



Université Abbas LAGHROUR Khenchela
Faculté de Sciences & de Technologie
Département de Sciences & Techniques
جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم العلوم والتقنيات



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des procédés et l'environnement

**Effet de l'incorporation de particules d'argile
sur les propriétés mécaniques du polypropylène**

Réalisé par :

- Zouaoui Fatima Zahra

Dirigé par : Bahlouli Safi Eddine

Membre du jury :

- Président : Djffali Khaled

Examineur : Kihal Rafiaa

Année universitaire : 2016/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

*A tous ceux qui ne sont chers ceux qui
m'aiment et ceux que j'aime.*

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout-puissant qui m'a donné la force et la volonté d'achever ce travail et nous rendons grâce.

*Je présente mes sincères remerciements pour mon encadreur **Dr Bahlouli Saïfe Eddine** qui me fait le grand honneur d'avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup de gentillesse et d'attention, et ses conseils très avisés tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

Je remercie également les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer et juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont aussi à ma famille, et plus particulièrement ma mère, de son soutien moral et de sa patience.

En fin, Je remercie beaucoup tous mes collègues et amies, pour leur encouragement et leurs soutiens.

SOMMAIR

LISTES DES FIGURES

LISTES DE L'ABREVIATION ET LES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 CHAPITRE I : GENERALITES SUR -POLYMERES- POLYPROPYLENE	
I.A. Les polymères	4
I.A.1 Historique	4
I.A.2. Introduction	6
I.A.3 .Définition du polymère	7
I.A.4.Polymérisation	7
I.A.5.Degré de polymérisation masse moléculaire.....	8
I.A.6.Classification	8
I.A.6.1.Selon leur origine	9
I.A.6.1.1: Polymères naturels :	9
I.A.6.1.2. Polymères artificiels	9
I.A.6.1.2.1 . Végétale :.....	9
I.A.6.1.2. 2.Animale	9
I.A.6.1.3. Polymères synthétiques	9
I.A.6.2.Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique.....	9
I.A.6.2.1.Organique	9
I.A.6.2.2. Inorganique.....	9
I.A.6.2.3. Hybride	9
I.A.6.2.3 .1 : homo-chaînes	9
I.A.6.2.3 .2 :hétéro-chaînes.....	9
I.A.6.3. Selon leur masse molaire moyenne	10
I.A.6.4.Selon le nombre de type d'unités répétitives	10
I.A.6.4.1.Les homopolymères	10
I.A.6.4.2. Les copolymères.....	10
I.A.6.5.Selon la régisélectivité.....	10
I.A.6.5.1.Tête à queue.....	10

I.A.6.5.2.Tête à tête	11
I.A.6.5.3. Queue à queue	11
I.A.6.6.Selon leurs propriétés thermomécaniques.	11
I.A.6.6.1: Les polymères thermoplastiques :.....	11
I.A.6.6.2.Polymères thermodurcissables	11
I.A.6.6.3.Élastomères entrant dans la composition de plastiques.....	11
I.A.6.7.Selon l'architecture de leur chaîne.....	11
I.A.6.7.1. Polymères linéaires.....	12
I.A.6.7.2.Polymères ramifiés.	12
I.A.6.7.3. Polymères réticules.....	12
I.A.6.8.Selon leur état physique	12
I.A.6.9. Selon leur cristallinité.....	12
I.A.6.9.1 : Polymères amorphes.	12
I.A.6.9.2 : Polymères semi-cristallins.....	12
I.A.6.10.Selon l'aromaticité de leur chaîne squelettique	12
I.A.6.10.1 : Polymères aliphatiques.....	12
I.A.6.10 .2 : Polymères semi-aromatiques :	12
I.A.6.10.3 . Polymères aromatiques :	12
I.A.6.10 .4. Polymères chimique.	12
I.A.6.10 .5 .Polymères mécaniques.	12
I.A.6.10 .6. Polymères thermiques.	12
I.A.6.11 .Selon leur charge ionique	12
I.A.6.11.1: Polymères non chargés.....	12
I.A.6.11 .2: polymères ioniques.....	12
I.6.12 Selon leurs propriétés électriques.....	12
I.A.6.12.1: Polymères isolants.....	12
I.A.6.12.2 : Polymères .semi-conducteurs	13
I.A.6.12.3 : Polymères conducteurs.....	13
I.A.6.13.Selon leurs propriétés thermiques	13
I.A.6.13.1 : Polymères thermolabiles :	13
I.A.6.13 .2 : Polymères thermostables	13
I.A.7 : L'origine des polymères.....	13
I.A.8 : Les structures des polymères.....	13
I.A.9:Synthèse des polymères	14
I.A.9.1.La polymérisation en chaîne ou polyaddition	14

I.A.9.2 : La polymérisation par étapes.....	14
I.A.10 : Type des polymères.....	15
I.A.10.1: Les homopolymères	15
I.A.10.2: Les Copolymères.....	16
I.A.11 .Propriétés des polymères.....	17
I.A.11.1.Propriétés chimiques des polymères	17
I.A.11.2.Propriétés physiques des polymères.....	18
I.A.11.3. Résistance au feu	18
I.A.11.4.Polymère inflammabilité	18
I.A.12 .Les domaines d’application des polymères.....	19
I.B. Les polypropylènes (PP) :	20
I.B.1 .Historique	20
I.B.2. Les polypropylènes (PP).....	20
I.B.3 .La structure de polypropylène	21
I.B.4.Les différents types des polypropylènes.....	21
I.B.5. Les groupes de PP.....	22
I.B.6. Fabrication industrielle	22
I.B.7 .L’application des polypropylènes.....	23
I.B.8 .Caractéristiques techniques	23
I.B.9 Propriétés mécaniques :.....	24
I.B.10. Avantages et Inconvénients du pp	24
I.B.11. Fabrication industrielle	25

**CHAPITRE II : - LES ARGILES (STRUCTURE, FORME...) - TRAITEMENT DES
ARGILES - EFFET DE L'INCORPORATION DE L'ARGILE SUR LES
PROPRIETES DES POLYMERES (EXEMPLE TYPE : POLYPROPYLENE)**

II.1. Introduction	27
II.2. Définition	27
II.3. Formation.....	28
II.4. Classification des argiles	28
II.4.1. Classification selon la structure chimique	28
II.4.1.1 : Les Kaolin.....	29
II.4.1.2.Les Smectites	29
II.4.1.2.1.Les Montmorillonite	29
II.4.1.2.2. Les Attapulgit ou Bentonite	30

II.4.1.3. Les Illites.....	30
II.4.1.4 .Les Vermiculites :.....	31
II.4.1.5. Les Chlorites	31
II.4.1.6. Les Minéraux argileux inter-stratifiés :.....	31
II.4 .2 .Classification selon la couleur	32
II.4 .2 .1. Verte :.....	32
II.4.2 .2. Blanche :	32
II.4.2 .3. Rose :	32
II.4.2 .4. Rouge :	32
II.4.2 .5. Jaune :	33
II.5. Propriétés :	33
II.5.1 : Absorbante et Adsorbant	33
II.5.2 .Plasticité.....	33
II.5.3 .compaction importante.....	33
II.5.4. dispersion dans l'eau et floculation :	33
II.5.5. Terminologie.....	34
II.6. Structure des argiles.....	34
II.7. La montmorillonite.....	35
II.7.1. Structure de la montmorillonite	35
II.7.2. Formule chimique de la montmorillonite	36
II.8. L'activation des argiles	36
II.9. Pontage des argiles	37
II.10. Modification organophile des argiles.....	37
II.11. Nanocomposites Hybrides.....	38
II.12. Structure et propriétés de la montmorillonite	39
II.12.1. Structure de la montmorillonite	39
II.12.2. La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?	41

CHAPITRE III : TRAVAUX DE RECHERCHE SUR L'AMELIORATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU POLYPROPYLENE PAR ADDITION DE L'ARGILE

III.1. Technologie des nanocomposites Polymer/argile	44
III.2. Nanocomposites à matrice polypropylène	45
III.2.1. Compatibilisation chimique.....	45

III.2.2. Influence de la présence de la nanocharge sur la microstructure de la matrice polypropylène	46
III.2.3. Cristallisation.....	47
III.2.4. Propriétés mécaniques	48
CONCLUSION GENERALE.....	63

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Listes des figures

Figure 1.1: le monomere.....	7
Figure 1.2 : le polymere.....	7
Figure 1.3 : polymerisation.....	7
Figure 1.4: distribution des masses moleculaires d'un polymere poly-disperse	8
Figure 1.5 : les differents structures des polymeres	14
Figure 1.6 :les homopolymeres lineaires.....	16
Figure 1.7: les homopolymeres branches	16
Figure 1.8: les homopolymeres etoiles	16
Figure 1.9:les copolymere statistique.	16
Figure 1.10:les copolymere alterne.	16
Figure 1.11 :les copolymere greffe.....	17
Figure 1.12 :les copolymere bloc.	17
Figure 1.13 : les polypropylenes.....	21
Figure 1.14 : la polymerisation de polypropylene.....	21
Figure 1.15: la differente utilisation des polypropylenes.....	23
Figure 2.1: structure d'une argile.	34
Figure 2.2 : structure tetraedrique du silicium.	35
Figure 2.3 : structure octaedrique de $Al(OH)_6$	35
Figure 2.4 : schema montrant la structure de la montmorillonite.....	36
Figure 2.5: schema du pontage des argiles.....	37
Figure 2.6: representation schematique montrant la variation de la distance.....	38
Figure 2.7: organisation multi-echelle de la montmorillonite	40
Figure 2.8: structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite	41
Figure 3.1: illustration schematique des deux types de nanocomposite polymere/couches silicates.	45
Figure 3.2 : micrographes de nanocomposite pp/argile organophile, (a) pp pur, (b) pp/4.6 pds% (c) pp/8.4 pds%	48
Figure 3.3 : diffractogrammes rx de la montmorillonite sodique mmt-na et de montmorillonite modifiee mmt-c18.....	51
Figure 3.4: diffractogrammes rx de pp nanocomposite avec un rapport pp-g- mmt-c18=1/1[71]	52
Figure 3.5: module de traction des melanges nanocomposites a base de pp/ ppgma/argile-20a et epdm.	53

Figure 3.6: ductilite des melanges nanocomposites a base de pp/ pp-g-ma/argile-20a et epdm	54
Figure 3.7: effet du melange (epdm +argile-20a) et du pp-g-ma sur le module.....	54
Figure 3.8 : effet du melange (epdm +argile-20a) et du pp-g-ma sur la ductilite.	55
Figure 3.9: courbe contrainte-deformation en traction des melanges nanocomposites base de pp/ /ppgma/argile-20a et epdm	55
Figure 3.10: variation de la contrainte en fonction de la deformation des melanges m1 (pp/pehd) (80/20).....	57
Figure 3.11 : variation de la contrainte des nanocomposites m1/taux d'o-mmt(%) en fonction de la deformation	57
Figure 3.12 :variation de la contrainte des nanocomposites m1/pehd-g-mah /taux d'o-mmt(%) en fonction de la deformation.....	58
Figure 3.13: variation de la contrainte des nanocomposites m1/pp-g-mah/taux d'o-mmt(%) en fonction de la deformation.....	58
Figure 3.14: variation de la contrainte des nanocomposites m1/sebs-g-mah/taux d'o-mmt(%) en fonction de la deformation.....	59
Figure 3.15: variation de la contrainte des nanocomposites m1/sebs-g-mah/taux d'o-mmt(%) en fonction de la deformation.....	59
Figure 3.16: variation de la contrainte des nanocomposites m1/epdm-g-mah/taux d'o-mmt(%) en fonction de la deformation.....	60
Figure 3.17: variation de la contrainte des melanges m1/comptabilisant en fonction de la deformation.....	60

Liste des tableaux

Tableau 1.1 :comparaison entre une polymerenaturel et polymere synthetique .	13
Tableau 1.2 : comparaison entre une polymerisation en chaine et une polymerisation par etapes.	15
Tableau 1. 3 :exemple d'inflammabilite des polymere..	18
Table 1.4: les domaines d'application des polymeres.	19
Tableau 1.5 : proprietes mecaniques des polypropylenes	24
Tableau 1.6 : avantages et inconvenients du polypropylene :	24
Tableau 2.1 : tableau recapitulatif des differentes argiles selon leur composition chimique (en pourcentage)	31
Tableau 2.2. Pourcentage d'absorption d'argiles en fonction de leur poids.	33
Tableau 3.1 : les proprietes mecaniques des nanocomposites intercales de pp et du pp charge avec le talc a 25°c	50

Listes de l'abréviation et les symboles

PPA :polyacide acrylique.

PAM :Polyacrylamide.

PMpolyacryle de méthyle.

PEA polyacrylated'éthyle.

PBA polyacrylate de butyle.

PMA Polyacideméthacrylique.

PMVE polyvinyleméthyleéther.

PVAL alcool polyvinylique.

PAN polyacrylonitrile.

PVAc polyacétate de vinyle.

PVB polybutyral vinylique.

PP : Polypropylène.

PE : Polyéthylène.

PS : Polystyrène. Figure 1

% : Pourcentage.

°C : Degrés Celsius.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les nanocomposites à base de silicate ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micros et macro-composites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère, ...

Bien que la chimie d'intercalation des polymères lorsqu'ils sont mélangés avec des couches silicate appropriés a été connus depuis longtemps, le domaine des nanocomposites à base de polymère a pris de l'ampleur récemment. L'intérêt pour ces matériaux est stimulé grâce à deux choses : Premièrement, les travaux du groupe de recherche de Toyota sur les nanocomposites à base de Nylon-6 (N6) / montmorillonite (MMT), pour lesquels de très petites quantités de couches silicates ont abouti à des améliorations prononcées des propriétés thermiques et mécaniques.

Deuxièmement, la possibilité de mélanger les polymères avec les phyllosilicates à l'état fondu, sans l'utilisation de solvants organiques. Aujourd'hui, des efforts sont en cours dans le monde, avec presque tous les types de matrices polymères.

De par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique est augmentée intensivement ces dernières années. Ainsi, au moins 50% des produits agro-alimentaires sont emballés dans un matériau plastique. Néanmoins, la grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination en fin de vie.

Aujourd'hui ces matières représentent environ 30% du volume des déchets solides municipaux, en raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre.

Ce manuscrit se divise simplement en trois grands chapitres :

- 1- Le premier chapitre est consacré a un résumé bibliographique concernant les polymères et leurs domaine d'utilisation , en particulier le polypropylène ;

- 2- Le second et dans un premier lieu traite la classes des argiles ‘montmorillonite ‘ en présentant leurs structures et classifications et propriétés , et second il aborde les nanocomposites a base de polymères/Argile et l’amélioration de leurs propriétés mécaniques par apport au polymère pris individuellement ;
- 3- Le dernier chapitre se focalise sur une multitude de travaux de recherche sur l’études Des propriétés mécaniques des composites a base de polymère /Argile

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR -
POLYMERES-
POLYPROPYLENE

I.A. Les polymères

I.A.1 Historique

1838 : A. Payen réussit à extraire du bois un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ auquel il donne le nom de cellulose.

1844 : C. Goodyear met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.

1846 : C. Schonbein obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel », par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.

1866 : M. Berthelot découvre que « le styrène, chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».

1883 : H. de Chardonnet obtient une « soie artificielle » par filage d'un collodion à base de nitrocellulose.

1907 : A. Hofmann réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.

1910 : L. Baekeland met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères formo-phénoliques sont produits sous le nom de « bakélite ».

1919 : H. Staudinger (Prix Nobel 1953) introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.

1925 : Th. Svedberg apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.

1928 : K. Meyer et H. Mark relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.

1933 : E. Fawcett et R. Gibson, ingénieurs d'ICI (Royaume-Uni), réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

1938 : W. Carothers (Du Pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de « nylons »).

1942 : P. Flory (Prix Nobel 1974) et M. Huggins proposent une théorie des solutions macromoléculaires.

1943 : O. Bayer synthétise les premiers polyuréthanes.

1947 : T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne

1953 : F. Crick et J. Watson (tous deux Prix Nobel de Médecine 1962) identifient la double hélice de l'ADN par cristallographie aux rayons X.

1953 : K. Ziegler (Prix Nobel 1963) découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.

1954 : G. Natta (Prix Nobel 1963) obtient et identifie le polypropène isotactique.

1955 : M. Williams, R. Landel et J. Ferry proposent une relation (équation WLF) entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart à la température de transition vitreuse.

1956 : M. Szwarc établit les principes des polymérisations « vivantes », à partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.

1957 : A. Keller obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.

1959 : J. Moore met au point la chromatographie d'exclusion stérique.

1960 : Découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence de morphologies correspondantes.

1970-1980 : P.-G. de Gennes (Prix Nobel 1974) formule des lois d'échelle qui permettent de rendre compte de la variation des grandeurs caractéristiques d'un polymère en fonction de sa concentration et introduit la notion de reptation des chaînes polymères à l'état fondu.

1974 : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.

1980 : W. Kaminsky et H. Sinn découvrent l'effet des aluminoxanes sur la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.

1982 : Une équipe de Du Pont de Nemours, dirigée par O. Webster, découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne le départ à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.

1982 : T. Otsu introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires. Cette notion sera appliquée par E. Rizzardo et D. Solomon (1985) puis par M. George (1992), à la polymérisation contrôlée du styrène.

1986 : D. Tomalia réalise la synthèse des premiers dendrimères.

1992 : D. Tirrell synthétise le premier polymère parfaitement isomoléculaire par ingénierie génétique.

1994 : M. Sawamoto et K. Matyjaszewski mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.

2000 : Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. McDiarmid sont récompensés par le Prix Nobel de Chimie.

2005 : Y. Chauvin, R. Grubbs et R. Schrock reçoivent le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application à la préparation de nouveaux polymères [1].

I.A.2. Introduction

Un polymère est une substance chimique constituée d'une multitude de grosses molécules, les macromolécules. Ces macromolécules ne sont en fait qu'une chaîne de petites molécules identiques qui se répètent et que l'on appelle des monomères.

Les polymères se rencontrent dans la vie de tous les jours puisque les matières plastiques sont des polymères, comme le polychlorure de vinyle, le PVC. Il existe également des polymères naturels comme le caoutchouc ou la cellulose. L'amidon et le glycogène qui servent à stocker l'énergie chez les végétaux et les animaux sont des polymères dont le monomère est le glucose.

Les propriétés physiques et chimiques des polymères (température de fusion, élasticité, résistance à l'étirement...) sont dues à la manière dont les macromolécules sont arrangées entre elles. Dans le Nylon par exemple, la présence d'atomes d'oxygène et d'azote avec des atomes d'hydrogène font qu'il y a des liaisons hydrogènes entre les chaînes qui rigidifient la structure.

Les polymères synthétiques (les matières plastiques) sont polluants dans la mesure où leur monomères sont issus du pétrole.

I.A.3 .Définition du polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparé de molécules appelés monomère [2].

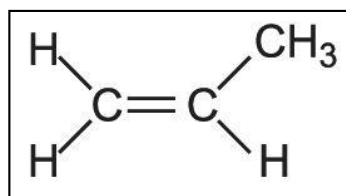


Figure 1.1: le monomère

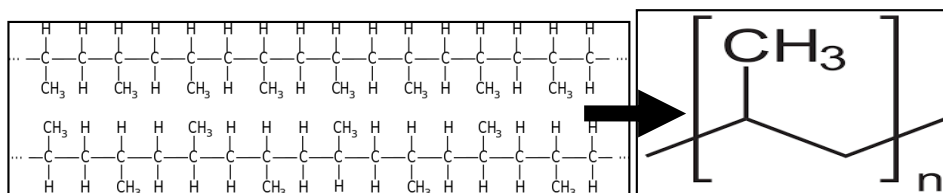


Figure 1.2 : le polymère

I.A.4.Polymérisation

La Polymérisation se définit par la réaction chimique permettant la synthèse des polymères à partir de monomères. Une simple analogie serait la fabrication d'une chaîne à partir de simples maillons.

Les différents procédés de polymérisation dépendent en général de la nature des monomères que l'on fait réagir [3].

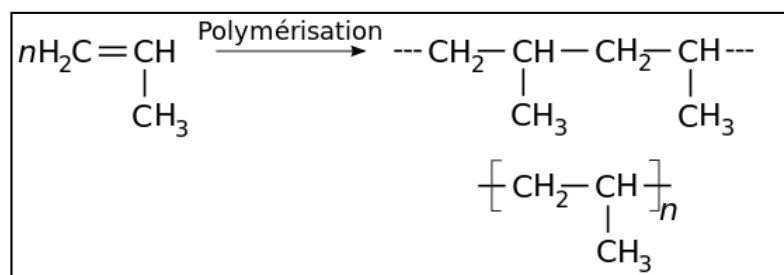


Figure1.3 : polymérisation

I.A.5. Degré de polymérisation masse moléculaire

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

M_w : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

M_n : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.

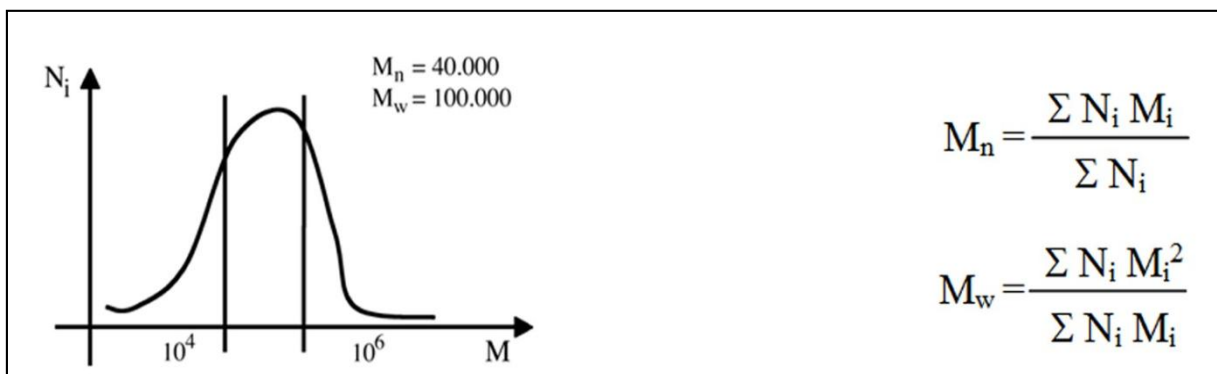


Figure 1.4: Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé (N_i est le nombre de chaînes et M la masse moléculaire).

Lorsque M_n est égal à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères Différents [4].

I.A.6. Classification

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres.

I.A.6.1.Selon leur origine

I.A.6.1.1: Polymères naturels : bio polymères ce sont des polymères formés par les organismes vivants.

I.A.6.1.2. Polymères artificiels : ces polymères sont obtenus par modification chimiques d'un polymère naturel d'origine

I.A.6.1.2.1 . Végétale : la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose...etc.

I.A.6.1.2. 2.Animale : la Caséine du lait mélangée au formaldéhyde donne la galalithe

I.A.6.1.3. Polymères synthétiques : polymères préparés par polymérisation de molécules monomères polystyrène, poly isoprène, synthétique, etc .

I.A.6.2.Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique

Un polymère peut être :

I.A.6.2.1.Organique

I.A.6.2.2. Inorganique: les polymères inorganique sont des polymères dont le squelette ne comporte pas d'atomes de carbone .

I.A.6.2.3. Hybride :les polymères hybrides sont des polymères qui comprennent des composés organiques et inorganiques.

Un polymère peut être aussi :

I.A.6.2.3 .1 : homo-chaînes : un polymère homo-chaîne a une chaîne principale construite avec les atomes d'un seul élément.

I.A.6.2.3 .1 :hétéro-chaînes : un polymère hétéro-chaîne a une chaîne principale construite avec les atomes de plus d'un type d'éléments.

- Les polymères acryliques .
- polyacrylique : $[(\text{ROCO}) \text{CHCH}_2]_n$ (PAA), polyacrylates, (PAM), (PMA), (PEA), (PBA).
- polyméthacrylique : $[(\text{ROCO})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2]_n$: (PMA) et polyméthacrylates .

- Les polymères vinyliques.
- (PMVE).
- (PVAL).
- polyvinylcétone : polyvinyle méthyle cétone,
- (PAN) .
- (PVAc),
- (PVB), poly(formal vinylique), poly(acétal vinylique).
- (PVP).
- les polymères styreniques
- les polyarylénealkylènes : $[\text{Ar}-(\text{CH}_2)]_n\dots$

I.A.6.3. Selon leur masse molaire moyenne

Pour qu'un polymère aient des propriétés mécaniques intéressantes, il faut que sa masse molaire moyenne atteigne et dépasse une certaine valeur critique. Cette valeur dépend de la nature du polymère, mais elle est approximativement située entre 2 000 et 10 000 g/mol². Au-dessous de cette valeur, on parle d'Oligomère .

I.A.6.4. Selon le nombre de type d'unités répétitives

I.A.6.4.1. Les homopolymères

ce sont des polymères composés d'un seul type d'unité répétitive . La présence d'une seule unité résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère: polyéthylène, polystyrène, etc.

I.A.6.4.2. Les copolymères

ce sont des polymères composés d'au moins deux types d'unités répétitives. Ces matériaux possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants

I.A.6.5. Selon la régiosélectivité

Concerne uniquement les polymères résultants d'une polymérisation en chaîne
L'enchaînement des motifs peut se faire en :

I.A.6.5.1. Tête à queue : $\text{CH}_2\text{-CH-R} - \text{CH}_2\text{-CH-R}$: cas le plus fréquent.

I.A.6.5.2. Tête à tête : $R-CH-CH_2 - CH_2-CH-R$.

I.A.6.5.3. Queue à queue : $CH_2-CH-R - R-CH-CH_2$. [5].

I.A.6.6. Selon leurs propriétés thermomécaniques.

I.A.6.6.1: Les polymères thermoplastiques :

Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition. [6] Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires. [7]

I.A.6.6.2. Polymères thermodurcissables

Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion. [6]

I.A.6.6.3. Élastomères entrant dans la composition de plastiques

Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience.

Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [1].

I.A.6.7. Selon l'architecture de leur chaîne

Selon le type d'enchaînement des unités répétitives, les polymères peuvent être classés en :

I.A.6.7.1. Polymères linéaires.

I.A.6.7.2. Polymères ramifiés.

I.A.6.7.3. Polymères réticulés.

I.A.6.8. Selon leur état physique

Un polymère peut se présenter à température ambiante à l'état liquide (plus ou moins visqueux) ou solide.

I.A.6.9. Selon leur cristallinité

I.A.6.9.1 : Polymères amorphes.

I.A.6.9.2 : Polymères semi-cristallins.

I.A.6.10. Selon l'aromaticité de leur chaîne squelettique

I.A.6.10.1 : Polymères aliphatiques: fabriqués à partir de monomères aliphatiques.

I.A.6.10 .2 : Polymères semi-aromatiques : fabriqués à partir d'un mélange de monomères aliphatiques et aromatiques.

I.A.6.10.3 . Polymères aromatiques : fabriqués à partir de monomères aromatiques

I.A.6.10 .4. Polymères chimique.

I.A.6.10 .5 .Polymères mécaniques.

I.A.6.10 .6. Polymères thermiques.

I.A.6.11 .Selon leur charge ionique

I.A.6.11.1: Polymères non chargés : cas le plus fréquent.

I.A.6.11 .2: polymères ioniques.

I.6.12 Selon leurs propriétés électriques

I.A.6.12.1: Polymères isolants : cas le plus fréquent.

I.A.6.12.2 : Polymères .semi-conducteurs .

I.A.6.12.3 : Polymères conducteurs

I.A.6.13.Selon leurs propriétés thermiques

I.A.6.13.1 : Polymères thermolabiles : cas le plus fréquent.

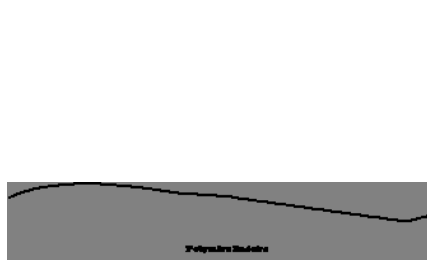
I.A.6.13 .2 : Polymères thermostables .

I.A.7 : L'origine des polymères

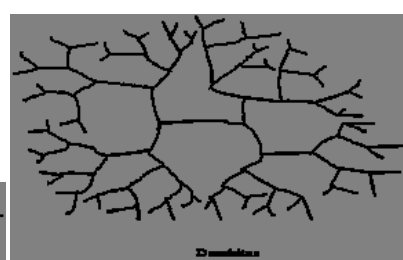
Tableau 1.1 :Comparaison entre une Polymèrenaturel et Polymère synthétique [8].

Polymères naturels	Polymères synthétiques
1. Protéines	1. Plastiques
2. Acides nucléiques	2. Caoutchoucs et élastomères
3. Enzymes	3. Fibres
4. Celluloses	4. Peintures
5. Caoutchouc naturel	5. Adhésifs

I.A.8 : Les structures des polymères



Polymère linéaire



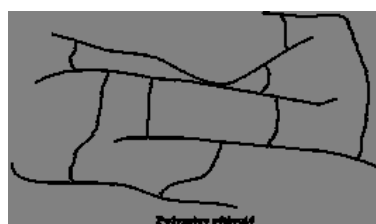
Polymère dendrimère



Polymère en étoile



Polymère ramifié



Polymère réticulé

Figure I.5 : Les différents structures des polymères

I.A.9: Synthèse des polymères

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes: ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle

I.A.9.1. La polymérisation en chaîne ou polyaddition

Dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Plus de 90% en poids de la production mondiale des matières plastiques, qui est de $180 \cdot 10^6$ tonnes/an, sont synthétisés par cette méthode.

La majorité des polymères vinyliques, comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène, polybutadiène), le polystyrène, le poly(méthyl méthacrylate), le poly(chlorure de vinyle), le poly(acétate de vinyle) et le polyacrylonitrile, sont produits par polymérisation en chaîne.

I.A.9.2 : La polymérisation par étapes

("step growth" polymerization) ou polycondensation, dans laquelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Bien que représentant <10% en poids de la production mondiale des matières plastiques, les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée: matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée....etc .

La plupart des polymères techniques ou "nobles" comme les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polycarbonates, polyimides et polysiloxanes, les polymères de spécialité

(polymères "cristaux liquides", polysulfones, PEEK) et la plupart des thermo- durcissables (époxydes, phénol-formaldéhyde) sont produits par polycondensation

Tableau 1.2 : Comparaison entre une polymérisation en chaîne et une polymérisation par étapes.[9].

Polymérisation en chaîne	Polymérisation par étapes
<p>1. Les monomères s'ajoutent un à la fois à un nombre limité de centres actifs</p> <p>2. La concentration en monomère diminue exponentiellement avec le temps de réaction</p> <p>3. De très grandes molécules sont formées dès le début de la réaction, le poids moléculaire ne change que très peu en cours de réaction</p> <p>4. Des temps de réaction longs augmentent le rendement sans changer le degré de polymérisation.</p> <p>5. Une polymérisation radicalaire nécessite en général un agent amorceur qui engendre un petit nombre d'espèces très réactives: les radicaux libres, qui se propagent ensuite rapidement par une réaction en chaîne.</p>	<p>1. La réaction a lieu entre deux n-mères prises au hasard</p> <p>2. Le monomère disparaît très vite dès le départ (1% pour $p = 0.90$, 0.01% pour $p = 0.99$, p étant le degré d'avancement de la réaction ou taux de groupes fonctionnels qui ont réagis).</p> <p>3. Le degré de polymérisation augmente continuellement avec le temps de réaction</p> <p>4. Un temps de réaction long est nécessaire pour obtenir de hauts polymères.</p> <p>5. Une polycondensation, au contraire, met en jeu des groupes fonctionnels présents dans chaque monomère. A tout moment, chacun des groupes fonctionnels présents dans les molécules de départ peut participer à la réaction.</p>

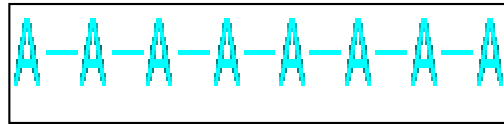
I.A.10 : Type des polymères

I.A.10.1: Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité .parmi les homopolymères, on peut citer PE.

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :



Figur1.6 :les homopolymères linéaires

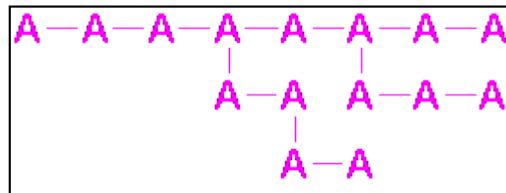


Figure 1.7: les homopolymères branchés

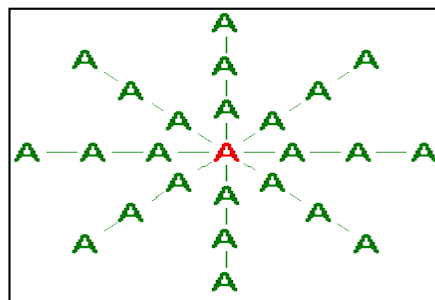


Figure 1.8: Les homopolymères étoilés

I.A.10.2: Les Copolymères

Les Copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités .comme pour les homopolymères, Les Copolymères peuvent se classer dans différents familles.

Pour la suit du paragraphe, A et B seront deux unités différentes des copolymères.

Parmi les différentes modes de copolymère, nous trouvons :

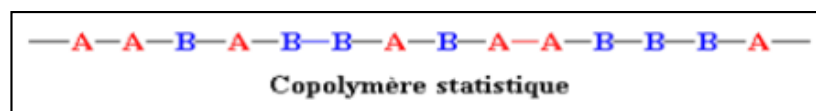


Figure 1.9:Les Copolymère statistique.

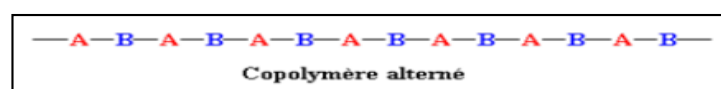


Figure 1.10:Les Copolymère alterné.

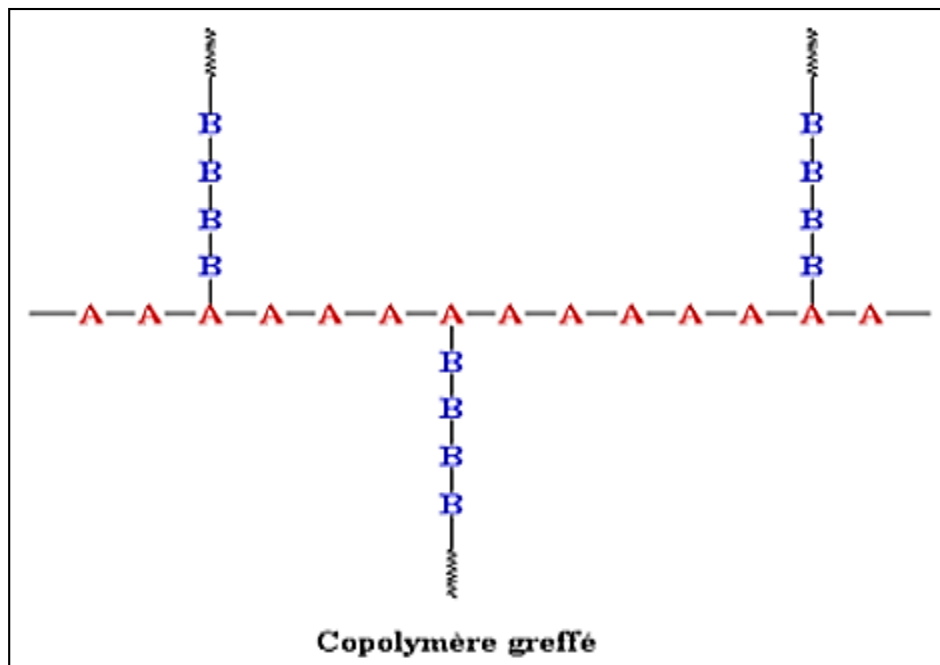


Figure 1.11 :Les Copolymère greffé.

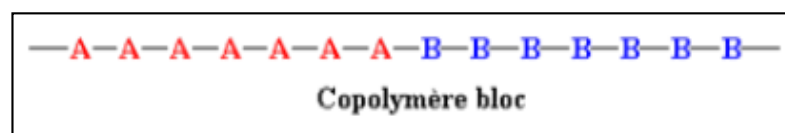


Figure 1.12 :Les Copolymère bloc.

I.A.11 .Propriétés des polymères

I.A.11.1.Propriétés chimiques des polymères

La teneur en eau affecte les propriétés mécaniques des polyamides. La présence d'eau peut favoriser l'hydrolyse des polyesters (ainsi que la rupture des fibres de verres qu'ils contiennent éventuellement).

Mais généralement les polymères sont peu affectés par les solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés du pétrole...). Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis.

I.A.11.2. Propriétés physiques des polymères

Si l'on considère l'usage des matériaux polymères, on distingue deux classes : les polymères techniques et les polymères à usage structural. Les polymères techniques sont généralement produits en petites quantités pour leur propriété optique, électronique, physico-chimique, pharmaceutique, etc.

Les polymères à usage structural sont formulés pour adapter leurs propriétés mécaniques à un usage donné. C'est essentiellement la rigidité et l'amortissement qui sont concernés. Bien sûr plusieurs propriétés peuvent être concernées simultanément

- Densité (kg/m³)
- Température de fusion (T_f en °C)
- Température de transition vitreuse (T_g en °C)
- Conductivité thermique (W/m.K)
- Allongement à rupture (%)
- Coefficient de dilatation thermique (K⁻¹)

I.A.11.3. Résistance au feu

La combustion, si elle a lieu, peut-être plus ou moins rapide selon les natures chimiques de polymères, et les charges éventuelles qu'il contient, le chauffage excessif ou l'éventuelle combustion peut dégager des fumées épaisses et des gaz nocifs.

Certains polymères, certains PVC non plastifiés par exemple, sont ignifuges : chauffés, des gaz sont émis et empêchent la réaction exothermique d'oxydation de se produire. Ils sont qualifiés d'auto-extinguibles.

Il est parfois possible de rendre un polymère auto-extinguible par adjonction d'adjuvants. Ceux-ci sont à base de gaz halogènes (chlore, fluor...) ou d'azote, de phosphore, etc. Pour ignifuger, le fabricant ce polymère des monomères inflammables avec des monomères auto-extinguibles, par exemple halogénés [10].

I.A.11.4. Polymère inflammabilité

Tableau 1. 3 : exemple d'inflammabilité des Polymère.[10].

Polymère	inflammabilité
----------	----------------

PE – toutes densités	combustion très lente
PP	combustion lente
PVC	combustion lente à auto-extinguible
PS	combustion lente
PMMA	combustion lente à incombustible
Nylon 66	auto-extinguible
Acétate de cellulose	combustion lente à auto-extinguible
Epoxydes	auto-extinguible
Polyesters	inflammable
Résines phénoliques	combustion très lente
Mélatamine formaldéhydes	combustion lente à incombustible

I.A.12 .Les domaines d’application des polymères

Table 1.4: Les domaines d’application des polymères.[11].

domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d’eau et l’assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol
Industrie de l’emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d’isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage des câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux,

	DVD,bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés,piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, potsde yaourt, briques de lait, boites à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pourmaintenir le matériel d'une violente collision

I.B. Les polypropylènes (PP) :

I.B.1 .Historique :

Au début des années 50, Giulio Natta (prix Nobel en 1963 avec Karl Ziegler) découvre un catalyseur de la famille des catalyseurs dits de "Ziegler-Natta permettant de fournir un polypropylène isotactique caractérisé par une haute résistance mécanique,une inertie à l'agression chimique et des températures d'utilisation supérieures à 100°C.

La production industrielle de polypropylène a débuté, en 1957, en Italie, Allemagne et Etats Unis Au milieu des années 70 ont été mis au point les premiers catalyseurs de type Ziegler-Natta superactifs à haute stéréosélectivité. Jusque là, la nécessité d'utiliser un solvant autre que le monomère propylène, solvant qu'il fallait recycler le traitement des résidus et l'exclusion des sous-produits rendaient coûteuse la production.

Les catalyseurs métallocènes, fonctionnant en catalyse homogène, permettent d'obtenir une isotacticité de 99 % avec un rendement environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. L'utilisation de ces catalyseurs est actuellement réduite mais est en forte augmentation.

I.B.2. Les polypropylènes (PP)

C'est aussi l'un des plastiques les plus répandus dans nos maisons et, lui aussi fait, partie de la famille des polyoléfines. Mais sa ressemblance avec le polyéthylène (PE) s'arrête là. Car le polypropylène est un matériau beaucoup plus rigide donc beaucoup plus résistant aux différentes forces auxquelles il est soumis et dont les propriétés physiques sont supérieures

(température de fusion supérieure à 160° C). Par contre il se dégrade facilement lorsqu'il est exposé au soleil, s'il n'est pas mis en oeuvre avec des adjuvants protecteurs.

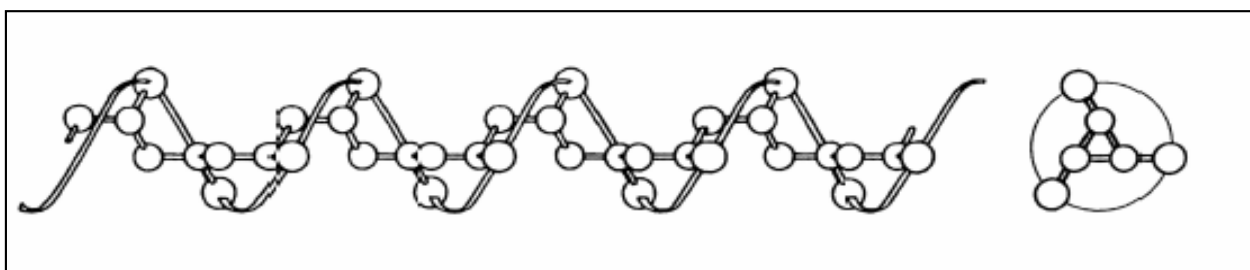
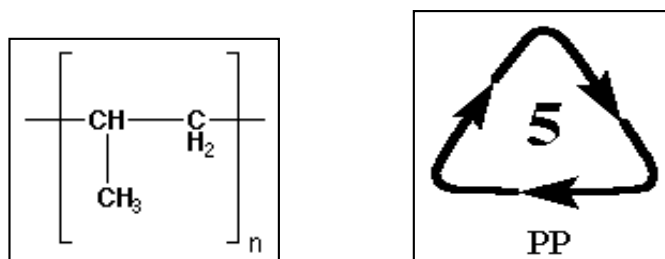


Figure 1.13 : Les polypropylènes

I.B.3 .La structure de polypropylène

Le polypropylène c'est une polyoléfine, et il est similaire au polyéthylène, seulement sur un carbone sur deux de la chaîne principale il y a un groupe méthyle attaché.

Le polypropylène peut être fabriqué à partir du monomère propylène par polymérisation Ziegler-Natta et par polymérisation par catalyse par un métallocène.[12]

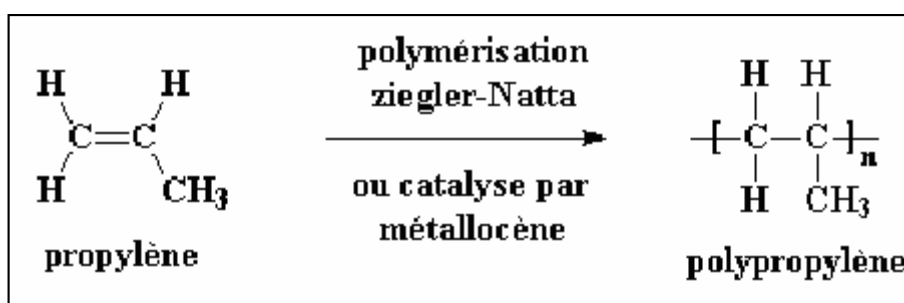


Figure 1.14 : la polymérisation de propylène.

I.B.4. Les différents types de polypropylènes

Les polypropylènes utilisés industriellement sont quasiment toujours isotactiques. Les propriétés du polymère atactique sont celles d'une cire et sont donc éloignées de celles, en général, souhaitées.

Les homopolymères représentent de 65 à 75 % de la production de polypropylène.

Les polymères à blocs (ICP : "Impact copolymer") avec une matrice de polypropylène et une dispersion de polyéthylène ou d'élastomères représentent de 20 à 30 % de la production de polypropylène. Ainsi une résistance au choc très élevée est obtenue en ajoutant de 20 à 40 % en masse d'élastomères, en vue d'une utilisation dans les pare-chocs des véhicules de tourisme.

Les copolymères (RCP : "Random copolymer"), avec l'éthylène (de 1,5 à 7 % en masse), représentent de 5 à 10 % de la production de polypropylène. Ils sont plus transparents, plus facilement thermoscellables et plus résistants aux chocs.

Les mélanges à base de polypropylène sont préparés avec des charges d'environ 40 % en masse de talc ou de carbonate de calcium. Des polypropylènes sont également renforcés par 20 à 30 % en masse de fibre de verre ou de mica.

I.B.5. Les groupes de PP

- Les grades de **polypropylène homopolymère (hPP)** présentent une rigidité élevée.
- Les grades de **polypropylène copolymère (cPP)** procurent une excellente résistance aux chocs même à basse température.
- Les grades de polypropylène copolymère aléatoire (raco PP) ou copolymères statistiques, sont transparents.[13]

I.B.6. Fabrication industrielle

Le procédé "Spheripol", exploité par LyondellBasell. La polymérisation s'effectue en phase liquide, le monomère étant le solvant, dans des conditions douces (60 à 80°C). Le rendement du catalyseur, qui se présente sous la forme de grains sphériques en suspension, est de 35 000 kg de polypropylène par kg de catalyseur avec 98 % d'isotacticité. Il représente, en 2012, 35 % des capacités de production installées.

Autres procédés de même type : "Hypol" de Mitsui, le procédé d'ExxonMobil.

Le procédé "Unipol", exploité par Dow Chemical. La polymérisation s'effectue en phase gazeuse. Le catalyseur supporté à haute activité utilisé, appelé "shac", avait été initialement mis au point pour la production de PE.

En 2012, 51 réacteurs, dans le monde, avec 17 % des capacités de production, utilisent ce procédé.

Autres procédés de même type : "Novolen", "Spherizone" de LyondellBasell, "Horizone" de JPP, le procédé d'Ineos.

Un procédé hybride, "Borstar", est exploité par Borealis.

I.B.7 .L'application des polypropylènes

Le polypropylène est utilisé dans la fabrication de divers produits : conditionnements alimentaires (grâce à sa très bonne inertie chimique), pièces intérieures de lave-vaisselle, cordes, dans les voitures : barres latérales de protection, pare-chocs, tableaux de bord...



FigureI.15: la déférente utilisation des polypropylènes.

I.B.8 .Caractéristiques techniques

- Le PP est un thermoplastique cristallin.
- Le PP présente une caractéristique tout à fait particulière : il est capable d'être utilisé pour
 - faire des charnières :
 - Couvercle et boîtier sont injectés en même temps et reliés par la charnière d'épaisseur plus fine.
- Aspect et toucher légèrement cireux.
- Translucide : mais nouveaux grades pouvant être transparents en applications bouteille.
- Rigidité : plutôt semi-souple : Module de 1,7 à 2.2 GPa, voire 7 GPa si renforcé par des fibres de verre.
- Résistance au choc : de -10 à +80°C
- Densité : 0.9 kg/dm³

- Perméabilité aux gaz : médiocre ; à l'humidité : très bonne.
- Température d'utilisation : de -20° à +100°C
- Température de mise en œuvre : 190 à 280°C
- Soudabilité : soudure à chaud. Se colle très mal.

I.B.9 Propriétés mécaniques :

Tableau 1.5 : Propriétés mécaniques des polypropylènes[14]

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0,905 0,900	0,900 0900	0,900
Indice de fluidité	g/10min	2,5 50	3 40	5
..230°C 2,16kg-				
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32 -	24 24	24
Allongement à la rupture	%	800-1000 -	800-1000 -	-
Module d'élasticité en traction	MPa	1200-1000 -	1000	-
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	- 80	48 70	29
	°C	20 20	-35 -2	0

I.B.10. Avantages et Inconvénients du pp [15]

Tableau 1.6 : avantages et Inconvénients du polypropylène :

Avantages du pp	Inconvénients du pp
<ul style="list-style-type: none"> - Résistance <u>Principaux</u> Traction et fatigue - Rigidité - Température d'utilisation assez élevée. - Résistance chimique -Résistance Fissuration 	<ul style="list-style-type: none"> - Mise en œuvre délicate - Choc à basse température - Sensibilité à l'oxydation et aux UV. - Collage difficile.

I.B.11. Fabrication industrielle

Le procédé "Spheripol", exploité par LyondellBasell. La polymérisation s'effectue en phase liquide, le monomère étant le solvant, dans des conditions douces (60 à 80°C). Le rendement du catalyseur, qui se présente sous la forme de grains sphériques en suspension, est de 35 000 kg de polypropylène par kg de catalyseur avec 98 % d'isotacticité. Il représente, en 2012, 35 % des capacités de production installées.

Autres procédés de même type : "Hypol" de Mitsui, le procédé d'ExxonMobil. Le procédé "Unipol", exploité par Dow Chemical. La polymérisation s'effectue en phase gazeuse. Le catalyseur supporté à haute activité utilisé, appelé "shac", avait été initialement mis au point pour la production de PE.

En 2012, 51 réacteurs, dans le monde, avec 17 % des capacités de production, utilisent ce procédé.

Autres procédés de même type : "Novolen", "Spherizone" de LyondellBasell, "Horizone" de JPP, le procédé d'Ineos.

Un procédé hybride, "Borstar", est exploité par Borealis.

**CHAPITRE II : - LES ARGILES
(STRUCTURE, FORME...) -
TRAITEMENT DES ARGILES -
EFFET DE L'INCORPORATION
DE L'ARGILE SUR LES
PROPRIETES DES POLYMERES
(EXEMPLE TYPE :
POLYPROPYLENE)**

II.1. Introduction

Les argiles ont été utilisées très tôt dans l'histoire de l'humanité, après le silex et la taillée.

Ce matériau possède des propriétés plastique particulières : facilement modelable, il peut être figé de façon irréversible, ce qui a permis les premières applications domestiques et culturelles. Depuis lors, les applications industrielles et domestiques n'ont cessé de se développer. Les argiles se trouvent aujourd'hui dans de nombreux produits, qu'elles soient utilisées comme matière première de base (par exemple, le kaolin dans la fabrication de céramique ou comme adjuvant ou additif (le kaolin pour la fabrication de charges minérales utilisées dans l'industrie papetière).

Les constituants des argiles – les minéraux argileux –, de taille nanométrique à micrométrique, sont invisibles à l'œil et à la loupe. Ils ne peuvent être observés que par diffraction des rayons X, microscopie électronique et microanalyse chimique.

Les argiles sont souvent associées à la fraction inférieure à 2 micromètres (0,002 mm) ou à 4 micromètres (0,004 mm) dans la classification des roches sédimentaires. Les minéraux contenus dans les roches argileuses sont majoritairement des phyllosilicates (silicates hydratés lamellaires ou fibreux). Ce sont ces minéraux qui confèrent à la roche ses propriétés particulières.

Abondantes et accessibles à la surface de la Terre, les argiles sont les constituants principaux des sols, elles représentent près de la moitié des roches sédimentaires.

II.2. Définition

Les minéraux argileux sont des silicates finement cristallisés. Ils possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé. Les éléments oxygène, aluminium, magnésium, potassium sont présents à l'état ionique. Ces ions sont des sphères arrangées entre elles comme des pièces d'un jeu de construction et reliées par des forces électrostatiques. Certains ions peuvent être enlevés.

Chaque type d'association représente un groupe de minéraux. Sachant en outre que le silicium, l'aluminium et le fer peuvent s'inter changer, sans modifier la construction, on a donc plusieurs espèces minérales.

II.3. Formation

Les roches argileuses sont présentes presque partout à la surface de la planète, mais leurs propriétés et leur composition diffèrent selon les conditions dans lesquelles elles se sont formées. L'altération de diverses roches, de part les temps géologiques, sont à l'origine des différentes argiles. C'est un ensemble qui caractérise l'argile, le type de roche dont elle est issue, le climat, la topographie du sol, ... Un climat froid provoquera une altération faible de la roche. Les minéraux argileux auront donc une composition similaire à celle des minéraux provenant de la roche d'origine. C'est le cas des illites et des chlorites. Un climat à la fois chaud et humide va entraîner une forte hydrolyse voyant l'obtention des kaolinites et des smectites. Un climat tempéré verra un processus d'altération dit modéré s'opérer sur la roche. Il en résultera la création d'argiles de types illites, chlorites ou encore vermiculites. La topographie des sols peut également jouer un rôle dans la composition de l'argile. Une zone pentue prévoit un fort drainage de l'eau, entraînant la formation de kaolinite. Inversement, un milieu confiné, comme retrouvé dans les cuvettes, produira des smectites par phénomène de concentration. Ces différents processus de formation des argiles sont dits d'altération. Les argiles provenant de la dégradation des roches sont des argiles résiduelles. Les roches vont s'accumuler par érosion éolienne ou hydrique entraînant la formation des argiles [16]

II.4. Classification des argiles

II.4.1. Classification selon la structure chimique

La classification des argiles fut réalisée par Millot. Les argiles font parties des silicates hydratés. Ceux-ci sont soit amorphes, soit cristallisés. Les cristaux sont regroupés en deux classes : phylliteux (roche métamorphique foliée) et semi-phylliteux. Les chlorites sont les seules représentantes des semi-phylliteux.

Les phylliteux, quant à eux, sont séparés selon que leurs feuillets soient continus ou discontinus. L'attapulgite ainsi que la sépiolite présentent des feuillets discontinus. Les feuillets continus ont une structure simple ou complexe. La structure dite complexe voit ses feuillets se superposer selon 2 ou plusieurs équidistances apparentes ou réelles.

Aucune argile n'est recensée dans cette classe. Les feuillets ayant un seul type d'équidistance apparente sont séparés en fonction de la constitution des feuillets.

Trois types de constitutions sont évoquées : T/O (ou 1/1) c'est-à-dire tétraédrique et octaédrique en référence à la maille élémentaire ; T/O/T (ou 2/1) ; T/O/T/O (ou 2/1/1) dont le talc. [17]

II.4.1.1 : Les Kaolin

Cette roche argileuse tire son nom du site chinois kao-Ling, où elle fut découverte. Son nom est dérivé du terme chinois "gao ling" traduit par "hautes collines". On appelle la roche kaolin et le minéral argileux kaolinite. Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice. [18]

Riche en silice et peu concentrée en sels minéraux, elle est utilisée pour la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est une des rares argiles inerte chimiquement.

Cette caractéristique en fait un composant idéal pour le papier, en tant que liant dans les peintures, dans les plastiques, ainsi que dans les médicaments.

II.4.1.2. Les Smectites

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites les nontronites, les beidelites,... [19] Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. Elles sont appelées argiles gonflantes. Sous l'action de l'eau, elles peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30%. En piégeant l'eau elles fixent aussi des cations permettant les échanges par adsorption. Elles prennent une texture de type gel, pouvant transporter des ions ou des molécules actives, cette propriété est à la base des technologies de pansements pour le tube digestif. [20].

II.4.1.2.1. Les Montmorillonite

Argile la plus communément récoltée, elle est généralement vendue verte mais peut-être trouvée sous d'autres coloris : gris, blanc, bleuté. Son nom provient de sa ville d'origine, Montmorillon située dans la Vienne. Elle détient une forte concentration en silice, en minéraux, dont de la potasse, des oxydes de magnésium, de fer, de manganèse, d'aluminium, de la soude,... [21].

D'une rare pureté, l'argile Montmorillonite présente des qualités et des attraits supérieurs à n'importe quelle autre argile verte. Ceci explique que c'est l'argile la plus commune à la vente.

II.4.1 .2.2. Les Attapulgite ou Bentonite

L'origine du nom attapulgite provient du site d'Attapulgis, en Géorgie aux États-Unis, bien qu'également découverte à Mormoiron dans le Vaucluse en France et en Floride. Sa forme commerciale est appelée palygorskite. Argiles attapulgite ou bentonite, dont le nom vient de Fort Benton, aux États-Unis, ont un fort pouvoir absorbant. Retrouvées dans la composition de pansements gastriques, dans le traitement d'ulcère de l'estomac, constipation, diarrhée, reflux gastrique... Elles sont aussi utilisées dans les litières pour chat.

La terre de Sommières et la terre de Carpentras, qui sont des bentonites, se voient dotées d'un fort pouvoir absorbant, jusqu'à 80 fois leur poids en eau, leur permettant de détacher à sec et sans laisser d'auréoles, des taches grasses, sur les surfaces fragiles telles que textiles, ameublements, tapis, cuirs, marbres,... Elles peuvent aussi être utilisées pour absorber, neutraliser les taches d'urine.

La bentonite a une origine volcanique et hydrothermale. Certaines bentonites sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium. Les bentonites à base de sodium sont dotées de très grandes capacités d'absorption des liquides et susceptibles de se transformer en gel à partir d'une certaine concentration. En présence d'eau la bentonite gonfle de 10 à 15 fois son volume initial et absorbe 6,5 fois son poids en eau. Ayant la faculté de favoriser la pénétration des principes actifs à travers la peau, elle est incorporée aux cosmétiques naturels. Appelée également terre à Foulon, la bentonite est aussi capable d'absorber les protéines et de réduire l'activité des enzymes. [22]

Ce sont les bentonites riches en calcium qui sont utilisées au niveau de la sphère digestive.

II.4.1.3. Les Illites

Son nom fait référence à l'Illinois, aux États-Unis où elle a été étudiée. Sa composition est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption. [23]

Cette argile est retrouvée dans le nord de la France où elle est connue pour ces propriétés. Malgré sa composition, elle est tout de même de qualité inférieure à la Montmorillonite. Elle se révèle néanmoins avoir un pouvoir d'absorption important. On l'utilise pour absorber des impuretés (déchets organiques, micro-organismes,...).

II.4.1.4 .Les Vermiculites :

Les vermiculites sont des argiles ayant une origine volcanique, riches en magnésium. [24]

Elles sont formées par hydratation de minéraux basaltiques. Lorsqu'elle est chauffée, elle éprouve un phénomène de dilatation, la rendant particulièrement utile comme isolant thermique pour les constructions, ce matériau ayant une faible masse, une incapacité à brûler [25].

II.4.1.5. Les Chlorites

Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvées. De structure similaire aux illites et smectites, l'espace entre leurs feuillets abrite une couche supplémentaire d'hydroxyde de magnésium, de fer ou d'aluminium. [26].

II.4.1.6.Les Minéraux argileux inter-stratifiés :

C'est le nom donné aux argiles dont la structure par alternance de feuillets de natures différentes correspond à une étape de transformation d'un minéral argileux à un autre.

C'est le cas des illite-smectite, glauconite-smectite, chlorite-vermiculite,...

La ghassoulite, minéral interstratifié est appelée également ghassoul, rhassoul ou rassoul, ces termes sont dérivés du verbe « rassala », laver en arabe. Cette argile est considérée comme cousine de la Montmorillonite. Sa richesse en minéraux dont du silicium, calcium, potassium, fer, sodium, magnésium,... en font un produit de qualité. Extraite au Maroc, elle est retrouvée dans les hammams pour ses nombreuses qualités. Elle est proposée en morceaux, pâte ou en fine poudre. [27]

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif des différentes argiles selon leur composition chimique (en pourcentage). [28]

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
Kaolin	Max	53.72	46.28	0.00	0.00	0.00
	Min	53,72	46,28	0.00	0.00	0.00
Montmorillonite	Max	61.47	23.00	4.32	4.65	0.84
	Min	48.24	16.54	0.30	0.03	0.12
Attapulgite	Max	58.10	17.52	4.12	10.35	0.39

	Min	54.64	10.33	3.01	7.28	0.00
Illites	Max	54.09	38.84	8.16	5.90	7.98
	Min	43.95	21.12	0.72	3.60	5.48
Vermiculites	Max	54.09	38.84	8.16	5.90	4.97
	Min	43.95	21.12	0.72	1.84	0.00
Chlorites	Max	39.01	52.00	5.01	10.14	1.52
	Min	29.50	32.15	0.00	0.00	0.00

II.4 .2 .Classification selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles, la couleur verte par exemple est retrouvée chez lamontmorillonite, l'illite ou encore la chlorite,... La variation de couleur constatée est fonction de la concentration en oxyde de fer. [29]

II.4 .2 .1. Verte :

Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites.

II.4.2 .2. Blanche :

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation n'a donc pas été perturbée, elle a été uniforme. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites. [30].

II.4.2 .3. Rose :

Ces roches argileuses ne sont pas retrouvées au naturel, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge. [31]

II.4.2 .4. Rouge :

Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. [32] Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour les peaux irritées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient.

II.4.2 .5.Jaune :

Ces illites riches en oxyde de fer et magnésie [32] vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau. Appliquées en masques, la peau et les cheveux normaux l'apprécient tout particulièrement.

II.5.Propriétés :

Les propriétés sont définies par la constitution chimique, l'épaisseur et l'écartement des feuillets de l'argile.

II.5.1 : Absorbante et Adsorbant

L'absorption correspond à l'internalisation d'un liquide ou d'un gaz.

Tableau 2.2. Pourcentage d'absorption d'argiles en fonction de leur poids. [33]

Type d'argile	pourcentage d'absorption de son poids
Attapulgate	40%
Illite	25%
Montmorillonite	20%

II.5.2 .Plasticité

Déformation souple sous l'effet des contraintes, rôle de couche savon pour glissements des matériaux à toute échelle (glissement de terrain, nappe tectonique).

II.5.3 .compaction importante

Expulsion d'une grande quantité d'eau. Les pores diminuent, la roche devient imperméable pouvoir adsorbant.

II.5.4.dispersion dans l'eau et floculation :

les particules fines restent en suspension dans l'eau agitée; elles décantent dans l'eau immobile avec une vitesse de chute très faible (Loi de Stokes). En eau salée, elles s'agglomèrent (floculation) et précipitent plus rapidement.

II.5.5. Terminologie

Lutites: Sédiments fins (grains $< 64 \mu\text{m}$):

- limons de $1/16 \text{ mm}$ à $1/256 \text{ mm}$, soit de 64 à $4 \mu\text{m}$; surtout quartz.
- argiles: $> 1/256 \text{ mm}$.
- siltites: limon (silt) induré (grés à grains très fins).
- argilites: argiles compactées.
- shales: argiles compactées fissiles.

II.6. Structure des argiles

Les argiles se distinguent les unes des autres de par leur composition ainsi que leur structure.

D'un point de vue géologique, une argile est un minéral dont la granulométrie est inférieure à 4 micromètres. Les argiles utilisées en thérapeutique sont de nature phyllosilicate, en feuillets hydratés d'alumine finement cristallisés. Les roches argileuses sont caractérisées par leur maille élémentaire. Quatre niveaux d'organisation de l'argile peuvent être distingués (Figure 2.1). La maille se répète de façon périodique pour former un réseau ou couche tétraédrique d'atomes, une combinaison de couches est appelée feuillet, un empilement de feuillets forme un cristal.

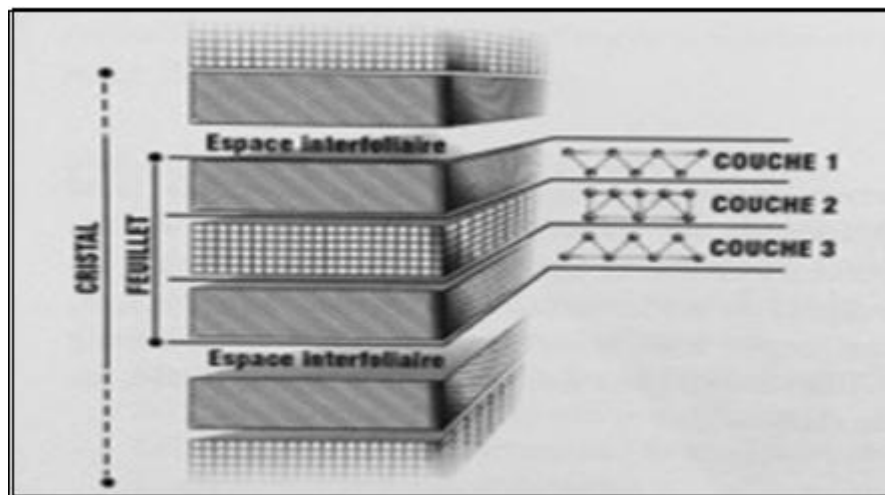


Figure 2.1: Structure d'une argile. [33].

La maille élémentaire peut être composée de différents types d'atomes, du silicium (SiO_4) formant un tétraèdre (Figure 2.2) ou une structure octaédrique centrée sur un atome d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$) (Figure 2.3) ou un atome de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_6$),... Ce dernier représentant deux tétraèdres accolés.

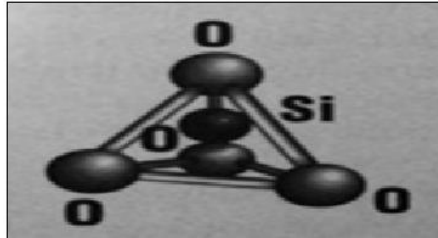


Figure 2.2 : Structure tétraédrique du Silicium. [33].

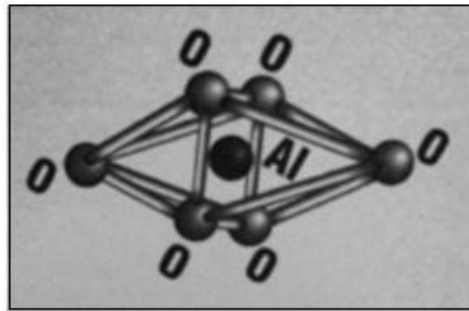
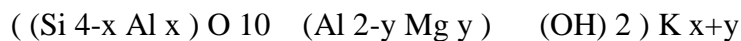


Figure 2.3 : Structure octaédrique de $\text{Al}(\text{OH})_6$. [33].

Ayant une composition riche en minéraux et oligo-éléments, les argiles sont constituées de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles OH. Une formule générale des différentes argiles ressort malgré des compositions différentes : [34]



Couche tétraédrique couche octaédrique cation compensateur

II.7.La montmorillonite

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ce, surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite.

La montmorillonite est une argile très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Elle fait partie de la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2:1. Ce sont des grains formés par agrégation de particules élémentaires.

II.7.1.Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une smectite, qui a une couche octaédrique centrée entre deux couches tétraédriques. La substitution isomorphe dans l'octaèdre ou le tétraèdre génère une

charge négative sur les couches, qui est équilibrée par les cations échangeables hydrates dans les espaces inter foliaires (principalement Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+). Figure 4.

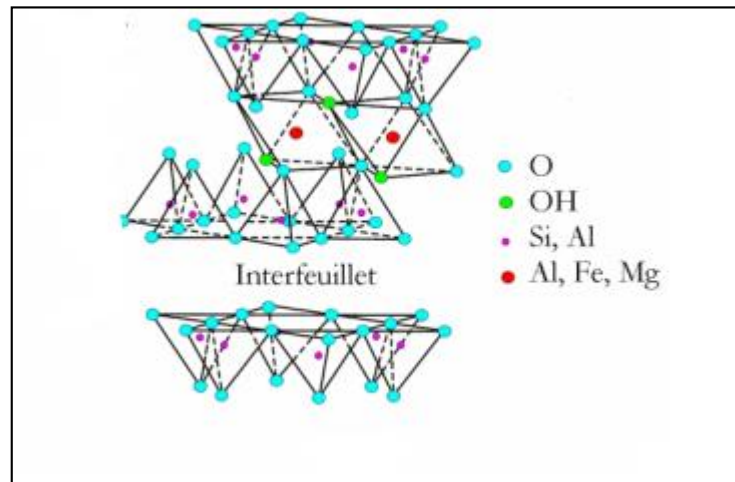


Figure 2.4 : Schéma montrant la structure de la montmorillonite.[35]

II.7.2. Formule chimique de la montmorillonite

La formule générale pour la demi maille est : $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x)(\text{OH})_2\text{CE}_x\text{nH}_2\text{O}$ Ou :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents.[36]

II.8. L'activation des argiles

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activités, tels la fabrication de médicaments, le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques. L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique.

En fait, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace inter foliaire sont remplacés par les ions H^+ .
- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- iii) Augmentation de la surface spécifique.

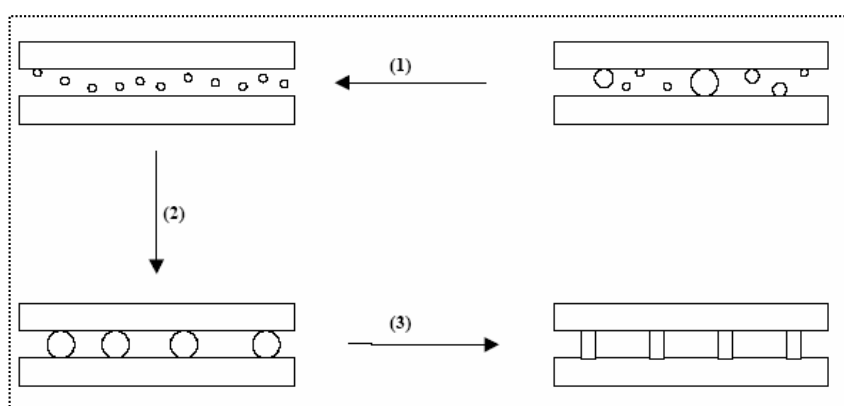
II.9. Pontage des argiles

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly cations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, a structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Après la calcination, a différentes températures, les poly cations intercales, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent a ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité , aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

Le pontage se fait selon le protocole générale présente dans la figure 5:



(1) purification de l'argile, hominisation sodique.

(2) pontage de l'argile purifiée.

(3) solidification du pontage

Figure 2.5: Schéma du pontage des argiles.

II.10. Modification organophile des argiles

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue a la surface.

Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères a blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu. L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire selon la figure 6.

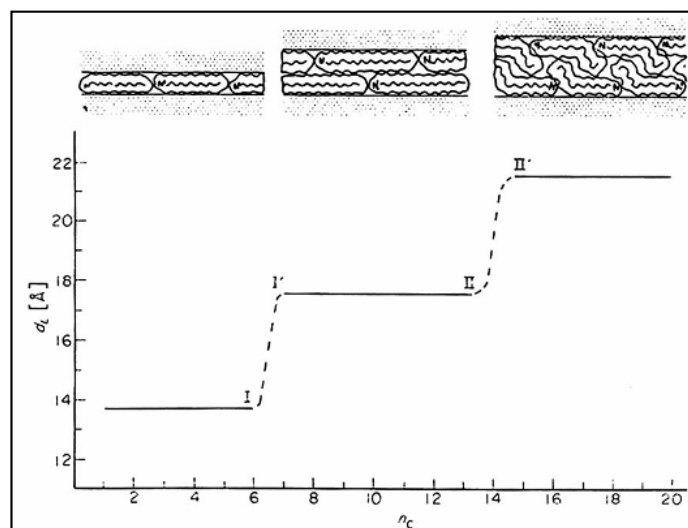


Figure 2.6: Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaire en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle (n_c) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets.

II.11. Nanocomposites Hybrides

Nanocomposite, le mot est excessivement utilisé en ce moment, presque galvaudé, et pourtant ces matériaux ne datent pas d'hier.

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [37]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères.

Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie. Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [38] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire." Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

La classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.

La classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes

II.12. Structure et propriétés de la montmorillonite

A ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [39, 40]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique, $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}_{2+x}(\text{OH})_2$, dépend du gisement dont elle est extraite.

II.12.1. Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure 2.7 [41].

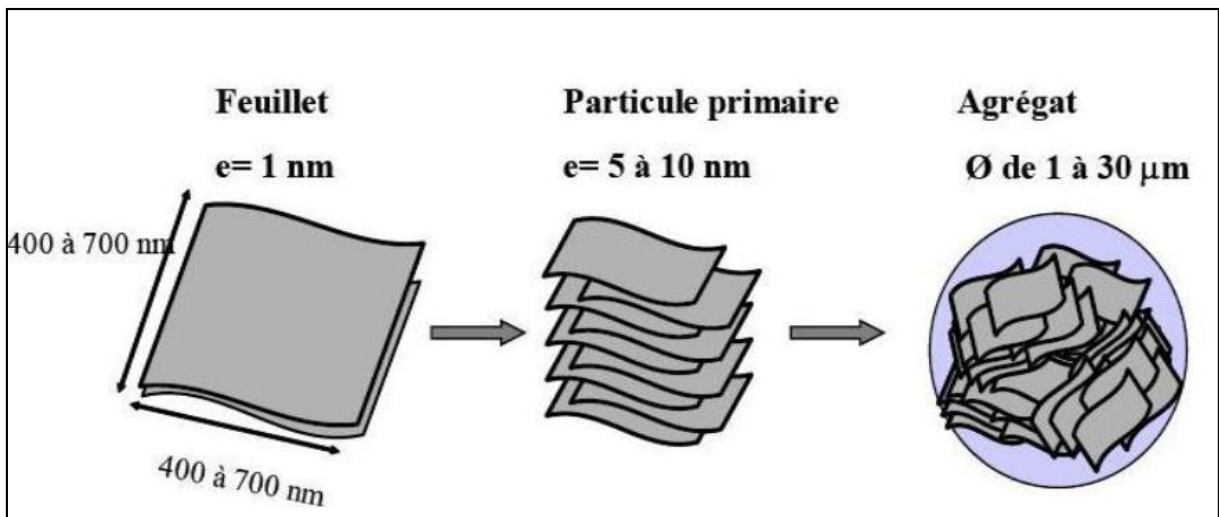


Figure 2.7: Organisation multi-échelle de la montmorillonite

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la **Figure 2.7**. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm. De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple Al^{3+} sera remplacé par Mg^{2+} . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfoliaire (Figure 8). Aussi la présence de ces cations dans l'espace interfoliaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [42]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

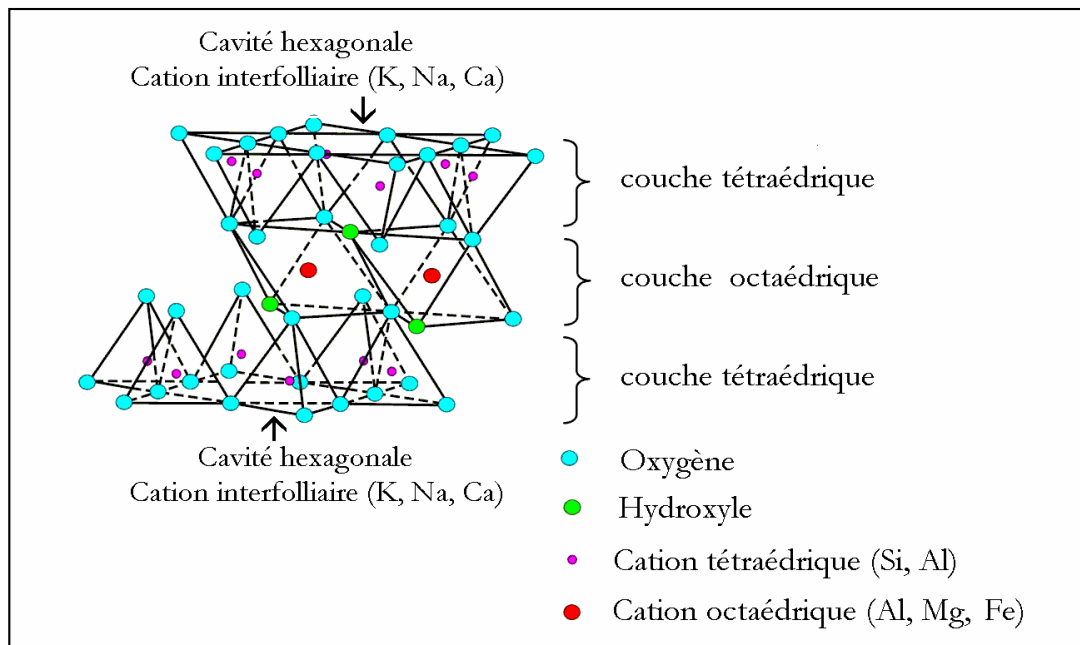


Figure 2.8: Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [43].

II.12.2. La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement de polymères, et ce, pour plusieurs raisons :

Avec une épaisseur faible (7 Å pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé [39, 40].

Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, Fornes [44] a montré qu'il fallait 2 fois plus de pourcentage massique de fibre de verre que de montmorillonite modifiée organiquement pour un même niveau de renforcement du module élastique.

Un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrières aux gaz [43].

Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [45].

**CHAPITRE III : TRAVAUX DE
RECHERCHE SUR
L'AMELIORATION DES
PROPRIETES MECANIKUES DU
POLYPROPYLENE PAR
ADDITION DE L'ARGILE**

III.1. Technologie des nanocomposites Polymer/argile

Des nanocomposites à base polymère avec des nanoparticules inorganiques comme additifs pour améliorer la performance des polymères ont été établis. Divers nanorenforts étant actuellement développés sont, les nanocharges de silicates [46,47,48], les nanowhiskers de cellulose [49], les couches ultra fines de titanate [50], et les nanotubes de carbone [51, 52]. Cependant, Les Nanotubes de carbone, , ont relativement pris une place dans les nouveaux matériaux nanométriques. Les nanocomposites de polymères à base de nanotube de carbone ont montré d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques [52].

Les nanocomposites à base de polymère et de couches silicates modifiés organiquement ont un intérêt particulier à cause de l'amélioration significative d'un grand nombre de propriétés physiques, par rapport à la résine de polymère, y compris les propriétés barrières, résistance à l'inflammabilité, résistance thermique, résistance aux solvants [53].

Ces améliorations sont généralement atteintes à un taux de silicate (≤ 5 % en poids) en comparaison avec les systèmes chargés avec des charges conventionnelles. Pour ces raisons, les nanocomposites de polymère modifiés avec des couches silicates sont plus légers en poids par rapport aux composites conventionnels, et deviennent compétitifs avec d'autres matériaux pour des applications spécifiques. En outre, la morphologie à l'échelle nanométrique permet de développer des systèmes modèles des interfaces, et pour étudier la structure et la dynamique des chaînes confinées et attachées en utilisant des techniques de caractérisation conventionnelles en volume telles que la calorimétrie différentielle à balayage, la rhéologie, la RMN, et divers genres de spectroscopie. [54].

L'amélioration des propriétés des nanocomposites de polymère/couches silicates est due principalement aux interactions fortes entre la matrice et les couches silicates modifiées organiquement par rapport aux composites conventionnels [55].

Les couches silicates ont généralement une épaisseur de couche de l'ordre de 1 nm et un rapport de forme très élevée. Quelques pourcents en poids des couches silicates modifiées qui sont bien dispersés dans toute la matrice créent ainsi une très grande surface de contact polymère-charge contrairement aux composites conventionnels. En se basant sur la force de l'interaction polymère/argile modifiée, deux types de structures différentes de nanocomposites sont thermodynamiquement réalisables.

Figure III.1 : nanocomposites intercalés, d'où l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur de la structure de silicate se produit d'une façon cristallographique régulière, et une distance de répétition de quelques nanomètres, et **nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les couches silicates individuelles sont dispersées dans la matrice de polymère.

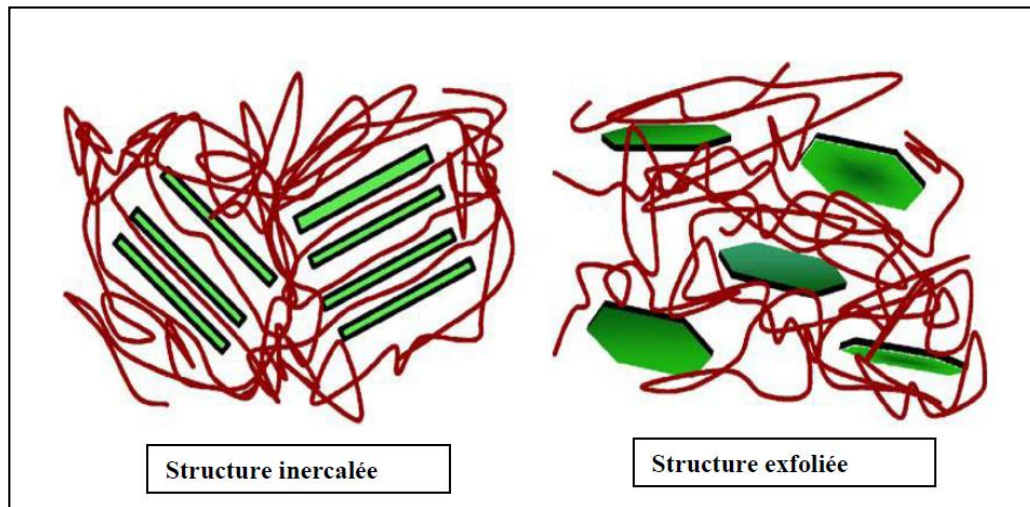


Figure 3.1: Illustration schématique des deux types de nanocomposite polymère/couches Silicates.

III.2. Nanocomposites à matrice polypropylène

Le polypropylène est un polymère utilisé dans une gamme de produits allant des applications dans les véhicules tel que les butoirs des véhicules et les parties intérieures d'automobiles, aux applications d'emballages telles que les récipients de nourriture. Les charges conventionnelles telles que le talc et le mica sont employées à des taux élevés de 20 à 40 % en poids pour améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle. Les nanocouches de silicate peuvent augmenter la rigidité de manière significative à des taux très faibles. Ils sont également imperméables aux gaz et quand ils sont bien dispersés et orientés, ils peuvent améliorer considérablement les propriétés barrière

III.2.1. Compatibilisation chimique

Même après la modification organique des argiles, le polypropylène ne mouille pas la surface des argiles parce qu'il est apolaire. Il est nécessaire de les mélanger dans un polymère fonctionnalisé comme le polypropylène maléique (PP-g-MA) qui mouille facilement la surface de l'argile modifiée et aussi le polymère. Okada et col. [56,57] étaient les premiers qui

ont préparé nanocomposites polypropylène/couches silicates à l'état fondu par le mélange de l'argile modifiée, le PP-g-MA et le PP.

Les choix de l'agent tensio-actif, du comptabilisant et d'autres agents de couplage sont des facteurs critiques pour optimiser la dispersion et les propriétés des nanocomposites polypropylène/argile [57]. L'agent compatibilisant doit être miscible avec le polypropylène, ceci limite la fonctionnalisation du PP. La structure du surfactant et de l'agent compatibilisant doit être bien choisi. La longueur de la chaîne du surfactant est une variable importante, elle influe sur le niveau de l'exfoliation. La chaîne alkyle doit excéder 8 atomes de carbone pour que l'argile puisse être exfoliée dans la matrice polypropylène, l'ion C₁₈ donne un haut niveau d'exfoliation [58].

L'agent compatibilisant peut être l'anhydride maléique greffé sur le polypropylène de (PP-g-MA), des groupes hydroxyles ou ammonium. Il est important de déterminer le taux de l'anhydride maléique, parce qu'il contrôle l'efficacité du compatibilisant sur la dispersion. Par conséquent une fraction plus grande de l'anhydride maléique doit porter un degré d'exfoliation plus grand. Des travaux ont étudié l'effet du rapport compatibilisant/argile sur la délamination.

Un taux élevé d'anhydride maléique est souhaitable pour favoriser l'interaction avec la surface d'argile. Il existe différents grades commerciaux avec différents taux d'anhydride maléique et différents poids moléculaires [59,60].

III.2.2. Influence de la présence de la nanocharge sur la microstructure de la matrice polypropylène

L'incorporation de nanofeuillets modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le feuillet modifié chimiquement. Cette interphase a un rôle non négligeable vis-à-vis du reste de la matrice, et donc sur le comportement globale du nanocomposite.

Outre cet effet d'interphase, le deuxième paramètre à prendre en compte, est le rapport de taille entre les nano-objets et les chaînes polymères. Nous rappelons que la taille d'un feuillet de montmorillonite est environ 500*500*1nm³, et que cette dimension se situe à une échelle similaire à celle des macromolécules de polymère, contrairement aux renforts inorganiques classiques, de taille micronique.

Dans le cas où la structure du nanocomposite est de type exfolié, les chaînes du polymère vont être en contact avec une surface organophile importante, de dimension comparable à leur taille. Par contre, si la structure du nanocomposite est de type intercalé, les chaînes polymères situées dans le volume interfoliaire, vont être confinées entre deux surfaces organophiles.

Cette notion d'échelle commune entre le renfort et le milieu hôte, est un premier élément de réponse pouvant expliquer les propriétés obtenues par les matériaux nanocomposites [61].

III.2.3. Cristallisation

L'addition de l'argile et de l'agent compatibilisant dans la matrice polypropylène présente des effets différents sur la vitesse de cristallisation. L'argile seule conduit à une vitesse de nucléation plus grande et des sphérolites plus petites, pour des nanocomposites intercalés [62]. La figure 9 montre clairement la diminution de la taille des sphérolites en augmentant le taux de l'argile [63]. L'ajout de l'agent compatibilisant seule à la matrice polypropylène diminue d'une manière significative la vitesse de cristallisation [64]. Cette dernière affecte la structure de la nanocouche, ainsi : durant la cristallisation des nanocomposites intercalés, l'espace interfoliaire peut être augmenté en augmentant la température de cristallisation [65]. Des températures élevées de cristallisation conduisent aussi à une augmentation des fractions de la forme- β et une diminution des fractions de la forme- α d'un nanocomposite de polypropylène intercalé. A des températures de cristallisation supérieures ou égales à 110°C, l'argile s'est avérée être principalement située dans les régions intersphérolites donnant lieu à un module plus élevé. Les nanocouches peuvent en plus perturber la structure et augmenter la distance interchaînes, ceci conduit à des propriétés barrières meilleures [66].

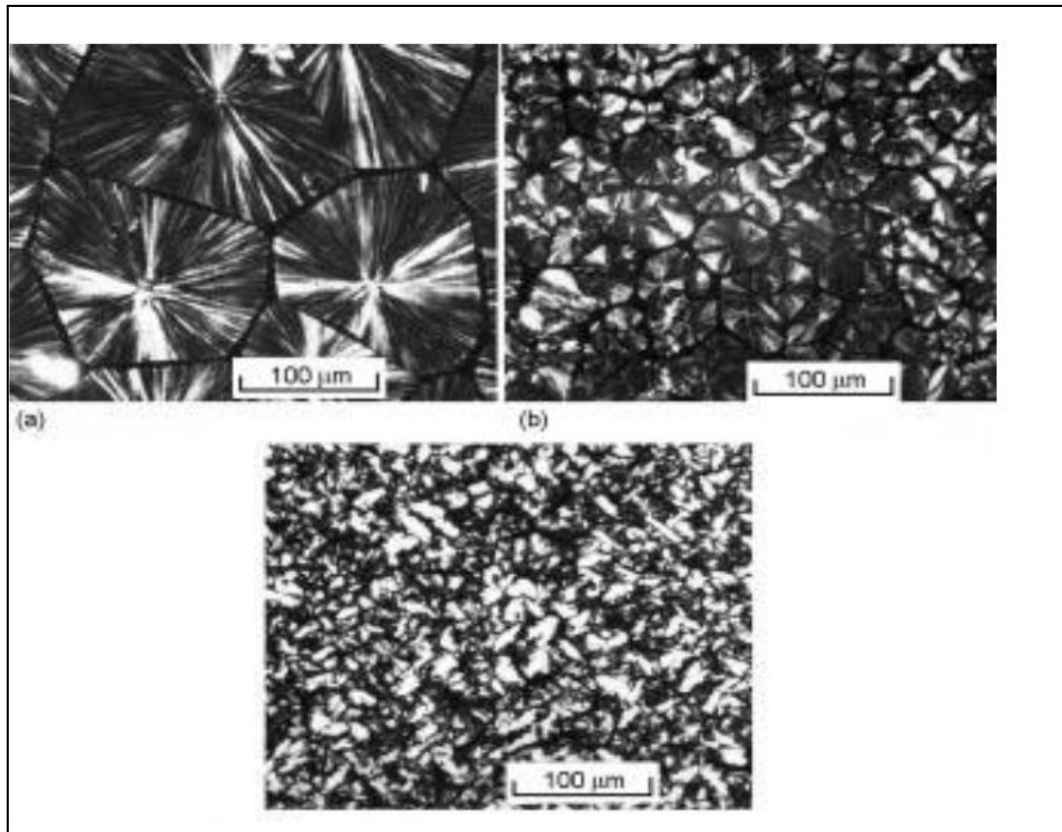


Figure 3.2 : Micrographes de nanocomposite PP/argile organophile, (a) PP pur, (b) PP/4.6 pds% (c) PP/8.4 pds% [63]

III.2.4. Propriétés mécaniques

La plupart des données des propriétés mécaniques rapportées dans la littérature ont été obtenues avec les nanocomposites de polypropylène qui présentent des structures largement intercalées. Svoboda et col. [67], ont étudié des nanocomposites intercalés de polypropylène dont le rapport PP-g-MA/argile est de 1/1. Le taux d'amélioration du module d'Young est plus grand à partir de 2%pds d'argile. C'est contrairement aux polymères renforcés par les fibres ou le module augmente fortement à des taux élevés de charges. Une augmentation de 30% à un taux de charge de 5%pds en argile a été obtenue. Seulement, un effet léger du poids moléculaire du PP-g-MA sur le module a été observé. La contrainte à la rupture des nanocomposites intercalés de polypropylène, augmente brusquement d'environ 12 % par l'addition de 1% d'argile. La contrainte à la rupture des nanocomposites intercalés de PP diminue significativement par l'addition du PP maléique à faible poids moléculaire. D'autres auteurs, ont obtenu des améliorations similaires avec 5% pds en argile. Reichert et col.[68] ont trouvé que le module d'Young est sensible à la longueur de chaîne alkyle dans le surfactant aussi bien qu'au poids moléculaire du compatibilisant

Ellis et D'Angelo [69], ont montré dans le tableau 1 la quantité du talc qu'il faut ajouter afin d'aboutir à des améliorations similaires dans les propriétés. Il est clair à partir de ce tableau que pour une augmentation de 30% dans le module d'Young, il faut ajouter 23% en talc. La contrainte à la rupture est diminuée par l'addition du talc. Ellis et D'Angelo [96], ont obtenu des structures intercalées avec une argile organophile (I.31 PS) avec un traitement en silanes. Le nanocomposite intercalé avec 5%pds de cette argile présente une amélioration de 25% dans le module qui est équivalent à une addition de 25% pds en talc. Des améliorations des propriétés ont été trouvées pour des nanocomposites fortement exfoliés pour lesquels il ya disparition du pic dans les tracés des rayons-X. Ton-That et col. [59], ont obtenu une augmentation de 30% dans le module d'Young par la dispersion de 2%pds seulement de la Cloisite 15A avec le compatibilisant PP-g-MA de 330,00 en poids moléculaire. La contrainte à la rupture est améliorée jusqu'à 13%. De grandes améliorations sont obtenues avec le module de flexion. Tjong et col. [61] ont élaboré des nanocomposites de polypropylène avec 2% en poids de la vermiculite traitée avec l'anhydride maléique pour une compatibilisation in-situ. Le module de Young est amélioré de 0.83GPa pour le PP pur à 1,3GPa pour le nanocomposite de 2%pds. L'amélioration de la contrainte à la rupture est plus importante allant de 28MPa jusqu'à 37MPa.

Zoukrami et col. [70] ont trouvé que l'incorporation des particules de silice dans la matrice polypropylène sans l'utilisation d'agents de couplage entraine une augmentation du module d'Young de 11%. L'addition du compatibilisant PP-g-MA conduit à une augmentation de 25% du module.

Tableau 3.1 : Les propriétés mécaniques des nanocomposites intercalés de PP et du PP chargé avec le talc à 25°C

Echantillon	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (GPa)	Contrainte de flexion (MPa)	Module de flexion (GPa)
PP de base	38.1	1.97	67.9	1.89
5 % pds I.31PS dans PP	38.7	2.38	66.3	2.13
5 % pds I.31 PS dans PP après un mélange étendu	40.2	2.40	-	-
20%pds du talc dans PP	35.2	2.34	64.3	2.75
30%pds du talc dans PP	35.3	3.13	-	-
40%pds du talc dans PP	33.9	3.65	61.0	3.29

CHAOUI montre l'effet du traitement de la montmorillonite sodique,

Figure 3.3 présente les diffractogrammes de la montmorillonite sodique Mmt-Na et la montmorillonite modifiée Mmt-C₁₈. La Mmt-Na présente un pic à $2\theta=7,0^\circ$ correspondant à une distance inter foliaire $d_{001}=12,62 \text{ \AA}$. L'addition des ions alkyl ammonium provoque un déplacement du pic caractéristique vers les faibles angles $2\theta=2,87^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001}=30,72\text{\AA}$ pour la Mmt-C₁₈. Cette augmentation indique qu'il y a une intercalation des alkyl ammoniums dans les galeries interfoliaires de la Mmt-Na par un simple échange cationique. On remarque qu'il y a aussi l'apparition d'un large pic vers $2\theta\sim 5^\circ$, qui peut être du à une organisation à grand échelle des silicates [28].

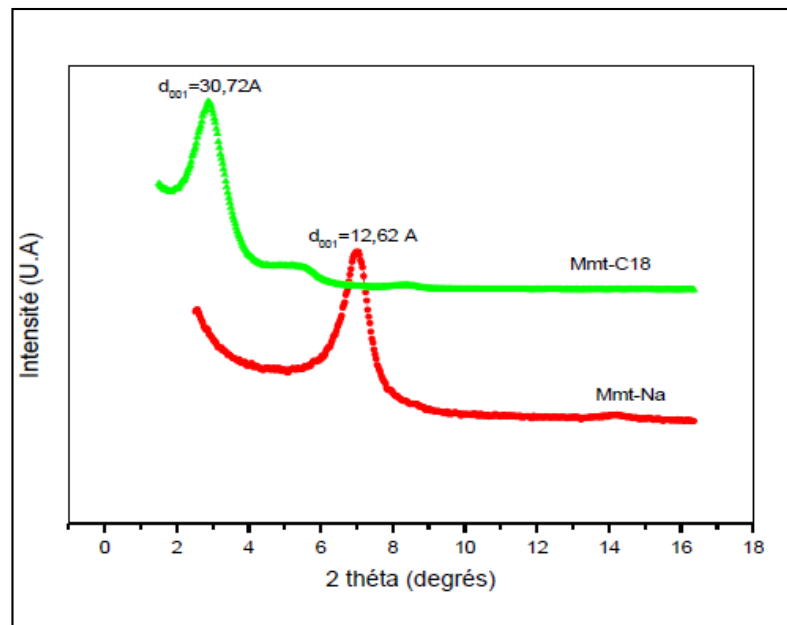


Figure 3.3 : Diffractogrammes RX de la montmorillonite sodique Mmt-Na et de montmorillonite modifiée Mmt-C18

Le composite du polypropylène pur avec 5% de montmorillonite modifiée PPC0A5 montre une augmentation remarquable de la distance interlamellaire par rapport à celle de la montmorillonite modifiée. Une distance d_{001} de 33.42 Å pour le composite PPC0A5 contre 30.72 Å pour la montmorillonite modifiée. Ceci indique qu'il y a une pénétration des chaînes de polypropylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite modifiée [31]. **La figure 3.4** présente les diffractogrammes des nanocomposites PPC3A3, PPC5A5, PPC7A7 préparés avec un rapport de 1/1 en pourcentage massique, du polypropylène malaisé PP-g-MA avec Mmt-C18 (PP-g-MA/Mmt-C18). Un déplacement des pics caractéristiques de lamontmorillonite (001) et (002) vers les faibles angles est observé pour tous les films .

Les nanocomposites PPC3A3 et PPC5A5 présentent des pics (001) confondus avec le faisceau direct. Dans la littérature ce phénomène peut être attribué à la réduction de la taille des particules ou bien à la faible quantité d'argile. Le pic (001) du nanocomposite PPC7A7 peut être observé, ceci est dû à la concentration élevée en montmorillonite.

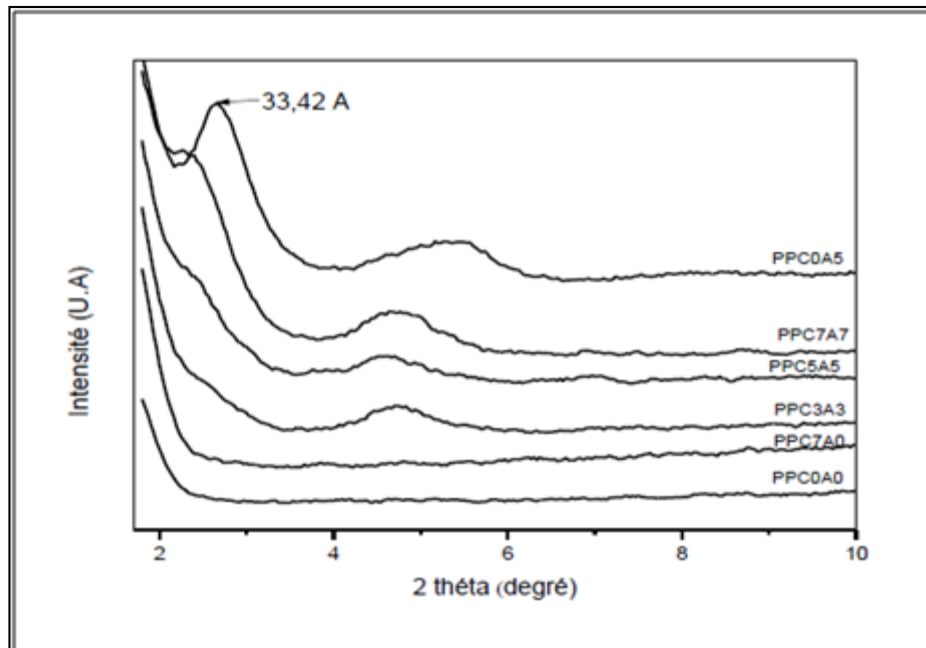


Figure 3.4: Diffractogrammes RX dePP nanocomposite avec un rapport PP-g- Mmt- $C_{18=1/1}$ [71]

SVOBADA [] a étudié les propriétés mécaniques du système PP/Argile à différents pourcentages. Une meilleure dispersion ne signifie pas que les propriétés mécaniques soient nécessairement améliorées. Au contraire la coexistence de deux états tels que la dispersion et l'exfoliation de l'argile peut être un aspect positif. Les tactoïdes agissent en tant qu'agent de nucléation dans le PP diminuant la taille et augmentant le nombre de sphérolites ce qui permet d'augmenter la résistance à l'impact.

L'addition d'argile au PP améliore finalement sa résistance à la traction et son module en traction, mais réduit son élongation à la rupture. L'augmentation la plus significative de la résistance à la traction se produit avec une addition de 1 à 2% d'argile. Davantage d'argile améliore principalement le module en traction. Si le taux en renfort est supérieur à 7%, le matériel ne montre pas une amélioration sensible des propriétés mécaniques, mais il devient cassant. Ceci montre un autre aspect positif de travailler avec des nanocomposites : maintenir le chargement à un niveau faible. En raison de leur dimension, un seul gramme d'argile contient des millions de particules. Ceci signifie qu'une fois les particules exfoliées, une concentration élevée en unités est atteinte même si une quantité très basse d'argile a été ajoutée.[72]

BOUBAKRI [] a étudié des nanocomposites à base de polypropylène/ Argile, des tests mécaniques en traction de différentes compositions ont permis de mesurer le module. La

Figure 3.5 montre que le module des différents mélanges augmente par rapport à celui de la matrice de polypropylène. L'échantillon qui donne le meilleur résultat (793MPa) est l'échantillon standard à savoir 90%PP-5%PP-g-MA-5C20A

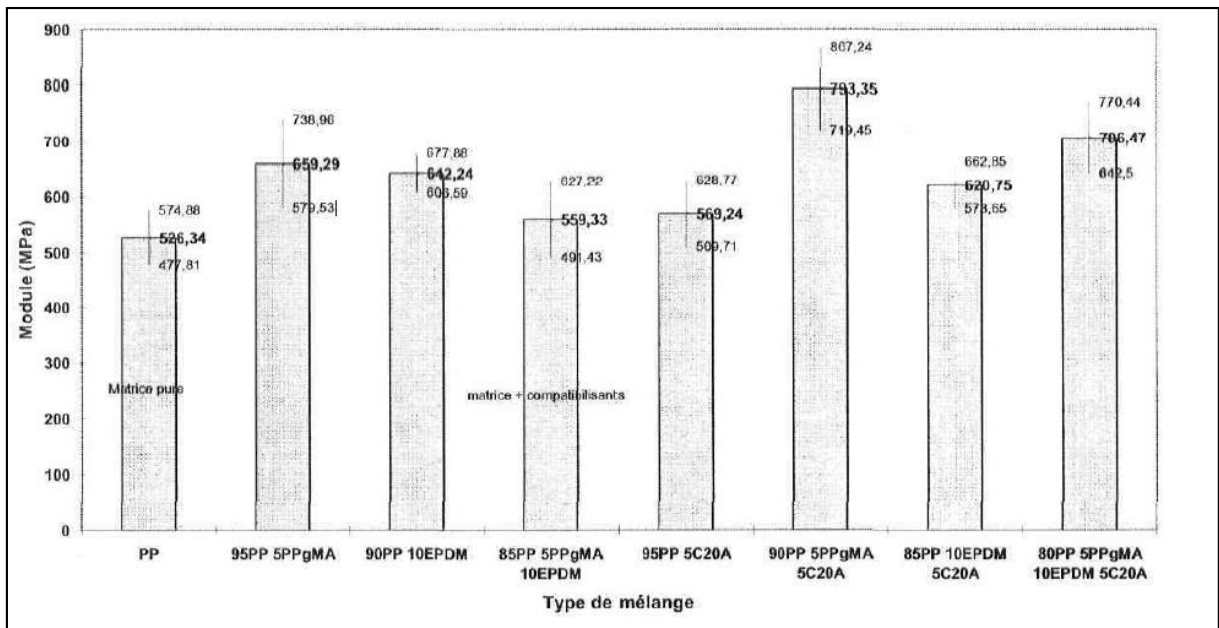


Figure 3.5: Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP/PPgMA/Argile-20A et EPDM.

La figure 3.6 présente la ductilité (extension à la rupture) en fonction du type d'échantillon. L'échantillon qui a la meilleure ductilité est le mélange binaire **95%PP-5%PP-g-MA**. La ductilité augmente avec l'ajout du compatibilisant PP-g-MA car ce dernier augmente l'élasticité de la matrice donc la ductilité. Par contre, l'ajout de l'argile diminue l'extension à la rupture à cause de l'interface entre la matrice PP et les lamelles d'argile, celles-ci sont chargées donc hydrophile tandis que la matrice est hydrophobe.

L'ajout de l'EPDM à la matrice ne permet pas une augmentation effective de la ductilité.

L'ajout de l'EPDM au mélange PP-argile permet une augmentation de la ductilité par rapport à la matrice car il y a une meilleure dispersion de la phase élastomère dans la matrice. Le second échantillon qui a une bonne ductilité est l'échantillon **85%PP-10%EPDM-5%C20A**.

L'intercalation et l'exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice polymère étaient les premières conditions à atteindre avant l'optimisation. Les facteurs de malaxage des échantillons chargés dans le mélangeur interne ont donc été optimisés.

Le second objectif par rapport à la matrice polymère est d'améliorer la ductilité et la résistance au choc, pour cela il faut ajouter à la matrice et à l'argile une phase élastomère (EPDM).

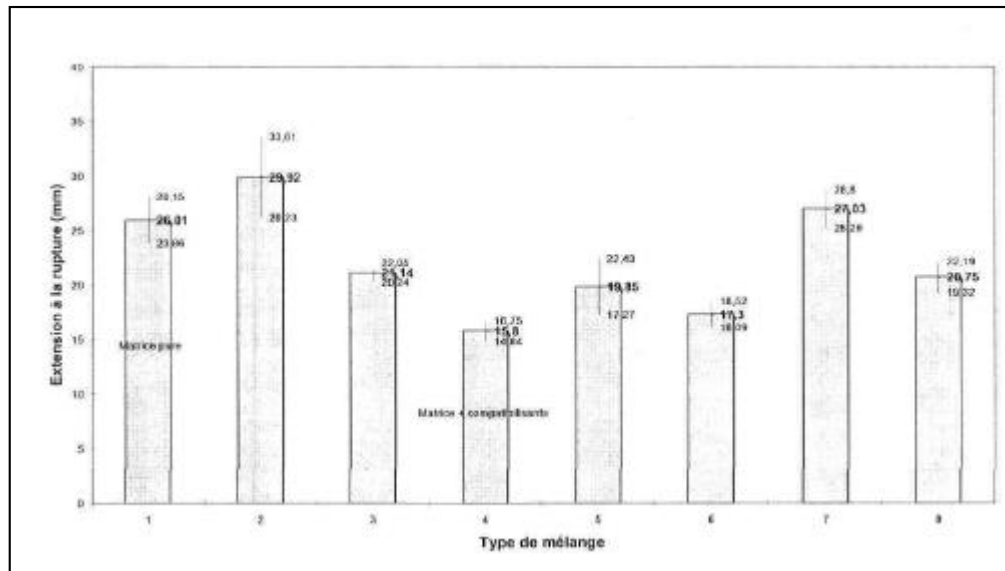


Figure 3.6: Ductilité des mélanges nanocomposites à base de PP/ PP-g-MA/Argile-20A etEPDM

La figure montre la résistance au choc en fonction du type d'échantillon. Dans tous les mélanges, la résistance au choc baisse par rapport à la matrice pure PP . L'influence du compatibilisant a également été étudiée. Les mélanges suivants ont été préparés : *{85%PP-10%EPDM-5%C20A}* et *(80%PP-5%PP-g-MA-10%EPDM-5%C20A)*.

Les figures 3.7 et montrent que l'échantillon qui contient le PP-g-MA a un module et une ductilité plus élevés que l'échantillon sans PP-g-MA.

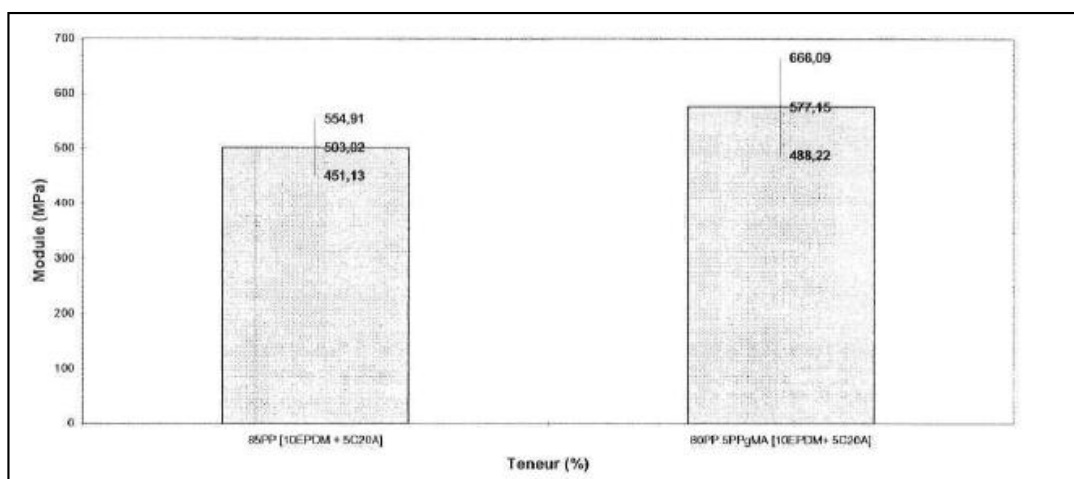


Figure 3.7: Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) et du PP-g-MA sur le module

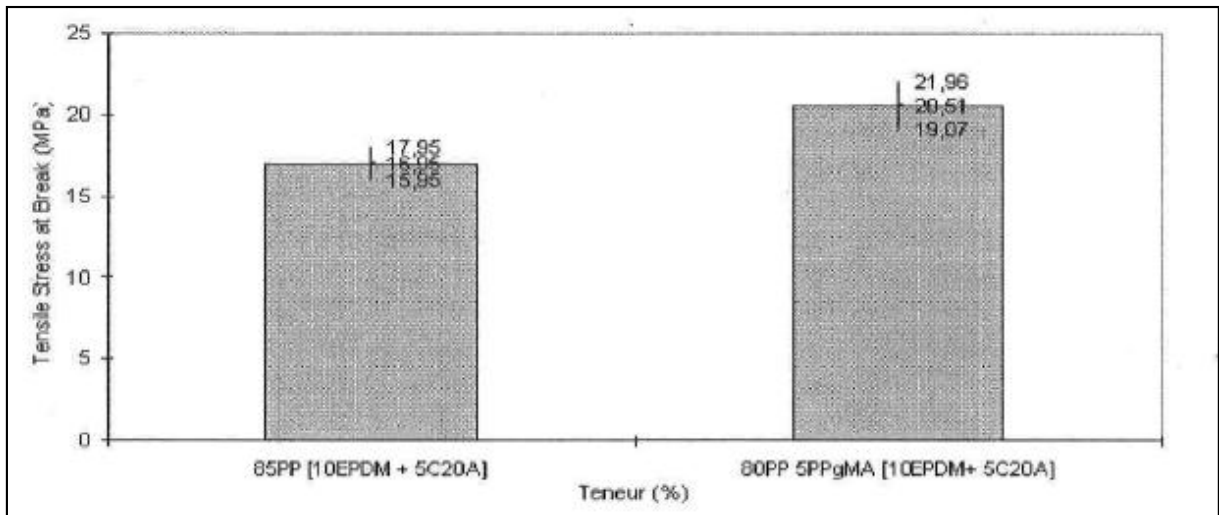


Figure 3.8 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) et du PP-g-MA sur la ductilité.

D'autre part, la ductilité (déformation à la rupture) augmente quand la teneur de la phase élastomère augmente dans l'échantillon figure 3.9 .

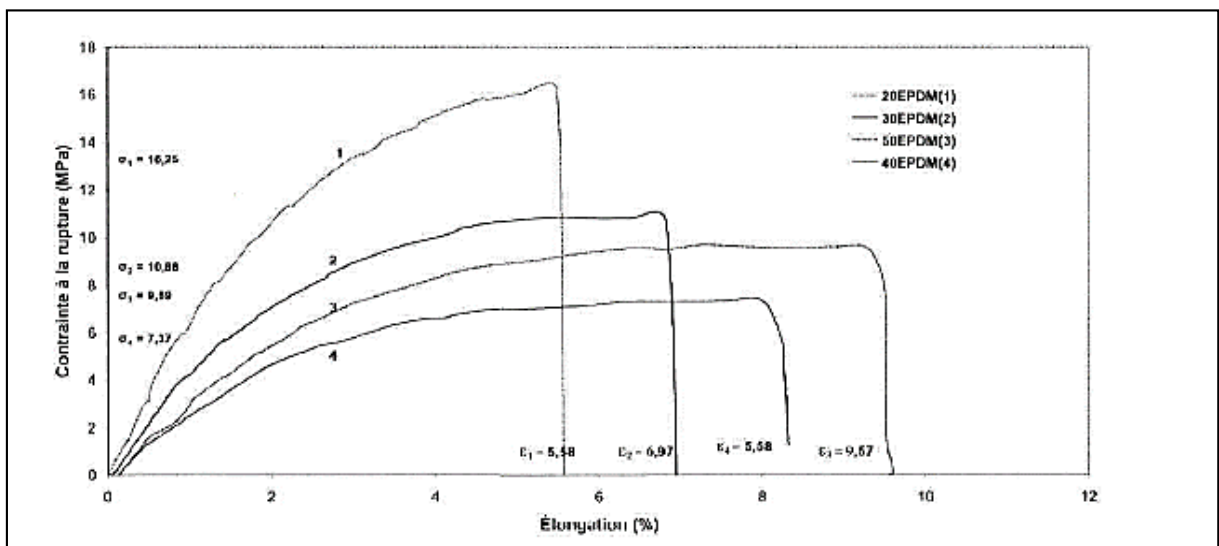


Figure 3.9: Courbe contrainte-déformation en traction des mélanges nanocomposites base de PP/ /PPgMA/Argile-20A et EPDM

Référence BOUBAKRI K Mémoire pour l'obtention de grade de maitre en sciences ,Propriétés mécaniques des nanocomposites a base de polypropylène, 2006, Université de laval, page 69-74 ;

BOUFASSA [] a étudié les propriétés mécaniques des mélanges PP/PEHD/Montmorillonite /compatibilisants ; La Figure V-10 illustre le comportement des différents matériaux soumis à une traction uniaxiale, le polypropylène représente une contrainte à la rupture égale à 36 MPa et un module élastique de 1.36 GPa par contre le PEHD représente une contrainte à la rupture

égale à 30 MPa et un module élastique de l'ordre de 0.717 GPa. Les mélanges (PP/PEHD) M1 (80/20) et M2 (20/80) donnent des propriétés intermédiaires des deux polymères avec une contrainte à la rupture égale à 29 MPa et un module équivalent à 1.14 GPa. Les figures suivantes montrent les évolutions de la contrainte des différents composites élaborés en présence d'agents compatibilisants. Globalement, l'ajout de la nanocharge au mélange M₁ (PP/PEHD) conduit à une diminution de la contrainte à la rupture et de l'allongement par rapport à celle du mélange initial. Néanmoins une légère amélioration de la contrainte maximale et le taux de déformation sont observées pour les composites de taux 1% et 3% de nanocharge modifiée et compatibilisé avec le SEBS-g-MAH et l'EPDM. Par contre l'introduction d'une quantité plus importante de charge (5 %) en poids conduit à une perte du caractère ductile des matériaux. Le comportement des systèmes (PP/PEHD/EPDM-g-MAH/O-MMT) montré sur la les matériaux représentent un module élastique très faible se comportent comme des matériaux fragile ceci a été confirmé par le test de chocs.

La Figure 3.10 montre l'influence des compatibilisants sur les propriétés mécaniques des mélanges (PP/PEHD). La présence du compatibilisant SEBS-g-MAH dans les deux mélanges (PP/PEHD) permet d'améliorer l'allongement à la rupture et de la résilience mais sans autant pouvoir affecter l'énergie à la rupture. Ceci confirme les observations morphologiques qui ont montré que le SEBS-g-MAH doit se localiser entre les deux phases et améliorer l'interface matrice/SEBS-g-MAH, ce qui engendre une bonne transmission des efforts entre les constituants des mélanges lors des essais mécaniques. Par contre la présence de l'EPDM-g-MAH affecte considérablement l'ensemble des propriétés mécaniques en traction de la matrice (PP/PEHD). Cette diminution est plus importante dans le cas des mélanges (PP/PEHD)/EPDM-g-MAH /5% O-MMT et correspond à une diminution dramatique de l'allongement à la rupture ce qui confirme les observations morphologiques où nous avons observé une mauvaise interface entre la matrice et le compatibilisant (EPDM-g-MAH).

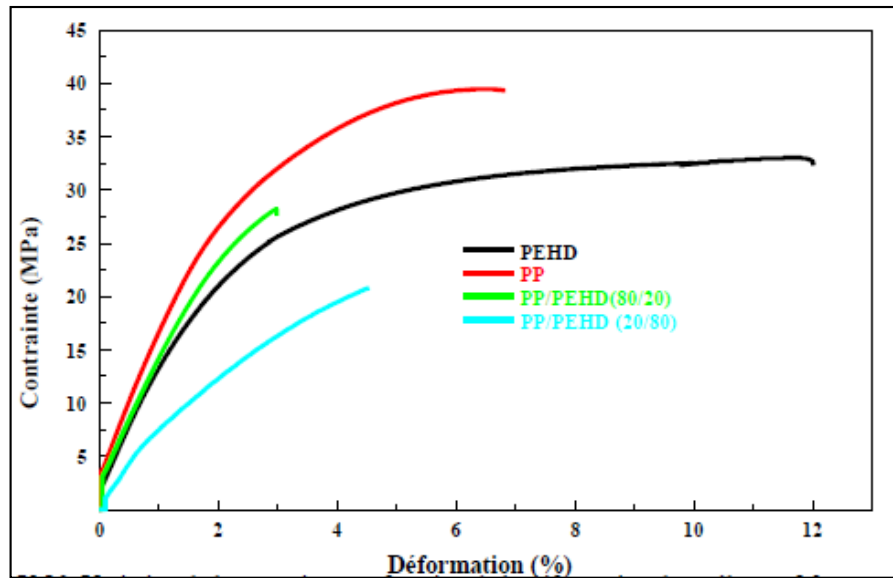


Figure 3.10: Variation de la contrainte en fonction de la déformation des mélanges M_1 (PP/PEHD) (80/20)

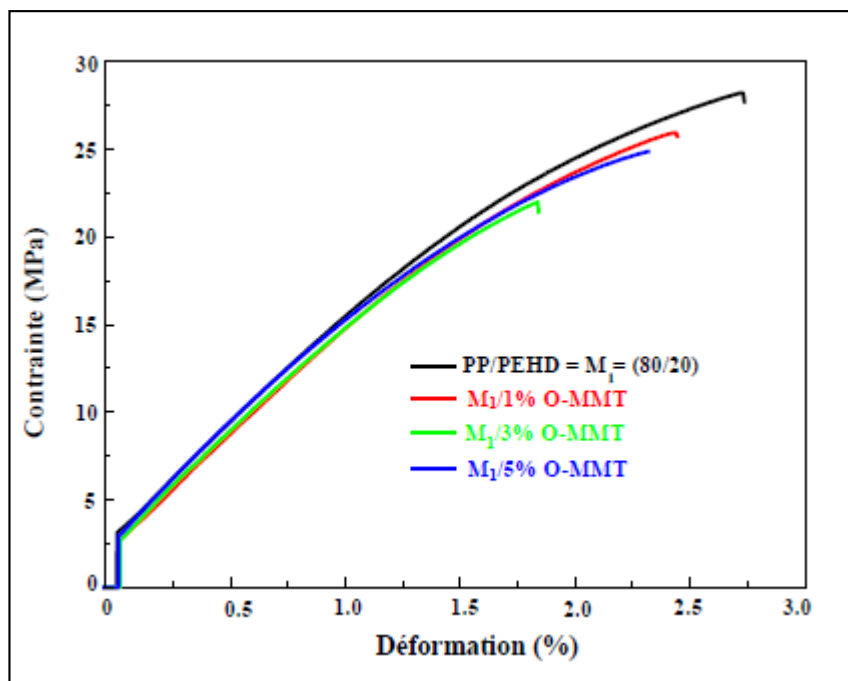


Figure 3.11: Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

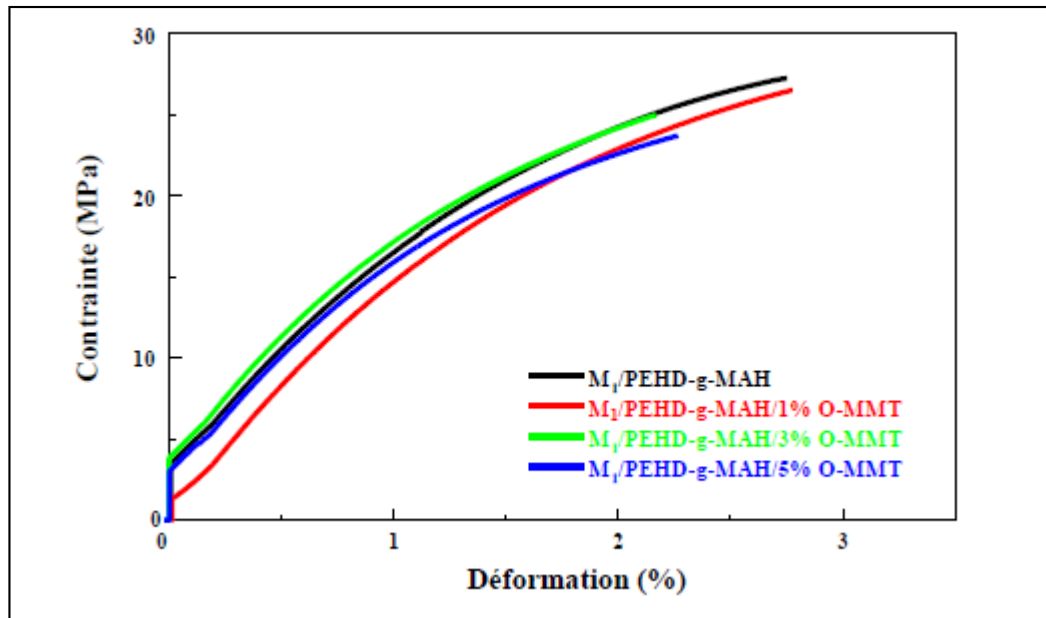


Figure 3.12 :Variation de la contrainte des nanocomposites $M_1/PEHD-g-MAH$ /taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

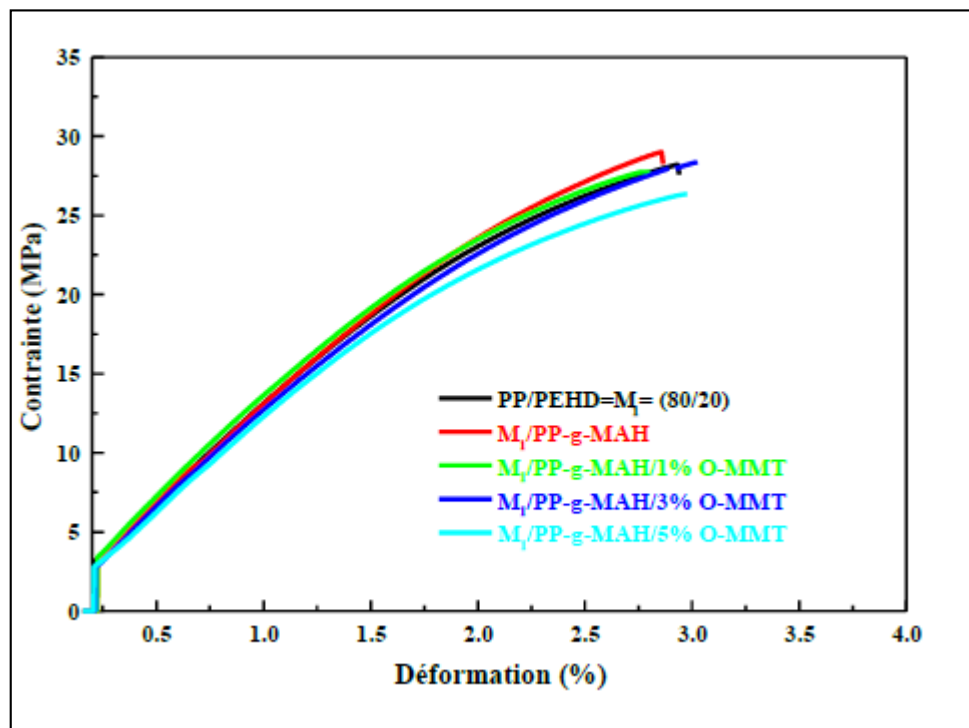


Figure 3.13: Variation de la contrainte des nanocomposites $M_1/PP-g-MAH$ /taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

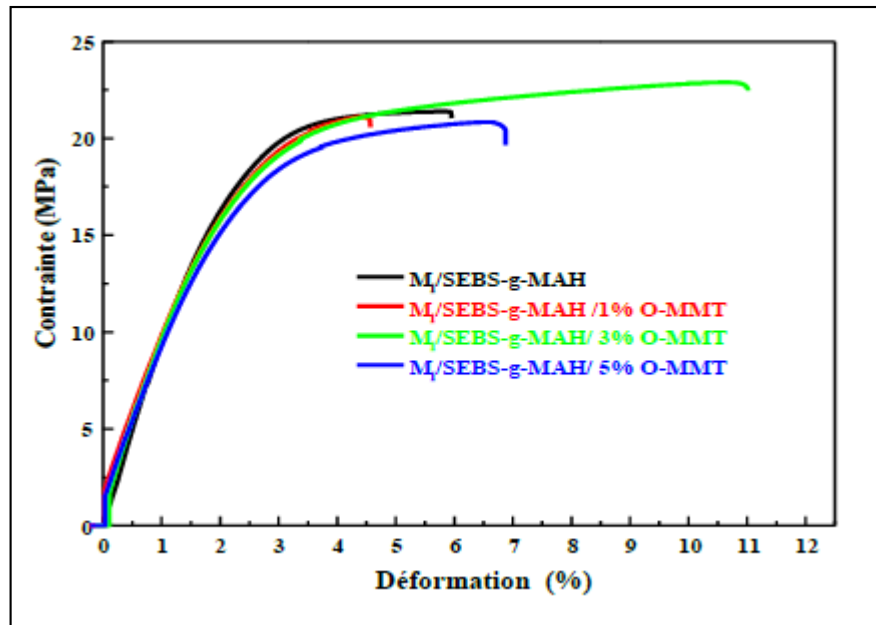


Figure 3.14: Variation de la contrainte des nanocomposites $M_1/SEBS-g-MAH$ /taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

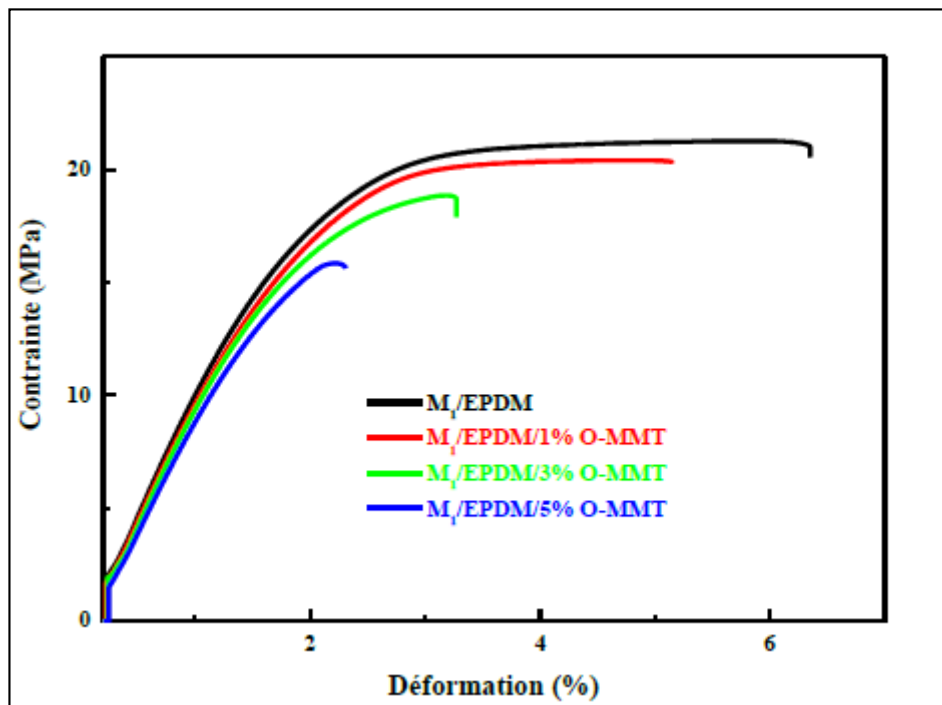


Figure 3.15: Variation de la contrainte des nanocomposites $M_1/SEBS-g-MAH$ /taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

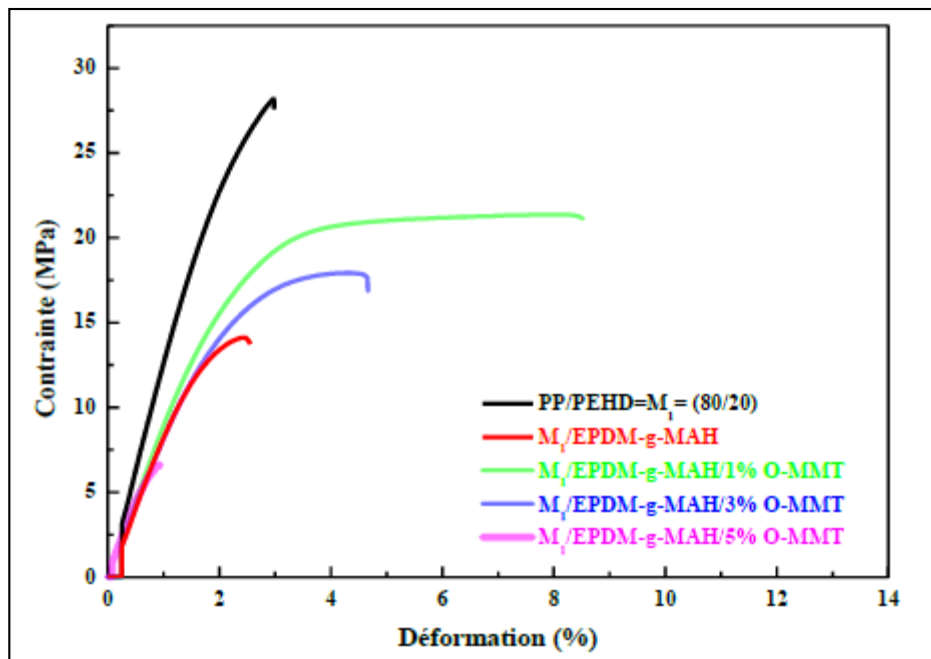


Figure 3.16: Variation de la contrainte des nanocomposites M_1 /EPDM-g-MAH/taux d'O-MMT(%) en fonction de la déformation

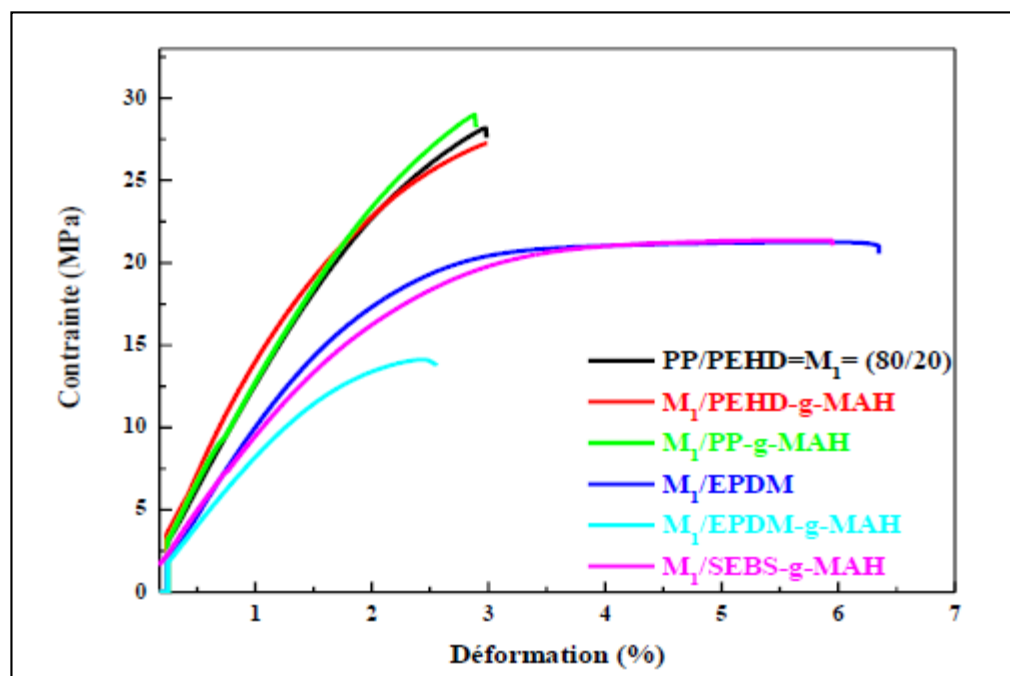


Figure 3.17: Variation de la contrainte des mélanges M_1 /comptabilisant en fonction de la déformation

D'une façon générale, les propriétés mécaniques (module de Young, allongement à la rupture,...) des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence et de leurs

fractions volumiques, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (comptabilisation et tension interfaciale), la morphologie des phases en présence (dispersion et distribution de taille des particules dispersées), puisque ces propriétés ne suivent pas une la simple des mélanges en considérant celles des deux constituants seuls.

Référence BOUFASSA S, thèse de Doctorat, ' Nanocomposites à base de système polymères / Renfort de structure lamellaire : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux'. Université Abbes Ferhet, 2015, page 119-123.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire est basé sur l'étude des propriétés mécaniques d'une classe des nanocomposites à base de polymère /Argile, il est donc divisé en plusieurs parties :

- 1- Une étude bibliographique approfondie permet dans un premier temps de positionner cette étude, par rapport aux connaissances actuelles concernant les polymères (classification, propriétés et applications). Le polypropylène est utilisé comme un modèle des grandes classes de polymères. Ces applications sont nombreuses quand il est pris individuellement, mais ces dernières restent étroites chose qui nécessite à penser de les mélanger avec autres composants entre autres les charges inorganiques (Argile) ;
- 2- Dans cette partie on a abordé les systèmes nanocomposites à base de polymère/Argile et l'étude de l'effet de l'incorporation des particules minérales sur les propriétés globales des polymères pris séparément en vue d'améliorer leurs performances, entre autres les propriétés mécaniques ,dans notre cas le polypropylène été visé ;

Enfin, des travaux de recherche englobent notre sujet présentent l'étude des propriétés mécaniques du polypropylène par j'ajout de particules d'argile traitée et non traitée en surface, ces derniers améliorent convenablement les performance des matériaux par apport au polypropylène pris seul.

Références Bibliographiques

- [1] Michel Fontanille ,Yves Gnanoun,Chimie et physico-chimie des polymères, 3 e édition, 2010.
- [2] cours 1ST12D-Lycée p-NERUDA SMH-0 .Wajsfelner.
- [3] Michael Eriksson,D ÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES COMPOSITES.
- [4] P. WEISS,La chimie des polymères.Société Francophone de Biomatériaux Dentaires,2009-2010.
- [5]Etude par modélisation moléculaire des Copolymères PANI-X (X=PMMA, PS) thèse de magister LORF Ahmed.
- [6]Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.
- [7]Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères Cécile-Anne NAUDIN Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux Techniques de l'Ingénieur.
- [8]Yue Zhao Chimie des polymères. Université de sherbrooke faculté des sciences département de chimie.
- [9]
- [10]Traité des matériaux vol. 14 - matériaux polymers: propriétés mécaniques et physiques, Kausch, Heymans, Plummer, Decroly.
- [11]ELABORATION DES POLYMERES J.-M. HAUDIN.
- [12]<http://www.psrc.usm.edu/french/pp.htm>.
- [13]https://www.google.dz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=12&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjugv_O59PTAhXjO5oKHZF7AE8QFgheMAs&url=http%3A%2F%2Fwww.resinex.fr%2Ftypes-de-polymeres%2Fpp.html&usg=AFQjCNHphHFx6vWi_uGIBXUDM9dizZwKgBQ
- [14]Marc. Carrega, matériaux polymères, p 163.

- [15]<https://www.google.dz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&cad=rja&uact=8&ved=0a>
- [16]. F. Villieras, Argiles : histoire d'avenir, éditions Re créateurs, page 16,2008.
- [17].[G. Millot,1964].
- [18,30].D. Merabet,, H. Belkacemi, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie), Annales de Chimie Science des Matériaux page 61-83, octobre 2003.
- [19]. D. M. Moore, R. C. Reynolds : X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals,Oxford university press, 1989.
- [20].R. Prost : Etude de l'hydratation des argiles: interactions eau-mineral et mecanisme de la retention de l'eau. II. Etude d'une smectite (hectorite). Annales agronomiques, 1975.
- [21].M. Segad, B. Jonsson, T. Åkesson, B. Cabane : Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties, pages 5782-5790,2010.
- [22]. C. L. Darcel : A" liver" antigen associated with avian erythroblastosis : binding by bentonite and precipitation with sodium dodecyl sulphate. Canadian Journal of Comparative Medicine, page 97,1982.
- [23]. J. Hower, T. C. Mowatt, The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. American Mineralogist, page 5-6, 1900.
- [24]. M. Valášková, G. S. Martynkova, Vermiculite: structural properties and examples of the use. Clay minerals in nature-their characterization, modification and application,pages 209 238,2012.
- [25]. J.P. Oliva, S. Courgey, L'isolation thermique écologique, isbn : 978-2-914717-88-5, 2010.
- [26].J. Orcel, S. Caillère, S. Hénin, Nouvel essai de classification des chlorites, Mineral. Mag, 1950.
- [27].O. Qabaqous, N. Tijani, M. N. Bennani, A. El Krouk : Elaboration et caractérisation des supports plans à base d'argile (Rhassoul) pour membranes minérales (Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) Clay for mineral membranes), Mater. Environ. Sci. 5 (S1), 2244-2249, ISSN : 2028-2508, CODEN: JMESC�, MPE14 2014 .

- [28].R. Bouabid, M. Badraouf, Analyse quantitative des minéraux argileux des sols par la méthode des bilans chimiques associée à la diffraction des rayons X, (en ligne), <http://www.anafide.org/doc/HTE%2094/94-5.pdf>, consulté le 20 janvier 2016.
- [29]. F. Villieras, Argiles : histoire d'avenir, éditions Récréateurs, dépôt légal : 2008.
- [31]. N. Cousin, Argile, éditions Eyrolles, dépôt légal : avril 2013 .
- [32].P. Ségalen, Contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale : sols jaunes et sols rouges. Cah. Orstom, Sér. Pédol, 7(2), 1969, pages 225-236 .
- [33].P. Adrienne , L'argile, médecine ancestrale de la tradition aux preuves scientifiques,éditions Amirys SPRL,page 55-66 4 e trimestre 2003.
- [34].C. Langlois, Les argiles, genèse et utilisations, http://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles0.html, Date de création : Septembre 2005.
- [35].25,B.Omar,propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles :synthèses et caractérisation ,chimie et microbiologie de l'eau ,université de limoges 2003.
- [36].22.L.Khier, cristallographie ,étude par diffraction DRX de matériaux a base de kaolin de kt2 dd ,université Mentouri- Constantine 2007.
- [37]. - Kelly A., Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, (1994) .-Callister W.D. ,Materials Science and engineering an introduction, chapter 16, Wiley, (2003) .
- [38]. Sanchez C., Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, N. J.Chem., 18: 1007-1047, (1994) .
- [39]. Alexandre M., and Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. and Eng., 28: 1–63, (2000) .
- [40]. Sinha R.S., and Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., Prog. Poly. Sci, 28: 1539–1641, (2003) .
- [41]. Reynaud E. Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, (2000) .

- [42].Mathieu-Sicaud A., Mering J., and Perrin-Bonnet I. étude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations. Bull. soci. fran. min. cristallogr.,74:439–455, (1951).
- [43]. Alexandre M., and Dubois P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. and Eng., 28: 1–63, (2000) .
- [44]. Fornes T.D. Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, Polymer, 44: 4993–5013, (2003) .
- [45]. Zhang J., and Wilkie C.A., Preparation and stability properties of polyethylene-clay nanocomposites. Polym. Deg. Stab., 80: 163–169, (2003) .
- [46] Giannelis EP., Polymer layered silicate nanocomposites, Adv.Mater.,8: 29–35,(1996)
- [47] Biswas M, Ray S.S., Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites, Adv. Polym. Sci. 155, 167–221, (2001)
- [48] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview., Appl. Clay. Sci. 15: 11–29, (1999)
- [46] Mohanty AK, Drzal LT, Misra M., Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality, Polym. Mater. Sci. Eng. 88: 60–1, (2003)
- [50] Hiroi R, Ray S.S, Okamoto M, Shiroy T., Organically modified layered titanate: A new nanofiller to improve the performance biodegradable polylactide, Macromol. Rapid. Commun.25 1359–63,(2004)
- [51] Mitchell CA, Bahr JL, Arepalli S, Tour JM, Krishnamoorti R., Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene, Macromolecules, 35: 8825–30, (2002)
- [52] Andrews R., Wisenberger MC. Carbon nanotube polymer composites. Curr. Opin. Solid. State.Mater. Sci., 8: 31–7, (2004)
- [53] Francis C.W., Adsorption of polyvinylpyrrolidone on reference clay minerals. Soil. Sci.,115:40–54, (1973)
- [54] Loo L.S., Gleason K.K., Fourier transforms infrared investigation of the deformation behavior of montmorillonite in nylon 6/nanoclay nanocomposites, Macromolecules, 36: 2587–90, (2003)

- [55] Chen J.S., Poliks M.D., Ober C.K., Zhang Y., Wiesner U., Giannelis E.P., Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites, *Polymer*, 43: 4895–904, (2002)
- [56] Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A. 'Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids,' *Macromolecules*, 30: 6333-6338, (1997)
- [57] Hasegawa N., Kawasumi, M., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride- modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Poly. Sci.*, 67: 87-92, (1998)
- [58] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C., Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chem. Mater.*, 13: 3516-3523, (2001)
- [59] Ton-That M.T., Perrin-Sarazin F., Cole K.C., Bureau M.N., Denault J., Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development, *Polym. Eng. Sci.*, 44: 1212-1219, (2004)
- [60] Marchant D., Jayaraman K., Strategies for Optimizing Polypropylene-Clay Nanocomposite Structure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 6402-6410, (2002)
- [61] Tjong S.C., Men Y.Z. and Hay A.S., Novel Preparation and Properties of Polypropylene-Vermiculite Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 14: 44-51, (2002)
- [62] Boucard S., Développement de formulations polyoléfines/ silicates lamellaires, Lyon, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliqués de Lion, Lyon, (2004)
- [63] Ma J., Zhang S., Qi Z., Li G. and Hu Y., Crystallization Behaviors of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83: 1978-1985, (2002)
- [64] Somwangthanaroj A., Lee E., Solomon M., Early stage quiescent and flow- induced crystallization of intercalated polypropylene nanocomposites by time-resolved light scattering, *Macromolecules*, 36: 2333-2342, (2003)
- [65] Maiti P., Nam, P.H., Okamoto M., Kotaka, T., Hasegawa N., and Usuki A., The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 42: 1864-1871, (2002)

- [66] Liu X., Wu Q., PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer*,42: 10013-10019, (2001)
- [67]Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L., Tomasko, D., Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85: 1562-570, (2002)
- [68] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mulhaupt R., Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposite Formulation: Influence of Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification, *Macromol. Mater. Eng.*, 275: 8-17, (2000)
- [69] Ellis T.S., D'Angelo J.S. Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 : 1639-1647, (2003)
- [70] Zoukrami F., comportement rhéologique et propriétés thermoplastiques, mécaniques et microscopique des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules, thèse de doctorat science, université Farhet Abbes, Sétif, (2009)
- [71]CHAOUI S Thèse Doctorat 'Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère , 2010, université Abbes FERHET Sétif, page 48,49
- [72] Référence SVOBODA. P, ZENG. C, WANG. H, JAMES. L. L, TOMASKO. D. L, *Journal Of Applied Polymer Science*, 85, 1562, 2002.