

# SOMMAIRE

Introduction générale et problématique.....	2
---	---

## Chapitre I

### Les nanocomposites binaires polymère/argile

Introduction.....	10
I. Etude des argiles .....	11
1. Définition .....	11
2. Structure cristallographique des argiles.....	11
3. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite.....	13
3.1. Le Feuillet.....	14
3.2. La particule primaire ou tactoïdes.....	14
3.3. L'agrégat.....	14
4. Modification des argiles dans le but de les rendre organophile.....	14
5. Stabilité thermique des phyllosilicates.....	14
II. Fabrication des nanocomposites a renfort argileux.....	15
1. Modification chimique des argiles.....	15
1.1. L'échange cationique.....	15
1.2. Méthode de greffage de groupements organosilane.....	16
1.3. Méthode basée sur l'intercalation de polymères polaires.....	16
1.4. Méthode basée sur l'utilisation de copolymères à blocs.....	17
2. Méthodes d'élaboration de nanocomposites à renforts lamellaires.....	17
2.1. Polymérisation in-situ.....	17
2.2. Mélangeage en solution.....	18
2.3. Mélangeage à l'état fondu.....	19
2.4. Fonctionnalisation du polymère matricielle.....	21
2.4.1. Fonctionnalisation par copolymérisation du polymère matriciel.....	21
2.4.2 Fonctionnalisation à l'état fondu du polymère matriciel.....	22
2.5. Méthode des structures exfoliées par piégeage des feuillets d'argile à part .....	23

2.6. Méthode utilisant un agent gonflant.....	23
2.7. Méthode basée sur le mélange principal ou mélange maitre .....	24
2.8. Méthode de fonctionnalisation fluoro-organique des feuillets argileux.....	24
2.9. Méthode utilisant un polymère oligomère matriciel aminé comme agent modifiant.....	26
2.10. Méthode utilisant l'action combiné d'une argile organo-modifiée et un agent plastifiant.....	27
2.11. Méthode utilisant l'action combinée d'un solvant et d'un non-solvant.....	27
2.12. Méthode utilisant l'action d'un fluide supercritique.....	27
2.13. Méthode utilisant l'action du rayonnement ultraviolet.....	28
2.14. Méthode utilisant l'action des ultrasons.....	28
3. Etude des structures obtenues des nanocomposites.....	28
4. Influence de l'argile sur les propriétés finales du matériau composite préparé.....	30
4.1. Influence sur les propriétés mécanique.....	30
4.2. Influence sur les propriétés thermiques.....	30
4.3. Influence sur la résistance aux solvants.....	31
5. Inconvénients du renforcement par l'argile.....	32

## Chapitre II

### Les nanocomposites ternaires de type polymère1/polymère2/Argile

Introduction .....	36
I. Les systèmes nanocomposites de type polymère1/polymère2/Argile.....	37
I.1. Etude du système PP/PA6/Argile.....	37
I.1.2. Etude de la dispersion de l'argile dans le système PP/PA6/Argile.....	37
I.1.3. Etude de la cristallisation du système PP/PA6/Argile.....	46
I.1.4. Etude des propriétés d'inflammation du système PP/PA6/Argile.....	49
I.1.5. Conclusion sur l'étude du système PP/PA6/Argile.....	51
II.2. Etude du système polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....	51

<b>II.2.1. Etude de la morphologie de phase du polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.2. Etude de la dispersion de l'argile dans le système polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.3. Etude des propriétés thermiques du système polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....</b>	<b>58</b>
<b>II.2.4. Etude des propriétés mécaniques du système polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....</b>	<b>59</b>
<b>II.2.5. Etude des propriétés optiques du système polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....</b>	<b>60</b>
<b>II.2.6. Conclusion relative à l'étude du système polycarbonate/poly(méthacrylate de méthyle)/Argile.....</b>	<b>61</b>
<b>I.3. Etude du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile.....</b>	<b>62</b>
<b>I.3.1. Matériel utilisé et préparation des échantillons.....</b>	<b>62</b>
<b>I.3.2. Etude morphologique du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile....</b>	<b>64</b>
<b>I.3.3. Etude de la stabilité thermique du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile.....</b>	<b>67</b>
<b>I.3.4. Etude des propriétés mécaniques du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile.....</b>	<b>69</b>
<b>I.3.5. Conclusion relative à l'étude du système Ester de cyanate/Polysulfone/Argile.....</b>	<b>70</b>
<b>I.4. Etude du système polycarbonate/ABS/Argile.....</b>	<b>70</b>
<b>I.4.1. matières premières utilisées et préparation des échantillons.....</b>	<b>70</b>
<b>I.4.2. Evaluation de la dispersion de l'argile dans le système polycarbonate/ABS.....</b>	<b>71</b>
<b>I.4.3. Analyse thermogravimétrique du système PC/ABS/Argile.....</b>	<b>74</b>
<b>I.4.4. Conclusion relative au système PC/ABS/Argile.....</b>	<b>75</b>
<b>I.5. Etude du système polyamide 6 (PA6)/polyéthylène haute densité (PEHD)/PEHD-greffé-acide acrylique/argile.....</b>	<b>76</b>
<b>I.5.1. matières premières utilisées et préparation des échantillons.....</b>	<b>76</b>

<b>I.5.2. Etude par diffraction des rayons X de la dispersion de l'argile dans les mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA.....</b>	<b>77</b>
<b>I.5.3. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) de la morphologie de phase des mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA.....</b>	<b>78</b>
<b>I.5.4. Etude par microscopie électronique à transmission (MET) de la morphologie de phase des mélanges PA6/HDPE et PA6/PEAA.....</b>	<b>79</b>
<b>I.5.5. Etude par DSC des mélanges PA6/HDPE/O-argile et PA6/PEAA/O-argile.....</b>	<b>81</b>
<b>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.....</b>	<b>83</b>
<b>I.5.7. Conclusion relative au système PA6/PEAA/O-argile et PA6/HDPE/O-argile.....</b>	<b>89</b>
<b>II. Les systèmes nanocomposites ternaires de type : polymère1/polymère2 (élastomère)/argile.....</b>	<b>90</b>
<b>II.1. Etude du mélange vulcanisé polypropylène/EPDM/argile.....</b>	<b>91</b>
<b>II.1.1. Etude du mélange polypropylène/EPDM/argile par spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>92</b>
<b>II.1.2. Etude du mélange polypropylène/EPDM/argile par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à transmission (MET).....</b>	<b>93</b>
<b>II.1.3. Etude du mélange polypropylène/EPDM/argile par analyse mécanique dynamique.....</b>	<b>95</b>
<b>II.1.4. Etude des propriétés mécaniques du mélange polypropylène/EPDM/argile.....</b>	<b>98</b>
<b>II.1.5. Etude des propriétés de résistance aux solvants du mélange polypropylène/EPDM/argile.....</b>	<b>99</b>
<b>II.1.6. Conclusion relative au système polypropylène/EPDM/argile.....</b>	<b>100</b>
<b>II.2. Etude du système Nylon 6 /ultra fine poudre de caoutchouc/(UFPR)/argile...100</b>	
<b>II.2.1. Matériel utilisé et préparation des échantillons.....</b>	<b>101</b>
<b>II.2.2. Etude des mélanges Nylon 6 /UFPRM par diffraction des rayons X(DRX) et par microscopie électronique à transmission (MET).....</b>	<b>103</b>

<b>II.2.3. Etude des propriétés mécaniques des mélanges Nylon 6 /UFPRM et Nylon 6 /UFPR.....</b>	<b>104</b>
<b>II.2.4. Etude des propriétés d'inflammabilité des mélanges Nylon 6 /UFPRM et Nylon 6 /UFPR.....</b>	<b>106</b>
<b>II.2.5. Analyse thermogravimétrique du Nylon 6 et des mélanges Nylon 6/UFPRM.....</b>	<b>107</b>
<b>II.2.6. Analyse rhéologique du Nylon 6 et des mélanges Nylon 6/UFPRM.....</b>	<b>108</b>
<b>II.2.7. Etude du mécanisme de l'exfoliation de l'argile non modifiée au cours du mélange à l'état fondu.....</b>	<b>109</b>
<b>II.2.8. Les effets de l'UFPR sur les propriétés des nanocomposites nylon 6/argile/UFPR .....</b>	<b>111</b>
<b>II.2.9 Conclusion sur l'étude des mélanges Nylon 6 /UFPRM et Nylon 6/UFPR.....</b>	<b>111</b>
<b>II.3. Etude du système poly(éthylène-co-vinyle acétate)/caoutchouc naturel/organo-montmorillonite (EVA/NR/OMMT).....</b>	<b>112</b>
<b>II.3.1. Etude du système EVA/NR/OMMT par diffraction des rayons X.....</b>	<b>113</b>
<b>II.3.2. Etude du système EVA/NR/OMMT par microscopie électronique à transmission (MET).....</b>	<b>114</b>
<b>II.3.3. Etude du système EVA/NR/OMMT par microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>114</b>
<b>II.3.4. Etude des propriétés mécaniques de traction du système EVA/NR/OMMT.....</b>	<b>116</b>
<b>II.3.5. Analyse mécanique dynamique (DMA) du système EVA/NR/OMMT.....</b>	<b>119</b>
<b>II.3.6. Analyse thermogravimétrique (TGA) du système EVA/NR/OMMT.....</b>	<b>122</b>
<b>II.3.7. Conclusion relative au système EVA/NR/OMMT.....</b>	<b>124</b>
<b>II.4. Etude du système polypropylène/poly(éthylène-octène)(POE)/OMMT.....</b>	<b>125</b>
<b>II.4.1. Etude du système PP/POE/OMMT par diffraction des rayons X.....</b>	<b>126</b>
<b>II.4.2. Etude des propriétés mécaniques du système PP/POE/OMMT.....</b>	<b>127</b>
<b>II.4.3. Etude du système PP/POE/OMMT par microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>130</b>

<b>II.4.4. Conclusion relative au système PP/POE/OMMT .....</b>	<b>132</b>
<b>II.5. Etude du système polyamide 6/EPDM-g-AM/argile.....</b>	<b>132</b>
<b>II.5.1. Etude du système PA6/EPDM-g-AM/OMMT par DRX.....</b>	<b>135</b>
<b>II.5.2. Etude des propriétés mécaniques du système PA6/EPDM-g-AM/OMMT.....</b>	<b>136</b>
<b>II.5.2.1. Effets de la séquence de mélangeage et de la méthode de moulage sur les propriétés mécaniques.....</b>	<b>136</b>
<b>II.5.2.2. Effets de l'argile organiquement modifiée sur les propriétés d'impact du composite ternaire PA6/EPDM-g-AM/OMMT.....</b>	<b>136</b>
<b>II.5.2.3. Effets de l'argile organiquement modifiée sur les propriétés de traction du composite ternaire PA6/EPDM-g-AM/OMMT.....</b>	<b>138</b>
<b>II.5.2.4. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) du composite PA6/EPDM-g-AM/OMMT.....</b>	<b>139</b>
<b>II.5.2.5. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite PA6/EPDM-g-AM/OMMT.....</b>	<b>141</b>
<b>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/OMMT.....</b>	<b>142</b>
<b>II.5.3. Conclusion relative au composite ternaire PP/POE/OMMT.....</b>	<b>145</b>

### **Chapitre III**

#### **Partie expérimentale**

<b>I. Description du protocole expérimental.....</b>	<b>148</b>
<b>I.1. But du travail.....</b>	<b>148</b>
<b>I.2. Synthèse du matériau composite.....</b>	<b>148</b>
<b>I.2.1. Les matières utilisées.....</b>	<b>148</b>
<b>a)Caractéristique du polypropylène utilisé.....</b>	<b>148</b>
<b>b) Caractéristiques de l'argile utilisée.....</b>	<b>148</b>
<b>c)Caractéristiques du caoutchouc naturel utilisé.....</b>	<b>148</b>
<b>I.2.2. Préparation des mélanges.....</b>	<b>151</b>
<b>I.2.2.1. Calandrage.....</b>	<b>151</b>
<b>a-1. Appareil utilisé.....</b>	<b>151</b>

a-2. Mode opératoire.....	152
a-3. Remarque.....	152
b. Extrusion.....	153
b.1. Appareil utilisé.....	153
b.2. Mode opératoire.....	153
c. Moulage par compression.....	154
c-1.Appareil utilisé.....	154
c-2. Mode opératoire.....	154
II. Les tests de caractérisation mécanique.....	155
II.1. Les essais mécaniques.....	155
II.1.1. Essai de traction.....	155
a. Préparation des éprouvettes.....	156
b. Procédure d'essai de traction.....	157
II.1.2. Essai de dureté shore A.....	158
a. Appareillage de mesure.....	158
b. Procédure d'essai.....	158
III. Les tests de caractérisation structurale (XRD), morphologique (MEB, MTO), thermodynamique (DSC), thermique (TGA) et rhéologique.....	159
III.1.Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	159
III.2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à transmission optique (MTO).....	159
III.3. Caractérisation thermodynamique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	160
III.4. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (TGA).....	160
III.5. Caractérisation rhéologique.....	160
IV. Caractérisation des propriétés chimiques.....	160
IV.1. Résistance aux solvants aromatiques (résistance au toluène).....	160
IV.1.1. Le but de l'essai.....	160

<b>IV.1.2. Matériel utilisé.....</b>	<b>160</b>
<b>IV.1.3. Procédure d'essai.....</b>	<b>160</b>

## **Chapitre IV**

### **Résultats et discussion**

<b>Introduction.....</b>	<b>163</b>
<b>I. Résultats relatifs au mélange ternaire polypropylène/caoutchouc naturel/argile (PP/NR/OMMT).....</b>	<b>163</b>
<b>I.1. Analyse par diffraction des rayons X.....</b>	<b>163</b>
<b>I.2. Caractérisation mécanique.....</b>	<b>165</b>
<b>I.3. Caractérisation morphologique.....</b>	<b>168</b>
<b>I.3. 1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>168</b>
<b>I.3. 2. Caractérisation par microscopie à transmission optique (MTO).....</b>	<b>165</b>
<b>I.4. Caractérisation rhéologique.....</b>	<b>174</b>
<b>I.5. Caractérisation de la stabilité thermique par thermogravimétrie analytique (TGA).....</b>	<b>176</b>
<b>I.6. Caractérisation de la résistance aux solvants aromatiques.....</b>	<b>178</b>
<b>I.7. Caractérisation du comportement à la fusion par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....</b>	<b>179</b>
<b>I.8. Conclusion pour le mélange ternaire PP/NR/OMMT.....</b>	<b>182</b>
<b>II. Résultats relatifs au mélange binaire polypropylène/argile (PP/OMMT).....</b>	<b>183</b>
<b>II.1. Caractérisation mécanique.....</b>	<b>183</b>
<b>II.1.1. Essai de traction avant vieillissement thermique.....</b>	<b>183</b>
<b>II.1.2. Essai de traction après vieillissement thermique.....</b>	<b>185</b>
<b>II.1.3. Dureté shore A.....</b>	<b>188</b>
<b>II.2. Résistance à l'absorption d'eau.....</b>	<b>189</b>
<b>II.3. Résistance au toluène.....</b>	<b>190</b>
<b>II.4. Conclusion relative au mélange binaire polypropylène/argile.....</b>	<b>191</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>198</b>