

INTRODUCTION GENERALE
ET
PROBLEMATIQUE

La majorité des études relatives aux systèmes nanocomposites ont mis en évidence l'amélioration notable des propriétés physique, chimiques et mécaniques de polymères purs ou de mélanges de polymères en présence de renforts [1-3]. A titre d'exemple, Chen et ses collaborateurs [4] ont préparé un mélange de polymère de type nanocomposite ('nanoblend') ayant pour matrice le mélange PU/PCL et pour renfort une argile montmorillonite organiquement modifiée ou traitée. Ils ont trouvé que la résistance de traction et le module de tension augmentent linéairement en fonction de la concentration massique de l'argile. D'autres publications rapportent l'effet compatibilisant de l'argile (organiquement modifiée) une fois incorporée à un mélange immiscible de polymères [5- 6].

Les thermoplastiques élastomères représentent une nouvelle classe de matériaux à base d'un élastomère et d'un plastomère et leurs propriétés peuvent être plus facilement contrôlées en faisant varier le rapport massique élastomère/plastomère dans le mélange. Ces matériaux possèdent l'élasticité de la phase élastomère et la thermoplasticité d'un plastique et pouvant aussi retenir les propriétés des deux constituants telles que la résistance au rayonnement ultraviolet et à l'ozone, la résistance aux solvants et une température de déformation élevée [7]. Par ailleurs, ces matériaux peuvent être mis en forme par extrusion, injection ou aussi par soufflage donnant des produits commerciaux attractifs présentant une bonne résistance à la traction (conférée par le constituant thermoplastique) et une excellente résistance aux chocs (conférée par le constituant élastomère). Ces matériaux peuvent aussi être recyclé plusieurs fois sans que leurs propriétés subissent des dégradation notables [8]. En conséquence, beaucoup de matériaux thermoplastique élastomère ont été développés pour des applications diverses dans les industries automobile, électrique et médicale. La majorité des thermoplastiques élastomères à matrice polyoléfine sont fabriqués à partir de caoutchoucs synthétiques tels que l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), le styrène –éthylène – butylène –styrène (SEBS), le caoutchouc éthylène propylène (EPR) et le caoutchouc butadiène acrylonitrile (NBR) ou à partir de ces caoutchoucs modifiés.

Généralement, il est facile de combiner un constituant de type caoutchouc avec un constituant de type thermoplastique ayant des polarités et des paramètres de solubilité similaires pour produire un matériau thermoplastique possédant des applications pratiques tel que le polypropylène/ l'éthylène-propylène-diène monomère (PP/EPDM), le polychlorure de vinyle/Butadiène acrylonitrile (PVC/NBR) et le nylon Butadiène acrylonitrile (nylon/ NBR).

Les mélanges polypropylène/caoutchouc naturel (PP/NR) ont été étudiés car ces mélanges associent une température élevée du polypropylène et une stabilité dimensionnelle élevée, aux hautes températures, du caoutchouc naturel [9]. Toutefois, il est difficile de produire un matériau thermoplastique élastomère en utilisant un plastomère et un élastomère ayant des polarités et des paramètres de solubilité différents. Cela est dû à l'existence de tensions interfaciale élevées entre les deux phase polymères. Ce problème peut être résolu par l'adjonction d'agent de compatibilisation pour améliorer l'adhésion interfaciale entre les deux phases [7].

Une méthode parmi d'autres pour améliorer les propriétés d'un mélange de polymères consiste en l'adjonction de renforts à ce mélange. L'ajout de renfort est favorisé car ces renforts sont bon marché et efficace pour améliorer les propriétés du matériau de base. Le degré d'amélioration des propriétés dépend souvent du type du renfort (synthétique ou naturel), de la forme et de la taille de ses particules constitutives et aussi du traitement de surface de ces particules qui favorise les interactions entre le renfort et la matrice polymère [11]. En général, le caoutchouc (naturel ou synthétique) est utilisé pour améliorer la résistance aux chocs au détriment de la rigidité et de la résistance à la traction, alors que l'ajout de renfort inorganique peut améliorer la rigidité et la résistance de traction mais provoque une diminution de la résistance aux chocs. Pour remédier à tout ceci et essayer d'équilibrer entre résistance aux chocs, rigidité et résistance de traction, des recherches sont entreprises sur les systèmes polymère/caoutchouc/renfort inorganique dans lesquels l'utilisation simultanée du caoutchouc et d'un renfort inorganique est prévue d'améliorer en même temps la résistance aux chocs et la rigidité ou résistance aux chocs. Pour des applications industrielles de tels matériaux, le constituant élastomère est ajouté au constituant thermoplastique dans une proportion qui varie généralement entre 5 et 15 % en poids et cela dans le but d'optimiser la résistance aux chocs ou l'allongement à la rupture [12]. L'ajout d'une argile organiquement traitée ou modifiée à un mélange thermoplastique élastomère à pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau résultant (rigidité, dureté et résistance de traction) car la présence du constituant élastomère favorise la résistance aux chocs mais diminue les propriétés mécaniques du mélange [13-15]. A titre d'exemple, l'addition de 3 % en poids d'une argile organiquement modifiée au mélange PA6/SEBSgMAH mène à un thermoplastique élastomère combinant l'amélioration de la rigidité (due à l'ajout d'argile) et l'amélioration de la résistance aux chocs (due à l'ajout du constituant élastomère SEBSgMAH) [16].

Des systèmes ternaires basés sur l'ajout d'un troisième constituant élastomère qui ont été développés incluent, entre autres, le nylon 6/argile modifiée/EPR-g-MAH [17], le nylon 6/argile modifiée/EPDM-g-MAH [18], le nylon 6/argile modifiée/caoutchouc de silicone [19], l'époxy/le caoutchouc α -zirconium phosphate [20]. Le mélangeage du polypropylène avec un constituant élastomère constitue une stratégie pour améliorer la résistance aux chocs de la résine de base (polypropylène) [21]. Un article publié par Liang et Li [22] a très bien résumé l'état des connaissances relatives au mécanisme d'amélioration de la résistance aux chocs (« toughening mechanism ») des mélanges polypropylène/élastomère. A présent, le caoutchouc éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) sont les plus fréquemment utilisés comme modificateurs ou promoteurs de la résistance aux chocs.

Récemment, il a été rapporté que des particules nanométriques de silice SiO_2 et l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) [23-24] ou le polydimethylsiloxane (PDMS) [25] peuvent à eux deux améliorer la résistance aux chocs et le module de tension du polypropylène. Il a été aussi rapporté que le polyéthylène octène greffé par l'anhydride maléique (POE-g-MA) peut être un agent efficace de promotion de la résistance aux chocs pour les mélanges PP/(argile organiquement-modifiée) [26], le polypropylène/ CaCO_3 [27] et le polypropylène/Hydroxyde de Magnésium [28]. Par ailleurs, il a été également rapporté que l'élastomère copolymère POE, qui a été développé par la compagnie Dow Chemical en utilisant la catalyse metallocène, peut être un meilleur promoteur de la résistance aux chocs pour le système PP/organoclay/PP-g-MAH [29] que les traditionnels EPDM ou caoutchouc éthylène propylène (EPR) [30-31]. Par ailleurs, il a été également rapporté que l'addition d'un agent de nucléation peut optimiser l'équilibre entre la résistance aux chocs et la rigidité pour les systèmes PP/SEBS et PP/éthylène octane [32].

Le caoutchouc naturel (NR) est un élastomère important et très utilisé. L'intérêt de combiner le caoutchouc naturel et un polymère thermoplastique s'est accrue ces dernières dizaines d'années et cela est dû à l'abondance du caoutchouc naturel et à son prix de revient bon marché. En outre, le caoutchouc naturel s'est révélé capable d'améliorer la stabilité thermique d'un mélange Thermoplastique/caoutchouc naturel [33]. De plus, le caoutchouc naturel étant un polymère naturel, son principal avantage, relativement au polyéthylène octène (POE) ou aux autres élastomères promoteurs de résistance aux chocs, réside en son faible indice de polydispersité. D'autres parts, les particules d'argile sont à-priori capables d'améliorer la résistance de traction et la rigidité du mélange polypropylène/caoutchouc naturel.

Jusqu' à maintenant, aucune étude n'est disponible dans la littérature scientifique relative aux effets d'une argile organiquement modifiée sur les propriétés d'un thermoplastique élastomère basé un polypropylène isotactique (iPP) et un caoutchouc naturel de grade SMR- ω .

L'objectif de ce travail est donc d'étudier les effets d'une argile organiquement modifiée sur les propriétés d'un mélange thermoplastique élastomère basé sur un polypropylène isotactique (iPP), et un caoutchouc naturel de grade SMR- ω . La concentration massique de l'argile organiquement modifiée a été variée de 0 à 9 %. Le rapport massique PP/NR a été maintenu constant et égal, respectivement, à 90/10 dans toutes les formulations étudiées. Le rapport massique PP/NR a été choisi égal à 90/10 parce que, d'une part, c'est une valeur moyenne utilisée couramment dans la pratique industrielle [12] et dans la recherche universitaire [21, 29], et d'autre part, une concentration massique élevée de la phase élastomère contrebalance ou défavorise l'effet de renforcement du renfort argileux. En effet, il a été rapporté que l'effet de renforcement d'une argile organiquement modifiée est plus apparent ou plus exalté aux basses concentrations massiques de la phase élastomère (entre 10 et 20 %) par rapport aux hautes concentrations de la phase élastomère (30 %) [34].

Cette thèse a été structurée en une introduction générale suivie d'une partie théorique (formée des chapitres I et II), d'une partie expérimentale (chapitre III et chapitre IV), le tout terminé par une conclusion générale. L'introduction générale résume l'état d'avancement des recherches dans le domaine particulier des nanocomposites ternaires de type polypropylène/élastomère/argile et explicite l'objectif de cette thèse. Le chapitre I présente les nanocomposites binaire à matrice polymère et renfort argileux. Le chapitre II présente les nanocomposites ternaire ayant une matrice formée d'un mélange de polymères et un renfort argileux. Le chapitre III présente le côté expérimental du travail. Le chapitre IV présente les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Enfin, la conclusion générale résume les principaux objectifs atteints ou réalisés dans ce travail.

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

- [1] M. Alexandre, P. Dubois. Polymer –layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials. *Mater Sci Eng* 2000, 28, 1-63.
- [2] J. S. Bergman, H. Chen, E. P. Giannelis, M. G. Thomas, G. W. Coates. Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach. *Chem Com* 1999, 21, 2179-80.
- [3] E. P Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias. Polymer- silicate nanocomposites model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv Polym Sci* 1999, 138, 107.
- [4] T. K. Chen, Y I. Tien, K. H. Wei. Synthesis and characterization of novel segmented PU/clay nanocomposite via Poly (ϵ -caprolactone)/clay. *Polym Sci. Part A: Polym Chem* 1999, **37**, 2225.
- [5] D. Voulgaris, D. Petridis. Emulsifying effect of Dimethyldioctadecylammonium in Polystyrene/Poly(ethylmethacrylate) blends. *Polymer* 2002, 43, 2213.
- [6] 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.
- [7] S. H. Zhu, C. M. Chan, Y X Zhang. Poly(vinylchloride)/styrene-butadiene rubber blends prepared by dynamic vulcanization with nitrile rubber as the compatibilizer. *J App Poly Sci* 1995, 58, 621.
- [8] S.M.L Silva, M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites. Effect of matrix composition and organoclay and compatibilizer structure on morphology/properties relationship, *J Nanosci Nanotech* 2007, 7 (12), 4456-4464.
- [9] J. S. Oh, A. I. Isayev, M. A. Rogunova. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends. *Polymer* 2003, 44, 2337-2349.
- [10] K. Premphet, P. Horanont. Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites : effect of elastomer polarity. *Polymer* 2000, 41, 9283-9290.
- [11] S. Duquesne, C. Jama, M. leBras, R. Delobel, P. Recourt, J. M. Gloaguen. Elaboration of EVA-nanoclay systems. Characterization, thermal behavior and fire performance. *Comp Sci Tech* 2003, 63, 1141-1148.
- [12] R. Primet, *Des plastiques techniques*, Rhone poulenc, Techno Nathan, Paris (1990).
- [13] I. Hanafi, S. Suryadiansyah. Effects of filler Loading on Properties of Polypropylene-Natural Rubber-Recycle Rubber Powder (PP-NR-RRP) Composites. *J Reinf Plast Comp* 2004, 23(6),639-650.

- [14] M. U. Wahit, A. Hassan, Z. A. Mohd Ishak, T. Czigany. Ethylene-octene copolymer (POE) toughened polyamide6/polypropylene nanocomposites : Effect of POE maleation. *eXP Polym Lett* 2009, 5 (3), 309-319.
- [15] A. Van der Wal, J. J. Mulder, J. Oderkerk, R. J. Gaymans. Polypropylene-rubber blends : 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior. *Polymer* 1998, 39, 6781-6787.
- [16] I. Gonzales, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal. Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites. *Europ Polym J* 2008, 44, 287-299.
- [17] I. Kelnar, J. Kotek, L. Kapralkova, B. S. Munteanu. Polyamide nanocomposites with improved toughness. *J App Polym Sci* 2005, 96(2), 288-293.
- [18] K.Wang, C. Wang, J. Li, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu. Effect of clay on phase morphology and mechanical properties in polyamide 6/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites. *Polymer* 2007, 48(7), 2144-2154.
- [19] W. F. Dong, X. H. Zhang, Y. Q. Liu, Q. G. Wang, H. Gui, H. M. Gao. Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability. *Polymer* 2006; 47(19) : 6874-6879.
- [20] H. J. Sue, K. T. Gam, N. Bestaoui, A. Clearfield, M. Miyamoto, N. Miyatake. Fracture behavior of alpha-zirconium phosphate-based epoxy nanocomposites. *Acta Mater* 2004, 52 (8), 2239-2250.
- [21] 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.
- [22] J. Z. Ling, R. K. Y. Li. Rubber toughening in polypropylene: A review. *J App Polym Sci* 2000, 77, 409.
- [23] H. Yang, X. Q. Zhang, C. Qu, B. Li., L. J. Zhang, Q. Zhang, Q. Fu. Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO₂ particles. *Polymer* 2007, 48, 860.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] J. W. Lim, A. Hasan, A. R. Rahmat, M. U. Wahit. Phase morphology and mechanical properties of rubber toughened polypropylene nanocomposites : effect of elastomer polarity. *Polym Plast Tech Eng* 2008, 47(4), 411-419.

- [27] C. G. Ma, Y. L. Mai, M. Z. Rong, W. H. Ruan, M. Q. Zhang. Phase structure and mechanical properties of ternary PP/elastomer/nano-CaCO₃ composites. *Comp Sci Tech* 2007, 67(14), 2997-3005.
- [28] S. M. Lai, Y. C. Liao, T. W. Chen. Properties and preparation of compatibilized nylon 6 nanocomposites/ABS blends using functionalized metallocene polyolefine elastomer: I. Impact properties. *J App Polym Sci* 2006, 100(2),1364-1367.
- [29] 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* 99, 3441-3450.
- [30] A. L. N. Da Silva, M. C. G. Rocha, F. M. B. Coutinho, R. Bretas, C. J. Scurrachio. Rheological, mechanical, thermal and morphological properties of PP/ethylene-octene copolymer blends. *J App Polym Sci* 2000; 75(5), 692-704
- [31] A. L. N. Da Silva, M. I. B. Tavares, D. P. Politano, F. M. B. Coutinho, M. C. G. Rocha. Polymer blend based on polyolefin elastomer and polypropylene. *J App Polym Sci* 1997, 6(10), 2005-2014.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.