est utilisé pour caractériser la capacité de transformation du polymère laquelle est liée directement à la viscosité du polymère [43-44]. Par ailleurs, le moment maximal (MH) peut être considéré comme étant une mesure de la rigidité ou du module de Young [45] et le moment minimal (ML) est relié à la viscosité à l'état fondu [46]. La figure IV.5 montre les plastogrammes du mélange PP/NR et des mélanges PP/NR//OMMT et les données relatives à ces plastogrammes sont résumées dans le tableau IV.2.

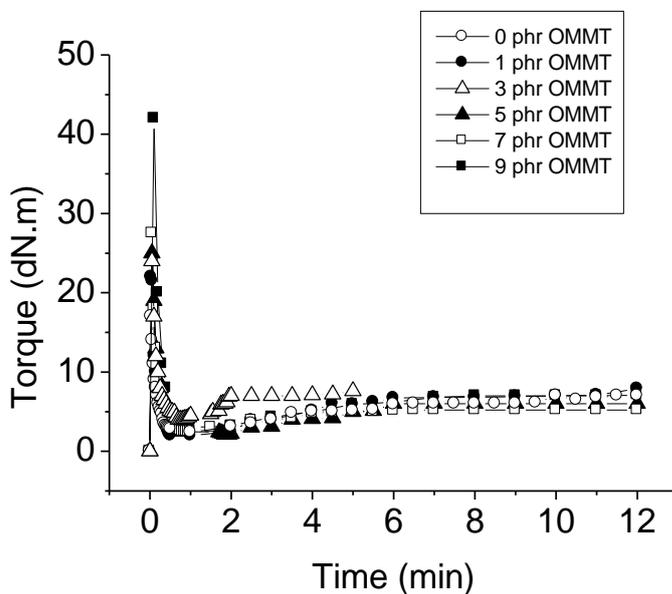


Figure IV. 5. Plastogrammes du mélange PP/NR/OMMT pour différentes concentrations en argile.

Il ressort de la figure IV.5 et du tableau IV.2 que l'ajout d'argile provoque une augmentation du moment maximal (MH) et de la différence des moments (MH-ML), tandis que le moment minimal (ML) reste pratiquement constant et égal à 3 dN.m. L'ajout d'argile au mélange PP/NR ne provoque pas une augmentation du moment exercé en régime permanent (BT). De plus, la viscosité à l'état fondu des mélanges PP/NR/argile, représentée par le moment minimal (ML) [44] et par le moment en régime permanent (BT) [43- 44], ne varie pas beaucoup par rapport à la viscosité du mélange PP/NR ne contenant pas d'argile.

Tableau IV. 2.

Moment exercé maximal (MH), moment minimal (ML), différence des moments (MH-ML) et moment en régime permanent, ou moment à l'équilibre, (BT), en fonction du temps pour le mélange PP/NR (90/10) et ses nanocomposites.

Argile (%)	MH (dN.m)	ML (dN.m)	MH-ML (dN.m)	BT (dN.m)
0	16.5	2.5	14.0	7.0
1	22.0	2.0	20.0	8.0
3	24.0	4.0	20.0	7.5
5	25.0	2.5	22.5	6.0
7	27.5	2.5	25.0	5.5
9	42.0	2.9	39.1	7.0

A partir de ces derniers résultats, on peut conclure que la capacité de traitement du mélange PP/NR n'est pas affectée par l'ajout de l'argile, et donc, la diminution de la taille des domaines de caoutchouc dispersés relevée par l'analyse MEB n'est pas due à l'augmentation de la viscosité à l'état fondu du mélange [45].

L'augmentation significative de la valeur du moment maximale (MH) par ajout d'argile est due à l'augmentation de la rigidité ou du module de Young du mélange [46]. Cette augmentation du module de Young traduit une bonne adhésion interfaciale entre la matrice et le renfort argileux. En effet, pour un polymère fortement lié à la surface d'un renfort, il y a formation d'une zone à forte densité de chaînes polymériques et cette zone très proche de la surface du renfort est caractérisé par une valeur élevée de la rigidité. Cette zone possède une combinaison de propriétés relatives au renfort (module élevé) et à la matrice [46]. A partir du tableau IV. 2, on relève que la différence MH-ML augmente en fonction de la concentration en argile. La différence MH-ML est une mesure du module de cisaillement dynamique (« dynamic shear modulus ») qui est liée indirectement à la densité de réticulation du matériau [47]. La réticulation ressemble à un réseau tri-dimensionnel dans le composite [48]. La formation d'un réseau caoutchouc-renfort a été également observée dans les systèmes PP/EPDM/SiO₂ [49-50] et aussi dans le système PP/EPDM/Noir de carbone [51]. Le réseau caoutchouc-renfort est constitué par les particules de renfort entourant ou enveloppant les domaines dispersés de caoutchouc [52-53]. Par conséquent, dans cette présente étude, on peut admettre que ce réseau caoutchouc-renfort, constitué de feuillets argileux enveloppant les particules de caoutchouc, se forme pour une concentration en argile égale à 3 % en poids.

Par ailleurs, similairement à cette présente étude, la formation du réseau caoutchouc-renfort dans le composite PP/EPDM/Noir de carbone (également préparé par une séquence de mélangeage à deux étapes) se produit pour une concentration massique en noir de carbone égale à 3 % [51]. Par ailleurs, il a été rapporté que ce réseau caoutchouc-renfort peut améliorer la fois la rigidité et la résilience de la matrice polypropylène [49-50, 51].

I.5. CARACTERSIATION DE LA STABILITE THERMIQUE PAR THERMOGRAVIMETRIE ANALYTIQUE (TGA)

Les informations importantes qui servent à caractériser la stabilité thermique d'un composé organique sont : la température de début de dégradation ($T_{5\%}$), qui correspond à la température à laquelle se produit une diminution de masse de l'échantillon égale à 5 % en poids ; la température de demie dégradation ($T_{50\%}$), qui correspond à la température à laquelle se produit une diminution de masse de l'échantillon égale à 50 % en poids ; et la fraction non volatile à 600 °C, appelée résidu carbonisé (« char residue ») [53]. Les courbes obtenues par analyse thermogravimétrique (TGA) sont représentées par la figure IV.6 et les données liées à ces courbes sont résumés dans le tableau IV. 3. Au niveau de la figure IV.6 on peut relever que toutes les formulations étudiées présentent une seule étape dans leur processus de dégradation. Ce dernier fait est caractéristique de la pyrolyse des chaînes macromoléculaires du polypropylène et du caoutchouc naturel [54].

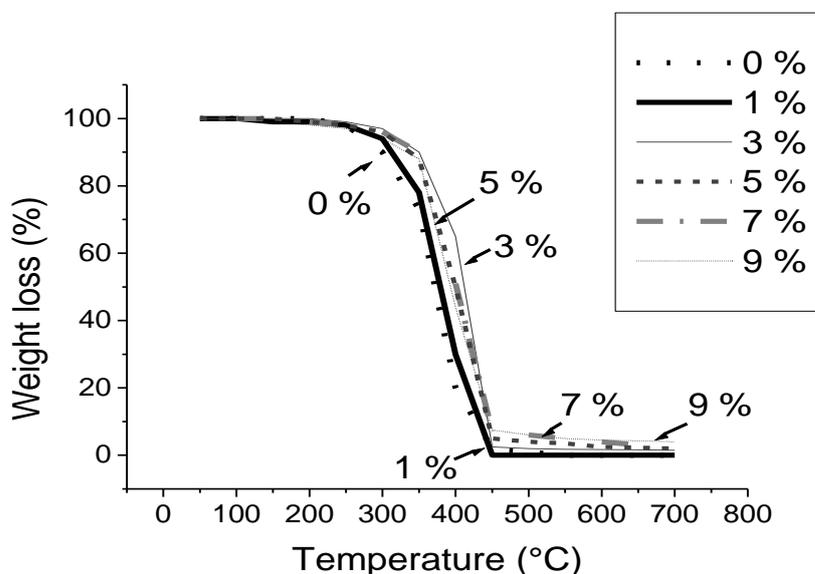


Figure IV. 6. Courbes thermogravimétriques du mélange PP/NR/OMMT pour différentes concentrations en argile.

Tableau IV. 3. Résultats de l'analyse thermogravimétrique du mélange PP/NR (90/10) et de ses nanocomposites.

Contenu en argile (%)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	Résidu carbonisé (%)	
			Obtenu à 600 °C	se produisant à 400 °C
0	270	375	0	70
1	280	380	1	80
3	330	425	3	35
5	325	410	5	49
7	325	410	6.7	50
9	285	400	8.5	56

Les courbes TGA montrent qu'après pyrolyse, toutes les formulations contenant de l'argile (plus spécialement celles contenant 5 %, 7 % et 9 % en poids d'argile) forment une grande quantité de résidu carbonisé relativement au mélange PP/NR exempt d'argile. En conséquence, l'ajout d'argile favorise la formation, à la surface du mélange PP/NR, d'une structure carbonisée imperméable aux gaz résultant de la décomposition et par conséquent elle réduit la vitesse de dégradation des formulations contenant de l'argile.

Il ressort de la figure IV.6 et du tableau IV. 3. que la formulation contenant 3 % en poids d'argile possède la stabilité thermique la plus élevée car sa température de début de dégradation (T_{5%}) et sa température de demi-dégradation (T_{50%}) sont plus élevées que celles des autres formulations. Il peut aussi être noté à partir du tableau IV. 3 que la formulation contenant 3 % en poids d'argile possède la stabilité thermique la plus élevée car à 400 °C, cette formulation présente une diminution de la masse d'échantillon égale à 35 % et les autres formulations présentent une diminution en poids plus importante à cette même température. Par ailleurs, la figure IV.6 montre clairement, qu'entre 50 °C et 450 °C, le mélange contenant 3 % en poids d'argile présente la stabilité thermique la plus grande étant donné qu'il présente la diminution de masse la plus faible et cela est dû à la résistance à la dégradation élevée des chaînes macromoléculaires intercalées et confinées et aussi à la réduction de la vitesse de diffusion des produits de dégradation volatiles hors du matériau [53]. De plus, une température élevée du processus de dégradation est une indication d'une meilleure compatibilité entre les deux constituants polymères [55].

L'augmentation de la stabilité thermique du mélange PP/NR/OMMT pour 3 % en argile peut s'expliquer par l'intercalation des chaînes de polypropylène et de caoutchouc naturel entre les plaquettes d'argile, car il a été rapporté qu'un matériau nanocomposite ayant une structure intercalée possède une stabilité thermique plus élevée [56-57], et il a été aussi rapporté qu'un système nanocomposite (poly(éthylène-imine)/argile) ayant une structure intercalée peut avoir une stabilité thermique supérieure à celle du même système ayant une structure exfoliée [56]. L'augmentation de la stabilité thermique du mélange pour une concentration massique en argile égale à 3 % peut aussi s'expliquer par la formation d'un réseau réticulé ou tri-dimensionnel caoutchouc-argile comme révélée par l'analyse rhéologique précédente. En effet, il a été rapporté que le réseau réticulé ou tri-dimensionnel peut améliorer la stabilité thermique [58].

I.6. CARACTERISATION DE LA RESISTANCE AUX SOLVANTS AROMATIQUES

Les résultats de la résistance au solvant toluène sont représentés au niveau du tableau IV. 4. Il est alors clairement visible que la formulation contenant 3 % en poids d'argile présente la plus faible prise de solvant (« solvent uptake ») ou la plus grande résistance au solvant. La diminution de la prise de solvant pour un thermoplastique élastomère renforcé par de l'argile organiquement modifiée a été également rapportée [59].

Tableau IV. 4. Valeurs de la prise de solvant (mesurées avec du toluène à 25 °C durant 3 jours)^a du mélange PP/NR (90/10) et de ses nanocomposites.

Contenu en argile (% en poids)	Taux de prise de solvant (% en poids)
0	9.28
1	9.00
3	7.80
5	8.14
7	14.84
9	16.20

^a Le taux de prise de solvant a été évalué selon l'équation suivante [12]:
taux de prise de solvant (%) = $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100$, dans laquelle W_2
représente la masse de l'échantillon avant gonflement par le solvant et
 W_1 représente la masse de l'échantillon avant gonflement par le solvant.

La diminution de la perméabilité des gaz (CO_2 et O_2) pour une certaine concentration massique en argile organiquement modifiée (5 %) dans un mélange thermoplastique élastomère PP/EPDM a été rapportée dans la littérature [29]. Dans cette présente étude, la diminution de la prise de solvant (toluène) est due à l'effet barrière des plaquettes d'argile [60]. Ce résultat peut s'expliquer par l'intercalation des chaînes macromoléculaires du mélange PP/NR entre les plaquettes d'argile. Cette intercalation conduit à la formation de chaînes de polymère étroitement liées aux plaquettes d'argile ce qui a pour effet de diminuer le gonflement par le solvant [59]. L'augmentation de la prise de solvant pour une concentration massique en argile supérieure à 3 % peut s'expliquer par l'agglomération des particules d'argile et donc par la diminution de leur rapport d'aspect. En effet, l'agglomération des particules d'argile et la réduction de leur rapport d'aspect aura pour conséquence la diminution de la tortuosité ou du chemin de diffusion des molécules pénétrantes de solvant. Donc, la formation et l'accroissement des agglomérats de particules d'argile facilitent la perméation du solvant et par conséquent augmente sa prise ou son effet gonflant. Dans cette présente étude, l'effet barrière des plaquettes d'argile est maximal pour une concentration massique en argile égale à 3 %. Un constat similaire a également été rapporté pour le toluène et l'éthanol pour le nanocomposite nylon6/(argile organiquement modifiée) [61].

I.7. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT A LA FUSION PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

Les thermogrammes DSC obtenus sont représentés au niveau de la figure IV.7 et les données qui leurs sont relatifs sont consignés dans le tableau IV.5. La figure IV.7 montre les pics qui sont relatifs à la température de fusion de la phase cristallisée du polypropylène. Il ressort de cette figure que pour les formulations contenant 0 %, 1 %, 5 %, 7 % et 9 % d'argile, la température de fusion de la phase cristalline polypropylène reste constante et égale à 169 °C. Quand la concentration massique en argile devient égale à 3 %, la température de fusion de la phase polypropylène diminue et devient égale à 162 °C. Une diminution similaire de la température de fusion de la phase matricielle a également été observée pour les systèmes nanocomposites PA6/(argile organiquement modifiée) [62] et LDPE/(argile organiquement modifiée) [63]. Cette diminution de la température de fusion de la phase matricielle a été liée à la réduction de la taille des cristallites en présence d'un renfort [41].

Une diminution de la température de fusion de la matrice polypropylène a aussi été observée pour le composite PP/bentonite [15] et pour les nanocomposites PP/SiO₂ [64] et PP/PET/OMMT [42].

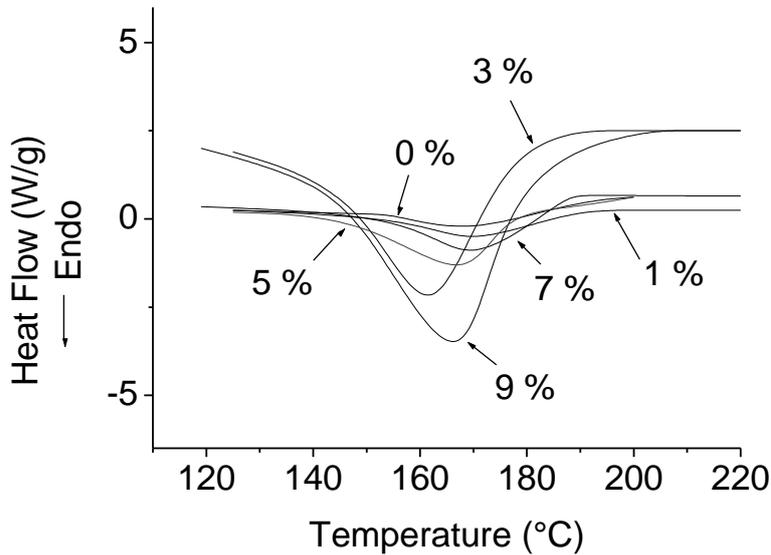


Figure IV. 7. Thermogrammes DSC du mélange PP/NR/OMMT pour différentes concentrations en argile.

Tableau IV.5

Température de fusion (T_m) de la phase PP dans le mélange PP/NR/OMMT
En fonction de la concentration massique de l'argile.

Concentration en argile (%)	T_m (°C)
0	169
1	169
3	162
5	169
7	169
9	169

Pour la formulation contenant 3 % en poids d'argile, la diminution de la taille des cristallites de polypropylène (diminution mise en évidence par la décroissance de la température de fusion de la phase polypropylène) améliore la résilience du mélange [65].

La décroissance de la température de fusion (de la phase polypropylène) est due à une mauvaise disposition relative des cristallites (« hindrance of a good crystal packing ») [17]. Par ailleurs, la diminution de la température de fusion de la phase polypropylène peut s'expliquer par l'occurrence d'une meilleure compatibilité entre le polypropylène et le caoutchouc naturel dû à l'effet de compatibilisation de l'argile. En effet, il a été rapporté que l'ajout d'un compatibilisant à un mélange binaire polymérique peut induire une diminution notable de la température de fusion de l'un des constituants du mélange [66]. De plus, il a été relevé que la diminution de la température de fusion de la phase polypropylène est due à l'occurrence d'une intercalation des chaînes de polypropylène entre les plaquettes d'argile [67]. Par conséquent, la diminution de la température de fusion de la phase polypropylène prouve l'intercalation des macromolécules de ce dernier constituant entre les feuillets d'argile.

Dans cette présente étude, la diminution de la température de fusion du polypropylène peut aussi s'expliquer par la diminution de la taille des cristallites du polypropylène due à la co-intercalation des chaînes de caoutchouc naturel avec les macromolécules du polypropylène entre les feuillets d'argile. En effet, la présence d'une phase élastomère peut diminuer la température de fusion de la phase polypropylène comme ca a été relevé pour le nanocomposite PP/PP-g-SBR [1]. Il a aussi été rapporté que, pour un mélange non compatible, la température de fusion de la phase matricielle diminue car le constituant non cristallisable retarde la croissance des cristaux (de la phase majoritaire matricielle), ce qui conduit à des cristaux imparfaits [64]. Donc, la diminution observée de la température de fusion (du polypropylène) peut également être expliquée par l'empêchement ou le gêne causé par les chaînes de caoutchouc naturel à la croissance normale des cristaux de polypropylène entre les plaquettes d'argile. Un comportement similaire, à savoir l'intercalation d'un constituant élastomère avec le polypropylène entre les feuillets d'argile organiquement modifiée, a été rapportée dans la littérature [68]. Par ailleurs, à partir de la figure IV.7 et du tableau IV.5, il est possible de noter que l'ajout d'argile organiquement modifiée altère la température de fusion du mélange PP/NR, ce fait peut aussi s'expliquer par l'effet de nucléation d'un nano-renfort incorporé à un polymère cristallin [69]. En effet, il a été rapporté que des nanoparticules dispersées dans des matrices polymériques peuvent accélérer ou retarder les transitions physiques de ces derniers, telle que la cristallisation [70].

Etant donné que les plaquettes argileuses sont intercalées simultanément par les macromolécules de polypropylène et de caoutchouc naturel, cette intercalation simultanée peut s'expliquer par le fait que les plaquettes d'argile sont situées à l'interface séparant la phase polypropylène et la phase caoutchouc naturel (comme illustré par l'analyse MEB précédente) et par conséquent, ces plaquettes (par un tel positionnement) jouent un rôle de compatibilisateurs pour ces deux phases. Les macromolécules de polypropylène et de caoutchouc naturel s'intercalent entre les plaquettes d'argile et les séparent partiellement comme le montre la figure IV. 8.

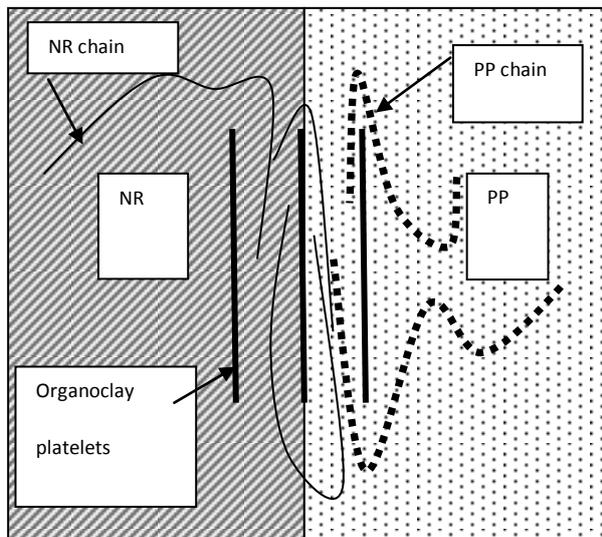


Figure IV. 8. Schéma d'un possible mécanisme de compatibilisation par les plaquettes d'argile entre la phase polypropylène et la phase caoutchouc naturel.

Les plaquettes d'argile localisées à l'interface polypropylène/caoutchouc naturel agissent comme un copolymère créé in-situ à l'interface de deux polymères immiscibles et, à son tour, il agit comme un compatibilisant pour ces deux polymères [71]. Une telle localisation des plaquettes d'argile à l'interface de deux constituants polymériques a également été rapportée [38-39, 72].

I.8.. CONCLUSION POUR LE MELANGE TERNAIRE PP/NR/OMMT

Dans cette étude, il a été relevé que l'amélioration des propriétés mécanique, physique et thermique du mélange polypropylène/caoutchouc naturel/ argile se produit pour une concentration en argile égale à 3 % en poids. La rigidité (exprimée par la résistance à la traction et la dureté) et la résilience (exprimée par l'allongement à la rupture) sont bien équilibrées pour une concentration massique en argile égale à 3 %. Un tel équilibre des propriétés mécanique en l'occurrence : rigidité et résistance aux chocs dans un mélange composite polypropylène/élastomère a également été rapporté dans l'article de Fanegas et al.

[36] (article intitulé : « Optimizing the balance between impact strength and stiffness in polypropylene/élastomère blends by incorporation of a nucleating agent »).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que les chaînes de polypropylène et de caoutchouc naturel se sont intercalées entre les plaquettes d'argile ; et l'intercalation des chaînes de caoutchouc naturel avec celles du polypropylène provoque une disparition de la phase cristalline β du polypropylène. L'analyse par microscopie électronique à balayage a révélée que pour une concentration en argile égale à 3 %. Il y a une diminution de la taille des domaines dispersés de caoutchouc naturel. De plus cette analyse a révélé que à 3 % en poids d'argile, les particules de caoutchouc naturel, tout en étant uniformément dispersés dans la matrice polypropylène, présentent des tailles convenables pour améliorer la résilience ; et les particules d'argile se localisent à l'interface polypropylène/caoutchouc naturel.

L'analyse DSC a confirmé l'occurrence d'une intercalation simultanée des chaînes de caoutchouc naturel avec les macromolécules de polypropylène entre les plaquettes d'argile. L'analyse rhéologique a révélé que la viscosité des formulations étudiées n'augmente pas significativement par ajout d'argile et que les plaquettes d'argile localisées à l'interface polypropylène/caoutchouc naturel forment un réseau améliorant les propriétés du mélange PP/NR/argile.

L'amélioration des propriétés du composite PP/NR/OMMT peut s'expliquer par les méthodes de préparation utilisées (calandrage suivit par une extrusion et ensuite un moulage par compression) et aussi par la séquence de mélangeage à deux étapes adoptée (mélangeage du polypropylène et du caoutchouc naturel d'abord entre eux et ensuite mélangeage avec l'argile).

Cette étude présente une nouvelle méthode de préparation du thermoplastique élastomère PP/NR/argile ayant résistance de traction, une rigidité et une résilience améliorées et bien équilibrées. La découverte essentielle de cette étude est que pour le mélange PP/NR (90/10), l'effet de compatibilisation, le renforcement et la résilience sont optimaux pour une concentration en argile (organiquement modifiée) égale à 3 % en poids.

II. RESULTATS RELATIFS AU MELANGE BINAIRE POLYPROPYLENE/ARGILE (PP/OMMT)

II.1. ESSAI MECANIQUES

I.1.1 Essais de traction avant vieillissement thermique

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.6 et sont schématisés au niveau des figures IV.9 et IV.10. Les valeurs présentées sont la moyenne de cinq mesures.

Tableau IV.6. Résistance maximale de traction et allongement en fonction de la concentration massique en argile.

Pourcentage en argile (MMT)	Résistance maximale de traction R_{max} (MPa)	Allongement ϵ correspondant à R_{max} (%)
0%	29.54	3.95
1%	35.65	3.88
3%	35.97	3.12
5%	34.67	5.61
7%	34.12	6.49
9%	32.34	6.79

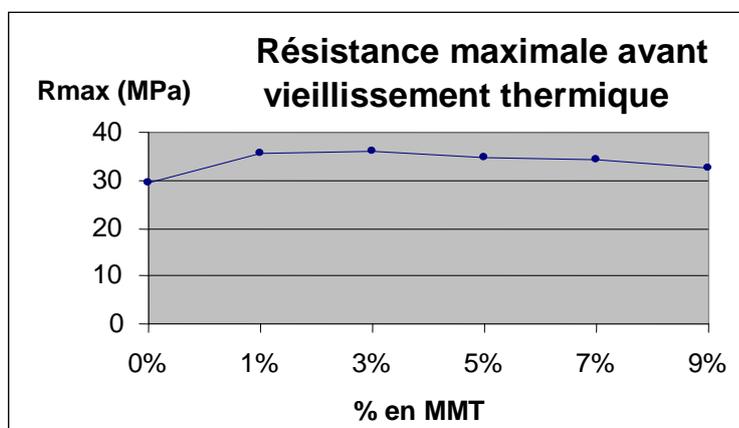


Figure IV.9. Variation de la résistance de traction (R_{max}) en fonction du pourcentage en poids de l'argile.

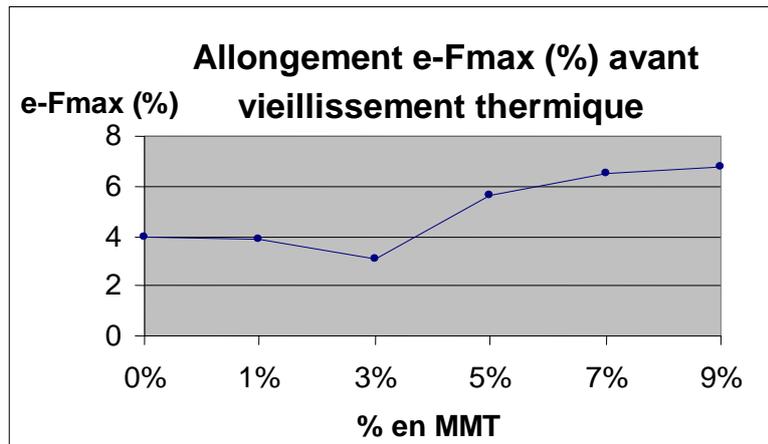


Figure IV.10. Évolution de l'allongement correspondant à $F_{max}(e-F_{max})$ en fonction du pourcentage en poids de l'argile.

• Interprétation des résultats

D'après la figure IV.9 on remarque que la résistance de traction augmente avec l'ajout d'argile jusqu'à 3 % où la résistance devient maximale (35.97 MPa). Au delà de cette concentration, la résistance diminue. L'accroissement de la résistance de traction signifie que la rigidité du matériau augmente. À partir de la figure IV.10, on remarque que l'allongement $\varepsilon-F_{max}$ diminue quand le taux de renfort (OMMT) augmente jusqu'à 3 % en argile où il devient minimal (3.12 %).

- ❖ la valeur minimale de la résistance de traction (R_{max}) est à 0 % en poids d'argile (OMMT).
- ❖ la valeur maximale de la résistance de traction (R_{max}) est à 3 % en poids d'argile (OMMT), ce qui correspond au mélange le plus rigide.

II.1.2. Essai de traction après vieillissement thermique

Les éprouvettes représentatives des échantillons préparés sont placées verticalement dans une étuve à 120 °C durant sept jours. On laisse les éprouvettes à température ambiante au moins 12 heures avant de procéder à l'essai de traction. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.7 et sont schématisés au niveau des figures IV11 et IV12. Les valeurs présentées sont la moyenne de cinq mesures.

Tableau IV.7. Résistance maximale de traction et allongement après vieillissement thermique en fonction de la concentration massique en argile.

Pourcentage en MMT	Résistance max (Rmax) (MPa)	Allongement correspondant à Rmax
0%	27.35	7.93
1%	28.46	6.95
3%	28.89	6.33
5%	30.48	6.01
7%	30.29	8.55
9%	26.96	8.75

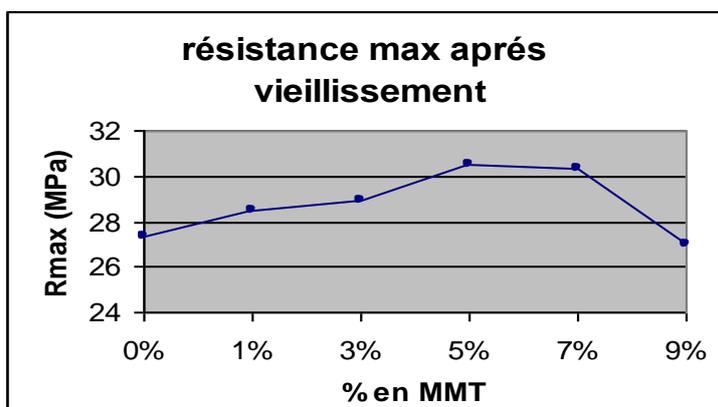


Figure IV.11. Evolution de la résistance de traction maximale en fonction du pourcentage en poids d'argile O MMT après vieillissement thermique.

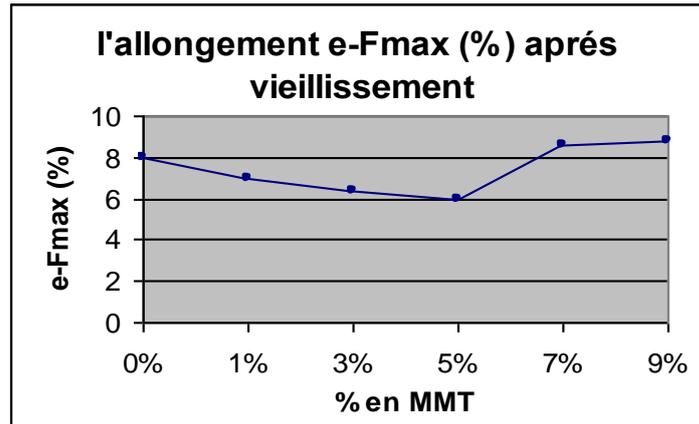


Figure IV.12. Evolution de l'allongement correspondant à la résistance de traction maximale en fonction du pourcentage en poids de l'argile OMMT après vieillissement thermique.

- **Interprétation des résultats**

D'après les figures précédentes on remarque que le vieillissement thermique a une influence sur le matériau de sorte qu'il y a une diminution des propriétés mécaniques par rapport au cas sans vieillissement thermique.

La valeur minimale de R_{max} correspond à 0 % en argile OMMT est égale à 27.35 MPa.

La valeur maximale de R_{max} correspond à 5 % en argile OMMT est égale à 30.48 MPa.

La valeur minimale de l'allongement e-F max correspond à 5 % en poids en argile OMMT est égale 6.01 %. Ces résultats montre qu'il y a une influence de vieillissement thermique sur le comportement mécanique de matériau préparé PP/argile, mais cette influence est la plus faible pour les formulations à 5 % et 7 % en argile. La diminution de la résistance résulte de l'effet de la température sur les liaisons des chaînes qui peuvent subir des ruptures partielles. On remarque qu'après vieillissement thermique, le mélange à 5 % en argile est le plus rigide. Donc le mélange à 5 % en argile MMT représente le matériau qui résiste le plus au vieillissement thermique.

II.1.3. DURETE SHORE A

Les résultats obtenus pour la dureté shore A avant vieillissement thermique sont présentés dans le tableau IV.8 et schématisés au niveau de la figure IV.13.

Tableau IV8. Dureté shore A du mélange polypropylène/argile en fonction de la concentration massique en argile.

Pourcentage en MMT	DURETE SHORE A		
	max	min	moy
0%	98.7	95.1	96.9
1%	99	97.3	98.15
3%	99.2	97.6	98.4
5%	99.1	97.1	98.1
7%	96.4	94.8	95.6
9%	96.3	94.7	95.5

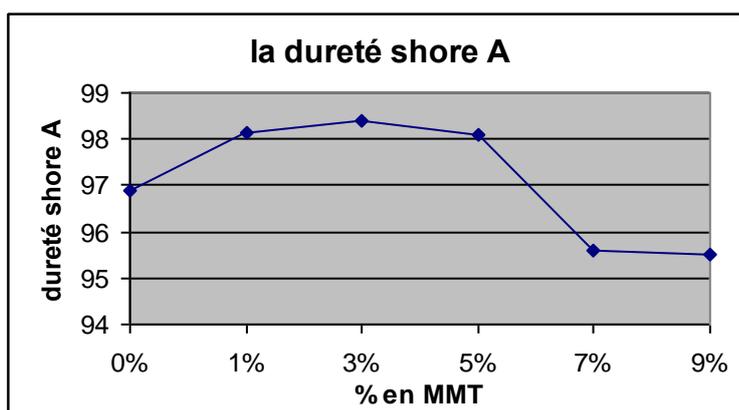


Figure IV.13. Evolution de la dureté shore A en fonction de la concentration en argile.

- **Interprétation des résultats**

A partir de la figure précédente on remarque que la dureté shore A est maximale pour une concentration massique en argile égale à 3 %.

II.2. RESISTANCE A L'ABSORPTION D'EAU

Les résultats obtenues sont présentés dans le tableau IV.9 et schématisés au niveau de la figure IV.14.

Tableau IV.9. Quantité d'eau absorbée (ΔP) par les échantillons du mélange polypropylène/argile en fonction de la concentration massique en argile.

Pourcentage en argile OMMT	Masse initiale de l'échantillon (m_i) (g)	Masse finale de l'échantillon (m_f) (g)	Quantité d'eau absorbée Δm (%) = $(m_f - m_i) / m_i$
0 %	7	7.001	0.014
1 %	7	7.016	0.185
3 %	7	7.022	0.314
5 %	7	7.041	0.58
7 %	7	7.055	0.78
9 %	7	7.061	0.87

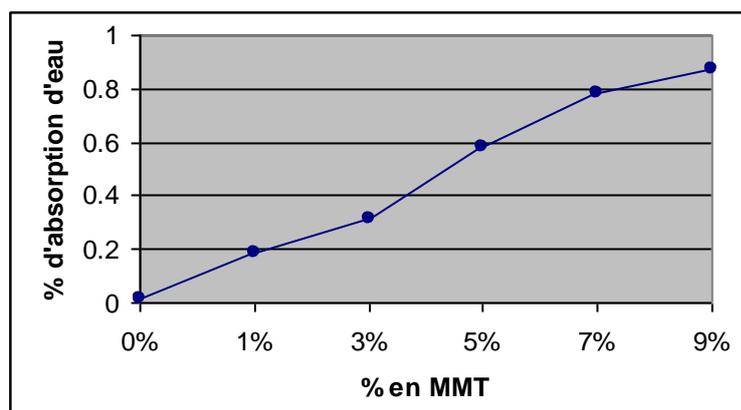


Figure IV.14. Évolution de la quantité d'eau absorbée en fonction de la concentration massique en argile.

- **Interprétation des résultats**

On remarque que les échantillons des mélanges absorbent peu d'eau par rapport au polypropylène pur. Lorsque le pourcentage d'argile augment, l'absorption d'eau augmente aussi parce que l'argile est polaire et a donc tendance à attirer l'eau. Ces résultats montrent que l'argile provoque une absorption d'eau minimale (0.8 %) dans la gamme de taux de renfort explorée.

II.3. RESISTANCE AU TOLUENE

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.10 et schématisés au niveau de la figure IV.15.

Tableau IV.10. Quantité relative de masse (%) dissoute par le toluène pour les échantillons du mélange polypropylène/argile en fonction de la concentration massique en argile.

Pourcentage en MMT	masse initiale (m_i) (g)	masse finale (m_f) (g)	% de dissolution Δm $\Delta m (\%) = (m_i - m_f) / m_i$
0%	2	1.97	0.0152
1%	1.63	1.61	0.0124
3%	2.16	2.12	0.0188
5%	1.58	1.56	0.0128
7%	2.37	2.36	0.0042
9%	2.33	2.32	0.0043

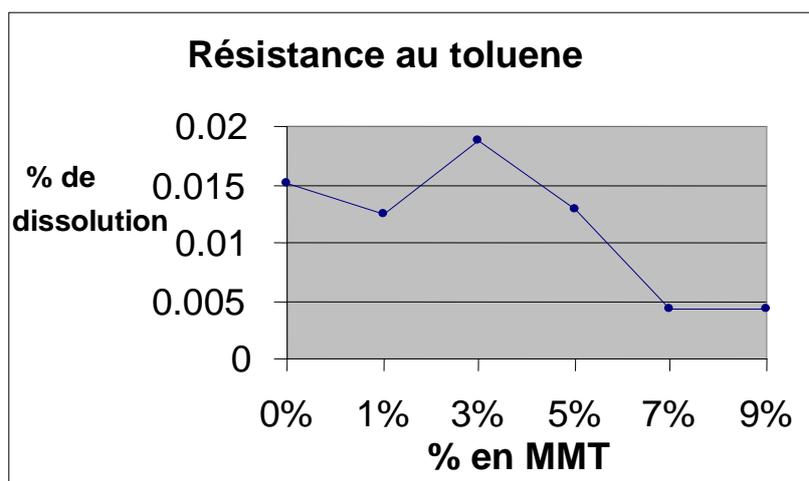


Figure IV.15. Quantité relative de masse (%) dissoute par le toluène en fonction du pourcentage massique en argile

- **Interprétation des résultats**

La valeur maximale de la résistance au toluène est à 7 % et 9 % en argile OMMT. La valeur minimale de la résistance au toluène est à 3 % en argile OMMT. L'augmentation du taux de renfort (argile) dans la matrice augmente la résistance du matériau au toluène.

II.4. CONCLUSION RELATIVE AU MELANGE BINAIRE POLYPROPYLENE/ARGILE

Il ressort de la caractérisation du mélange polypropylène/argile que les propriétés mécaniques (résistance maximale de traction, allongement correspondant à la résistance maximale de traction et dureté shore A) sont optimaux (maximaux) pour une concentration massique en argile égale à 3 % (un tel résultat a été aussi obtenu pour le mélange ternaire polypropylène/caoutchouc naturel/argile). Après vieillissement thermique, la résistance maximale de traction et l'allongement correspondant à cette résistance maximale deviennent optimaux pour une concentration massique en argile égale à 5 %. Il ressort également que l'absorption d'eau n'est pas notable dans la gamme de concentrations en argile étudiée. La résistance au toluène du composite polypropylène/argile est maximale pour une concentration en argile égale à 7 % et 9 %.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE DU CHAPITRE IV

- [1] S. Lipponen, P. Pietikäinen, U. Vainio, R. Serimaa, J. V. Seppälä. Silane functionalized ethylene/diene copolymer modifiers in composites of heterophasic polypropylene and microsilica. *Polym and Polym Comp* 2007, 15(5), 343-355.
- [2] W. Wang, M. Fu, B. Qu. Mechanical properties and structural characteristics of PP/PP-g-SBR nanocomposites prepared by dynamical photografting. *Polym Adv Tech* 2004, 15, 467.
- [3]. M. Arroyo, R. Zitzumbo, F. Avalos. Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behavior relationship. *Polymer* 2000, 41, 6351.
- [4]. Z. Martin, I. Jimenez, M. Angeles Gomez, H. Ade, D. A Kilcoyne. Interfacial interactions in PP/MMT/SEBS nanocomposites. *Macromolecules* 2010, 43, 448 - 453.
- [5]. X. Li, H. Wu, Y. Wang, H. Bai, L. Liu, T. Huang. Study on the β to α transformation of PP/POE blend with β -phase nucleating agent during the tensile deformation process. *Mat Sci Eng A* 2010, 527, 531-538.
- [6] J. Karger-Kocsis. How does “phase transformation toughening” work in semi-crystalline polymers. *Polym Eng Sci* 1996, 36, 203-210.
- [7] J. W. Lim, A. Hasan, A. R. Rahmat, M. U. Wahit. Rubber toughened polypropylene nanocomposite : effect of polyethylene octane copolymer on mechanical properties and phase morphology. *J App Polym Sci* 2006, 99, 3441-3450.
- [8]. S. H. Lim, A. Dasari, G. T. Wang, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, Q. Yuan, S. Liu, M. S. Yong. Impact fracture behavior of nylon 6-based ternary nanocomposites. *Composites B* 2010, 41, 67-75.
- [9] J. Yu, G. Wang, J. Chen, X. Zeng, W. Wang. Toughening of polypropylene combined with nanosized CaCO_3 and styrene-butadiene-styrene. *Polym Eng Sci* 2007, 40, 201.
- [10] J. K. Mishra, G. Kim, I. Kim, I. J. Chung, C. S. Ha. Preparation and properties of a new thermoplastic vulcanizate (TPV)/organoclay nanocomposite using maleic anhydride functionalized polypropylene as a compatibilizer. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Phys* 2004, 42, 2900.
- [11] W. G. Hwang, K. H. Wei, C. M. Wu. Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites. *Polymer* 2004, 45, 5729.
- [12] J. Sharif, W. M. Z. Yumus, K. H. Dahlan, M. H. Ahmad. Natural Rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate)-Blend-Based Nanocomposites. *J App Polym Sci* 2006, 100, 353-362.
- [13]. M. Xiao, L. Sun, J. Liu, Y. Li, K. Gong. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. *Polymer* 2002, 43, 2245.

- [14] M. Kotal, S. K. Srivastava, A. K. Bhowmick. Thermoplastic polyurethane and nitrile butadiene rubber blends with layered double hydroxide nanocomposites by solution blending. *Polym Int* 2010, 59, 2-10.
- [15] N. Othman, H. Ismail, M. Mariatti. Effects of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. *Polym Deg Stab* 2006, 91, 1761.
- [16]. Z. A. Mohd Ishak, W. S. Chow, T. Takeichi. Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled PA6/PP nanocomposites. *Composites: Part A* 2008, 39, 1802-1814.
- [17] H. Ismail, R. Nordin, Z. Ahmad, A. Rashid. Processability and miscibility of linear low density polyethylene/poly(vinyl alcohol) blends: in situ compatibilization with maleic acid. *Iran Polym J* 2010, 19(4), 297-308.
- [18] H. Salmah, C. M. Ruzaidi, A. G. Supri. Compatibilisation of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer/Kaolin composites : the effect of maleic anhydride grafted – polypropylene. *J Phys Sci* 2009, 20(1), 99-107.
- [19] J. Ren, J. Wang; H. Wang; J. Zhang, S. Yang. Study on the Morphological and Mechanical Properties of Nylon 6/ABS/Nano-SiO₂ Composites. *J Macromol Sci, Part B* 2009, 48, 6, 1069 - 1080
- [20] M. U. Wahit, A. Hassan, Y. F. Koaym N. Othman, M. Mokhtar. Toughening of PA6 nanocomposites : effect of organoclay and POE-g- MA loading on morphology and mechanical properties. *Int J Mech Mat Eng* 2009, 4, 76.
- [21] F. Mina, S. Seema, R. Matin, J. Rahaman, R. B. Sarker, A. Gafur, R. B. Bhuiyan. Improved performance of iPP/titanium dioxide composites: effect of processing conditions and filler content. *Polym Degrad Stab* 2009, 94,183-188.
- [22] A. H. Hashim, S. K. Ong. Study on PP/NR blend with polystyrene-modified natural rubber as compatibilizer. *J App Polym Sci* 2002, 109(3),1714-1721.
- [23] S. Cimmino, F. Coppola, L. D’Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta. Ternary nylon-6/modified rubber blends: effect of the mixing procedure on morphology, mechanical and impact properties. *Polymer* 1986, 27(12), 1874-1884.
- [24] K. Chatterjee, K. Naskar. Study on characterization and properties of nanosilica-filled thermoplastic vulcanizates. *Polym Eng Sci* 2008, 48, 1077-1084.
- [25] B. B. Khatua, D. J. Lee, H. Y. Kim, J. K. Kim. Effect of organoclay platelets on morphology of nylon-6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends. *Macromolecules* 2004, 37, 2454-2459.

- [26] A. Tabtiang, S. Lumlong, A. Venables. Effects of shear and thermal history on the microstructure of solution polymerized poly(methylmethacrylate)-clay composites. *Polym Plast Tech Eng* 2000, 39, 293.
- [27] S. Zhu, Y. Liu, M. Rafailovich, J. Sokolov, D. A. Gersappe, H. Winesett. *ACS Abstract* 1999, 218, 109.
- [28] A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula, D.R. Paul. Morphology of nylon6/polypropylene blends compatibilized with maleated polypropylene. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1995, 33, 1751-1767.
- [29] M. Frounchi, S. Dadbin, Z. Salehpour, M. Noferesti. Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites. *J memb Sci* 2006, 282,142-148.
- [30] Z. Fang, C. Harrats, Noussaif, G. Groeninckx. Location of a nanoclay at the interface in an immiscible poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) blend and its effect on the compatibility of the components. *J App Polym Sci* 2007, 106 (5), 3125-3135.
- [31]. I. Kelnar, V. Khunova, J. Kotek, L. Kapralkova. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite. *Polymer* 2007, 48(18), 5332-5339.
- [32] K. Prakashan, A. K. Gupta, S. N. Maiti. Effect of the mixing sequence on the morphology and properties of a PP/PDMS/Nano-SiO₂ ternary composite. *J App Polym Sci* 2008, 110(3), 1457-1468.
- [33] H. Li, L. Wang, G. Song, Z. Gu, P. Li, C. Zhang, L. Gao. Study of NBR/PVC/OMMT nanocomposites prepared by mechanical blending. *Iran Polym J* 2010, 19(1), 39-46.
- [34] X. Wang , K. J. Xu, X. B. Xu, S. J. Park, S. Kim. Selective particle distribution and mechanical properties of nano-CaCO₃/ethylene-propylene-diene terpolymer/polypropylene composites with high content of nano-CaCO₃. *J App Polym Sci* 2009, 110(3), 1457-1468.
- [35] H. Yang, B. LI, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu. Simultaneous enhancement of electrical conductivity and impact strength via formation of carbon black-filler network in PP/EPDM blends. *Polym Adv Tech* 2009. 11(7), 334-341 (DOI 10.1002/pat1588).
- [36] N. Fanegas, M. A. Gomez, I. Jimenez, C. Marco, J. M. Garcia-Martinez, G. Ellis. Optimizing the balance between impact strength and stiffness in polypropylene/elastomer blends by incorporation of a nucleating agent. *Polym Eng Sci* 2008, 48, 80.
- [37]. P. Jansen, B. G. Soares. Effect of compatibilizer and curing system on the thermal degradation of natural rubber/EVA copolymer blends. *Polym Deg Stab* 1996, 52(1), 95-99.
- [38] D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, W. Yu. Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(ϵ -caprolactone)/polylactide blend. *Biomacromolecules* 2009,10,417-424.

- [39] C. I. W. Calcagno, C. M. Mariani, S. R. Teixeira, R. S. Mauler. Morphology and crystallization behavior of the PP/PET nanocomposites. *J App Polym Sci* 2009, 111, 29-36.
- [40]. M. Tamura, R. D. K. Mishra. Reduced susceptibility to stress whitening during tensile deformation of CaCO₃ reinforced composites. *Mater Sci Eng A* 2006, 424, 53.
- [41]. Y. Tsai, J. H. Wu, Y. T. Wu, C. H. Li, M. T. Leu. Reinforcement of dynamically vulcanized EPDM/PP elastomers using organoclay fillers. *Sci Tech Adv Mater* 2008; 9:1 (DOI:10.1088/1468-6996/9/4/045005).
- [42]. J. Yu, G. Wang, J. Chen, X. Zeng, W. Wang. Toughening of polypropylene combined with nanosized CaCO₃ and styrene-butadiene-styrene. *Polym Eng Sci* 2007, 40, 201.
- [43] L. I. Blyler, J. H. Dane. An analysis of Brabender torque rheometer data. *Polym Eng Sci* 1967, 7, 178-181.
- [44] J. E. Goodrich, R. S. Porter. A rheological interpretation of torque-rheometer data. *Polym Eng Sci* 1967, 7, 45-51.
- [45] M. Y. Gelfer, H. H. Song, L. Liu, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Rafailovich. Role of organically modified layered silicate both as an active interfacial modifier and Nanofiller for immiscible polymer blends. *J Polym Sci. Part B: Polym Phys* 2003, 41, 44.
- [46] P. L. Teh, Z. A. Mohd Ishak, A. S. Hashim, J. Karger-Kocsis, U. S. Ishiaku . Effect of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites. *Euro Polym J* 2004, 40(11), 2513-2521.
- [47] H. Ismail, H. H. Chia. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. *Euro Poly J* 1998, 34(12), 1857-1863.
- [48] N. Mohamad, A. Muchtar, M. J. Ghazali, D. H. Mohd, C. H. Azhari. The effects of filler on epoxidised natural rubber-alumina nanoparticles composites. *Euro J Sci Res* 2008, 24(4), 538-547.
- [49] H. Yang, X. Q. Zhang, C. Qu, B. Li, L. J. Zhang, Q. Zhang, Q. Fu, 2007. Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO₂ particles. *Polymer* 2007, 48, 860.
- [50] H. Yang, Q. Zhang, M. Guo, C. Wang, R. N. Du, Q. Fu. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ composites. *Polymer* 2006, 47, 2106.
- [51] H. Yang, B. LI, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu. Simultaneous enhancement of electrical conductivity and impact strength via formation of carbon black-filler network in PP/EPDM blends. *Polym Adv Tech* 2009, 11(7), 334-341 (DOI 10.1002/pat1588).

- [52] K. Prakashan, A. K. Gupta, S. N. Maiti. Effect of the mixing sequence on the morphology and properties of a PP/PDMS/Nano-SiO₂ ternary composite. *J App Polym Sci* 2008, 110(3), 1457-1468.
- [53] R. Zong, Y. Hu, S. Wang, L. Song. Thermogravimetric evaluation of PC/ABS montmorillonite nanocomposite. *Polym Deg Stab* 2004, 83, 423-428.
- [54] J. W. Gilman. Flammability and thermal stability studies of polymer layered silicates (clay) nanocomposites. *Chem Mater* 2002, 12, 1866-1873.
- [55] R. N. Jana, P. G. Mukunda, G. B. Nando. Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethyl siloxane) rubber. *Polym Degrad Stab* 2003, 80, 75-82.
- [56] P. E. Giannelis. Polymer layered nano-composites. *Adv Mater* 1996,8,29.
- [57] A. Samakande, P.C. Hartman, V. Cloete, R. D. Sanderson. Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer* 2007, 48, 1890.
- [58] M. Maity, B. B. Khatua, C. K. Das. Effect of processing on the thermal stability of the blends based on polyurethane. *Polym Degrad Stab* 2000, 72(3), 499-503.
- [59] J. K. Mishra, G. Kim, I. Kim, I. J. Chung, C. S. Ha. Preparation and properties of a new thermoplastic vulcanizate (TPV)/organoclay nanocomposite using maleic anhydride functionalized polypropylene as a compatibilizer. *J Polym Sci: Part B: Polymer Phys* 2004, 42, 2900.
- [60] J. J. Huang, H. Keskkula, D. R. Paul. Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers : morphology and izod impact behavior. *Polymer* 2004, 45(12), 4203-4215.
- [61] T. Jiang, Y. H. Wang, J. T. Yeh, Z. Q. Fan. Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/organoclay nanocomposite. *Europ Polym J* 2008; 44(7), 1978-1987.
- [62] X. Liu, Q. Wu, L. A. Berglund. Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites. *Polymer* 2002, 43, 4967-4972.
- [63] B. Baghaei, S. H. Jafari, H. A. Khonakdar, L. Ashabi. Thermal properties of novel clay containing nanocomposites based on low density polyethylene/ethylene-octene copolymer blends. *e-Polym* 2009; 82:1-11.
- [64] M. Garcia, G. Van Vliet, S. Jain, B. A. G. Schrauwen, A. Sarkisov, W. E. Van Zyl, B. Boukamp. Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties. *Rev Adv Mater* 2004, 6, 169-175.
- [65] K. Song. Formation of polymorphic structure and its influences on properties in uniaxially stretched polybutylene terephthalate films. *App Polym Sci* 2000, 78, 412-423.

- [66] C. Yordanov, L. Minkova. Fractioned crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blends. *Europ Polym J* 2005, 41,527-534.
- [67] H. Mirzazadeh, A. A. Katbab. PP/EPDM-based thermoplastic dynamic vulcanizates with organoclay : morphology, mechanical and viscoelastic properties. *Polym Adv Tech* 2006, 17, 975-980.
- [68] S. George, K. T. Varughese, S. Thomas. Thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends. *Polymer* 2000, 41, 5485.
- [69] G. Naderi, P. G. Lafleur, C. Dubois. Microstructure-properties correlations in dynamically vulcanized nanocomposite thermoplastic elastomer blend on PP/EPDM. *Polym Eng Sci* 2007, 47, 207.
- [70] X. Chen, J. Xu, H. Lu, Y. Yang. Isothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)/Attapulgate nanocomposites. *J Polym Sci : Part B; Polym Phys* 2006, 44, 2112.
- [71] J. S. Oh, A. I. Isayev, M. A. Rogunova. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends. *Polymer* 2003, 44(8), 2337-2349.
- [72] Z. Fang, Y. Xu, L. Tong. Effects of clay on the morphology of binary blends of Polyamide 6 with high density polyethylene and HDPE-graft-Acrylic Acid. *Polym Eng Sci* 2007, 46, 551-559.