

KHALID BOUBEKRI

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYPROPYLENE

Mémoire présenté
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de maîtrise en génie chimique
pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
FACULTÉ DE SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2006

© Khalid Boubekri, 2006

RÉSUMÉ

Combiner les avantages des nanoparticules d'argile et celles d'une phase élastomère dispersée peut conduire à de meilleures propriétés mécaniques. L'amélioration à la fois des propriétés mécaniques en traction (module, contrainte et déformation à la rupture) et des propriétés au choc (résistance et énergie de rupture) peut conduire à de nouvelles applications industrielles. Cependant, le renforcement d'une matrice polymère ductile par des charges minérales classiques se traduit de manière quasi-systématique par une fragilisation importante de celle-ci. Les nanocomposites utilisant comme renforts des microplaquettes d'argile permettent une approche originale de ce problème de la fragilité du fait de la taille des renforts, de leur dispersion, de leur surface spécifique élevée et des possibilités de fonctionnalisation des surfaces. Les nanocomposites à matrice polypropylène renforcés par un type de nanoparticules d'argile sont mis en œuvre à l'état fondu dans un mélangeur interne. L'ajout d'oligomères fonctionnalisés favorise la dispersion de l'argile dans le polypropylène. Une exfoliation partielle est ainsi obtenue par cisaillement intense d'un milieu hautement visqueux. Grâce à leur facteur de forme (longueur sur épaisseur) très élevé (>100), des fractions volumiques de particules inorganiques aussi basses que 2-3% suffisent pour engendrer un réseau de particules percolant conférant au nanocomposite final des propriétés mécaniques comparables aux composites classiques chargés par 30 à 50% de fibres de verres, sans altérer grandement la densité et la transparence de la matrice. Par ailleurs, même si on augmente le module et éventuellement la contrainte à la rupture, les propriétés au choc et la déformation à la rupture se trouvent diminuées. En revanche, dans le domaine des polymères, l'ajout d'une phase élastomère améliore les propriétés au choc et augmente la déformation à la rupture. Cette amélioration se fait au détriment du module qui diminue en fonction de la teneur en phase élastomère. La dispersion est analysée par diffraction des rayons X et microscopie. Les matériaux sont soumis à des essais mécaniques en traction et au choc.

REMERCIEMENTS

En espérant que la pudeur sera sœur de sincérité

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de la Chaire de Recherche du Canada sur la Physique des Polymères et les Nanomatériaux faisant partie du CREPEC (Centre de Recherche en Plasturgie et Composites). Il a été dirigé par le Professeur Mosto Mostapha Bousmina.

Je tiens à remercier le Professeur BOUSMINA pour m'avoir donné la chance de réaliser ce rapport de Maîtrise au sein de son Laboratoire. Je lui adresse mes plus vifs remerciements car il m'a toujours accueilli très cordialement dans son bureau et j'ai pu avoir de nombreuses discussions. Je le remercie pour ses conseils, sa disponibilité et ses suggestions pertinentes.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du CREPEC, notamment les deux ingénieurs du laboratoire et du CREPEC, Mme Marlaine Rousseau et M. Steve Pouliot pour leur assistance et leur aide dans la conduite du travail expérimental.

Je remercie également l'ensemble du personnel du Département de génie chimique de l'Université Laval (étudiants, enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaires) que j'ai pu côtoyer durant ces années pour leur bonne humeur et leurs compétences.

Un grand merci également pour le Maroc, la France et le Canada pour m'avoir assuré une éducation de qualité.

Finalement, mon immense gratitude va à mes parents et ma famille qui m'ont toujours soutenu dans les différentes étapes de mon éducation.

A ma mère

On aime sa mère
presque sans le
savoir, sans le
sentir, car cela
est naturel comme
de vivre.

[Guy de Maupassant]

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------------|
| RÉSUMÉ | I |
| REMERCIEMENTS | II |
| TABLE DES MATIÈRES | IV |
| LISTE DES FIGURES | VII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | X |
| | |
| CHAPITRE I: INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1. GENERALITES..... | 1 |
| 1.2. OBJECTIFS | 2 |
| 1.3. EFFET DES CONDITIONS DE PREPARATION DES MELANGES | 3 |
| 1.4. LES NANOCOMPOSITES POLYMERES..... | 3 |
| 1.5. TECHNIQUES D'ANALYSES..... | 5 |
| 1.5.1. RAYONS X ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION | 5 |
| 1.5.1.1. Principe..... | 5 |
| 1.5.1.2. Appareillage..... | 6 |
| 1.5.2. MECANIQUE (TRACTION ET IMPACT) | 7 |
| 1.5.2.1. Principe..... | 7 |
| 1.5.2.2. Appareillage..... | 9 |
| 1.5.3. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)..... | 9 |
| 1.5.3.1. Principe..... | 9 |
| 1.5.3.2. Appareillage..... | 11 |
| 1.5.4. THERMOGRAVIMETRIE (ATG) | 11 |
| 1.5.4.1. Principe..... | 11 |
| 1.5.4.2. Appareillage..... | 11 |
| 1.5.5. RHEOLOGIE (A L'ETAT FONDU ET A L'ETAT SOLIDE) | 12 |
| 1.5.5.1. Principe..... | 12 |
| 1.5.5.2. Appareillage..... | 12 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE II: REVUE DE LA LITTÉRATURE | 13 |
| 2.1. LES ESSAIS MECANIQUES..... | 13 |
| 2.2. COMPOSES CLASSIQUES DU PP. | 18 |
| 2.2.1. PP PROPRIETES MECANIQUES. | 18 |
| 2.2.2. PP CHARGES FIBRES MINERALES/ PHASE ELASTOMERE..... | 23 |
| 2.2.3 PP/EPDM | 34 |
| 2.3 NANOCOMPOSITES DU PP..... | 37 |
| 2.3.1 GENERALITES SUR LES NCP..... | 37 |
| 2.3.2. PREPARATION DES NCP | 42 |
| 2.3.2.1. Défi thermodynamiques..... | 43 |
| 2.3.2.2. Méthodes de préparation..... | 44 |
| 2.3.3. PROPRIETES DES NCP | 46 |
| 2.3.3.1. PP/argile | 46 |
| 2.3.3.2. PP/ Argile/ EPDM..... | 51 |
| 2.4. CONCLUSION GENERALE | 54 |
| 2.5. OBJECTIF..... | 54 |
| | |
| CHAPITRE III : RÉSULTATS..... | 55 |
| 3.1. OPTIMISATION DES FACTEURS LORS DE LA MISE EN FORME DES NANOCOMPOSITES | 55 |
| 3.1.1. EFFET DE LA NATURE D'ARGILE SUR L'EXFOLIATION | 55 |
| 3.1.2. CHOIX DU COMPATIBILISANT | 57 |
| 3.1.3. EFFET DU POURCENTAGE D'ARGILE SUR L'EXFOLIATION | 58 |
| 3.1.4. EFFET DE LA TEMPERATURE DE MALAXAGE SUR L'EXFOLIATION | 59 |
| 3.1.5. EFFET DU TEMPS SUR LE MALAXAGE DE L'ECHANTILLON..... | 61 |
| 3.1.6. EFFET DE LA VITESSE DE MALAXAGE SUR L'EXFOLIATION | 62 |
| 3.2. PROPRIETES DU MELANGE OPTIMISE..... | 64 |
| 3.2.1. COMPARAISON DES CLICHES TEM DE MELANGES S'ECARTANT DES CONDITIONS OPTIMISEES. | 64 |
| 3.2.2. AJOUT D'EPDM-TESTS MECANIQUES | 68 |
| 3.3. RETICULATION DE L'EPDM PAR LE DICUMYL PEROXYDE (DCP) | 75 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE IV: ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS..... | 76 |
| 4.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES | 76 |
| 4.2. ANALYSE DES DIFFERENTS SYSTEMES | 77 |
| 4.2.1. INTERCALATION ET EXFOLIATION DE L'ARGILE..... | 77 |
| 4.2.2. AJOUT D'EPDM..... | 80 |
| 4.3. RÉTICULATION DE L'EPDM | 83 |
| 4.4. ÉVALUATION TECHNIQUE DU PROJET : | 91 |
| | |
| CHAPITRE V : CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 92 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE : | 94 |
| | |
| ANNEXES | 102 |
| <i>POLYPROPYLÈNE PDC 1274.....</i> | <i>102</i> |
| <i>POLYBOND® 3000</i> | <i>105</i> |
| <i>POLYBOND® 3002</i> | <i>106</i> |
| <i>POLYBOND® 3150.....</i> | <i>106</i> |
| <i>CLOISITE 15A</i> | <i>109</i> |
| <i>CLOISITE 20A</i> | <i>110</i> |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 : MMT-Na (montmorillonite structure spatiale) ⁽⁷⁾ | 4 |
| Figure 1.2 : Éprouvette de traction | 7 |
| Figure 1.3 : vue en section des deux principales catégories de DSC : à gauche, DSC plateau, à droite, DSC type Calvet ⁽⁹⁾ | 11 |
| Figure 2.1 : Modes de sollicitation en mécanique de la rupture ⁽¹⁰⁾ | 14 |
| Figure 2.2 : Schématisation de différentes réponses de matériaux polymères: contrainte en fonction de la déformation ⁽¹³⁾ | 16 |
| Figure 2.3 : Test Charpy à température ambiante et à T=-40°C des échantillons α et β du PP, force en fonction du temps ⁽¹⁸⁾ | 21 |
| Figure 2.4 : Schéma de la rupture du PP cristallin phase β soumis à des tests à basse et haute fréquence ⁽¹⁸⁾ | 22 |
| Figures 2.5 et 2.6: Étude de la force en fonction du déplacement de mélanges PP-BaSO ₄ et PP-élastomère lors d'un test de rupture ⁽¹⁹⁾ | 23 |
| Figures 2.7 et 2.8 : Résistance à l'impact en fonction de la température et de la taille des particules ⁽¹⁹⁾ | 25 |
| Figures 2.9 et 2.10 : échantillon entaillé après fracture ⁽²¹⁾ | 28 |
| Figures 2.11 et 2.12 : Comparaisons des contraintes apparentes des échantillons SL étudiés ⁽²¹⁾ | 29 |
| Figure 2.13 : Test d'impact Izod à basse température en fonction de la teneur en élastomère ⁽²³⁾ | 31 |
| Figure 2.14 : Modules et contraintes en fonction de la teneur en élastomère ⁽²³⁾ | 32 |
| Figures 2.15 et 2.16 : résistance au choc et contrainte à la rupture de mélanges PP-EPDM ⁽²⁶⁾ | 34 |
| Figures 2.17 et 2.18 : DSC et cristallinité de mélanges PP/EPDM ⁽²⁶⁾ | 35 |
| Figures 2.19 et 2.20 : Propriétés mécaniques de mélanges PP-EPDM en fonction de l'épaisseur de la matrice et du pourcentage d'EPDM ⁽²⁷⁾ | 36 |

| | |
|---|----|
| Figure 2.21 : Illustration schématique des arrangements d'atomes dans la Montmorillonite ⁽³¹⁾ . | 38 |
| Figure 2.22 : Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile Montmorillonite ⁽³⁵⁾ . | 40 |
| Figure 2.23 : Structure du polypropylène greffé anhydride maléique ⁽⁴¹⁾ . | 41 |
| Figure 2.24 : Représentation schématique du processus de dispersion, d'intercalation et d'exfoliation de l'argile ⁽⁴²⁾ . | 42 |
| Figure 2.25 : Illustration schématique des NCP comme barrière au gaz ⁽⁹⁰⁾ . | 47 |
| Figure 2.26: Diminution de l'inflammabilité du PPgMA avec le taux de Montmorillonite ⁽⁹⁰⁾ . | 48 |
| Figure 2.27 : Diminution du taux de perte de chaleur du PP en fonction du temps ⁽⁹⁰⁾ . | 49 |
| Figure 2.28 : Diminution du taux de perte de la chaleur en fonction de la nature du composé ⁽⁹⁰⁾ . | 49 |
| Figure 2.29 : Propriétés mécaniques des TPV ⁽⁹²⁾ . | 53 |
| Figure 2.30 : Propriétés mécaniques des échantillons avec et sans argile en fonction du pourcentage d'EPDM ⁽⁹²⁾ . | 53 |
| Figure 3.1 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5C15A. | 55 |
| Figure 3.2: 90PP 5PPgMA 5Argile-20A, (a 60 000X) et (b 150 000X) | 56 |
| Figure 3.3 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5Argile-20A. | 57 |
| Figure 3.4 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP/5PPgMA/5Argile-20A avec des compatibilisants différents. | 58 |
| Figure 3.5 : Diffraction des rayons X du mélange PP/PPgM/Argile-20A avec des pourcentages d'argile différents. | 59 |
| Figure 3.6 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5C20A à différentes températures. | 60 |
| Figure 3.7 : Isotherme du PPgMA 3000. | 61 |
| Figure 3.8 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5C20A à des temps différents. | 62 |
| Figure 3.9 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5C20A à des vitesses différentes. | 63 |
| Figure 3.10: 90PP/5PPgMA/5Argile-20A, (a 60 000X) et (b 150 000X) | 63 |

| | |
|--|----|
| Figure 3.11 : 90PP/5PPgMA/5Argile-20A, (a 80 000X) et (b 120 000X) | 64 |
| Figure 3.12 : 90PP 5PPgMA 5Argile-20A, (a 80 000X) et (b 120 000X) | 65 |
| Figure 3.13: 90PP 5PPgMA 5Argile-20A, (a 80 000X) et (b 120 000X) | 66 |
| Figure 3.14 : 90PP 5PPgMA 5Argile-20A, (a 80 000X) et (b 120 000X) | 66 |
| Figure 3.15 : 90PP 15PPgMA 5Argile-20A, (a 80 000X) et (b 120 000X) | 67 |
| Figure 3.16 : Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP, PPgMA, Argile-20A | 68 |
| Figure 3.17 : Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP/ PPgMA/Argile-20A et EPDM. | 69 |
| Figure 3.18 : Ductilité des mélanges nanocomposites à base de PP/ PPgMA/Argile-20A et EPDM. | 70 |
| Figure 3.19 : Résistance au choc (Test Charpy) des mélanges nanocomposites à base de PP/ PPgMA/Argile-20A et EPDM. | 70 |
| Figure 3.20 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) et du PPgMA sur le module. | 71 |
| Figure 3.21 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) et du PPgMA sur la ductilité. | 71 |
| Figure 3.22 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) sur l'exfoliation. | 72 |
| Figure 3.23 : Diffraction des rayons X des mélanges nanocomposites à base de PP, PPgMA, EPDM et Argile-20A. | 73 |
| Figure 3.24 : Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP/ PPgMA/Argile-20A et EPDM. | 74 |
| Figure 3.25 : Courbe contrainte-déformation en traction des mélanges nanocomposites à base de PP/ /PPgMA/Argile-20A et EPDM. | 74 |
| Figure 3.26 : $\Delta C_p = f(T)$ pour différents taux de DCP. | 75 |
| Figure 4.1 Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5C15A. | 77 |
| Figure 4.2 Diffraction des rayons X du mélange 90PP/5PPgMA/5Argile-20A. | 78 |
| Figure 4.3: 90PP 5PPgMA 5Clay20A, (150 K)..... | 80 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 2.1 : Principales propriétés des polymères commercialisés ⁽¹⁴⁾ | 18 |
| Tableau 2.2 : Estimation de la quantité de renfort encapsulé dans un composite à base de PP-BaSO4-élastomère ⁽¹⁹⁾ | 24 |
| Tableau 2.3 : Propriétés mécaniques et thermiques des matériaux ⁽²⁰⁾ . ELPP-A, B, C | 26 |
| Tableau 2.4 : Étude mécanique des composites ⁽²⁰⁾ à base d'ELPP-A, B, C..... | 26 |
| Tableau 2.5 : Module et paramètres de la fracture ⁽²¹⁾ des échantillons SL..... | 30 |
| Tableau 2.6 : échantillons à base de PP, Clay et EPDM ⁽⁹²⁾ | 51 |

1.1. Généralités

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme des nanocomposites. Certaines colorations de peintures Mayas ⁽¹⁾ sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxydes dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries ^(2,3) de la renaissance italienne est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. L'évolution la plus étonnante a permis aux industries un développement rapide, notamment dans les domaines de haute technologie comme l'automobile, l'aérospatiale, la médecine, l'informatique, l'électronique et les communications qui dépendent de ces nouveaux nanomatériaux. La plupart des nanocomposites organiques/inorganiques naturels s'assemblent suivant deux types de mécanismes :

- formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s'applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme ⁽⁴⁾.

- assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques.

Parmi les nanomatériaux, les nanocomposites font figure de pionniers: au-delà des verres anciens ou du noir de carbone, ils ont su trouver aujourd'hui des niches d'applications de plus en plus nombreuses, essentiellement comme matériaux à propriétés structurales. Les nanocharges utilisées comme renfort dans les matrices polymères permettent, à de faible pourcentage massique d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrière au gaz de nombreux polymères, du fait de leur forte anisotropie et de leur facteur de forme

exceptionnel. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins fortement liées à la morphologie du nanocomposite, c'est-à-dire à l'état de dispersion de la charge dans la matrice.

Il est bien connu que le renforcement d'une matrice polymère par des charges organiques augmente le module, mais diminue la ductilité et la résistance au choc. Par ailleurs, l'addition de particules élastomères a l'effet inverse. Elle augmente la ductilité et la résistance au choc, mais elle diminue la rigidité (module) du matériau.

1.2. Objectifs

L'objectif du travail de maîtrise est de combiner à la fois les avantages de l'argile et des particules d'élastomère. Il s'agit d'aboutir à un matériau triphasique ayant des propriétés mécaniques élevées aussi bien en termes de rigidité qu'en termes de ductilité et la résistance au choc.

La stratégie choisie est de renforcer le PP par l'argile exfoliée et une phase élastomère formée de l'EPDM (éthylène propylène diène monomère). L'EPDM est choisi ici pour sa compatibilité avec le PP. Le PP-g-MA (polypropylène greffé anhydride maléique) a été utilisé comme compatibilisant permettant d'assurer une interaction favorable entre le PP et la surface des lamelles d'argile. Les mélanges triphasiques ont été préparés dans un mélangeur interne et les propriétés à la fois mécaniques et rhéologiques ont été examinées. La structure obtenue pour chaque mélange a été observée par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffraction des rayons X aux grands angles.

1.3. Effet des conditions de préparation des mélanges

Pour préparer les échantillons dans le mélangeur interne, il faut au préalable optimiser les facteurs qui vont permettre l'obtention des propriétés mécaniques escomptées. Tout d'abord, il s'agit de choisir le *type d'argile* avec laquelle on va travailler et à quel *taux*, ensuite quel *compatibilisant* choisir, *la température* de malaxage du mélange, *le temps* de mélange et *la vitesse* du rotor permettant d'obtenir un meilleur cisaillement et une meilleure diffusion de la matrice de polypropylène entre les lamelles d'argile.

Les mélanges réalisés lors de cette étude sont à base de polypropylène, de compatibilisant (PP-g-MA), d'une phase élastomère (EPDM) et d'argile (Cloisite15A ou 20A). L'étude s'est focalisée sur le choix de la composition des mélanges ainsi que sur l'optimisation des différents paramètres qui permettent d'obtenir à la fois une meilleure exfoliation et l'amélioration des propriétés mécaniques. Toute interprétation du comportement mécanique doit tenir compte de l'influence de ces paramètres au niveau de la dispersion de la charge au sein de la matrice de polypropylène. La dispersion des renforts au sein de la matrice est caractérisée par la diffraction des rayons X aux grands angles et par la microscopie électronique à transmission (TEM). La caractérisation mécanique a été réalisée par des tests en traction et au choc. Les propriétés mécaniques mesurées en traction sont : le module élastique, la contrainte maximale ainsi que l'allongement à la rupture (ductilité). Il est évident que ces propriétés sont intimement liées à la structure chimique du polymère ⁽⁵⁾.

1.4. Les nanocomposites Polymères

Les nanocomposites polymères consistent en une matrice polymère dans laquelle des particules inorganiques de dimensions nanométriques sont dispersées. Ces particules, de forme anisotrope, ont des structures lamellaires, tubulaires, ou encore fibrillaires. Beaucoup de travaux dans ce domaine concernent les nanocomposites ayant comme phase dispersée des particules d'argile commercialisées sous forme d'agglomérats micrométriques de lamelles structurées en sandwich avec une épaisseur et une longueur moyennes de l'ordre de 0.9-1 nm et 100 nm, respectivement. La structure d'argile a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années^(6,7). Chaque couche est constituée de deux feuilles de silice

chargées négativement et d'un espace entre celles-ci appelé « *galerie* » qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silice ensemble : $[Al_{1.67} Mg_{0.33} (Na_{0.33})] Si_4 O_{10} (OH)_2$. La montmorillonite (MMT) possède une structure lamellaire, avec des lamelles superposées les une aux autres de façon régulière (figure 1.1).

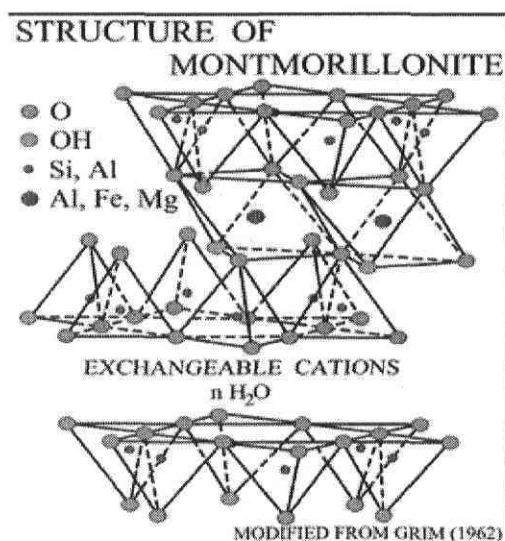


Figure 1.1 : MMT-Na (montmorillonite structure spatiale)⁽⁷⁾

La désagrégation de ces particules en entités nanométriques est obtenue en deux étapes: i) *intercalation* et ii) *exfoliation*. La première étape consiste à augmenter la distance entre les feuillets à des épaisseurs de l'ordre de 3 à 6 nm. Dans le cas des MMT- Na^+ , cette opération est habituellement obtenue par échange ionique avec un ammonium quaternaire ($RNH_3^+Cl^-$). L'exfoliation consiste à disperser les lamelles unitaires au sein de la matrice et elle est généralement obtenue par cisaillement à l'état fondu dans des procédés de mise en œuvre des polymères telle que l'extrusion. Dans ce cas, les chaînes polymères s'insèrent dans le réseau lamellaire par un mécanisme de diffusion cisaillement. Grâce à leur facteur de forme très élevé (>100), des fractions volumiques de nanoparticules inorganiques aussi basses que 2-6% suffisent pour engendrer un réseau de particules percolant conférant au

nanocomposite des propriétés finales améliorées (propriétés barrières, résistance à la chaleur, stabilité dimensionnelle, résistance aux UV et propriétés mécaniques dans une certaine mesure sans altérer grandement la densité et la transparence de la matrice polymère⁽⁸⁾).

1.5. Techniques d'analyses

1.5.1. Rayons X et microscopie électronique à transmission

1.5.1.1. Principe

La diffraction des rayons X (XRD) est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire. Cependant, dans le cas de ce travail, l'analyse par XRD a été utilisée uniquement pour déterminer les distances interfoliaires des poudres de montmorillonites d'un côté et l'état de dispersion des feuillets dans les matériaux nanocomposites d'un autre côté. La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches d'argile donnée par la formule de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1.1)$$

d = distance inter-foliaire entre les lamelles d'argile (Å).

θ = angle d'incidence des rayons X (rad).

λ = longueur d'onde caractéristique des rayons X (Å).

Un système ordonné comme les lamelles d'argile est caractérisé par un pic correspondant à un angle de diffraction θ donné. Connaissant λ et θ , on détermine alors la distance d entre

les lamelles à l'aide de l'équation 1.1. Lorsque la distance d atteint plusieurs nanomètres, dans le cas d'un système exfolié, le pic de diffraction disparaît. La MMT- Na^+ séchée, présente un pic de diffraction à $2\theta = 9,1^\circ$ ce qui correspond à une distance entre les lamelles d'argile de l'ordre de $9,7\text{\AA}$.

Avant de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux, une mesure de l'intensité des rayons X en fonction de 2θ est effectuée. Si le pic de MMT- Na^+ correspondant à $2\theta = 9,1^\circ$ diminue par rapport au pic de la MMT- Na^+ seule c'est qu'il y a une intercalation, si le pic disparaît c'est qu'il y a exfoliation. L'objectif est d'exfolier toutes les lamelles d'argile dans la matrice de polypropylène afin d'obtenir un facteur de forme (longueur sur épaisseur) (>100) et une surface spécifique élevée ce qui permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice polymère.

L'état de dispersion/exfoliation peut également être apprécié de façon qualitative par la microscopie électronique à transmission (MET).

1.5.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre de la compagnie Siemens-Burker, modèle P4, alimenté par un courant de 40 kV sous une intensité de 40 mA. Le faisceau de rayons X utilisé provient d'une anode Kristallofex #760 qui émet la radiation $K\alpha$ du cuivre à une longueur d'onde de $\lambda = 0,1542\text{ nm}$.

Le microscope électronique à transmission utilisé est un JEOL modèle JEM-1230, fonctionnant à l'aide d'une tension d'accélération de 80 kilovolts.

1.5.2. Comportement mécanique (traction et impact)

1.5.2.1. Principe

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement Δl . L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante :

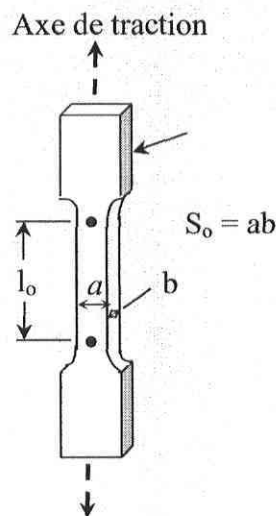


Figure 1.2 : Éprouvette de traction

L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est l_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0 , ce qui permet de les fixer à la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique à laquelle est

fixée l'autre extrémité de l'échantillon. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

$$\text{La contrainte :} \quad \sigma(Pa) = \frac{F(N)}{S_o(m^2)} \quad (1.2)$$

$$\text{La déformation :} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (1.3)$$

$$\text{Le Module d'Young :} \quad E(Pa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (1.4)$$

E : pente de la courbe contrainte/élongation en Pascal,

F = charge maximale appliquée en Newton,

S_o = section étirée de l'éprouvette en m^2 ,

Δl = allongement de l'éprouvette en mètre,

l_o = longueur de l'éprouvette en mètre.

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesurer l'énergie totale à la rupture.

1.5.2.2. Appareillage

Les propriétés mécaniques en traction ont été menées par une machine d'essais mécaniques Instron 88215. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons) est de 5 mm/min. Les essais ont été effectués dans des conditions normales de température et d'humidité.

1.5.3. Analyse thermique différentielle (DSC)

1.5.3.1. Principe

L'analyse calorimétrique différentielle mesure le flux de chaleur entre l'échantillon et une référence dans le four. La technique consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et un creuset de référence au cours d'un échauffement programmé. Cette différence de température est proportionnelle à :

- La variation d'enthalpie ;
- La capacité calorifique de l'échantillon ;
- La résistance thermique entre les sondes de température de l'échantillon et de la référence.

La mesure du flux thermique échangé entre le creuset et le thermostat repose sur l'utilisation d'un réseau de thermocouples assemblés en série pour constituer une thermopile. Chaque thermocouple i voit entre ses jonctions un écart de température proportionnel au flux thermique local et inversement proportionnel à la conductance thermique du milieu λ :

$$\Delta T_i = 1/\lambda \times dq_i / dt \quad (1.5)$$

Une force électromotrice proportionnelle $e_i = \varepsilon_i \square \Delta T$ en résulte, ε_i étant le pouvoir thermoélectrique du thermocouple. Par construction, les thermocouples sont identiques et ont même pouvoir thermoélectrique ($\varepsilon_i = \varepsilon$), par conséquent :

$$e_i = \varepsilon_i \Delta T_i = \frac{\varepsilon_i}{\lambda} \times \frac{dq_i}{dt} = \frac{\varepsilon}{\lambda} \times \frac{dq_i}{dt} \quad (1.6)$$

L'association en série des thermocouples permet de recueillir une force électromotrice (f.e.m). globale E , directement proportionnelle à la puissance thermique totale échangée sur l'ensemble de la surface de contact entre la cellule et le thermostat :

$$E = \sum_i e_i = \frac{\varepsilon}{\lambda} \sum_i \frac{dq_i}{dt} = \frac{\varepsilon}{\lambda} \times \frac{dq}{dt} \quad (1.7)$$

Par le montage différentiel des deux thermopiles, on obtient une tension nette $E_{\text{net}} = (E_{\text{mes}} - E_{\text{ref}})$ exempte des signaux parasites liés aux fluctuations de la régulation de température.

La courbe obtenue représente donc la puissance échangée en fonction de la température. Cette courbe comporte des pics, à chaque pic correspond une transformation. De plus, la chaleur consommée ou dégagée par la transformation peut être déduite directement de l'aire sous le pic.

1.5.3.2. Appareillage

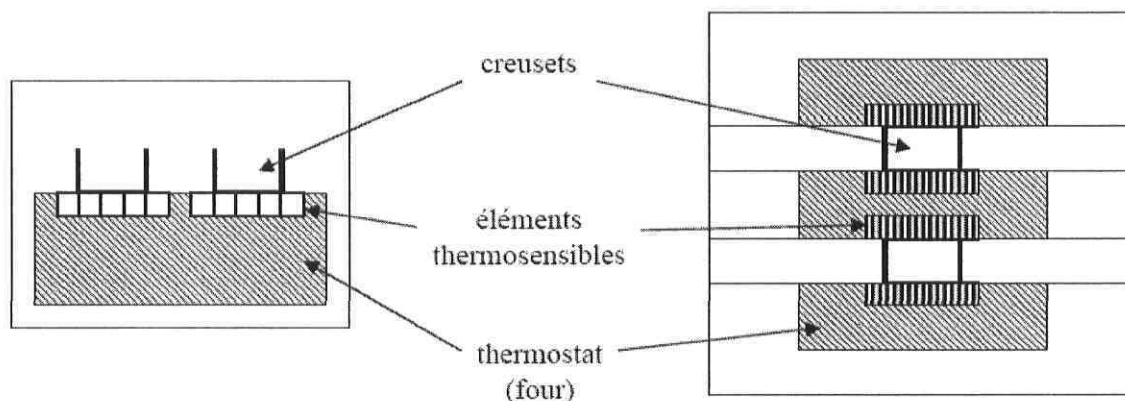


Figure 1.3 : Vue en section des deux principales catégories de DSC : à gauche, DSC plateau, à droite, DSC type Calvet⁽⁹⁾.

1.5.4. Thermogravimétrie (ATG)

1.5.4.1. Principe

Cette technique d'analyse permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine accrochée à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à un maximum de 1000°C, tout en mesurant la variation de son poids au fur et à mesure que le produit se dégrade.

1.5.4.2. Appareillage

Le thermogravimètre utilisé provient de la compagnie TA instrument, modèle Q500. Les données sont traitées par le logiciel Universal Analysis 2000. Les échantillons sont soumis à une montée de température allant de la température ambiante à 900°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min et sous un flux constant d'azote afin d'éviter toute dégradation provoqué par la présence de l'oxygène.

1.5.5. Rhéologie (à l'état fondu et à l'état solide)

1.5.5.1. Principe

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau polymère à l'état fondu ou à l'état solide. Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement) linéaire ou sinusoïdale, à un taux de cisaillement ou à une fréquence donnée, et enregistrer la force normale et le couple correspondants.

1.5.5.2. Appareillage

Les tests ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre MCR 500 de la compagnie Physica.

CHAPITRE II: REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, nous exposerons un résumé critique de travaux théoriques et expérimentaux reliés à notre sujet de recherche. Cette revue porte sur les résultats de la littérature au sujet des mélanges réalisés à partir de matières premières utilisées dans ce travail (polypropylène, PP-g-MA, EPDM et Argile-20A). Une histoire concise de mélanges de PP-EPDM et PP-Argile sera exposée ainsi que les propriétés mécaniques de mélanges nanocomposites.

2.1. Les essais mécaniques

Les essais aux chocs sont utilisés pour caractériser le comportement d'un matériau polymère dans des conditions de choc aux diverses températures. Interpréter un essai de rupture exige de connaître la nature et l'ampleur de la déformation matérielle dans des conditions de charge rapide aussi bien que les forces et l'énergie maximale absorbées pendant le choc. L'essai de choc est réalisé pour deux choses. Les résultats des essais au choc sont employés d'abord pour comparer des produits construits par différents moyens de fabrication ou comme paramètre de contrôle qualité pour un processus donné. En second lieu, l'essai de choc est réalisé pour simuler les conditions d'usage final d'un matériel ou d'un produit. Dans l'essai standard de Charpy ou d'Izod, la seule variable mesurée est l'énergie totale exigée pour casser un échantillon entaillé. C'est pourquoi une autre méthode est généralement employée pour déterminer la réponse des matériaux quand ils sont soumis à une charge : la déformation des matériaux sous l'effet de charge multiaxiale à grande vitesse. Des informations détaillées sur la rigidité élastique de l'échantillon, la charge maximum, l'énergie absorbée sont disponibles après le choc. Une évaluation de la température de transition, si elle existe, est cherchée pour chacun des matériaux examinés. Au niveau des polymères, cette température est la température de transition vitreuse T_g (au-dessous de celle-ci le matériel est fragile et au-dessus de celle-ci il est caoutchouteux).

Avant d'exposer les propriétés mécaniques du polypropylène seul ou en mélange nanocomposites, il est judicieux de faire un bref rappel sur la théorie de la rupture afin de comprendre le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des contraintes faibles ou élevées. Lors d'une rupture, l'amorçage est suivi d'une phase de propagation stable⁽¹⁰⁾. Trois modes de sollicitation sont habituellement distingués, qui correspondent en pratique à trois modes de rupture différents (figure 2.1).

- **le mode I** (*clivage*) : les surfaces de la fissure se déplacent perpendiculairement l'une à l'autre ;
- **le mode II** (*cisaillement plan*) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire au front de fissure ;
- **le mode III** (*cisaillement anti plan*) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et parallèlement au front de fissure.

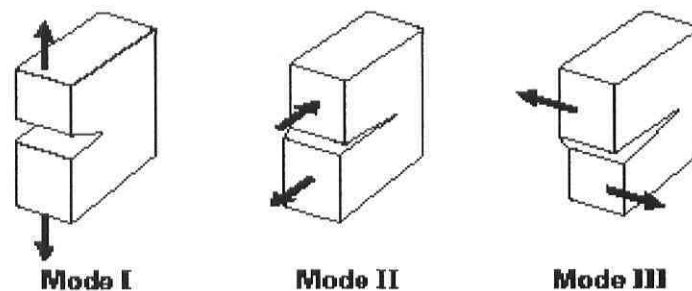


Figure 2.1 : Modes de sollicitation en mécanique de la rupture⁽¹⁰⁾.

L'interprétation de la rupture étudie l'équilibre thermodynamique d'une structure élastique contenant une fissure de surface (A) et chargée par des forces (F_i) vis-à-vis de l'extension de cette fissure. Il est démontré que cet équilibre est réalisé si ce que l'on appelle le taux d'énergie disponible (G) est égal à une valeur critique (G_c). (G) est défini par la formule :

$$G = \frac{dP}{dA} \quad (2.1)$$

P est l'énergie potentielle totale de la structure fissurée, c'est-à-dire la somme de l'énergie potentielle des forces F_i et de l'énergie élastique emmagasinée, G_c est l'énergie qu'il faut dépenser pour que la fissure augmente sa surface d'une unité. G qui peut s'exprimer en J/m^2 ou en N/m , s'appelle aussi la force d'extension de fissure. Si G devient supérieur à G_c , la propagation de la fissure se produit, le supplément d'énergie se transformant en énergie cinétique. Il peut être établi que :

$$G = \frac{1}{2} \times (F^2) \frac{\partial C}{\partial A} \quad (2.2)$$

où F est la force appliquée, et C est la complaisance de la structure fissurée, c'est-à-dire le rapport de proportionnalité entre le déplacement provoqué par la force F et cette force elle-même^(11,12).

D'une manière générale, il est admis qu'une fissure peut s'initier puis progresser lorsqu'un paramètre (K , G ou J) représentant l'action du milieu extérieur en tête de fissure devient égal à la résistance à la fissuration (K_R , G_R ou J_R) du matériau. Pour un matériau parfaitement fragile, l'absence de déformation plastique en tête de fissure implique que la structure du matériau et sa résistance à la fissuration n'évoluent pas au cours de la propagation. La ténacité du matériau peut alors être représentée par un paramètre critique unique (K_c ou G_c). Pour un matériau ductile, l'augmentation progressive de la déformation plastique en tête de fissure au cours de l'amorçage et de la propagation provoque une augmentation puis une stabilisation de sa résistance à la fissuration. La ténacité du matériau ne peut plus alors être représentée par un paramètre critique unique (K_c ou G_c) mais elle

peut l'être par l'une de ses courbes R (K_R , G_R ou $J_R = f(\Delta_a)$). L'intégrale de contour J (initialement définie par *Rice*) représente la composante du flux d'énergie traversant une ligne de contour G, due à la singularité liée à la présence de la fissure (située dans le plan xz), la ligne G étant un contour entourant le front de fissure et joignant les deux lèvres de celle-ci :

$$J = \int (W dy - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x} ds) \quad (2.3)$$

W est l'énergie de déformation, T_i est un vecteur traction orienté vers l'extérieur, u_i est le vecteur déplacement de l'arc ds, s l'abscisse curviligne sur le contour G, (x, y, z) coordonnées cartésiennes et σ_{ij} et ε_{ij} sont respectivement les composantes de contrainte et de déformation.

La figure 2.2 illustre les trois grands types de comportements : *élastique*, *plastique* et *élastoplastique* rencontrés⁽¹³⁾.

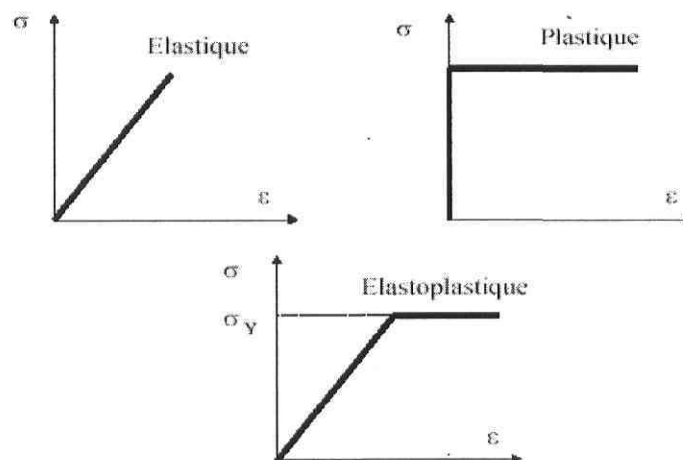


Figure 2.2 : Schématisation de différentes réponses de matériaux polymères: contrainte en fonction de la déformation⁽¹³⁾.

En pratique, la valeur de (K_{Ic}) représentant le facteur d'intensité des contraintes se détermine à partir de la charge à l'amorçage (F_c), c'est-à-dire au début de l'extension de la fissure, des largeurs (w) et épaisseur (b) de l'éprouvette, et de la longueur de fissure (a) :

$$K_{Ic} = \frac{F_c}{b\sqrt{w}} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (2.4)$$

$f(a/w)$ est le facteur d'étalonnage lié à la géométrie⁽¹³⁾.

Des formules analytiques ou des tableaux donnant les valeurs des fonctions $Y(a/w)$ et $f(a/w)$ pour différents types d'éprouvettes sont également disponibles dans la littérature et les normes (ASTM 5045, ISO 13586).

2.2. Composés classiques du PP.

2.2.1. Propriétés mécaniques du PP.

Le polypropylène (PP) est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques. Le tableau 2.1 montre certaines propriétés de polymères commerciaux dont le polypropylène.

Tableau 2.1 : Principales propriétés des polymères commercialisés⁽¹⁴⁾.

| <i>Matériel</i> | <i>Contrainte à la rupture (MPa)</i> | <i>Module (GPa)</i> | <i>Densité (kg/m³)</i> | <i>Prix</i> |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------|
| <i>Polypropylène</i> | 35 | 1.5 | 900 | 1.0 |
| PVC | 55 | 3.5 | 1400 | 1.0 |
| Polyéthylène | 12 | 0.2 | 900 | 0.7 |
| PTFE | 21 | 1.0 | 2100 | 20.0 |
| Polyester | 100 | 7.0 | 1500 | 2.0 |
| Poly époxy | 250 | 14.0 | 1800 | 3.3 |

Il est largement utilisé pour de nombreuses applications grâce notamment à sa faible densité, sa stabilité thermique et sa résistance à la corrosion. De plus, il peut être modifié de nombreuses manières. Le PP est un polymère très souple. Ses propriétés mécaniques, comme la rigidité et la ductilité, sont fortement affectées par son degré de cristallinité^(14,15). Cette dernière peut être influencée par son histoire thermique et sa tacticité. Selon l'organisation des groupes CH₃ le long du squelette carboné, trois configurations peuvent être distinguées : isotactique, syndiotactique et atactique. Quand tous les groupes sont du même côté de la chaîne du PP, il est isotactique. Dans ce cas les chaînes ont un arrangement très régulier ; par conséquent elles peuvent s'assembler facilement en une

structure cristalline. Ainsi, plus la fraction volumique de la phase isotactique dans le polymère est élevée, plus le degré de cristallinité dans le PP est élevé. Dans la configuration syndiotactique, les groupes méthyliques sont alternativement de chaque côté de la chaîne de carbone. Cette structure rend le PP fortement flexible. Aucun ordre n'est présent dans le PP atactique: les groupes latéraux sont aléatoirement situés de chaque côté de la chaîne carbonée et donc le polymère a un degré de cristallinité très faible. Comparé au PP isotactique, le PP syndiotactique montre une résistance au choc plus élevée et une meilleure adhérence sur les surfaces. Le PP étant semi-cristallin, il y a toujours deux phases, amorphe et cristalline. Quand le refroidissement est assez lent, les chaînes moléculaires ont le temps de s'organiser en fibrilles lamellaires. Ces structures se développent en dehors d'un noyau central dans les trois dimensions apportant une organisation avec une symétrie sphérique. L'ensemble s'appelle un sphérolite.

Ainsi il est possible de distinguer : les sphérolites à plus grande échelle, la structure lamellaire au niveau intermédiaire et la structure en cristal à échelle plus faible.

Le PP est souvent produit et commercialisé sous forme de copolymère. L'éthylène est le comonomère le plus couramment utilisé avec le propylène. La copolymérisation peut être aléatoire ou en bloc affectant fortement les propriétés du matériau final. Par exemple, si 5% d'éthylène est aléatoire dans le copolymère, le degré de cristallinité est nettement réduit⁽¹⁶⁾.

Le mécanisme de rupture du polypropylène isotactique a été étudié. Les résultats de l'essai en flexion trois points montrent une zone de fissuration large devant l'entaille. L'état de contrainte jusqu'à la rupture (K_{IC}) peut être déterminé à partir de l'essai en flexion trois-points. Les résultats montrent que la valeur de (K_{IC}) est approximativement $1.9 \text{ MPa m}^{1/2}$ à la température ambiante. Cette valeur varie selon les auteurs car la contrainte à la rupture peut être affectée par la structure, le poids moléculaire et la cristallinité. Par exemple, **Hoffmann**⁽¹⁶⁾ a observé une augmentation de la contrainte à la rupture à mesure que le poids moléculaire du polymère augmente. Les résultats de l'essai en flexion quatre-points montrent que des dommages apparaissent devant la pré-fente et que la propagation des fissures est dictée par la microstructure des sphérolites. **Friedrich**⁽¹⁷⁾ a montré que la contrainte à la rupture dépendait de la taille des sphérolites : plus le diamètre des

sphérolites augmente plus la contrainte à la rupture diminue. Cet effet est négligeable si le poids moléculaire du polymère augmente⁽¹⁷⁾.

D'autres auteurs ont étudié la rupture et le mode de défaillance du polypropylène par des essais en tension à grande vitesse (1.2 m/s). Les échantillons étudiés sont : l'homopolymère (PP-H), le copolymère bloc (PP-B) et le copolymère statistique (PP-R), copolymérisés avec de l'éthylène. Les paramètres de la rupture élastique linéaire, à savoir la contrainte à la rupture et l'énergie mécanique de la rupture ont été déterminés à la température ambiante. Les échantillons soumis au test Charpy montrent que la contrainte à la rupture est supérieure par rapport aux mêmes échantillons entaillés. D'autre part, le rôle joué de la transition polymorphe de la microstructure lamellaire β - α . Un modèle a été proposé pour expliquer l'amélioration de la contrainte par l'intermédiaire de la cristallinité de la phase β en considérant tous les résultats expérimentaux. La figure 2.3 montre les caractéristiques de la force (charge) en fonction du temps pendant la rupture par le test Charpy d'éprouvettes entaillées, pour les phases cristallines α ou β des échantillons PP-B et PP-R. Les graphes de forme triangulaire montrent une chute brutale correspondant à la propagation de la fissure après le maximum. L'observation de la phase- β de l'échantillon PP-B suggère que le début du test est associé au développement d'une zone plastique. Les échantillons PP-B ou PP-R de type α et β n'ont pas les mêmes réponses mécaniques quand ils sont à température ambiante ou à basse température. À basse température, dès que la force est appliquée, quel que soit le type d'échantillon, la rupture est brutale. En effet, la ductilité des échantillons est faible à basse température ou la rupture des échantillons est nette durant un temps très bref.

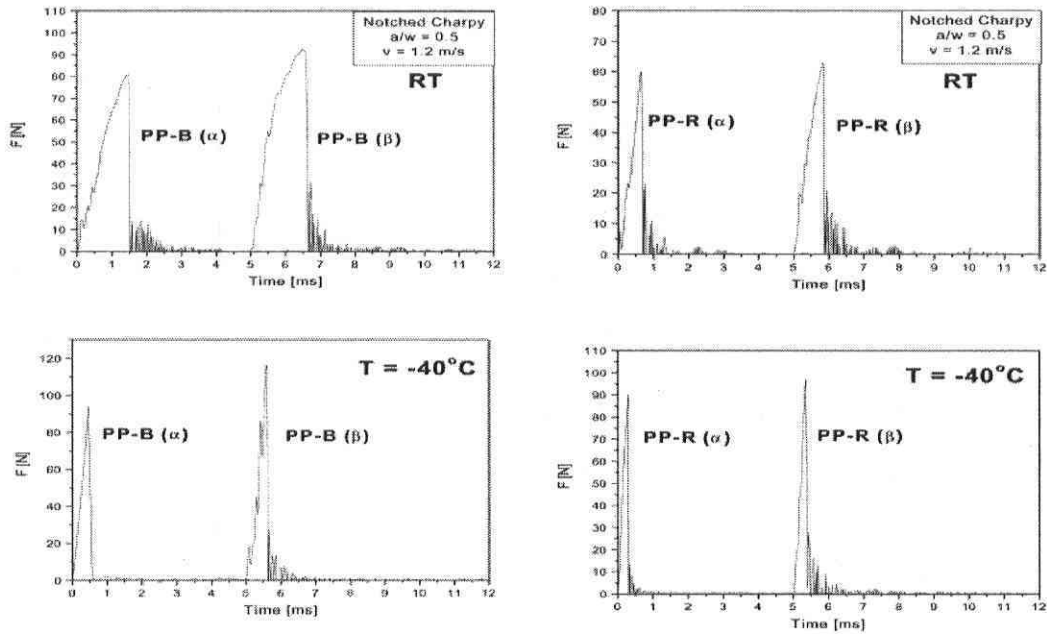


Figure 2.3 : Test Charpy à température ambiante et à $T=-40^{\circ}\text{C}$ des échantillons α et β du PP, force en fonction du temps⁽¹⁸⁾.

$$K_c = f \frac{F_{\max}}{BW^{1/2}} \quad (2.5)$$

F_{\max} est la force maximale appliquée à l'échantillon, f est le facteur de forme, B est l'épaisseur de l'éprouvette et W est la largeur de l'éprouvette,

$$G_c = \frac{E_{\text{init}}}{BW\Phi} \quad (2.6)$$

E_{init} est l'énergie absorbée jusqu'à F_{\max} et Φ est le facteur d'étalonnage d'énergie.

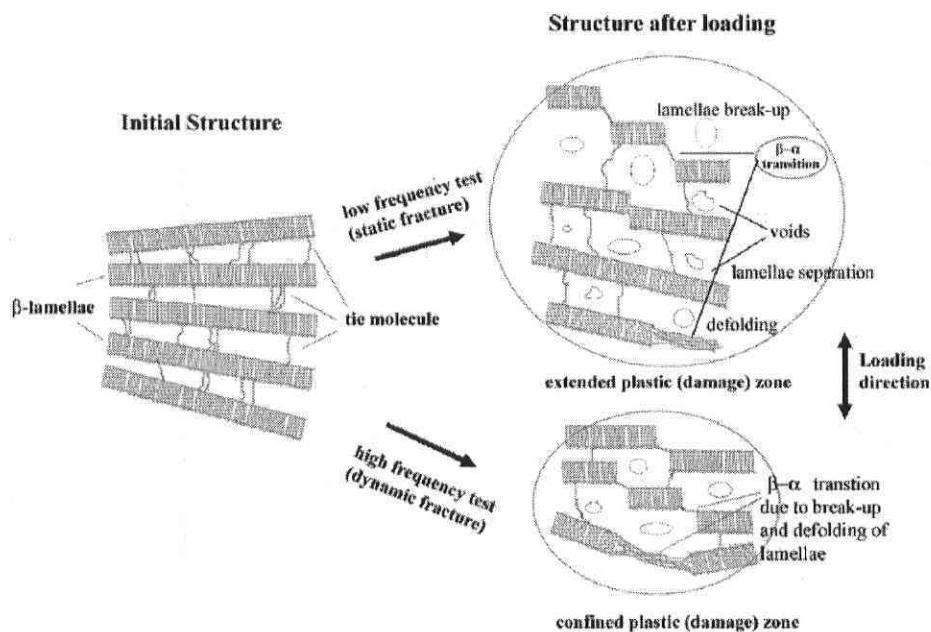


Figure 2.4 : Schéma de la rupture du PP cristallin phase β soumis à des tests à basse et haute fréquence⁽¹⁸⁾.

En conséquence, le K_{IC} diminue légèrement en fonction de la température. C'est en conformité avec les observations faites pour un thermoplastique dont la T_g est faible. De plus, il existe une différence marquée entre les valeurs de K_{IC} du PP α et les β -modifiés tels que le PP-R et le PP-B de la figure 2.4. Le K_{IC} est toujours plus élevé pour la forme β . La β -cristallinité augmente fortement la dureté du PP-H et du PP-B en-dessous et au-dessus de la T_g . La β -cristallinité n'affecte pas la réponse globale de la dureté quand on ajoute une phase élastomère dans le PP-R. Les mécanismes d'absorption d'énergie déclenchés par la modification de la phase cristalline- β ont été identifiés. Les paramètres principaux qui rapportent une dureté élevée dans la phase- β du PP sont le renfort des liens entre les lamelles quand la masse moléculaire du PP augmente. L'arrangement lamellaire (transfert de contrainte et relaxation de contraintes) et la transition α - β (permet l'absorption d'énergie due à la recristallisation et au durcissement local du réseau microporeux) y contribuent également.

2.2.2. PP chargés fibres minérales/ phase élastomère

D'autres auteurs ont pu observer la rupture de plusieurs mélanges PP/BaSO₄/élastomère en fonction de la composition, de la structure de la phase dispersée et de la dimension particulière du renfort. Les résultats montrent que la rigidité de ces systèmes dépend fortement de la structure mais également de facteurs plus complexes incluant l'effet des processus micromécaniques ainsi que de nombreux facteurs tels que l'adhérence, la dimension particulière, les propriétés de l'élastomère.

L'ampleur de l'encapsulation des particules par le renfort a été estimée par des calculs en utilisant le modèle de *Lewis-Nielsen*⁽¹⁸⁾. La résistance au choc augmente avec le degré d'encapsulation. Cependant la distribution séparée des composants et l'adhérence faible du renfort à la matrice mènent à une meilleure résistance au choc que l'encapsulation. Les composés préparés avec le renfort ayant la plus petite dimension particulière possèdent la plus basse résistance à la rupture, et les élastomères choisis améliorent modérément la résistance aux chocs. L'étude des propriétés de rupture des composés montre l'effet important de la dispersion et de la dimension particulière.

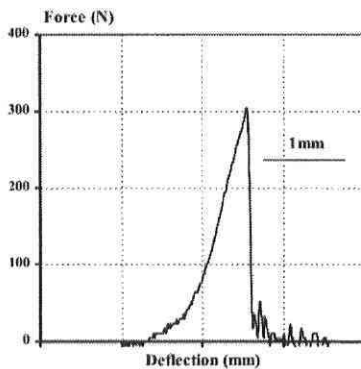


Fig. 1. Load vs. deflection trace of a two-component PP/BaSO₄ composite containing 10 vol.% filler of 1.0 μm average particle size (composite 4a).

Figure 2.5

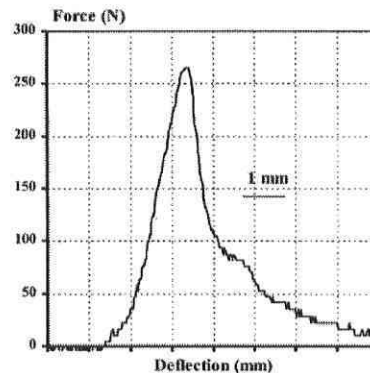


Fig. 2. Increased plastic deformation of a PP/elastomer blend containing 30 vol.% EPR (composite 5b).

Figure 2.6

Figures 2.5 et 2.6: Étude de la force en fonction du déplacement de mélanges PP-BaSO₄ (Fig. 2.5) et PP-élastomère (Fig. 2.6) lors d'un test de rupture⁽¹⁹⁾.

L'étude des courbes force-déplacement de tests de ruptures en traction permet de différencier l'effet de charges minérales et d'élastomères. La figure 2.5 montre pour un mélange PP/BaSO₄ une chute brutale de la force après le maximum, indiquant une faible ductilité. La figure 2.6 montre que l'introduction d'une phase élastomère permet l'augmentation de la ductilité qui se traduit par une plus grande déformation plastique. La figure 2.7 montre l'étude de la résistance au choc en fonction de la température. Celle-ci augmente quand le PP est mélangé à une phase élastomère. Cette augmentation est plus prononcée avec l'élastomère EPMA (éthylène-propylène-anhydride-maléique). De plus, les résultats indiquent que l'influence de la température est plus forte dans les composés qui contiennent un élastomère : la résistance au choc de ces systèmes augmente considérablement au-dessus de 22°C. Le tableau 2.2 montre une estimation de la quantité de renfort encapsulé avec les trois composants PP, BaSO₄ et élastomère. L'élastomère augmente légèrement la déformation plastique (voir les composés 1c et 2c tableau 2.2). Cependant, la contribution du renfort minéral à la résistance au choc est plus grande que celle de l'élastomère. Une séparation des composés dispersés mène à une meilleure combinaison des propriétés comme le montre la comparaison des composés 1a et 2a ci-dessous.

Tableau 2.2 : Estimation de la quantité de renfort encapsulé dans un composite à base de PP-BaSO₄-élastomère⁽¹⁹⁾.

| Estimation of the amount of encapsulated filler in three-component PP/BaSO ₄ /elastomer composites | | | | | | |
|---|-----------|-----------------------|----------|---------------|----------|---------------------|
| Composite | Elastomer | Filler, <i>d</i> (μm) | MAPP (%) | Modulus (GPa) | | Embedded filler (%) |
| | | | | Calculated | Measured | |
| 1a | EPR | 1.0 | 0 | 1.84 | 1.70 | 10 |
| 1b | EPR | 1.0 | 1.0 | | 1.66 | |
| 1c | EPR | 1.0 | 2.5 | 1.79 | 1.69 | 7 |
| 1d | EPR | 1.0 | 5.0 | | 1.68 | |
| 2a | EPMA | 1.0 | - | | 1.14 | 67 |
| 2b | EPMA | 0.7 | - | 1.81 | 1.10 | 73 |
| 2c | EPMA | 0.1 | - | | 1.33 | 48 |

La figure 2.8 montre que l'effet de l'encapsulation et de la dimension particulaire sont dominants.

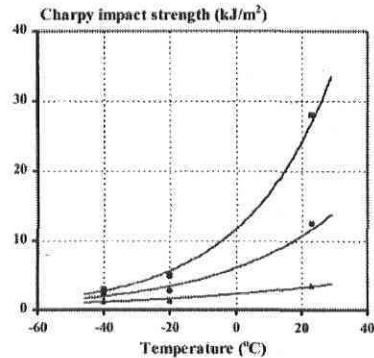


Fig. 4. Temperature dependence of notched Charpy impact strength for selected composites; (●) PP/EPR/BaSO₄ (1.0 μm), 1a; (■) PP/EPMA/BaSO₄ (0.7 μm), 2b; (▲) PP, 3a.

Fig. 2.7

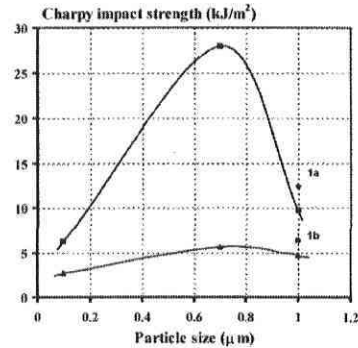


Fig. 7. Notched Charpy impact resistance (+23°C) of the composites plotted against the particle size of the filler; (▲) PP/BaSO₄, (●) PP(MAPP)/EPR/BaSO₄, (■) PP/EPMA/BaSO₄, (◆) PP/EPR/BaSO₄.

Fig. 2.8

Figures 2.7 et 2.8 : Résistance à l'impact en fonction de la température et de la taille des particules⁽¹⁹⁾.

Ainsi, l'étude de la rupture des échantillons à base des trois-composants PP/BaSO₄/élastomère a montré que la résistance au choc est influencée par la composition de l'échantillon selon qu'il contient ou non de phase élastomère. L'utilisation de MAPP (polypropylène-greffé-anhydride-maléique) permet de renforcer les composants, alors que l'introduction d'EPMA favorise une meilleure dispersion du renfort dans l'élastomère⁽¹⁹⁾.

D'autres études ont été faites sur des échantillons à base de polypropylène –élastomère (ELPP). Trois types de polypropylène élastomère (ELPP) ont été impliqués dans cette étude. A : stéréorégularité 60%, B : Stéréorégularité 40% et C Stéréorégularité 40% et 3% de PE. Des essais ont été effectués dans les modes de rupture de types I et III afin d'examiner l'applicabilité de l'approche d'EFW. Les résultats ont montré une décroissance de la cristallinité et une augmentation de W_p avec la diminution des segments des chaînes stéréo régulières des copolymères bloc ou avec une plus grande teneur en Co-monomère. W_p est l'énergie absorbée dans la région plastique près de l'entaille lors de la déformation avant rupture. Ceci a permis de déterminer la structure thermoréversible du réseau de

l'ELPP dans lequel les domaines cristallins agissent en tant que points de nœud de réseau dans la matrice amorphe du PP. Le tableau 2.3 montre les propriétés thermiques et mécaniques des échantillons ELPP étudiés à partir des techniques de caractérisation standard ⁽²⁰⁾.

Tableau 2.3 : Propriétés mécaniques et thermiques des matériaux⁽²⁰⁾. ELPP-A, B, C

Table I Basic Thermal and Mechanical Properties of the ELPP According to Standard Characterization Techniques (T_m and T_g from DSC acc. to ISO 3146, Tensile Data from Tensile Test acc. to ISO 527 at +23°C, Tensile Impact acc. to ISO 8256 at +23°C)

| Material | T_m (°C) | T_g (°C) | E -modulus (MPa) | Ultimate Stress, σ_B (MPa) | Ultimate Strain, ϵ_B (%) | Tensile Impact Energy (kJ/m ²) |
|----------|---------------|---------------|-----------------------|---|---|--|
| ELPP-A | 158 | +4 | 290 | ~ 10.0 | 750 | 280 |
| ELPP-B | 154 | -5 | 25 | 2.4 | 1000 | 300 |
| ELPP-C | 140 | -10 | 18 | 1.0 | 1000 | 290 |

Les différents échantillons d'ELPP montrent des propriétés mécaniques et thermiques élevées et une résistance à la traction acceptable. Cependant, on peut améliorer les propriétés d'ELPP en le mélangeant avec d'autres polymères ayant une T_g inférieure ou des températures de fusion plus élevées. Cette approche est cependant moins appliquée pour étudier le comportement de la rupture des élastomères thermoplastiques⁽²⁰⁾.

Tableau 2.4 : Étude mécanique des composites⁽²⁰⁾ à base d'ELPP-A, B, C.

Table II Essential and Plastic Work Terms for the ELPP Systems Studied in Mode I and III Type Loading

| Material | β (-) | w_e [kJ/m ²] | | w_p [MJ/m ³] | |
|----------|----------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| | | Mode I | Mode III | Mode I | Mode III |
| ELPP-A | 0.21 | 8.0 | (294.0) | 53.8 | (73.7) |
| ELPP-B | 0.50 | 20.6 | (73.4) | 9.4 | (18.7) |
| ELPP-C | — | — | 30.3 | — | 9.8 |

L'essai de fracture en mode III a été applicable pour l'ELPP-C (échantillon avec peu de stéréorégularité cristalline dans le copolymère bloc). La comparaison des données montre une grande différence entre les deux modes I et III (tableau 2.4). La résistance à la rupture du polymère est plus élevée pour les échantillons d'ELPP-A et B que pour l'échantillon ELPP-C. La dissipation plastique de la phase ELPP diminue avec la quantité d'ordre (stéréorégularité) cristallin des copolymères bloc. La microscopie électronique à transmission montre que les vides se forment seulement dans le matériau en bloc et pas à la surface de la zone plastique. Les concentrations locales de la charge menant à la rupture, et par conséquent à la cavitation, peuvent être produites à travers l'interface entre la zone cristalline et la zone amorphe. D'autres études ont porté sur la contrainte à la rupture ainsi que sur les courbes de résistance des matériaux en fonction du temps. Les échantillons utilisés sont des feuillets partiellement consolidés de 2 millimètres d'épaisseur et de diverses densités, à savoir. 0,35 et 0,7 g cm⁻³ (par exemple le poids/surface 700 et 1400g m⁻², respectivement), avec le contenu identique en fibres de verre (GF) (55 % en poids). La longueur moyenne des GF discontinue est de 12 millimètres. La désignation des échantillons est présentée pour les feuillets comme suit : Le SL désigne SuperLitew, suivi du poids/surface du feuillet en g/m⁻². Le GMT-PP est un échantillon formé de deux feuillets de SL 1400 qui ont été serrés puis empilés. L'étude de ces échantillons soumis à différents test mécaniques montrent que le K_{IC} augmente tandis que (G_{IC}) ne change pas avec le degré de consolidation du PP. Le bord simple et entaillé des spécimens figure 2.8 subit une tension due a la chargée appliquée par une machine à la température ambiante et à la vitesse de 1mm par minute. Le coefficient K_{IC} représentant l'intensité a été calculé en considérant une certaine force F pris du diagramme et des paramètres de charge-déplacement liés à la configuration. Le mouvement de la crête AE est tracé sur la figure 2.9 en fonction du temps. La progression de la fissure peut être subdivisée en trois intervalles caractéristiques comme représenté sur la figure 2.10

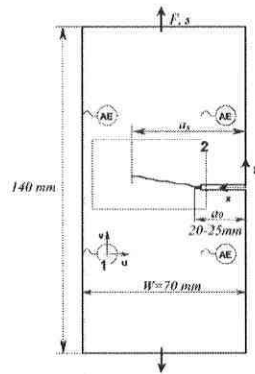


Fig. 1. Experimental set-up including the dimension of SEN-T specimen, position of the AE sensors and coordinate systems. Designations: (1) square array of four AE sensors, (2) zoom window around the crack pattern.

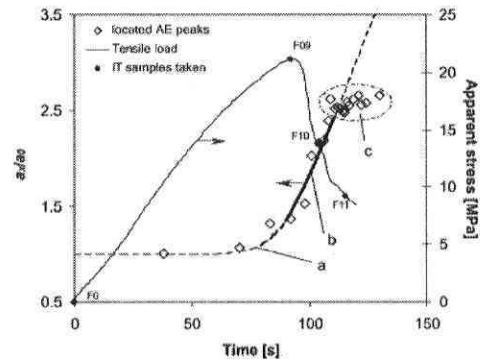


Fig. 2. AE peak positions located at fracture of a SEN-T GMT-PP of SL 700. Designations: (a) early crack propagation/damage zone growth; (b) constant speed-steady state propagation; (c) boundary effect.

Fig. 2.9

Fig. 2.10

Figures 2.9 et 2.10 : échantillon entaillé après fracture⁽²¹⁾.

- (a) Au début du chargement le bord de la fente est dans sa position initiale et aucun mouvement de AE ne peut être observé. Dès qu'une certaine force (approximativement $0.6 \cdot F_{\max}$) est appliquée, ce segment AE commence à s'allonger avec une vitesse croissante.
- (b) Après propagation de la fissure une vitesse constante s'établit et l'allongement AE devient uniforme.
- (c) Aucun allongement supplémentaire de fente n'est enregistré.

Basé sur ces observations, on estime que le mouvement dans la zone a correspond à la croissance de la zone de dommages et au déclenchement de la fente tandis que l'intervalle constant de propagation de la vitesse zone b représente le processus équilibré de la rupture. La stagnation maximale de AE région c est une bonne indication de l'effet de bords avant la rupture finale des échantillons. Le facteur d'intensité K_{IC} en mode I en fonction de l'allongement de la fissure (courbes de résistance-K) est représenté sur la figure 2.11 pour les différents échantillons. Les courbes de la résistance-K montrent une augmentation de l'inclinaison des valeurs absolues et des rayons de courbure de la transition avec l'augmentation du poids extérieur des films (SL)⁽²¹⁾ (figure 2.12).

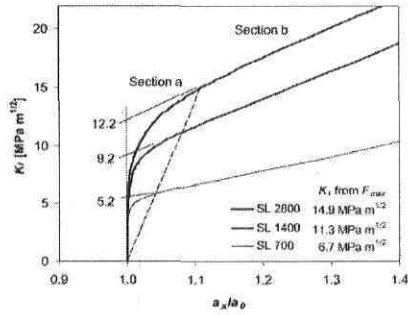


Fig. 5. Comparison of K_I resistance curves determined on SEN-T specimens of partially (SL 700 and 1400) and fully (SL 2800) consolidated GMT-PP sheets.

Fig. 2.11

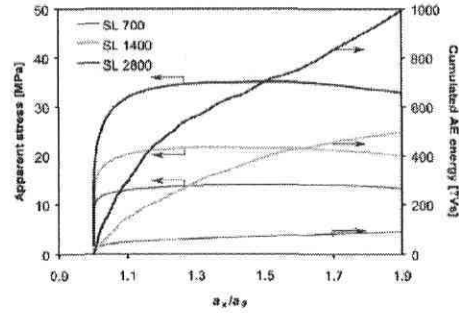


Fig. 4. Comparison of the applied apparent stress and cumulated AE energy for SEN-T specimens of partially (SL 700 and 1400) and fully (SL 2800) consolidated GMT-PP sheets.

Fig. 2.12

Figures 2.11 et 2.12 : Comparisons des contraintes apparentes des échantillons SL étudiés⁽²¹⁾.

Dans la partie verticale, aucun mouvement de la fissure n'a lieu et le comportement de l'échantillon de ce fait est purement élastique. La comparaison de la charge apparente appliquée et de l'énergie cumulée d'AE pour les spécimens SL 700 et 1400 et SL 2800 suggère que la pente constante de la courbe de résistance-K ne correspond pas encore à une propagation équilibrée en raison de la discontinuité des échantillons. Le choix du critère de déclenchement demeure largement arbitraire en dépit de l'éventail des possibilités comme la charge maximale, le point non linéaire, l'observation visuelle du début de la fente et l'évaluation non destructive. Les auteurs proposent de déterminer le facteur critique (K_{IC}) d'intensité de la charge appliquée par l'intersection de deux lignes linéaires de tendance tracées au déclenchement vertical et aux régions inclinées de propagation Figure 2.13. Ces valeurs sont compilées dans le tableau 2.5, qui contient également les modules en tension E , G_{SS} , G_{AE} et les taux de G_h ne sont pas statistiquement prouvés dus à la complexité de l'analyse. Ces valeurs ont donc un caractère indicatif⁽²¹⁾.

Le tableau 2.5 représente le module (E) et les paramètres des tests mécaniques des différents échantillons SL.

Tableau 2.5 : Module et paramètres de la fracture⁽²¹⁾ des échantillons SL.

| Sample | E (GPa) | Initiation | |
|---------|-----------|----------------------------------|--------------------------------|
| | | K_{IC} (MPa m ^{1/2}) | G_{IC} (kJ m ⁻²) |
| SL 700 | 2.5 ± 0.4 | 5.2 ± 0.8 | 10.8 ± 3.8 |
| SL 1400 | 6.2 ± 1.2 | 9.2 ± 1.4 | 13.7 ± 4.9 |
| SL 2800 | 11.5 ± 2 | 12.2 ± 1.5 | 12.9 ± 3.9 |

D'autres études ont montré que la propagation de la fissure dans un polypropylène renforcé par des fibres de verre courtes dépend de la vitesse de fluage. Cette vitesse (da/dt) diminue jusqu'à une valeur minimale, puis augmente graduellement jusqu'à l'instabilité et à la rupture. La valeur minimale de la vitesse de fissuration augmente fortement à mesure que la température d'essai augmente car les constantes cinétiques de la rupture augmentent avec la rupture⁽²²⁾.

L'influence de l'incorporation d'élastomère de l'éthylène-octène (C₂-C₈) sur les propriétés mécaniques et la morphologie de copolymère de polypropylène a été étudiée en utilisant deux types de copolymère de PP, avec et sans agent de nucléation⁽²³⁾. Les résultats ont été comparés à ceux observés pour un composite commercial de PP et (PP/EPR modifié pour le choc). L'addition de l'élastomère augmente la ductilité des mélanges mais réduit leur rigidité. L'augmentation de la résistance au choc avec l'addition de l'élastomère dans les copolymères, mesurée à température ambiante et à -20°C, peut être observé sur la figure 2.13. Les copolymères purs montrent une résistance au choc supérieure par rapport aux homopolymères, due à la présence de l'éthylène, qui réduit la cristallinité du copolymère et améliore la résistance au choc. La présence d'un agent de nucléation dans un des copolymères, le PPen, réduit la taille des sphérolites et tend à augmenter la résistance au choc en comparaison avec le Ppc6 non nucléé. À basse température, la résistance au choc baisse dans les mélanges, mais l'addition jusqu'à 25% d'élastomère a peu d'effet⁽²³⁾.

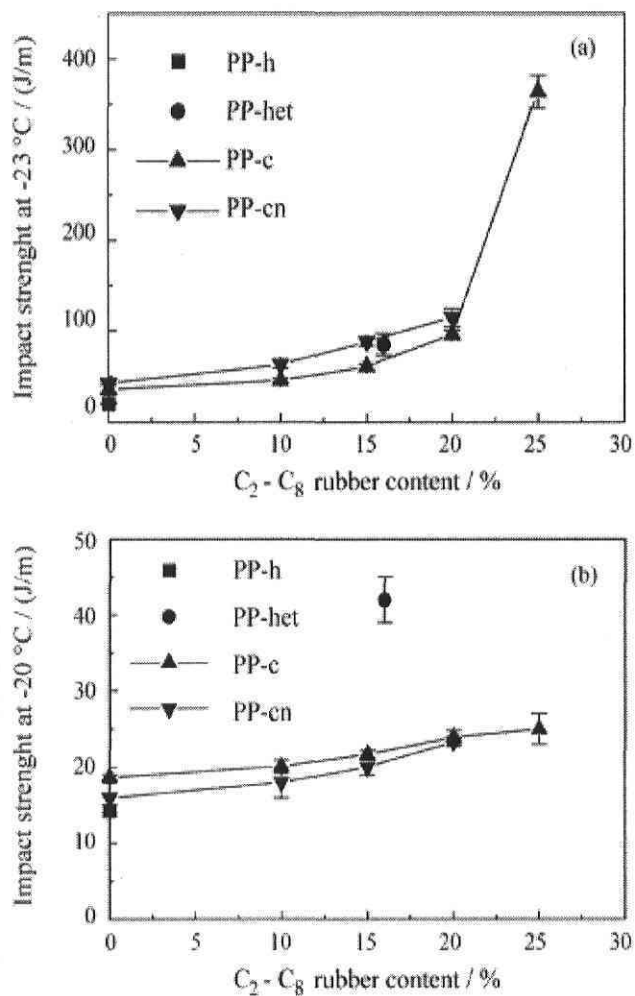


Figure 1. Izod impact strength at 23 °C and -20 °C, as a function of C₂-C₈ elastomer content. Captions: ■ PP-h: homopolymer; • PP-het: heterophase; ▲ PP-c: copolymer; ▼ PP-cn: nucleated PP copolymer.

Figure 2.13 : Test d'impact Izod à basse température en fonction de la teneur en élastomère⁽²³⁾.

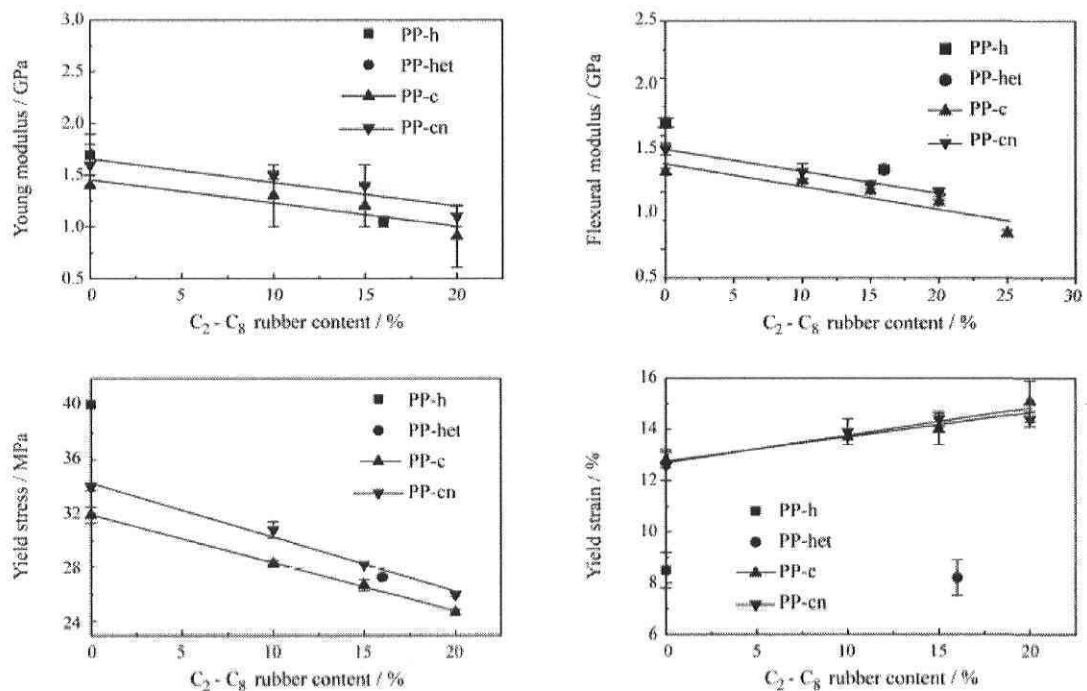


Figure 2. Young modulus, flexural modulus, yield stress and yield strain, as a function of C₂-C₈ elastomer content in the blends, all measured at room temperature.

Figure 2.14 : Modules et contraintes en fonction de la teneur en élastomère⁽²³⁾.

La figure 2.14 montre que l'addition de l'élastomère C₂-C₈ dans les copolymères de PP, réduit leur rigidité, (module d'Young). Pour atteindre une résistance au choc à température ambiante au-dessus de 100 J/m, en ajoutant l'élastomère (jusqu'à 20%), il y a une baisse approximative jusqu'à 1.6 GPa (dans le copolymère pur) au niveau du module. La présence d'agent de nucléation permet d'obtenir une structure plus fine de sphérolites dans l'échantillon nucléé de PPcn et tend à donner des valeurs de rigidité élevée par rapport à un échantillon non-nucléé PPc. Ainsi, l'addition de l'élastomère augmente la ductilité des mélanges mais réduit leur rigidité⁽²³⁾.

Des essais de ruptures ont été réalisés sur une gamme avec des vitesses de charge de 0.2 à 2.5 m/s, en utilisant un échantillon entaillé à bord simple. Les résultats montrent que la température de transition fragile-ductile augmente avec la vitesse de refroidissement. Cependant, à la vitesse faible de (0.2 mm/min), on observe un effet opposé, la température

fragile-ductile de transition diminue quand la vitesse de refroidissement est plus élevée. La rupture du PP est également réduite quand la vitesse de refroidissement diminue. Sous le choc, la dureté du PP augmente quand la vitesse de refroidissement est faible. Dès-que les vitesses d'essais sont faibles, le temps de la rupture est réduit. Réciproquement, sous le choc, la résistance à la rupture du PP est augmentée avec une diminution de la vitesse de refroidissement. Cet effet a comme conséquence une déformation plastique plus significative de la région cristalline qui exige une énergie plus élevée. La transition fragile-ductile a été caractérisée par un processus d'activation d'énergie exprimé par l'équation d'Arrhenius. Diminuer la vitesse de refroidissement a comme conséquence une diminution de la barrière d'énergie commandant la dépendance temps-température responsable du comportement de rupture. La diminution du facteur pré-exponentiel correspond à une morphologie possédant une réduction de l'entropie et est conforme à une cristallinité plus élevée. La baisse d'énergie d'activation suggère que la transition fragile-ductile comporte également un processus primaire de relaxation qui est connu pour se produire la plupart du temps dans une structure amorphe. Une cristallinité plus élevée retiendrait les processus primaires de relaxation et la transition fragile-ductile devient plus dépendante des mouvements secondaires des segments de chaînes. Le résultat démontre que le rapport entre la vitesse de déformation, la température, et la mécanique de la rupture du PP peut être non seulement contrôlé par un processus de relaxation moléculaire, mais aussi dépendant de la morphologie du matériau⁽²⁴⁾.

D'autres études ont comparé le comportement à la rupture du PP pur et recyclé. Le recyclage du PP réduit la taille de sphérolites car la quantité de noyaux hétérogènes présents comme impuretés est plus grande. Les valeurs de K_{IC} et de G_{IC} pour le PP recyclé sont inférieures par rapport à celles du PP pur. Les tests de rupture en traction indiquent que le micromécanisme principal de la rupture est la propagation instable de fissures. La taille de la zone plastique déformée, et par conséquent l'énergie absorbée lors de la rupture, est plus grande pour le PP pur que pour le PP recyclé. Ceci semble être dû au fait que le degré de cristallinité du PP pur est inférieur à celui du PP recyclé, car quand on recycle le PP on le chauffe et le processus de chauffage-refroidissement diminue le taux de cristallinité. En outre, le poids moléculaire du PP pur est plus grand et mène à un plus grand nombre de

possibilités d'arrangements moléculaires et la résistance à la rupture est augmentée, ayant pour résultat une ductilité améliorée⁽²⁵⁾.

2.2.3 Mélanges PP/EPDM

Des éprouvettes en PP/éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), obtenues par le procédé de moulage par injection ont été employées pour analyser la morphologie du système biphasique ainsi que l'orientation des particules en caoutchouc dans la matrice PP. Les tests d'impact ont montré qu'avec du contenu d'EPDM, la résistance au choc augmente dans un premier temps avec le taux d'EPDM. Une transition ductile-fragile se produit autour d'un pourcentage d'EPDM de 25% en poids. La résistance au choc est presque divisée par quatre quand le contenu d'EPDM dépasse cette valeur critique. La transition de ductile-fragile peut également être montrée avec l'élongation à la rupture (figure 2.16). L'élongation augmente jusqu'à un pourcentage de 20% en poids d'EPDM, et alors une diminution de l'élongation est observée quand le contenu d'EPDM excède 25% en poids⁽²⁶⁾.

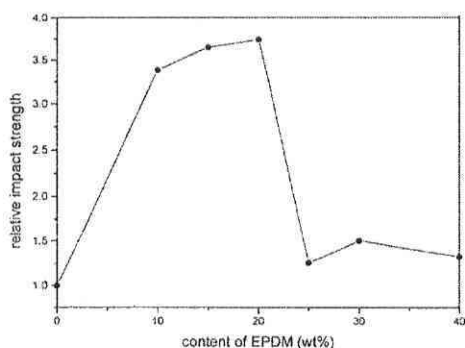


Figure 3. Relative impact strength of PP/EPDM blends as a function of the EPDM content.

Fig. 2.15

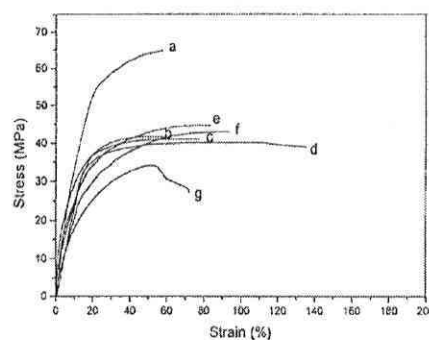


Figure 4. Stress-strain curves of PP/EPDM blends: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 75/25, (f) 70/30, and (g) 60/40.

Fig. 2.16

Figures 2.15 et 2.16 : résistance au choc et contrainte à la rupture de mélanges PP-EPDM⁽²⁶⁾.

Il est un peu étonnant qu'une transition ductile-fragile se produise dans un mélange PP/EPDM. Comment des particules en caoutchouc peuvent-elles donner un polymère fragile au lieu de ductile? L'interprétation de ce phénomène a été étudiée par les techniques telles que la DSC, WAXD, et le SEM pour analyser la structure cristalline ainsi que la séparation de phase. En DSC, il n'y a aucune différence apparente dans le point de fusion et la cristallinité dans le noyau, la zone orientée, et la couronne (figure 2.17 pour un mélange PP/EPDM 70/30)⁽²⁶⁾.

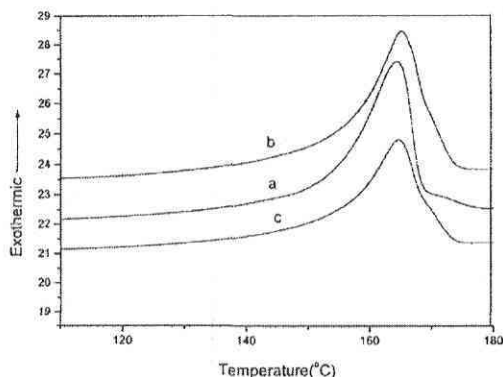


Figure 6. DSC heating curves for 70/20 PP/EPDM blends: (a) the skin, (b) the oriented zone, and (c) the center.

Fig. 2.17

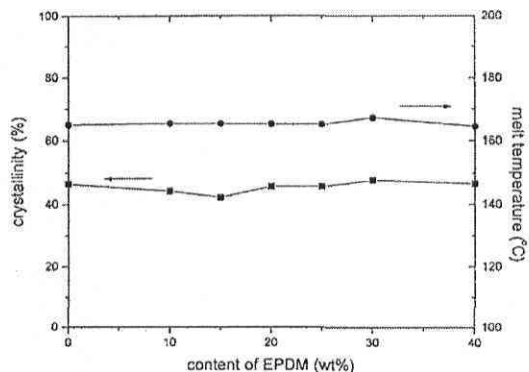


Figure 7. Crystallinity and melting peaks of PP/EPDM blends as functions of the EPDM content for a sample taken from the oriented zone.

Fig. 2.18

Figures 2.17 et 2.18 : DSC et cristallinité de mélanges PP/EPDM⁽²⁶⁾.

La figure 2.18 se rapporte à la cristallinité et la température de fusion dans la zone orientée des mélanges. Aucun changement de cristallinité ou de point de fusion ne peut être observé avec un changement du contenu d'EPDM. Par conséquent, la transition ductile-fragile observée n'a rien à voir avec des changements dans la cristallinité, ou dans le point de fusion des mélanges. Le rapport entre la résistance au choc et la distance entre les particules (épaisseur de la matrice) est montré par la figure 2.19. Une augmentation de la résistance aux chocs (transition ductile-fragile) est observée quand l'épaisseur de la matrice⁽²⁷⁾ est inférieure à $0.35 \mu\text{m}$.

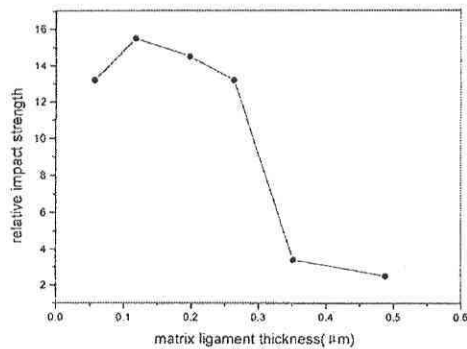


Figure 11. Relative impact strength versus the matrix ligament thickness for PP/EPDM blends obtained by conventional molding.

Fig. 2.19

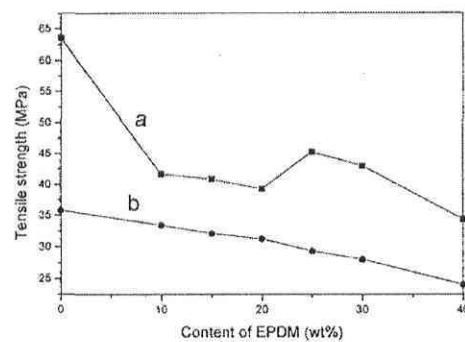


Figure 13. Tensile strength of PP/EPDM blends as a function of the EPDM content by (a) DPIM and (b) conventional molding.

Fig. 2.20

Figures 2.19 et 2.20 : Propriétés mécaniques de mélanges PP-EPDM en fonction de l'épaisseur de la matrice et du pourcentage d'EPDM⁽²⁷⁾.

Le changement de la dimension particulaire et de la forme des particules en caoutchouc sous l'effet du cisaillement peut être expliqué par la séparation de phases et par la miscibilité entre le PP et EPDM. Le processus décomposition spinodale dans les mélanges PP/EPDM a été rapporté par *Inaba*⁽²⁷⁾ puisque le PP dans EPDM est miscible à 43%. Celle-ci est accentuée sous l'effet du cisaillement car le contenu d'EPDM est faible (10% en poids), par conséquent les particules en caoutchouc deviennent plus petites. L'augmentation de la miscibilité va également gêner l'orientation du PP et EPDM, de sorte que les particules d'EPDM vont être presque sphériques, puisque la résistance à la traction est principalement reliée à l'orientation moléculaire. L'orientation réduite du PP peut également être montrée par les changements de la résistance à la traction des mélanges en fonction du contenu d'EPDM, comme le montre la figure 2.20. La résistance à la traction du PP diminue nettement de 63 à 42 MPa quand 10% d'EPDM est ajoutée. Avec une augmentation du contenu d'EPDM, l'effet du cisaillement va induire la séparation de phases entre le PP et EPDM, comme cela a déjà été montré par l'augmentation de la dimension particulaire en caoutchouc⁽²⁷⁾. L'ajout d'EPDM va créer des bulles ainsi qu'une interface dans la matrice PP ce qui a comme conséquence une diminution des propriétés au choc.

2.3 Nanocomposites à base de PP

2.3.1 Généralités sur les nanocomposites, NCP

Des nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus par mélange d'argile dans un polymère à l'état fondu. En les dispersant au niveau nanométrique, ces minéraux augmentent les propriétés mécaniques ainsi que le niveau d'imperméabilité et la résistance au feu, et ce pour un faible taux de charges⁽²⁸⁾. La difficulté réside cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées sont en général modifiées par des surfactants cationiques, tels que l'alkylammonium. Ces modifications de propriétés sont liées à la morphologie du nanocomposite, qui va de la morphologie intercalée (pénétration des chaînes de polymère entre les feuillets) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets).

Il a été montré que dans le cas du polypropylène, il est nécessaire d'ajouter un compatibilisant comme le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA), afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène et l'argile. Les caractéristiques nécessaires du PP-g-MA ne sont toutefois pas encore bien définies. Cependant le taux de greffage doit être suffisamment élevé, tout en conservant la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice⁽²⁹⁾.

2.3.1.1 Argile

Les argiles sont des minerais naturels dont la composition peut varier selon les régions. Leur pureté peut affecter les propriétés finales des nanocomposites. Cependant, beaucoup de variétés d'argiles sont des aluminosilicates avec une structure qui se compose de feuillets tétraédriques de silice ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) collées sur de l'alumine ($[\text{AlO}_6]^{9-}$) octaédrique. Ces feuillets peuvent être arrangés selon une multitude de formes; dans les argiles de types smectiques, on observe un rapport de 2:1 du tétraédrique à l'octaédrique. La montmorillonite (MMT) est la plus commune des smectiques⁽³⁰⁾. Comme le montre la figure 2.21, les atomes d'oxygène de chaque feuillet octaédrique d'alumine appartiennent également à la silice contiguë (tétraédrique).

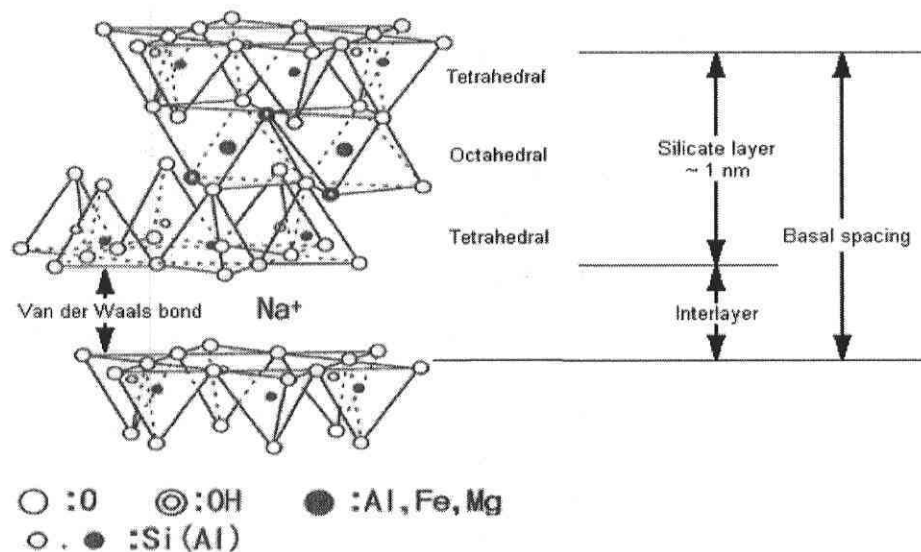


Figure 2.21 : Illustration schématique des arrangements d'atomes dans la Montmorillonite⁽³¹⁾.

Ces couches sont liées par des liaisons de Van der Waal et organisées dans des empilements avec un espace régulier entre elles appelé la couche intercalaire ou galerie. Dans les couches, une substitution isomorphe des atomes comme Al^{3+} avec Mg^{2+} ou le Fe^{2+} peut se faire, donnant un excès de charge négative, dont la quantité caractérise chaque type d'argile et est définie par la capacité d'échange de charge (CCE). La valeur de CCE pour la MMT dépend de son origine minérale, elle est en général de 0.9-1.2 meq/g. Les cations d'argile tels que Na^+ , Li^+ ou Ca^{2+} sont sous forme hydratés dans leur état d'équilibre. Cette charge négative excessive montre que la MMT non modifiée est seulement miscible avec des polymères hydrophiles comme l'oxyde de polyéthylène et l'alcool polyvinylique^(32,33,34). Afin de rendre possible la miscibilité de la MMT avec d'autres genres de polymères, il est essentiel de remplacer les ions alcalins par des agents tensioactifs cationiques organiques, tels que l'alkyl ammonium. De cette façon, l'argile peut être organophile, c'est-à-dire capable de former un nanocomposite avec une matrice organique. Plusieurs autres traitements extérieurs peuvent être appliqués aux argiles afin de les rendre organophiles et les rendre plus aptes à être dispersées dans la matrice de polymère. Il faut indiquer que les

couches (plaquettes) ne sont pas totalement rigides, mais ont un certain degré de flexibilité, et ce dispositif peut affecter le comportement mécanique du matériau résultant.

2.3.1.2 Argile modifiée

La modification de la polarité de l'argile pour fournir un caractère organophile est une condition essentielle pour une intercalation et une exfoliation réussie. Pour augmenter la distance interfoliaire, l'argile doit être traitée au moyen d'un échange ionique avec un cation organique tel que l'ion alkyl ammonium. Les techniques de laboratoire utilisées pour former des ions d'alkyl ammonium dans la couche intercalaire utilisent généralement une réaction d'échange ionique en solution (schématiquement illustré par la figure 2.22). Évidemment ce traitement s'ajoute au coût de l'argile mais, l'argile est relativement bon marché en tant que matière première. Le traitement chimique externe doit non seulement rendre l'argile organophile en améliorant le mouillage avec le polymère apolaire, mais il doit augmenter la distance interfoliaire entre les lamelles d'argile de la MMT. En effet l'argile traitée est employée même dans les polymères polaires pour lesquels la modification de la polarité de l'argile n'est pas fondamentale. Clairement, à mesure que la quantité d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée de l'ion d'ammonium augmente, l'argile devient organophile. L'introduction d'une plus longue molécule organique dans la structure d'argile aide à augmenter la distance entre les couches intercalaires. Pour cette raison l'hexadecyl-triméthyl-ammonium⁽³⁵⁾ ou dioctadecyl-diméthyl-ammonium⁽³⁶⁾ peuvent être employés. Une autre alternative consiste à co-intercaler entre les lamelles d'argile un monomère insaturé et le faire réagir avec le PP par une réaction de greffage radicalaire⁽³⁷⁾.

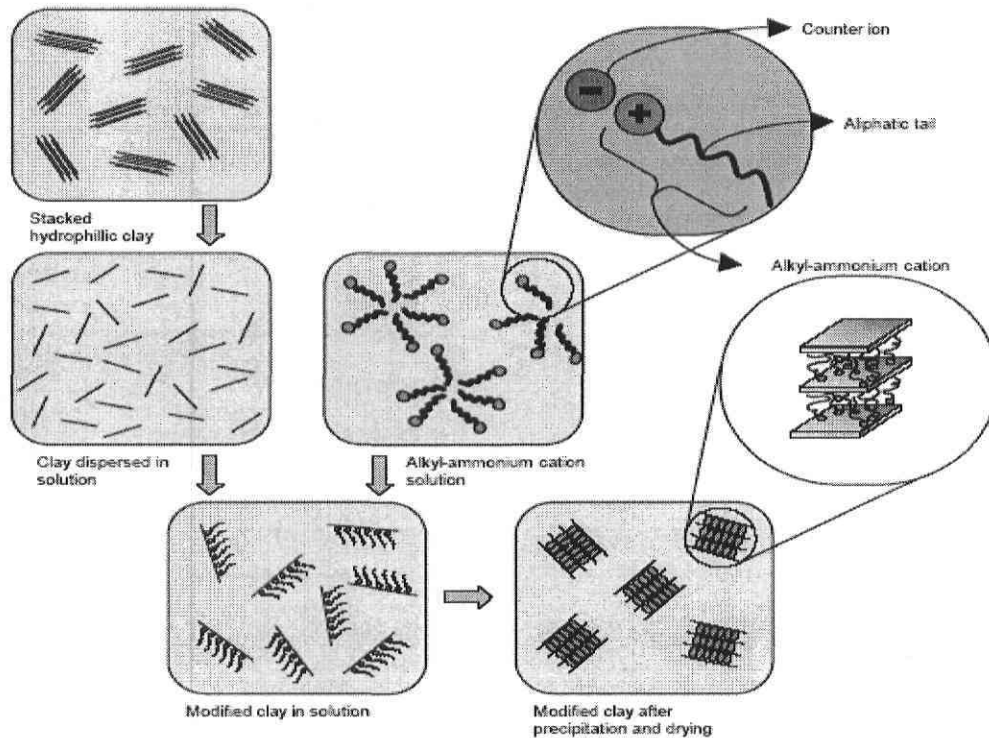


Figure 2.22 : Illustration schématique du traitement de la surface de l'argile Montmorillonite⁽³⁵⁾.

2.3.1.3 PP-g-MA

L'utilisation d'un compatibilisant permet de rendre deux matériaux immiscibles compatibles. Dans la technique d'intercalation de la MMT (montmorillonite), pour obtenir le NCP (nanocomposite polymère) escompté, le traitement extérieur de la MMT et l'ajout d'un compatibilisant sont deux manières différentes et complémentaires pour résoudre le problème de la miscibilité faible entre le PP et l'argile. L'incompatibilité entre le PP et la MMT est, en fait, de nature thermodynamique : l'argile est hydrophile alors que le PP est hydrophobe. Par le traitement extérieur, il est possible de changer la structure de la couche intercalaire de la MMT augmentant l'espace des galeries et modifiant la surface du silicate, mais cet artifice n'est pas suffisant pour rendre la matrice et le renfort compatibles. D'où la

formation de NCP avec des polymères contenant des composants polaires tels que le copolymère styrène/acide acrylique^(38,39,40). D'après *Kavasumi*⁽²⁹⁾ le groupe polaire à ajouter à la chaîne carboné hydrophobe du PP pour le rendre hydrophile est l'anhydride maléique (figure 2.23). Ce genre de produit est habituellement fait par l'extrusion réactive avec un initiateur (peroxyde) qui provoque la formation de radicaux libres par scission de la chaîne du PP. Un tel radical est l'emplacement réactif auquel le groupement d'AM s'attache. Plus d'un groupe peut réagir menant à la rupture des chaînes du PP et à une formation de dimères ou même de trimères.

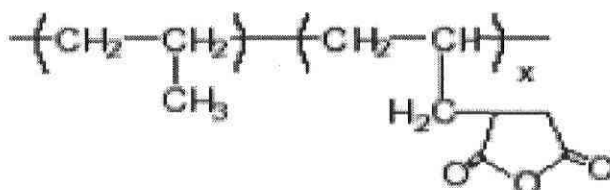


Figure 2.23 : Structure du polypropylène greffé anhydride maléique⁽⁴¹⁾.

Une représentation du PPgMA comme agent tensioactif aliphatique polaire, avec une tête hydrophile et une queue hydrophobe, serait plus approprié que celle généralement utilisée et représentée dans la figure 2.23. Ainsi, dans les mélanges binaires de PP et de MMT modifiée chimiquement, le PPgMA établit un pont en compatibilisant le PP et l'argile. Le squelette carboné de la molécule tend à être maintenu dans la matrice de polypropylène, alors que les atomes d'oxygène dans le cycle d'anhydride maléique peuvent être liés aux groupes hydroxyles des argiles par interactions. La figure 2.24 illustre un arrangement du procédé de dispersion de l'argile⁽⁴²⁾.

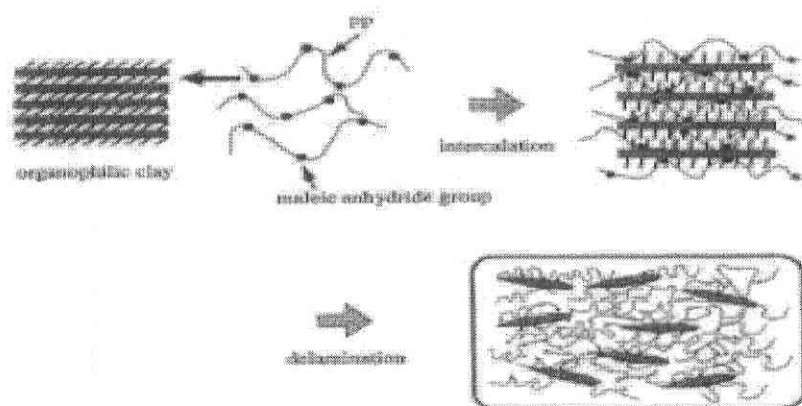


Figure 2.24 : Représentation schématique du processus de dispersion, d'intercalation et d'exfoliation de l'argile⁽⁴²⁾.

2.3.2. Préparation des NCP

La synthèse réussie de nanocomposites nylon-argile par les chercheurs de Toyota^(43,44) a suscité un énorme intérêt dans le monde industriel afin d'obtenir des propriétés physico-chimiques intéressantes à coûts réduits. En ajoutant quelques pour cents en poids d'argile modifiée dans la matrice de nylon lors de la polymérisation in situ⁽⁴⁵⁾, il y a une augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites synthétisés, notamment le module et la résistance à la traction. Cependant, la méthode de synthèse de tels nanocomposites n'a pas un rendement élevé, probablement en raison de la sensibilité chimique des catalyseurs de la polymérisation. Des nanocomposites à base de polyoléfines ont été réalisés avec succès en obtenant une exfoliation relative des lamelles d'argile au sein de la matrice polyoléfine⁽⁴⁶⁾. L'utilisation d'un compatibilisant comme le PP-g-MA (polypropylène greffé anhydride maléique) favorise l'intercalation et l'exfoliation du polymère entre les lamelles d'argile. Ces compatibilisants sont utilisés pour surmonter le manque d'affinité entre le polymère qui est en général hydrophobe et les argiles qui sont hydrophiles. Les nanocomposites à base de PP/argile ont montré une amélioration des propriétés mécaniques pour un taux d'argile aussi faible que 4% en poids⁽⁴⁷⁾. Le module en traction augmente d'environ 40%, tandis que la résistance à la traction augmente de 10%.

Le module en flexion et la contrainte à la rupture⁽⁴⁷⁾ augmentent respectivement d'environ 30% et 25%.

2.3.2.1. Défis thermodynamiques

La formation de NCP est conduite thermodynamiquement et ne se produit spontanément qu'avec un changement d'énergie libre (ΔG) négatif. La dispersion de la MMT dans un polymère exige des contributions enthalpiques suffisamment favorables afin de surmonter les interactions thermodynamiques défavorables⁽⁴⁸⁾. En fait, l'entropie de la conformation des chaînes de polymère diminue quand ces dernières sont forcées à être confinées à l'intérieur de la couche interfoliaire de la MMT. D'autre part, quand une MMT organiquement modifiée est dispersée dans un polymère, deux conditions peuvent théoriquement compenser cette pénalité entropique: la première consiste en une augmentation dans la valeur de l'entropie du système due à une plus grande mobilité des chaînes d'agents tensioactifs. En fait, quand les couches se séparent, elles peuvent s'arranger dans un environnement moins restreint. La deuxième condition est la contribution favorable d'enthalpie obtenue quand le polymère et le PP-g-MA sont mélangés. Cette situation se produit quand les interactions polymère/MMT sont plus favorables comparées à surfactant/MMT^(49,50,51). On l'observe dans la majorité de systèmes basés sur les polymères polaires. Malheureusement, une variation si favorable d'enthalpie n'a pas lieu dans le cas des NCP formés à partir du PP non fonctionnalisé et de la MMT⁽⁵²⁾. En conséquence, c'est l'aspect entropique qui contribue à l'intercalation dans un mélange PP/NC. Afin de compenser la diminution provoquée par l'emprisonnement de chaînes de polymère, un compatibilisant est nécessaire pour une augmenter significativement l'entropie. Le compatibilisant permet d'augmenter l'espace initial de la galerie et la densité de chaînes d'agents tensioactifs dans la couche intercalaire. Cette situation a pu être réalisée grâce à des cations d'argile ayant une longue queue aliphatique. En effet, *Kim*⁽⁵³⁾ a constaté qu'une épaisseur de la couche intercalaire trop faible et une densité de chaîne initiales trop élevées ne sont pas favorables. L'intercalation serait entravée par une galerie trop compacte pour favoriser la diffusion des chaînes du polymère. En conséquence, la MMT modifiée avec différents surfactants permet un meilleur espacement des lamelles d'argile ainsi qu'une densité de chaînes plus faible autour des lamelles d'argile. La structure de la plupart

d'entre elles tend à s'effondrer quand un cisaillement est appliqué pendant le mélange. Ceci signifie que dans un système binaire le gain entropique dû à la plus grande liberté de conformation de chaînes de l'agent tensioactif n'est pas suffisante pour permettre la formation d'une structure hybride. En conséquence, l'étape de mélange, qui est censée être une étape essentielle dans la préparation de NCP pour favoriser le facteur cinétique du processus, est réellement inefficace sur la dispersion parce que les interactions de la matrice/renfort sont trop faibles⁽⁵³⁾. Un résultat semblable a été obtenu par *Alexandre*⁽⁵⁴⁾ en étudiant des composés polyéthylène/NC préparés par polymérisation in situ : ils ont observé que non seulement l'énergie mécanique, mais l'approvisionnement en énergie thermique peut être aussi bien associée à un effondrement partiel de l'exfoliation de la structure. Toutes ces expériences confirment qu'une rangée de lamelles polaires dispersées dans une matrice non polaire est thermodynamiquement instable et les plaquettes tendent à former une structure empilée après cessation du cisaillement⁽⁵⁵⁾. L'instabilité observée dans le mélange binaire du PP et de la MMT provient du fait qu'il n'y a aucune interaction spécifique entre les deux composantes. En conséquence, l'introduction d'une troisième composante PP-g-MA, qui peut induire l'interaction spécifique, est souhaitable pour surmonter un tel problème⁽⁵³⁾.

2.3.2.2. Méthodes de préparation

On distingue essentiellement quatre stratégies pour préparer les NCP.

a- L'utilisation du solvant

Le polymère est solubilisé dans un solvant organique, l'argile est dispersée dans la solution obtenue et par la suite le solvant est évaporé ou le polymère est précipité^(56,57,58). Néanmoins cette technique mène à une dispersion faible de l'argile, sans compter qu'elle est applicable seulement aux polymères qui sont solubles dans les solvants communs, puisqu'une grande quantité de solvant doit être employée pour réaliser la dispersion du renfort et la même quantité de solvant doit être enlevée après le mélange.

b- La polymérisation in situ

Dans une seconde méthode, les problèmes connus auparavant ont été surmontés en mélangeant les silicates au monomère^(59,60,61) en même temps que l'initiateur de polymérisation et/ou le catalyseur^(62,63,64). La réaction est alors une polymérisation intercalaire du monomère. Le monomère intercalé n'est pas nécessairement identique, comme par exemple le diacétone acrylamide⁽⁶⁵⁾. Par cette méthode la formation de NCP avec des polymères non polaires est également possible. Les monomères en fait non polaires peuvent pénétrer plus facilement que leurs polymères respectifs dans la galerie de la couche interfoliaire en raison d'une plus petite perte d'entropie pour l'intercalation^(66,67,68).

c- L'intercalation par fusion

Les silicates sont directement dispersés dans le polymère fondu. L'intercalation du polypropylène entre les lamelles d'argiles est dûe au cisaillement ainsi qu'à la diffusion. Quand des matrices non polaires sont utilisées^(69,70,71), un troisième composant, tel que PPgMA, doit être ajouté au système (matrice argile) pour permettre l'intercalation et l'exfoliation même si l'argile ait été déjà modifié organiquement. Le but de ce nouveau constituant est d'améliorer l'interaction entre le polymère et l'argile en permettant une meilleure compatibilisation^(72,73). L'avantage principal de cette technique est de permettre préalablement grâce au PP-g-MA et au cisaillement mécanique de favoriser essentiellement l'incorporation des chaînes de PP dans l'espace interfoliaire de l'argile^(74,75).

Cho⁽⁷⁶⁾ ont montré que le cisaillement permet ensuite la séparation des lamelles et leur dispersion au sein de la matrice polymère. Les propriétés des NCP dépendent également de la fonctionnalisation du PP-g-MA (notamment le taux de greffage d'AM-anhydride maléique). S'il est trop bas, le compatibilisant peut être inefficace⁽⁷⁷⁾, s'il est trop haut, il peut rendre le groupe principal trop encombrant pour être bien mélangé avec le PP rendant le matériau final cassant^(78,79). En plus, une grande quantité d'AM peut conduire à la dégradation du PP lors du mélange à l'état fondu.

d- L'agent de gonflement

Une autre approche qui vaut la peine d'être mentionnée est techniquement semblable à l'intercalation des lamelles d'argiles. La nouveauté, dans ce cas-ci, est d'utiliser un agent de gonflement⁽⁷⁴⁾ dans la couche intercalaire de la MMT modifiée chimiquement. Cet agent doit avoir son point d'ébullition au-dessous de la température de traitement du matériau afin d'être évaporé puis expulsé quand l'argile modifiée est gonflée permettant ainsi une meilleure diffusion, intercalation de la matrice de PP. Le but est de faciliter la séparation des lamelles au moyen de l'augmentation du volume que l'agent de gonflement fait subir tout en s'évaporant. Quelques exemples d'agent de gonflement peuvent être l'éthylène glycol, ou l'heptane, tous avec un point d'ébullition en dessous de 180°C.

2.3.3. Propriétés des NCP

2.3.3.1. PP/argile

L'utilisation d'argile comme renfort dans les matrices thermoplastiques polymères présente des intérêts. Pour le polypropylène, l'aspect attrayant principal est une augmentation significative de sa rigidité^(80,81,82). De plus, employer l'argile dans une matrice de PP mène à beaucoup d'autres améliorations comme l'augmentation de la contrainte, du module de traction, la cristallisation accélérée⁽⁸³⁾, la baisse de l'inflammabilité^(84,85), la barrière au gaz, la diffusion aux hydrocarbures abaissée, l'amélioration de la résistance aux éraflures et l'augmentation de la température de transition vitreuse (Tg).

Les particules dispersées agissent en tant qu'unités singulières augmentant les propriétés physico-chimiques du matériau nanocomposite. La superficie du renfort qui peut atteindre 700 m²/g, permet d'améliorer les propriétés des nanocomposites⁽⁸⁶⁾. Une des principales caractérisations des NCP est la dispersion de la charge dans la matrice polymère. On peut suivre cette dispersion grâce à la diffraction des rayons X. Une valeur limite dans le taux de charge doit cependant être respectée: au-dessus de 13% en masse d'argile dans la matrice

polymère, une agrégation inévitable de l'argile se produit et la dispersion est de mauvaise qualité^(87,88,89).

Une exfoliation entière de la MMT devrait agir en tant qu'obstacle aux molécules qui diffusent dans le volume du NCP, prolongeant leur chemin de diffusion et, de ce fait, diminuant la perméabilité aux gaz et aux liquides. Avec un taux de seulement de 4%, le volume de gaz dissout dans la matrice peut être réduit⁽⁹⁰⁾. Évidemment un niveau appréciable d'orientation des plaquettes de la MMT est exigé pour fournir une barrière au gaz comme illustré par la figure 2.25.

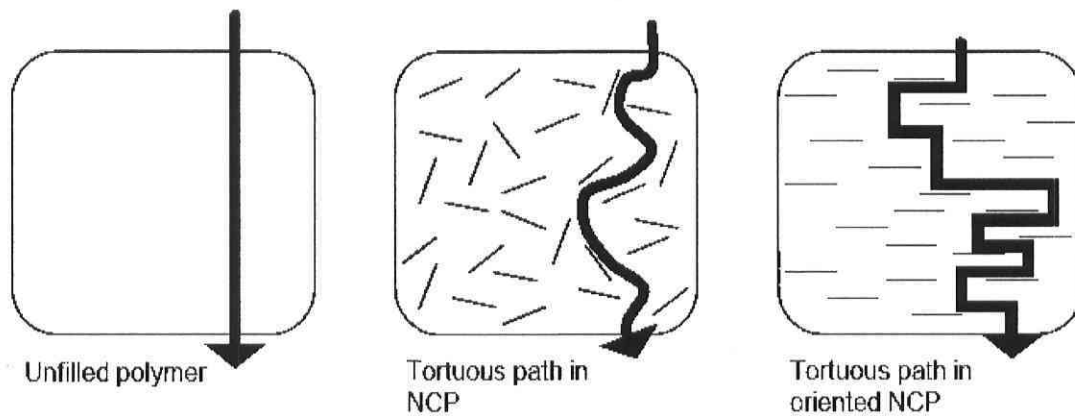


Figure 2.25 : Illustration schématique des NCP comme barrière au gaz⁽⁹⁰⁾.

L'inflammabilité n'est pas favorisée et l'émission de fumée est réduite par l'utilisation de NCP. Cette amélioration est représentée par la figure 2.26 où le taux de perte en masse (évalué par calorimétrie) est tracé en fonction du temps de combustion⁽⁹⁰⁾. Une réduction marquée d'inflammabilité apparaît déjà avec 2% en renfort de MMT; cette réduction peut atteindre 75% (comparé au polymère pur) quand le taux de charge est de 4%.

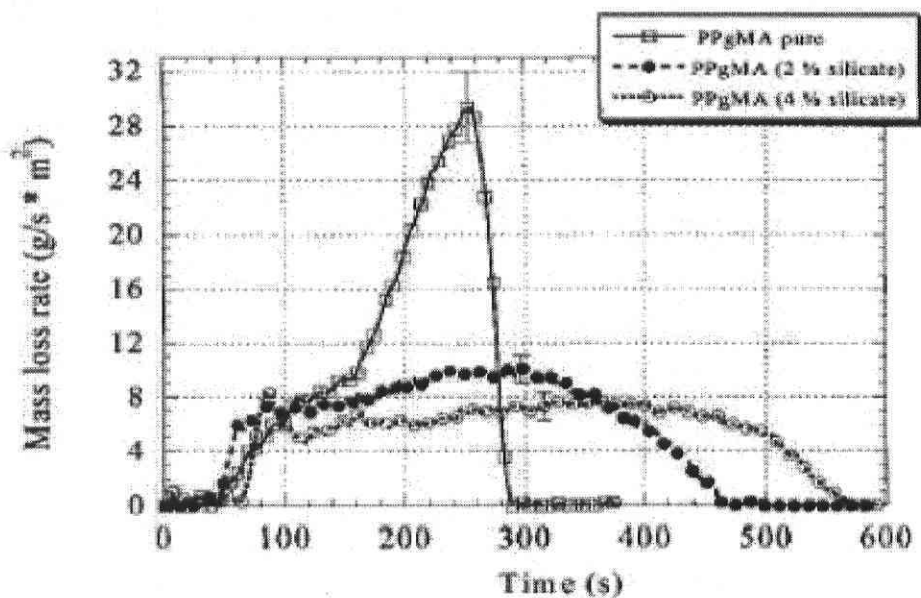


Figure 2.26: Diminution de l'inflammabilité du PPgMA avec le taux de Montmorillonite⁽⁹⁰⁾.

La figure 2.27 montre l'effet du compatibilisant sur l'inflammabilité. Dans ce cas-ci le taux de perte en poids est tracé en fonction du temps. À taux constant en renfort d'argile, l'introduction de 15% de compatibilisant PP-g-MA (augmentant la distance entre les couches de 2.7 nm à 3.5 nm) mène à une diminution et à un élargissement de la courbe. Ce comportement semble dépendre de la formation d'une couche carbonée sur la surface externe de la MMT durant la combustion. Cette couche de carbone agit comme un bouclier empêchant la matrice de PP d'entrer en combustion en présence d'oxygène et empêche le dégagement des produits de combustion. Dans ce cas, 5% de MMT suffisent.

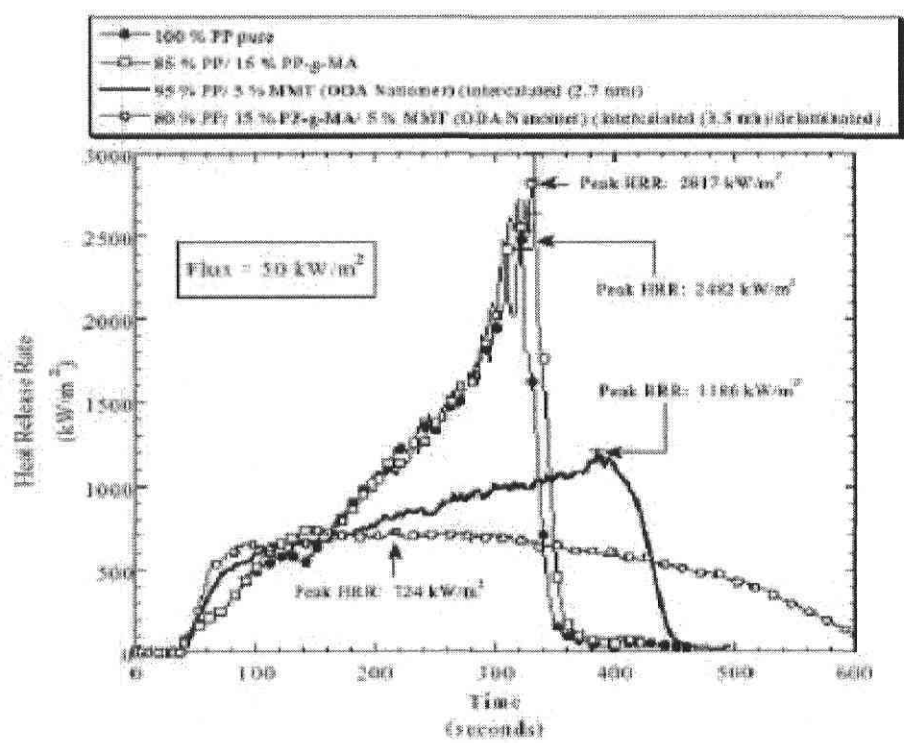


Figure 2.27 : Diminution du taux de perte de chaleur du PP en fonction du temps⁽⁹⁰⁾.

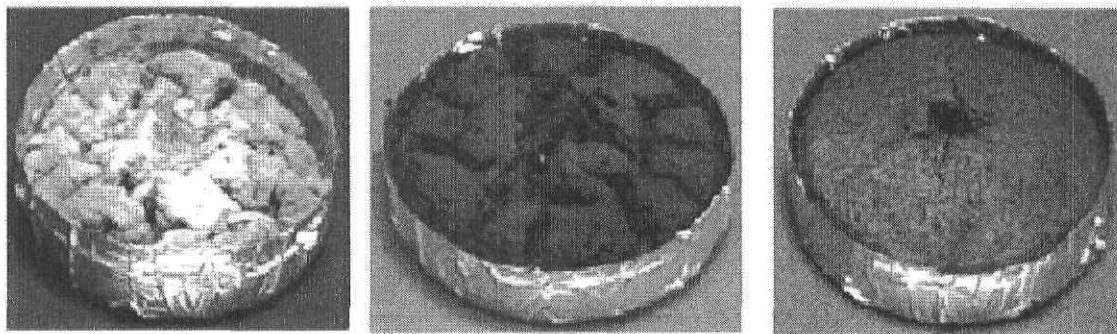


Figure 2.28 : Diminution du taux de perte de la chaleur en fonction de la nature du composé⁽⁹⁰⁾.

La figure 2.28 montre les images de creusets utilisés dans les expériences de gazéification, la composition étant : PP avec 5% en MMT pour l'échantillon de gauche, PP avec 2% en MMT et 15% de compatibilisant pour l'échantillon de centre et PP avec 5% en MMT et toujours 15% de compatibilisant pour l'échantillon de droite. La couche carbonée apparaît clairement en présence de compatibilisant, d'autant plus importante que le taux de MMT est important.

Selon *Svoboda*⁽⁹¹⁾, 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.

2.3.3.2. PP/ Argile/ EPDM

L'intérêt suscité par les nanocomposites PP/argile s'est plus récemment porté sur les composites classiques PP/EPDM. Des nanocomposites, des thermoplastiques vulcanisés (TPV) et des mélanges PP/EPDM ont été préparés par intercalation directe et par fusion⁽⁹²⁾. Des plaquettes d'argile modifiée organiquement ont été utilisées. L'espacement de la couche interfoliaire et la dispersion des lamelles sont considérablement affectés par les forces polaires entre l'argile et la matrice polymère. Avec l'augmentation du taux d'argile, le module en tension des nano composites de TPV/Argile augmente jusqu'à 170% quand le taux en renfort est de 8 % en poids, alors que la résistance à la traction diminue graduellement avec l'augmentation du taux de charge en argile. Les nanocomposites de PP/EPDM ont été préparés de différentes manières. L'ajout d'argile a été fait soit d'abord dans le PP, soit d'abord dans l'EPDM, soit en une fois (tableau 2.6). Dans tous les cas, une augmentation du module a été observée⁽⁹²⁾.

Tableau 2.6 : échantillons à base de PP, Clay et EPDM ⁽⁹²⁾.

| Table 3. Sequences of Blending Materials. | |
|---|-----------------------------------|
| Sequences | Orders of Blending Materials |
| A | PP + EPDM + Clay at one time |
| B | (PP + Clay) Masterbatch + EPDM |
| C | (EPDM + Clay) Masterbatch + PP |

Généralement, les valeurs sont plus élevées pour les mélanges de PP/EPDM ayant une matrice continue sélectivement renforcée PP/argile. Ils se comportent de la même manière que les nanocomposites de TPV (figure 2.29). Il y a cependant une différence importante

entre ces deux cas. La dispersion d'argile dans les domaines en caoutchouc est impossible dans les nanocomposites de TPV parce qu'ils sont déjà réticulés. Dans le mélange PP/argile/EPDM de l'argile dans la phase en caoutchouc est encore possible bien qu'elle soit influencée par l'ordre d'ajout des composés. Le module en tension augmente de plus de 100% par rapport au mélange de PP/EPDM sans argile dans le cas du contenu élevé en EPDM. La situation est semblable à celle des nanocomposites de TPV dans lesquels le module en tension augmente également de manière significative. De manière générale, la résistance à la traction diminue avec l'augmentation du taux d'argile dans la matrice thermoplastique. Elle baisse avec la charge en argile dans les systèmes en caoutchouc tels que SBR, PDMS et EPDM⁽⁹²⁾ (figure 2.30).

Tableau 2.7 : Propriétés mécaniques des mélanges à base de PP-EPDM et Argile-20A⁽⁹²⁾.

Table 4. Mechanical Properties of Various Blending Sequences of the PP/EPDM Blends and Their Nanocomposites With 6 wt% 20A.

| MPa | Without Clay | A | B | C |
|------------------------|--------------|--------------------------|---------------|---------------|
| PP/EPDM = 70/30 | | | | |
| Tensile modulus | 157.3 | 197 (25.2%) ^a | 207.1 (31.7%) | 171.2 (8.8%) |
| Tensile strength | 13.9 | 13.2 | 13.3 | 12.9 |
| PP/EPDM = 50/50 | | | | |
| Tensile modulus | 73.9 | 141.5 (91.5%) | 131.4 (77.8%) | 108.1 (46.3%) |
| Tensile strength | 7.3 | 6.6 | 6.7 | 7.3 |
| PP/EPDM = 30/70 | | | | |
| Tensile modulus | 20.5 | 33.8 (64.9%) | 41.3 (101.5%) | 29.3 (42.9%) |
| Tensile strength | 5.4 | 4.5 | 6.8 | 5.7 |

A: PP + EPDM + 20A.
 B: (PP + 20A) + EPDM.
 C: (EPDM + 20A) + PP.
^aPercent increase.

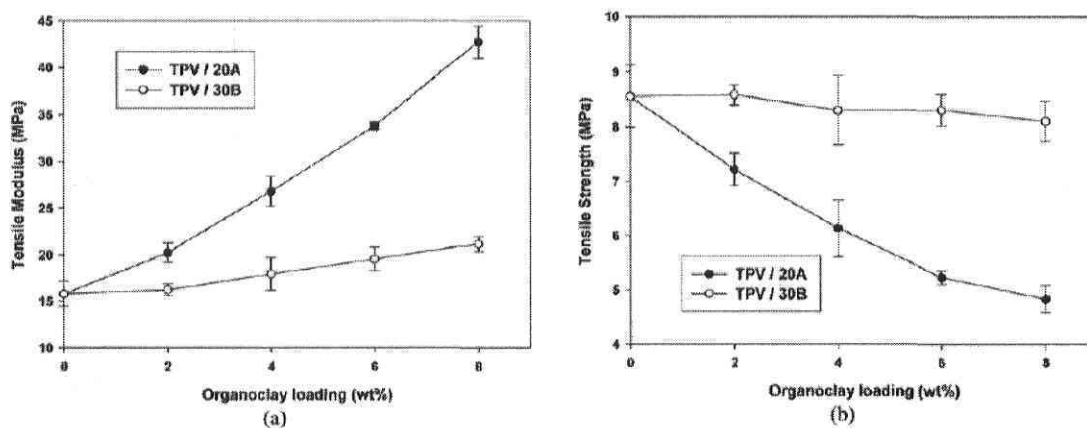


Fig. 3. Mechanical properties of TPV nanocomposites with organoclay loading. (a) Tensile modulus; (b) tensile strength.

Figure 2.29 : Propriétés mécaniques des TPV⁽⁹²⁾.

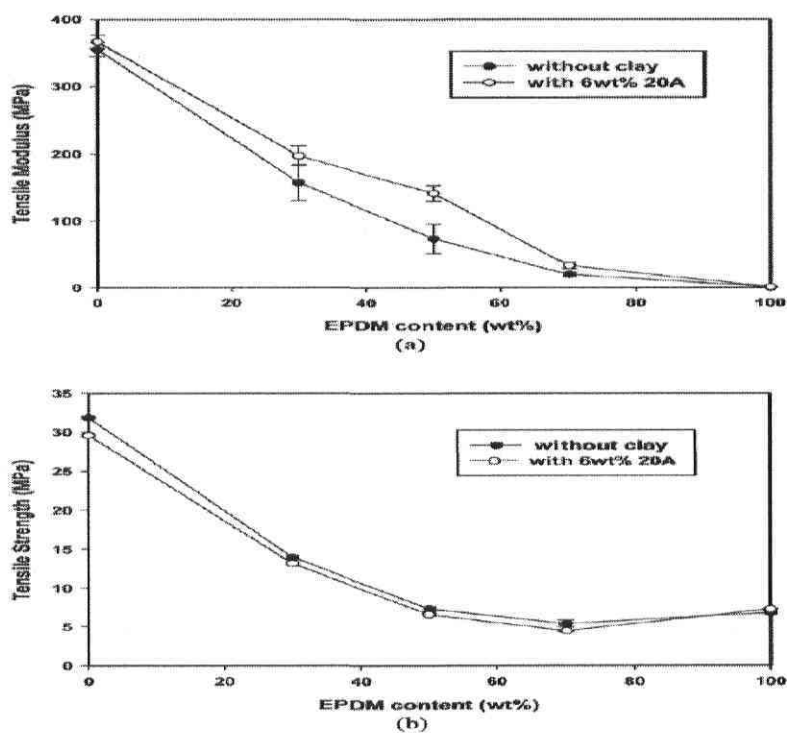


Figure 2.30 : Propriétés mécaniques des échantillons avec et sans argile en fonction du pourcentage d'EPDM⁽⁹²⁾.

2.4. Conclusion générale

Cette revue de la littérature a montré que l'ajout des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère permet d'améliorer les propriétés suivantes :

- a) Propriétés mécaniques
- b) Propriétés thermiques
- c) Propriétés barrière au gaz

Une telle amélioration est cependant conditionnelle à une exfoliation des lamelles d'argile et leur dispersion au sein de la matrice polymère. Cependant, l'amélioration des propriétés mécaniques (module, contrainte à la rupture) se fait au détriment des propriétés chocs et de la ductilité du matériau.

2.5. Objectif

L'objectif de ce travail est d'augmenter à la fois le module, la contrainte à la rupture ainsi que la ductilité et les propriétés chocs.

Pour cela, nous avons choisi le mélange suivant : PP/EPDM/Argile. L'argile servirait à augmenter le module alors que la phase EPDM aurait pour rôle l'augmentation de la ductilité et des propriétés chocs.

Ce travail a donc pour but d'examiner les conditions de mise en œuvre permettant d'atteindre une bonne dispersion à la fois de la phase EPDM et de l'argile au sein de la matrice PP.

Dans un premier temps, la composition des mélanges à base de polypropylène, de PPgMA et d'argile a été choisie. Cette composition est la suivante : 90%PP-5%PP-g-MA-5%Argile pour l'échantillon standard car elle permet d'obtenir des résultats corrects au niveau de l'intercalation et exfoliation aux rayons X ainsi qu'au niveau des tests en traction (module et extension à la rupture). Ensuite, les facteurs de l'opération de mélange dans le mélangeur interne ont été optimisés afin d'obtenir les meilleures conditions d'exfoliation de l'argile dans la matrice polypropylène. Une fois les échantillons préparés, ils sont ensuite moulés puis pressés pour obtenir des échantillons homogènes. Les techniques d'analyses utilisées sont la diffraction des rayons X suivi de la microscopie électronique à transmission (TEM), ainsi que des tests mécaniques en traction et en résistance au choc.

3.1. Optimisation des facteurs lors de la mise en forme des nanocomposites

3.1.1. Effet de la nature d'argile sur l'exfoliation

Deux types d'argile ont été utilisés : Cloisite 15A et Cloisite 20A. Les échantillons moulés sont analysés par diffraction des rayons X.

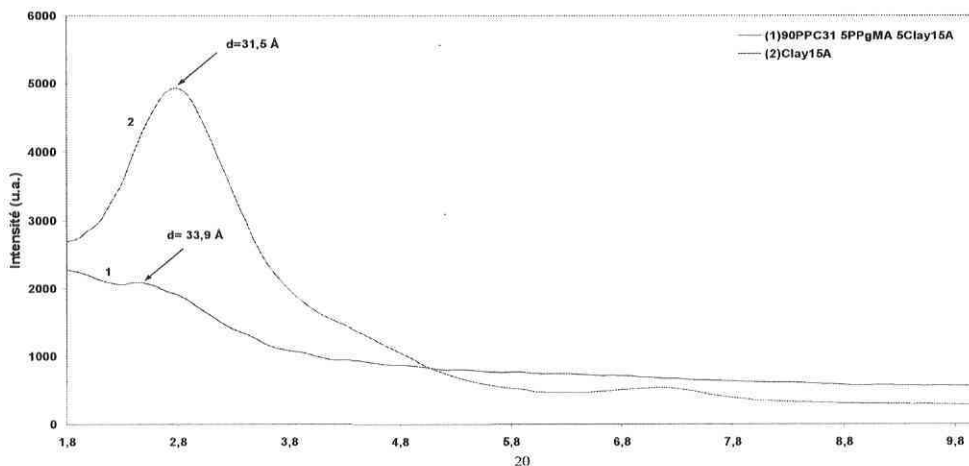


Figure 3.1 : Diffraction des rayons X du mélange 90%PP-5%PPgMA-5%C15A.

La figure 3.1 montre une différence de 2.4\AA entre la distance de Bragg (équation 1.1) des lamelles d'argile de l'échantillon de polymère chargé et celles de l'argile pur (Cloisite 15A). Ceci permet d'affirmer que l'intercalation des lamelles d'argile a lieu mais pas l'exfoliation qui se serait traduite par la disparition du pic de diffraction.

La figure 3.3 concerne les échantillons préparés avec la Cloisite 20A et montre une différence nette entre la distance de Bragg des lamelles d'argile de l'échantillon chargé et celle de l'argile pure. Cette différence de $8,3\text{\AA}$ correspond à une augmentation de la distance interfoliaire des lamelles d'argile dans l'échantillon. De plus, le pic est beaucoup moins prononcé. Ceci permet de dire qu'il y a intercalation et une exfoliation relative. Ces résultats ont été confirmés par ailleurs par le TEM (figure 3.2).

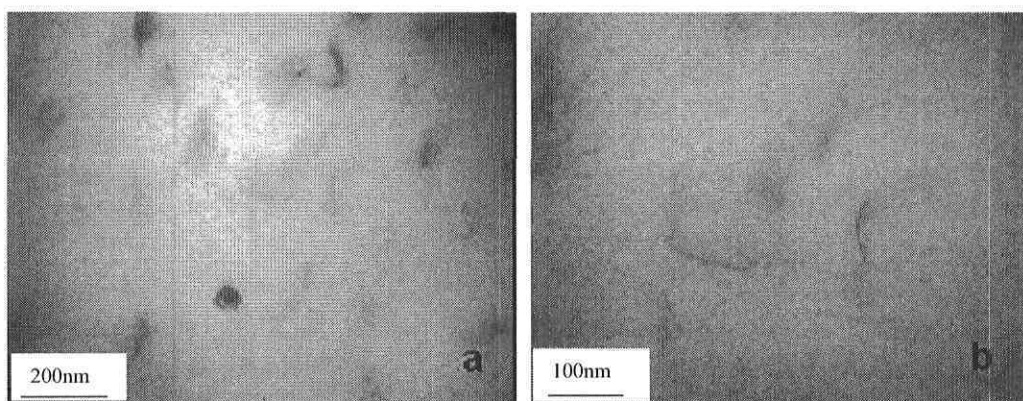


Figure 3.2: 90%PP 5%PP-g-MA 5%Argile-20A : a) 60 000X) et b) 150 000X

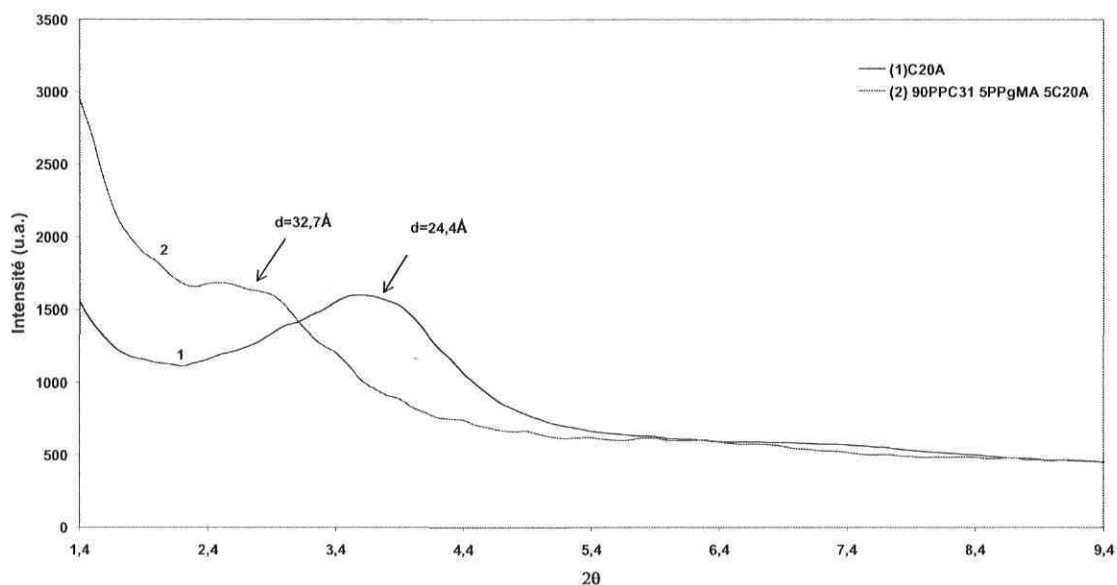


Figure 3.3 : Diffraction des rayons X du mélange 90%PP-5%PP-g-MA-5%Argile-20A.

Le choix s'est donc porté sur la Cloisite 20A, l'étude s'est ensuite intéressée au choix du compatibilisant : le PP-g-MA. Trois types de compatibilisants ont été testés afin d'obtenir la meilleure compatibilisation entre la matrice et l'argile (Cloisite 20A).

3.1.2. Choix du compatibilisant

La figure 3.4 présente les résultats de diffraction des rayons X de mélanges nanocomposites à base de PP, PP-g-MA et d'argile (Cloisite 20A). Les tests ont été réalisés avec trois types de PP-g-MA (3000, 3002, 3150). Le compatibilisant qui donne les meilleurs résultats de l'intercalation et d'exfoliation est le PP-g-MA(3000) car il contient un taux de greffage en anhydride maléique de 1,2% par rapport aux deux autres qui sont respectivement de 0,2% et 0,5%. Plus le taux de greffage est élevé dans l'échantillon chargé, meilleures sont l'intercalation et l'exfoliation des lamelles d'argile.

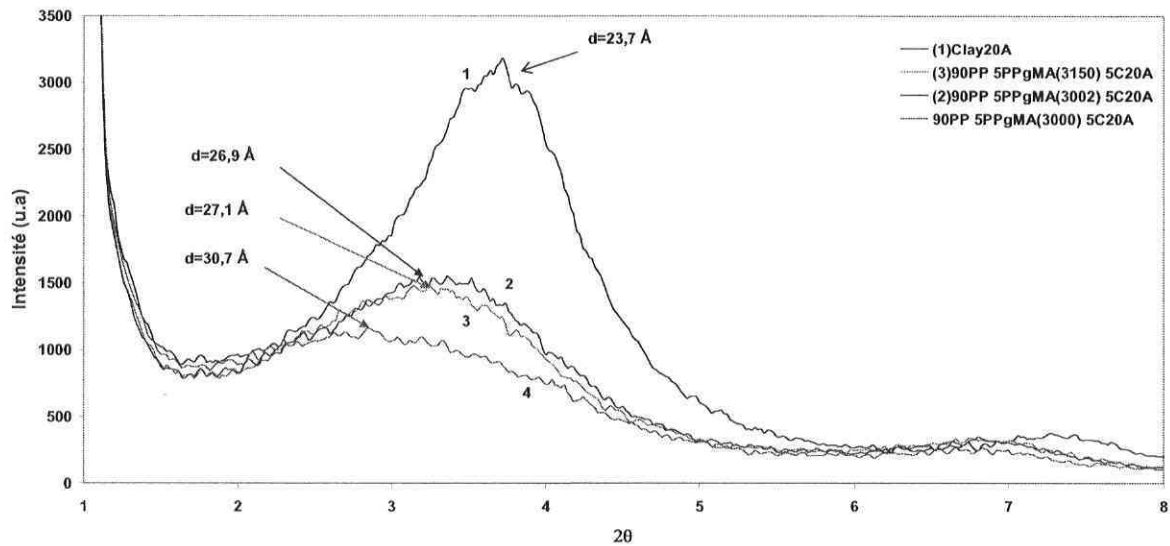


Figure 3.4 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP/5PPgMA/5Argile-20A avec des compatibilisants différents.

Après avoir choisi le type d'argile ainsi que le meilleur compatibilisant, il reste à présent à déterminer quel taux d'argile donne les meilleurs résultats.

3.1.3. Effet du pourcentage d'argile sur l'exfoliation

Des échantillons ont été préparés avec des taux en renfort d'argile (Cloisite 20A) variant de 3 à 11% en poids. La figure 3.5 montre que le spectre de diffraction des rayons X des échantillons n'est pas le même selon le taux d'argile. Plus le taux est élevé plus l'intensité est élevée. C'est un effet de dilution. Le meilleur résultat obtenu pour l'intercalation et l'exfoliation est obtenue avec les taux de 3% et 5% en argile. Le taux de 5% a été choisi car il permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques.

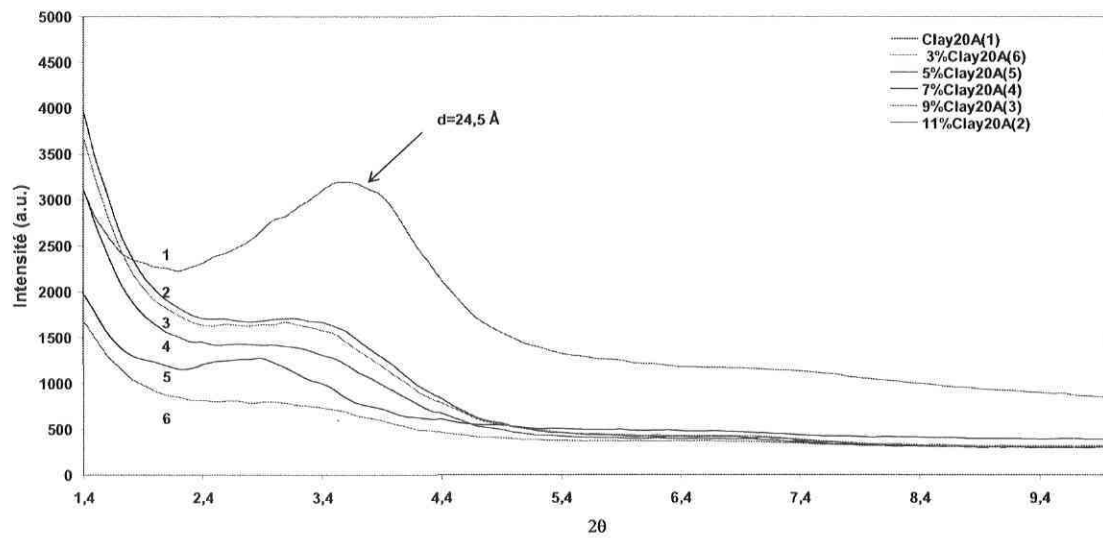


Figure 3.5 : Diffraction des rayons X du mélange PP/PPgM/Argile-20A avec des pourcentages d'argile différents.

La température de moulage des échantillons a ensuite été déterminée.

3.1.4. Effet de la température de malaxage sur l'exfoliation

Des échantillons ont été préparés avec un taux en renfort d'argile (Cloisite 20A) de 5% en poids. Le meilleur résultat obtenu pour l'intercalation et l'exfoliation a lieu aux températures de 180°C et 210°C (figure 3.6).

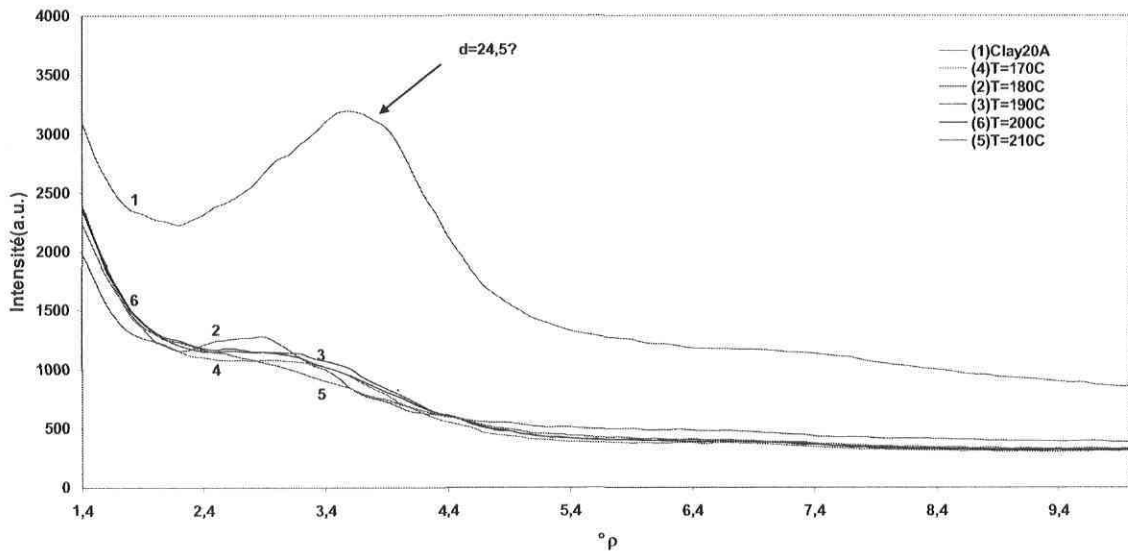


Figure 3.6 : Diffraction des rayons X du mélange 90PP-5PPgMA-5C20A à différentes températures.

La température de 180°C a été choisie car à 210°C le surfactant, la matrice ainsi que le PPgMA commencent à se dégrader (figure 3.7). À partir de la température de 180°C le PPgMA 3000 commence à se dégrader.

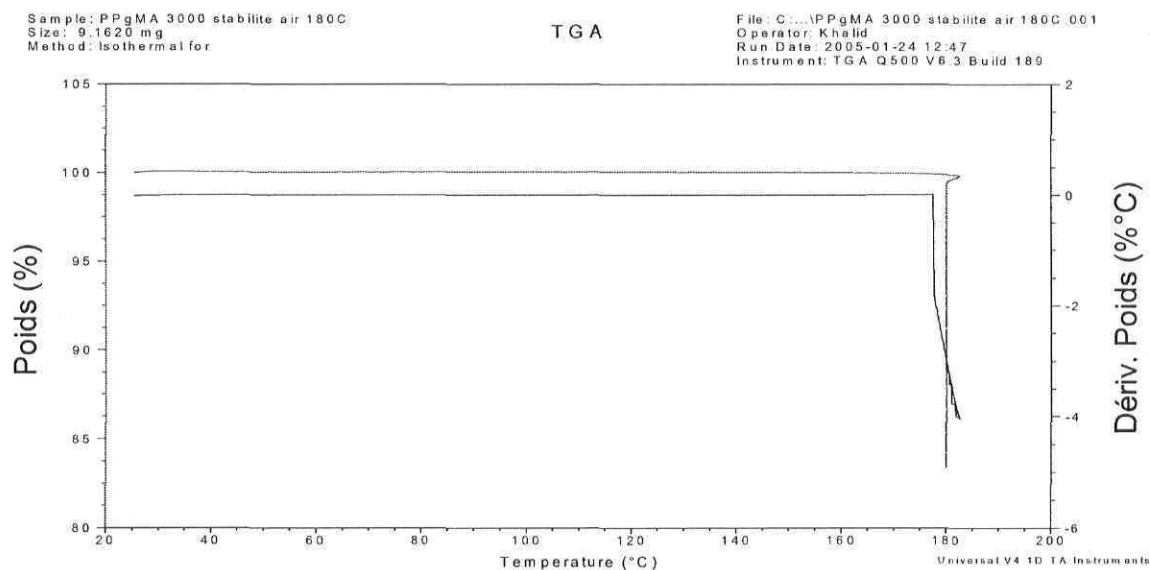


Figure 3.7 : Isotherme du PP-g-MA 3000.

La composition des mélanges et la température de malaxage ont été déterminées, il reste à voir combien de temps l'échantillon doit rester dans le mélangeur interne pour obtenir sous l'effet du cisaillement une meilleure diffusion du polymère entre les lamelles d'argile et atteindre à la fois l'intercalation et l'exfoliation souhaitées sans que l'échantillon subisse une dégradation thermique. La stabilité thermique des produits a été vérifiée par thermogravimétrie à 180°C.

3.1.5. Effet du temps sur le malaxage de l'échantillon

La figure 3.8 montre la diffraction des rayons X du même échantillon dont la composition est: **90%PP-5%PP-g-MA-5%C20A** à des temps différents. Il n'y a pas de différences significatives entre ces temps, mais le temps de 10 minutes de malaxage de l'échantillon dans le mélangeur interne semble être un bon compromis pour préparer les échantillons et obtenir l'intercalation et l'exfoliation de l'argile (Cloisite 20A). Si l'échantillon reste trop longtemps dans le mélangeur interne, la matrice ainsi que le compatibilisant et le surfactant peuvent se dégrader thermiquement.

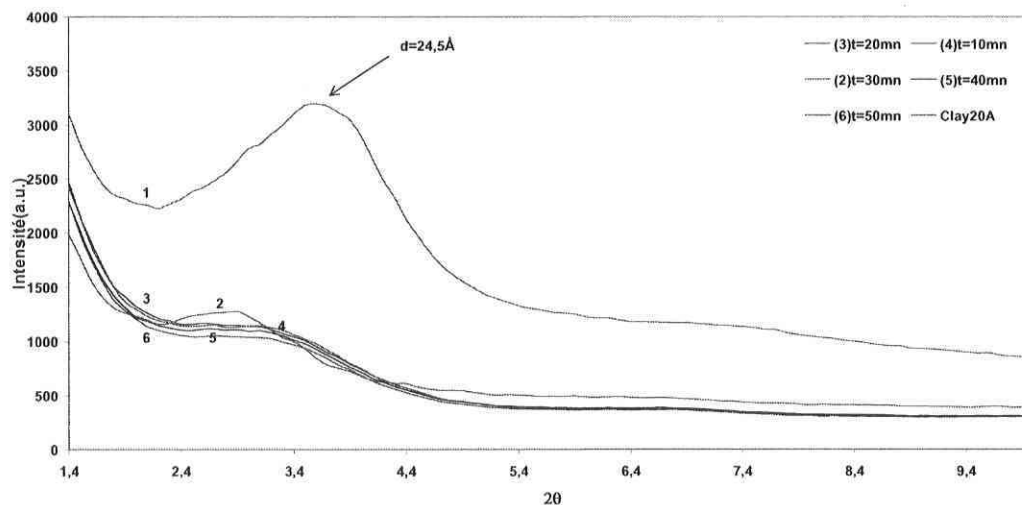


Figure 3.8 : Diffraction des rayons X du mélange 90%PP-5%PPgMA-5%C20A à des temps différents.

Les paramètres de la composition des mélanges ont été optimisés, il reste à voir la vitesse du rotor du mélangeur interne permettant d'obtenir des échantillons homogènes avec les propriétés mécaniques escomptées.

3.1.6. Effet de la vitesse de malaxage sur l'exfoliation

La figure 3.9 montre le résultat de diffraction des rayons X des échantillons de composition : **90PP-5PPgMA-5C20A** à des vitesses différentes. Il y a une différence significative entre ces différentes vitesses, plus la vitesse augmente plus le cisaillement augmente et moins le signal de diffusion est atténué indiquant une relative exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice PP. Quand les vitesses sont faibles, l'atténuation est meilleure, donc proche des propriétés recherchées. Les vitesses qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats sont 30rpm et 60rpm. La vitesse de 60rpm est un bon compromis comme le confirment les clichés TEM (figure 3.2).

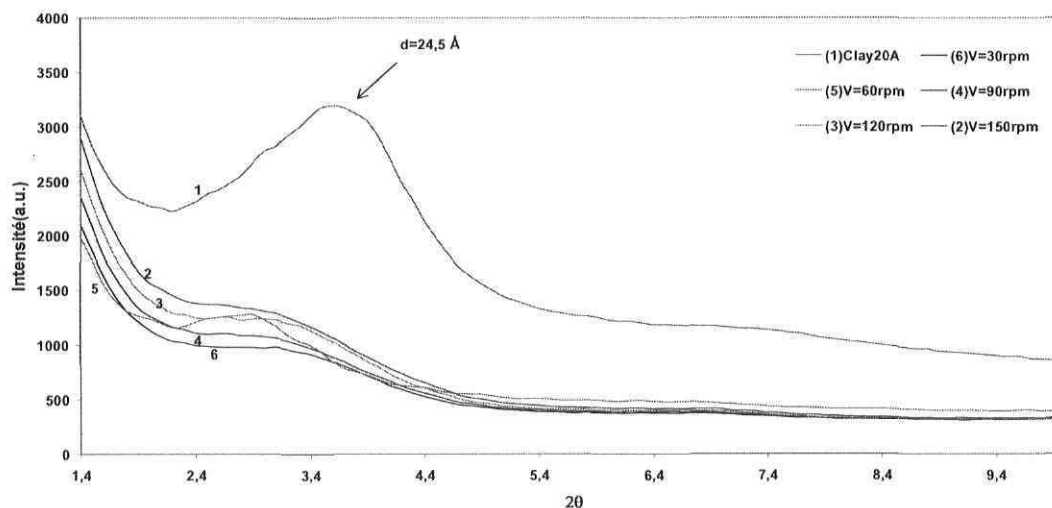


Figure 3.9 : Diffraction des rayons X du mélange 90%PP-5%PP-g-MA-5%C20A à des vitesses différentes.

En effet, pour l'échantillon standard *90%PP-5%PP-g-MA-5%C20A* aux grossissements (60K et 150K) il y a bien intercalation et exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice polymère.

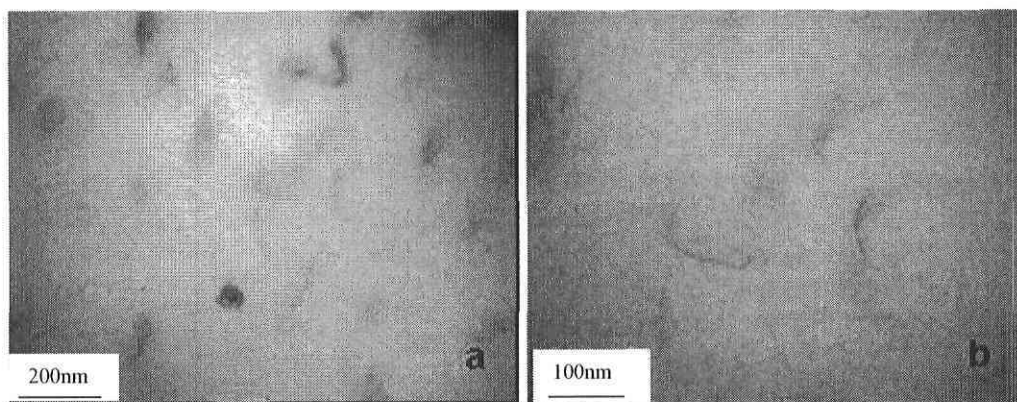


Figure 3.10: 90PP/5PP-g-MA/5Argile-20A, a) 60 000X) et b) 150 000X)

3.2. Propriétés du mélange optimisé

3.2.1. Comparaison des clichés TEM de mélanges s'écartant des conditions optimisées.

Quand la vitesse de mélange est de 30rpm et la température de 180°C (figure 3.11), l'exfoliation et l'intercalation des lamelles d'argile dans la matrice PP sont faibles et il y a beaucoup d'agglomérats comparés à la figure 3.10 pour laquelle les conditions opératoires sont identiques sauf que la vitesse est de 60rpm.

1) *Vitesse 30rpm*

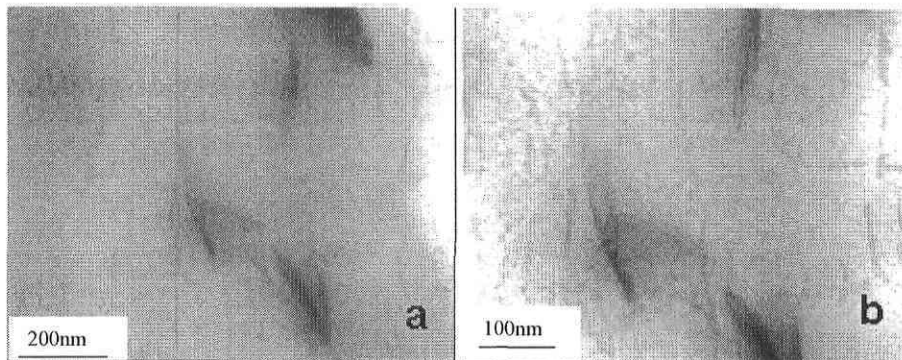


Figure 3.11 : 90%PP/5%PPgMA/5%Argile-20A, a) 80 000X) et b) 120 000X

2) *Température 210°C*

Quand la température est de 210°C et la vitesse de 60rpm comme le montre la figure 3.12, la dispersion des lamelles d'argile est meilleure mais sous forme d'agglomérats ce qui entraîne un échantillon hétérogène avec une mauvaise exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice de polypropylène comparée à la figure 3.10 qui a été réalisée à une température de 180°C.

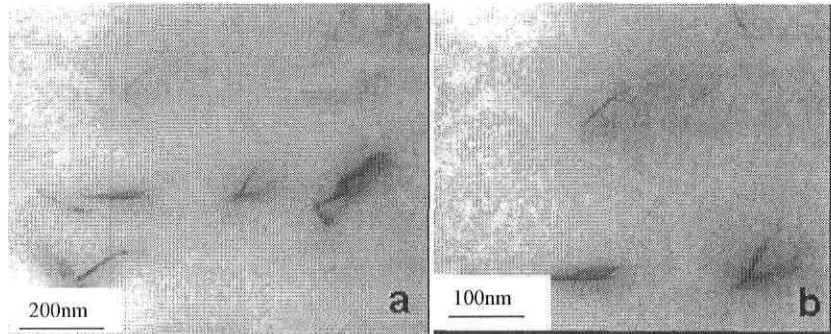


Figure 3.12 : 90%PP 5%PP-g-MA 5%Argile-20A, a) 80 000X et b) 120 000X

3) temps 50mn

Quand le temps de mélange est de 50 minutes, il y a dégradation du surfactant de la matrice et du PP-g-MA même à la température de 180°C, ce qui réduit l'espace inter-foliaire comme le montre la figure 3.13. Une série de lamelles d'argile restent collées les unes aux autres et l'exfoliation est mauvaise comparée à la figure 3.10 qui a été réalisée après un temps de mélange de 10 minutes.

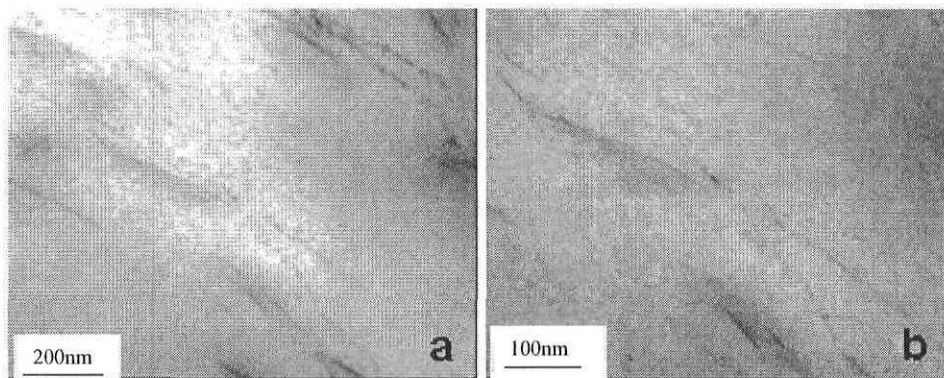


Figure 3.13: 90%PP 5%PP-g-MA 5%Argile-20A, a) 80 000X et b) 120 000X

4) *Argile-20A* 3%

Quand le taux en renfort est de 3% en argile, la dispersion des lamelles d'argile est meilleure mais ces lamelles ne sont pas totalement exfoliées comme le montre la figure 3.14. Certaines lamelles semblent collées les unes aux autres formant de petits d'agglomérats, ce qui entraîne un échantillon hétérogène.

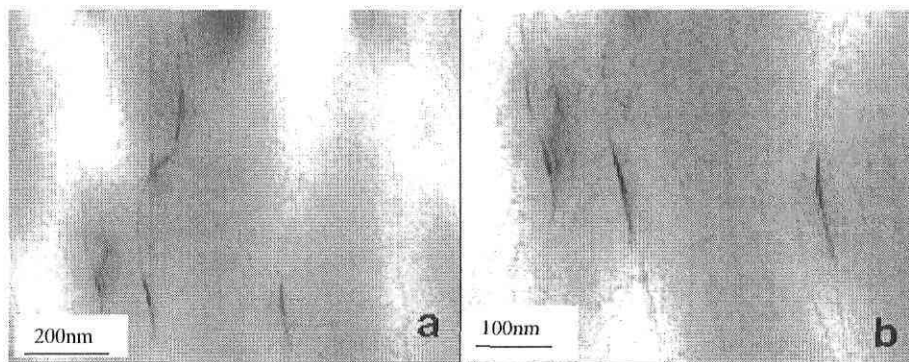


Figure 3.14 : 90%PP 5%PP-g-MA 5%Argile-20A, a) 80 000X et b) 120 000X

5) *PPgMA/Argile=3*

Quand le rapport entre le compatibilisant et l'argile augmente (3), l'exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice de polypropylène est meilleure, comme le montre la figure 3.15.

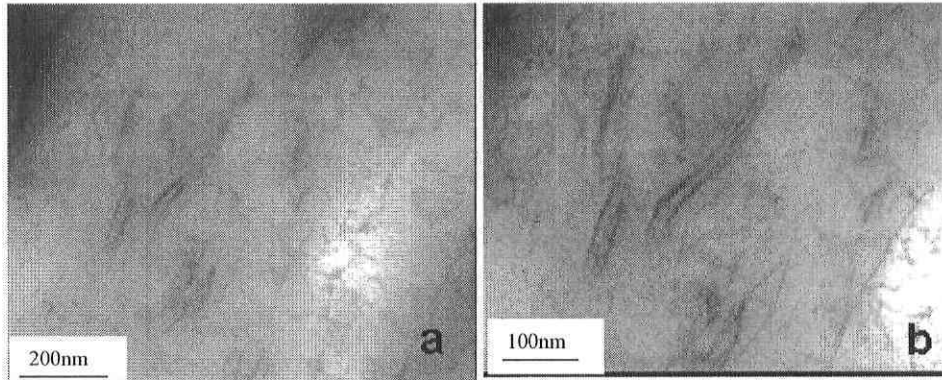


Figure 3.15 : 90%PP 15%PP-g-MA 5%Argile-20A, a) 80 000X et b) 120 000X

Cependant un test de traction indique que les échantillons contenant une teneur en PPgMA élevée deviennent cassants, ce qui se traduit par un module plus élevé comme le montre la Figure 3.16.

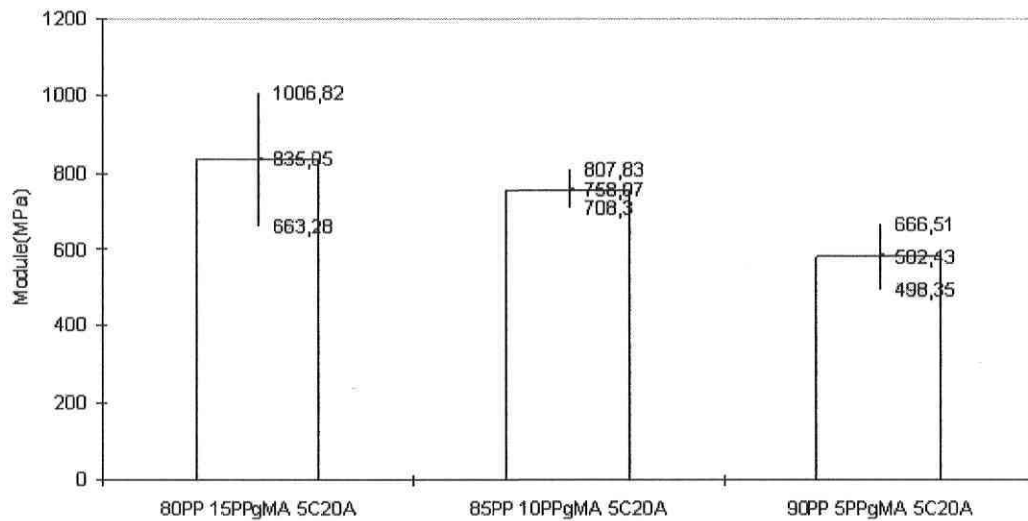


Figure 3.16 : Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP, PPgMA, Argile-20A

Les conditions optimisées concernent les échantillons sans EPDM et à présent, il y a ajout de l'EPDM pour améliorer les propriétés mécaniques.

3.2.2. Ajout d'EPDM-tests mécaniques

Des tests mécaniques en traction de différentes compositions ont permis de mesurer le module. La figure 3.17 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 dans les conditions d'optimisation vu ci-dessus.

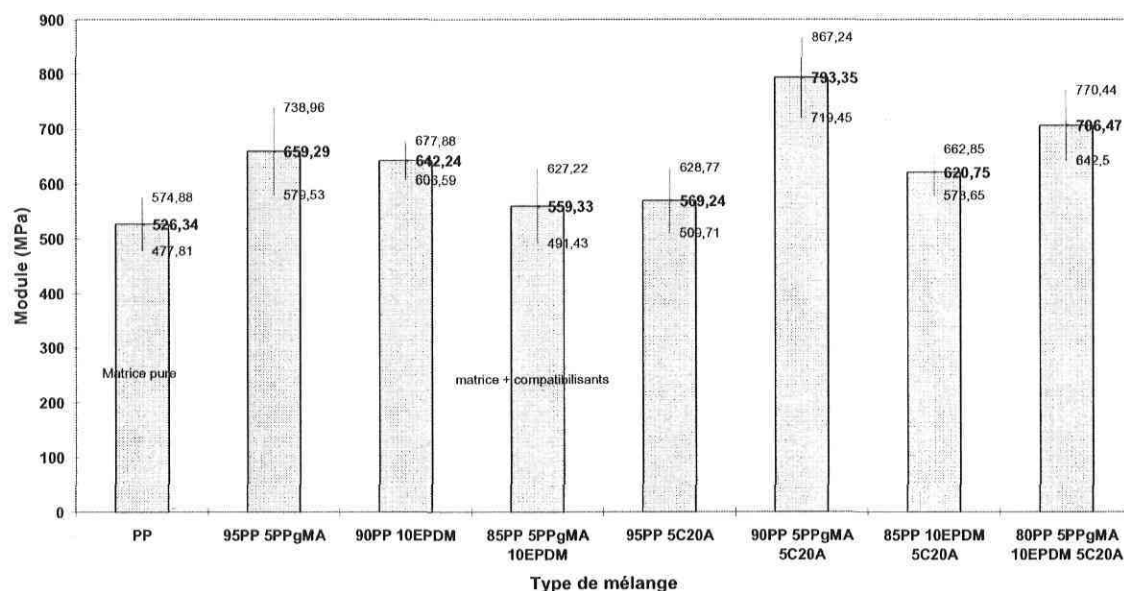


Figure 3.17 : Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP/PPgMA/Argile-20A et EPDM.

La figure 3.18 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).

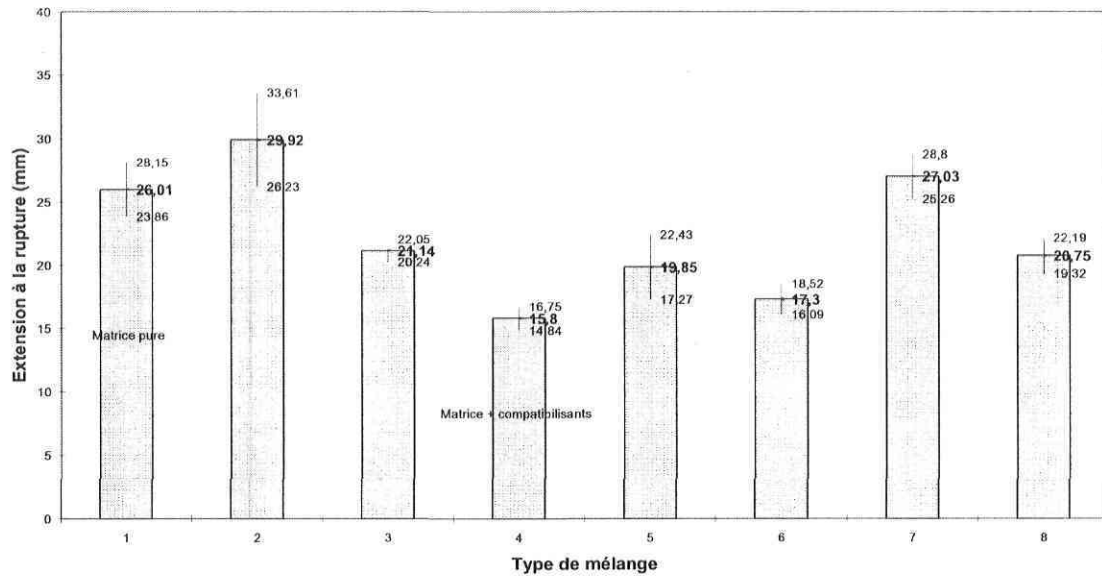


Figure 3.18 : Ductilité des mélanges nanocomposites à base de PP/ PP-g-MA/Argile-20A et EPDM.

La figure 3.19 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.

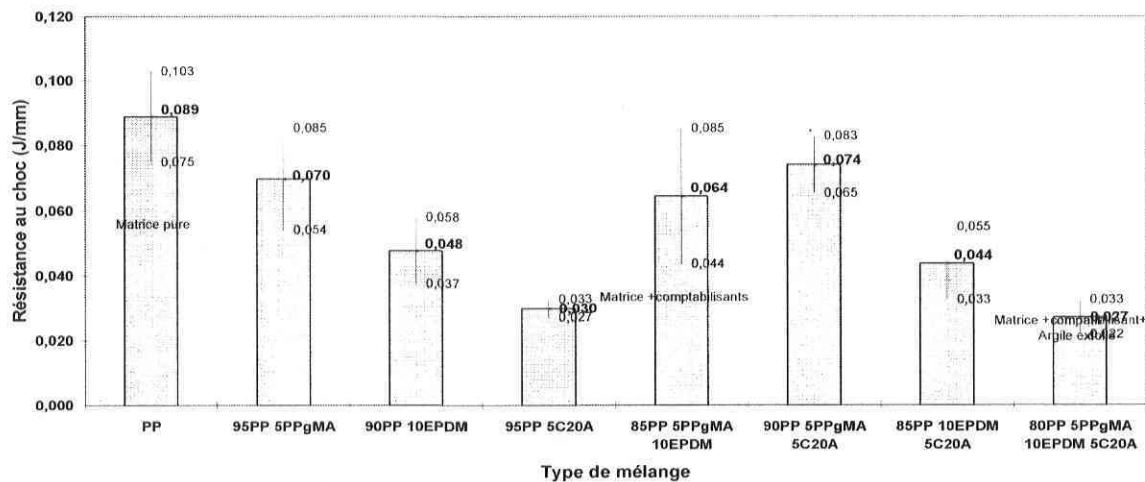


Figure 3.19 : Résistance au choc (Test Charpy) des mélanges nanocomposites à base de PP/ PP-g-MA/Argile-20A et EPDM.

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 3.20 et 3.21 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.

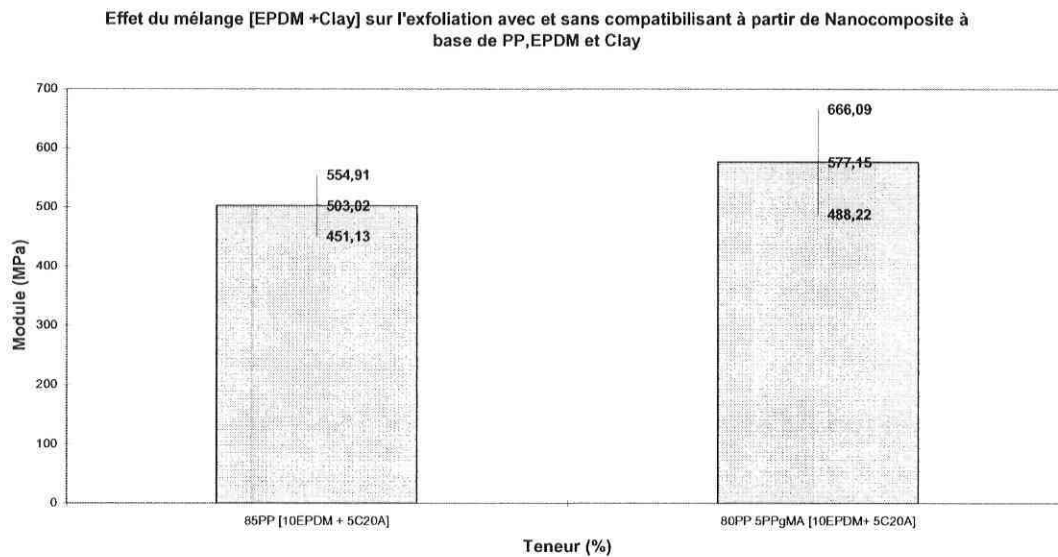


Figure 3.20 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) et du PP-g-MA sur le module.

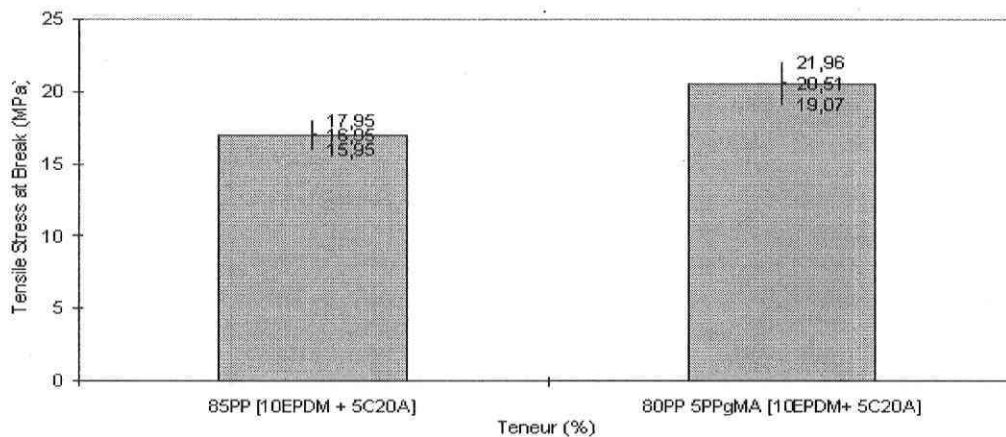


Figure 3.21 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) et du PP-g-MA sur la ductilité.

Ensuite, l'effet du mélange avec l'EPDM sur l'intercalation et l'exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice de polypropylène a été étudié. Deux échantillons de même composition ont été préparés : **80%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-10%EPDM**. Le premier échantillon (témoin) a été préparé en mélangeant dans cet ordre : **80%PP-5%PP-g-MA-5%C20A** durant cinq minutes avant l'ajout de **10%EPDM** pour une durée totale de dix minutes dans le mélangeur interne. Le deuxième échantillon a été préparé en mélangeant d'abord : **10%EPDM-5%C20A** durant cinq minutes dans le mélangeur interne puis **80%PP-5%PP-g-MA** pendant cinq minutes. La figure 3.22 montre le résultat de diffraction des rayons X des deux échantillons ainsi que celui de l'argile pure. Les résultats indiquent que l'intercalation et l'exfoliation des lamelles d'argile est meilleure quand l'échantillon est préparé dans les conditions de l'échantillon témoin.

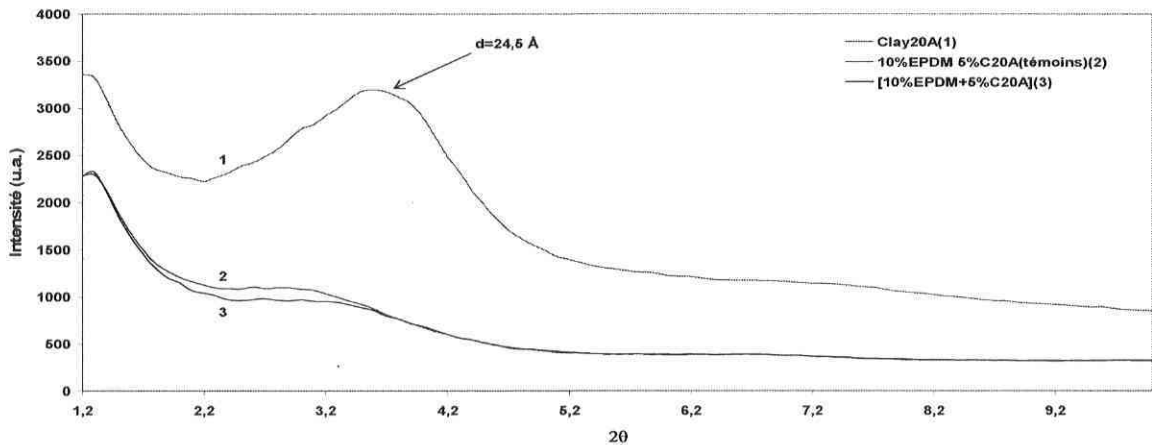


Figure 3.22 : Effet du mélange (EPDM +Argile-20A) sur l'exfoliation.

Pour étudier l'influence du taux d'EPDM, une série d'échantillons a été préparée:

EPDM 0% (90%PP-5%PP-g-MA-5%C20A);

EPDM 10% (80%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-10%EPDM);

EPDM 20% (70%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-20%EPDM);

EPDM 30% (60%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-30%EPDM);

EPDM 40% (50%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-40%EPDM);

EPDM 50% (40%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-50%EPDM);

La figure 3.23 montre les courbes de diffraction des rayons X obtenues. L'échantillon qui donne le meilleur résultat en termes d'exfoliation et intercalation est : ***EPDM40%*** (***50%PP-5%PP-g-MA-5%C20A-40%EPDM***)

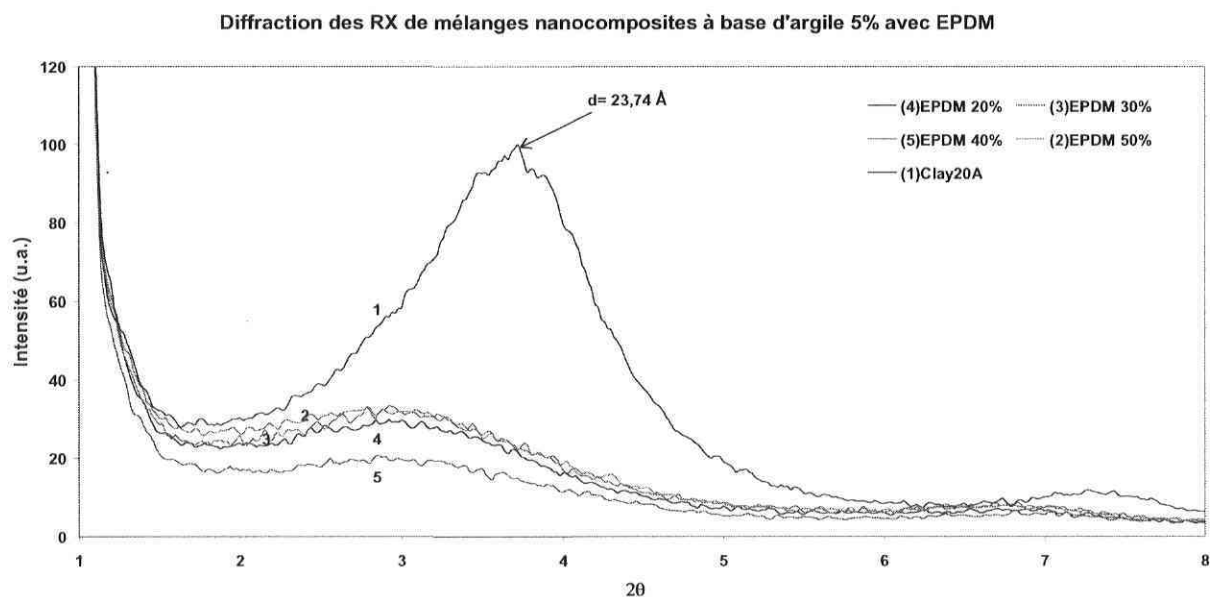


Figure 3.23 : Diffraction des rayons X des mélanges nanocomposites à base de PP, PPgMA, EPDM et Argile-20A.

La figure 3.24 montre le module de traction des différents échantillons contenant la phase élastomère EPDM. Comme attendu, on observe une décroissance du module en fonction de la teneur en EPDM dans l'échantillon.

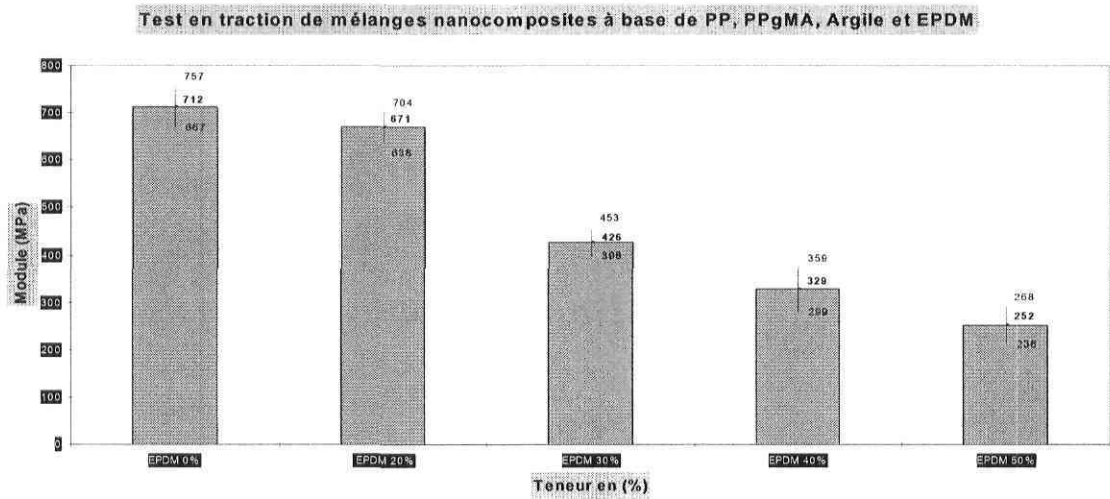


Figure 3.24 : Module de traction des mélanges nanocomposites à base de PP/PPgMA/Argile-20A et EPDM.

D'autre part, la ductilité (déformation à la rupture) augmente quand la teneur de la phase élastomère augmente dans l'échantillon (figure 3.25).

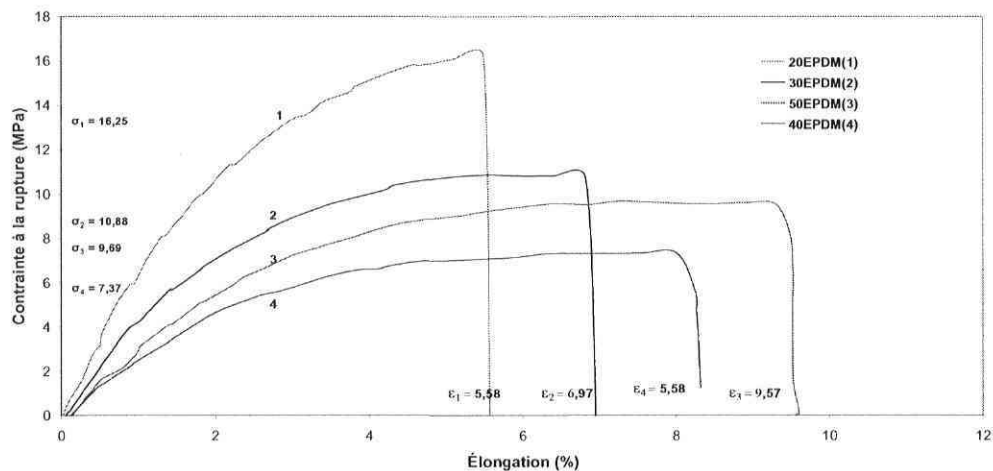
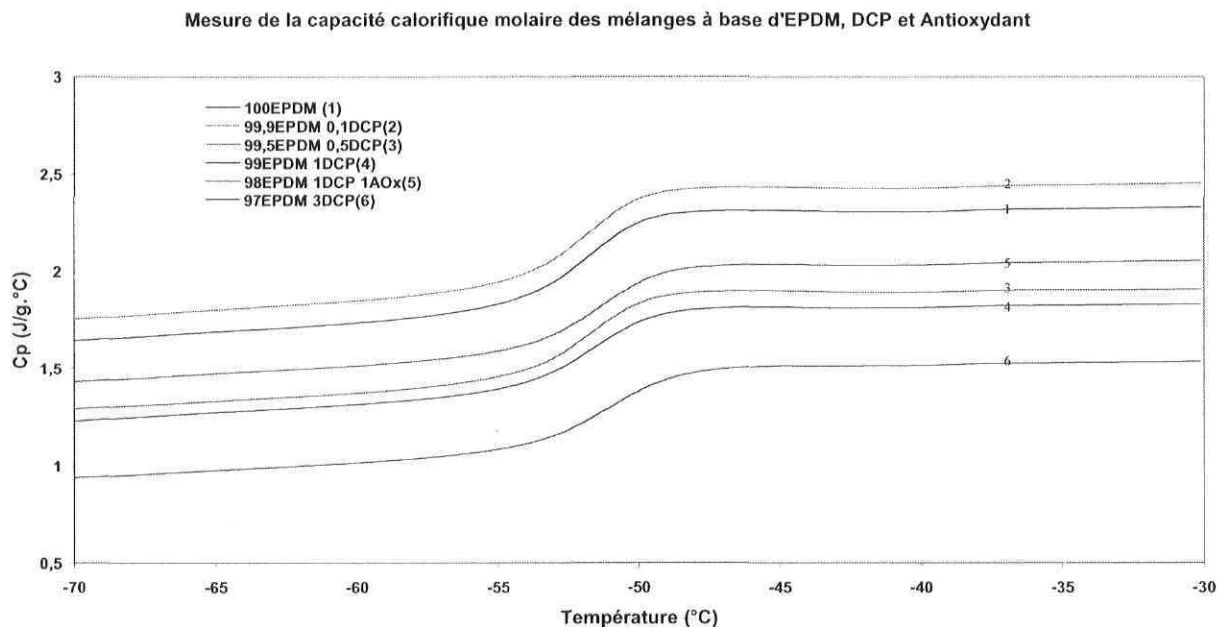


Figure 3.25 : Courbe contrainte-déformation en traction des mélanges nanocomposites à base de PP/PPgMA/Argile-20A et EPDM.

3.3. Réticulation de l'EPDM par le dicumyl peroxyde (DCP)

Comme l'EPDM possède une double liaison, il peut être réticulé par le DCP afin d'améliorer les propriétés mécaniques des échantillons. Des concentrations en DCP variant de 0.1 à 5% en masse ont été utilisées. Les résultats de la figure 3.26 montrent que plus la concentration du DCP augmente, plus le ΔC_p (variation de la capacité calorifique molaire à pression constante) au passage de la transition vitreuse est faible et meilleure est la réticulation de l'EPDM. Quand la réticulation augmente, le ΔC_p diminue car les chaînes d'EPDM nécessite moins d'énergie pour se mouvoir les unes par rapport aux autres.



CHAPITRE IV: ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

4.1. Conditions expérimentales

Dans un premier temps des mélanges, ont été préparés (tableau 4.1) à partir de polypropylène (matrice), PP-g-MA (compatibilisant), EPDM (phase élastomère), argile (Argile-15A ou Argile-20A) selon les conditions expérimentales suivantes :

La température du mélangeur interne est portée à 180°C, la vitesse du rotor (malaxage) est de 60rpm et le temps du mélange est de 10 minutes.

Tableau 4.1 : mélanges étudiés.

| <i>Échantillons</i> | <i>PP(%)</i> | <i>PP-g-MA(%)</i> | <i>Argile-15A(%)</i> | <i>Argile-20A(%)</i> | <i>EPDM(%)</i> |
|---------------------|--------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| <i>1</i> | <i>90</i> | <i>5</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>-</i> |
| <i>2</i> | <i>90</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>5</i> | <i>-</i> |
| <i>3</i> | <i>80</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>5</i> | <i>10</i> |
| <i>4</i> | <i>70</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>5</i> | <i>20</i> |
| <i>5</i> | <i>60</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>5</i> | <i>30</i> |
| <i>6</i> | <i>50</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>5</i> | <i>40</i> |
| <i>7</i> | <i>40</i> | <i>5</i> | <i>-</i> | <i>5</i> | <i>50</i> |

D'autres parts, différents additifs ont été utilisés :

- *Antioxydant (Irganox B 215).*
- *Agents réticulants de l'EPDM : DCP (dicumyl peroxyde) et soufre*
- *Co-agents : acide stéarique et oxyde de zinc.*

4.2. Analyse des différents systèmes

4.2.1. Intercalation et exfoliation de l'argile

Deux types d'argiles ont été testées, ainsi que deux grades de polypropylène (PDC 1274 et PPC 31) PDC 1274 est plus visqueux (melt flow= 12g/10min, à T=180°C)

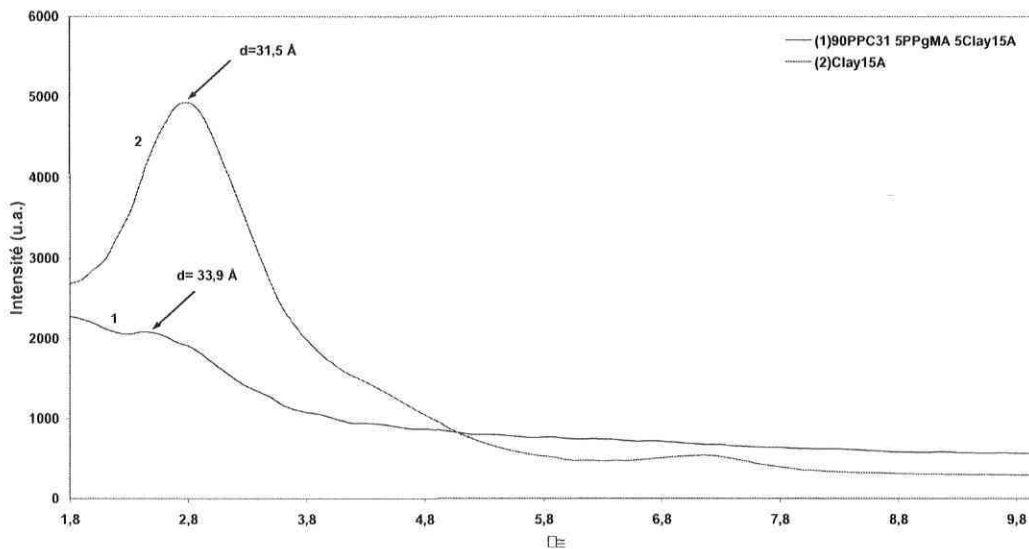


Figure 4.1 Diffraction des rayons X du mélange 90%PP-5%PP-g-MA-5%C15A.

Conditions opératoires : T=180°C, v=60rpm et t=10min

La figure 4.1 concerne l'argile 15A et le polypropylène PPC31. Le pic à 31,5Å correspond à la distance entre les feuillets d'argile. Dans le mélange (90%PP/5%PP-g-MA/5%Argile-15A), il y a intercalation du polypropylène, mais pas exfoliation de l'argile (Clay 15A) puisque la distance entre les feuillets passe de 31,5Å à 33,9Å soit une augmentation de 2.4Å. L'Argile-20A a été testée pour la même composition et elle semble donner de meilleurs résultats : il y a à la fois intercalation et exfoliation (figure 4.2). Les résultats sont confirmés par le TEM.

Pour améliorer l'exfoliation de l'argile, le polypropylène PDC 1274 a été utilisé car il permet un meilleur cisaillement dans le mélangeur interne en raison de sa viscosité qui est plus élevée.

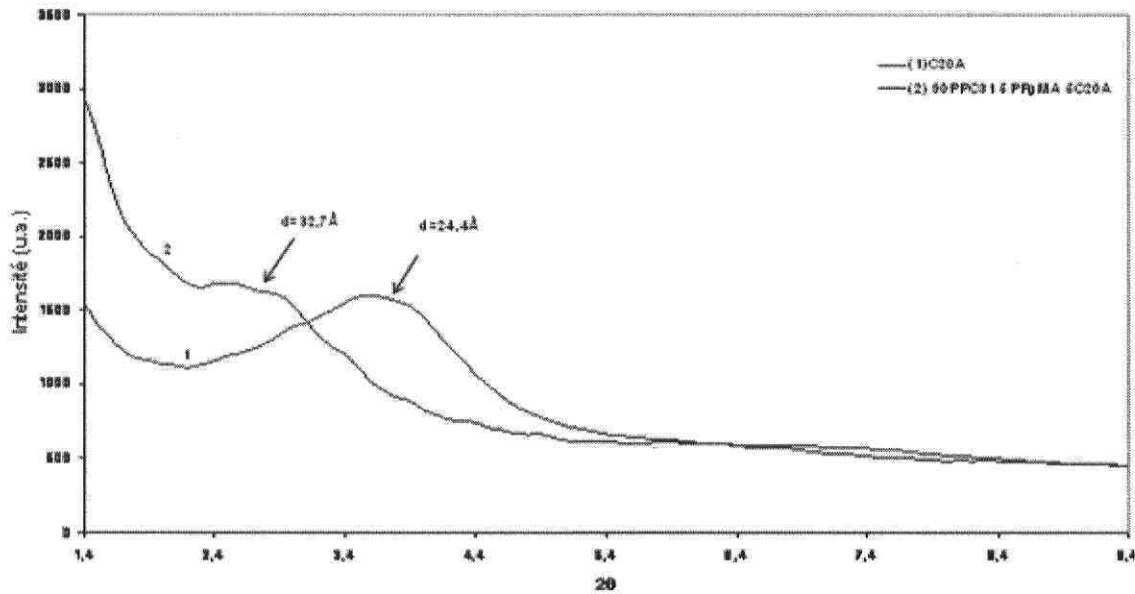


Figure 4.2 Diffraction des rayons X du mélange 90%PP/5%PP-g-MA/5%Argile-20A.

La démarche suivie pour le choix du meilleur système est la suivante :

- La diffraction des rayons X du mélange PP, PP-g-MA et Argile-15A montre qu'il y a une faible intercalation mais pas d'exfoliation. Ceci résulte de la non-miscibilité des différents composants ainsi que des interactions défavorables entre le PP et l'argile, le PP et l'élastomère ainsi que l'élastomère et l'argile mais aussi du nombre important d'interfaces dans le système triphasique.
- Lorsque du PP-g-MA est ajouté comme compatibilisant avec le polypropylène et l'argile-15A, il y a intercalation, le polymère diffuse entre les lamelles d'argile sous l'effet de la température et du cisaillement dans le mélangeur interne. Cependant, l'exfoliation n'est pas observée à cause de la concentration élevée du surfactant d'où un encombrement stérique qui gêne la diffusion de la matrice entre les lamelles d'argile.
- Si on ajoute l'Argile-20A à la matrice et au PP-g-MA, on constate une meilleure intercalation entre les lamelles d'argile ainsi qu'une exfoliation des lamelles d'argile dans la matrice.
- L'Argile-20A semble donner de meilleurs résultats que l'Argile-15A, à cause du taux faible de surfactant qui permet une meilleure diffusion de la matrice entre les

lamelles d'argile du fait de l'encombrement qui est faible. Le PP-g-MA possède une tête hydrophile et une queue hydrophobe qui permet une compatibilisation entre la matrice (hydrophobe) et l'argile (hydrophile).

- La vitesse de rotation semble avoir un effet favorable sur l'intercalation et l'exfoliation. La température a un effet sur l'exfoliation, le seul inconvénient est le risque de dégradation de la matrice mais aussi de l'élastomère et de l'argile (ammonium quaternaires) ainsi qu'une diminution de la viscosité réduisant ainsi le cisaillement et la diffusion de la matrice entre les lamelles d'argile.
- Augmenter le taux de PP-g-MA/Argile-20A permet une meilleure intercalation et exfoliation (voir le TEM) car cela améliore les interactions favorables entre la matrice, l'argile et la phase élastomère EPDM.
- Le temps du mélange dans le Rheomix (mélangeur interne) ne semble pas être un facteur significatif, $t=10\text{mn}$ est un bon compromis.
- L'effet de la température diminue la viscosité et permet une meilleure diffusion du polymère entre les lamelles d'argile mais au-delà de 210°C il y a dégradation de la matrice, du compatibilisant et du surfactant.
- D'autres types d'argile ont été analysés par diffraction des rayons X. L'argile qui donne les meilleurs résultats d'intercalation et d'exfoliation est l'Argile-20A. Ces résultats sont confirmés par le TEM (figure 3.10)

Compte tenu des résultats obtenus le choix s'est porté sur le polypropylène PDC 1274 et l'Argile-20A. Ceci est confirmé par le cliché TEM du mélange : PDC 1274-PPgMA (3000)-Argile-20A (90%/5%/5%) à $T= 180^{\circ}\text{C}$, $V=60\text{ rpm}$ et $t=10\text{mn}$ (figure 4.3).

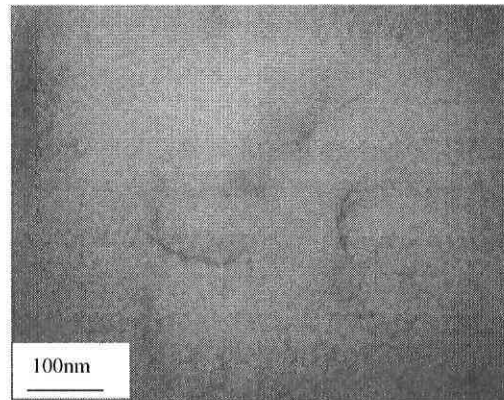


Figure 4.3: 90%PP 5%PP-g-MA 5Clay20A, (150 K)

4.2.2. Ajout d'EPDM

Comme le projet vise à combiner les avantages des nanoparticules d'argile et celui d'une phase dispersée élastomère (EPDM), des mélanges susceptibles de répondre aux objectifs ont été choisis. Ces objectifs sont: l'exfoliation de l'argile dans la matrice polymère, l'amélioration des propriétés mécaniques en traction (module, contrainte et ductilité) et des propriétés à l'impact (résistance et énergie de rupture).

Le tableau 4.2 regroupe les différents résultats obtenus à partir de tests mécaniques en traction (module) et au choc (énergie totale à la rupture).

Tableau 4.2 : propriétés mécaniques des systèmes étudiés.

| <i>Module d'élongation (Pa):</i> | | | |
|----------------------------------|----------------|---------|------------------------------------|
| PP seul : 526 | | | |
| | <i>Matrice</i> | | <i>Nanocomposite (5% d'argile)</i> |
| PP-PPgMA | 659 | (+ 17%) | 793 |
| + | (-15%) | (-11%) | |
| EPDM non réticulé | 559 | (+21%) | 706 |
| <i>Choc (J/m²)</i> | | | |
| PP seul : 0,089 | | | |
| | <i>Matrice</i> | | <i>Nanocomposite (5% d'argile)</i> |
| PP-PPgMA | 0,070 | (+5%) | 0,074 |
| + | (-8%) | | (-63%) |
| EPDM non réticulé | 0,064 | (-57%) | 0,027 |

L'ajout d'EPDM dans le nanocomposite :

- Permet de maintenir l'effet favorable de l'augmentation du module que procure l'argile mais d'une moins grande importance.
- Ne permet pas de maintenir l'effet favorable de l'argile et diminue grandement la valeur de la résistance au choc.

L'étude des courbes de DSC montrent que plus la concentration de DCP ou de soufre augmente, plus la Tg augmente, signifiant que la réticulation a bien lieu. L'augmentation de la Tg entraîne une diminution des mouvements des chaînes les unes par rapport aux autres.

Les nouvelles liaisons covalentes qui se créent entre l'agent réticulant et les chaînes polymères empêchent la liberté de mouvement des chaînes de la matrice de polypropylène.

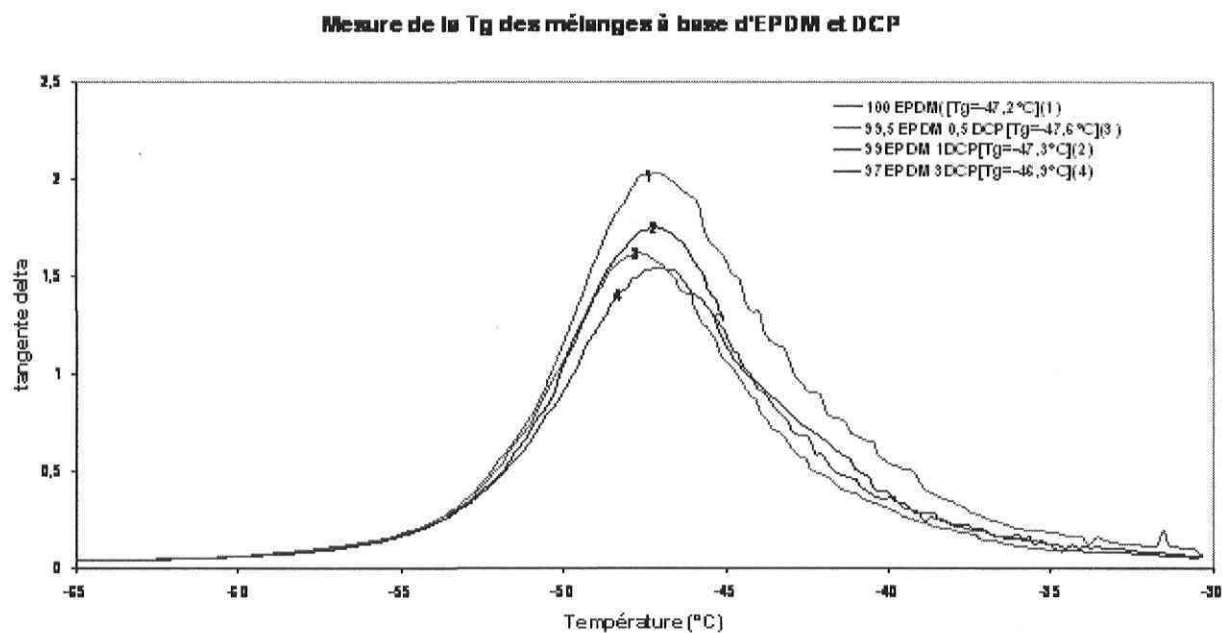


Figure 4.4 : $\tan\delta$ en fonction de la température des mélanges à base : d'EPDM et DCP.

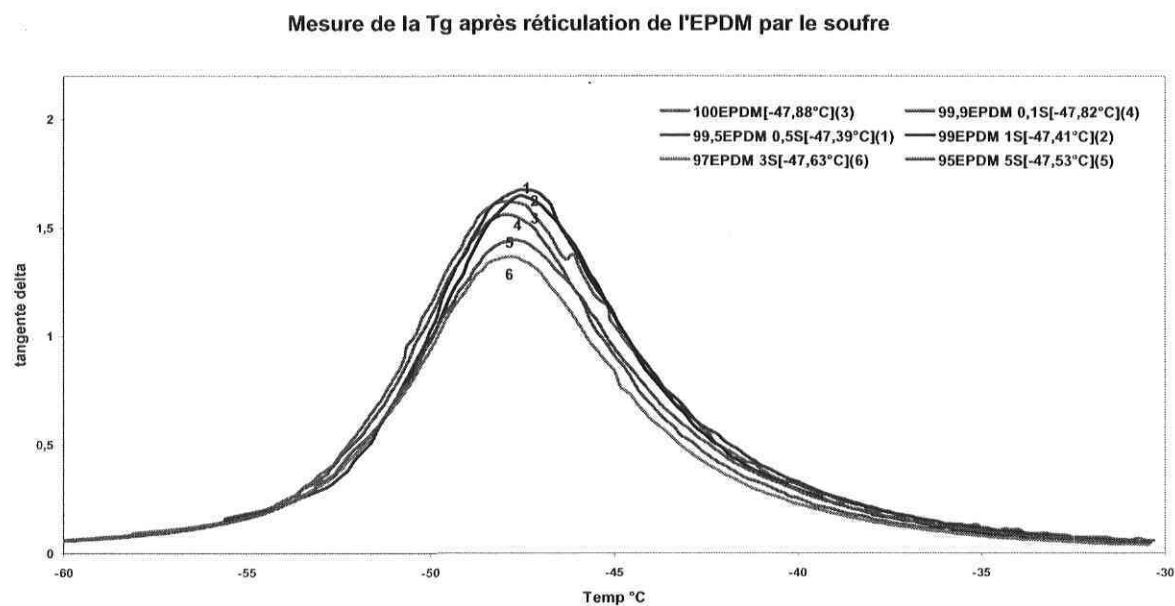


Figure 4.5 : $\tan\delta$ en fonction de la température des mélanges à base : d'EPDM et de soufre.

4.3. RÉTICULATION DE L'EPDM

Des mélanges de PP/EPDM et PP/PP-g-MA/EPDM avec des taux variables de DCP ou de soufre ont été préparés dans un mélangeur interne à 180°C, une vitesse de 60 rpm pendant 10 minutes. Les propriétés mécaniques des échantillons réticulés ont été comparées à ceux non réticulés.

Les résultats montrent que la réticulation de l'EPDM pour un taux au plus égal à 5% est effective mais cette réticulation s'accompagne de la dégradation de la matrice de PP ce qui a pour résultat une diminution de la résistance au choc. Finalement, les mélanges vulcanisés présentent des propriétés mécaniques légèrement améliorées car il y a création de liaisons qui donnent un réseau dense. À mesure que la charge en renforts augmente, la dureté des mélanges augmente légèrement tandis que les propriétés mécaniques en traction diminuent.

➤ *Réticulation de l'EPDM par le DCP*

Lors de la réticulation de l'EPDM par le DCP, une diminution de la viscosité du PP traduit la dégradation de celui-ci car des radicaux se forment entraînant la cassure des chaînes de polymères et aussi de celle du PP-g-MA. Les analyses rhéologiques montrent par ailleurs une augmentation des modules E' (figure 4.6), E'' , G' et G'' ainsi que la viscosité complexe η^* , signifiant la réticulation de l'EPDM.

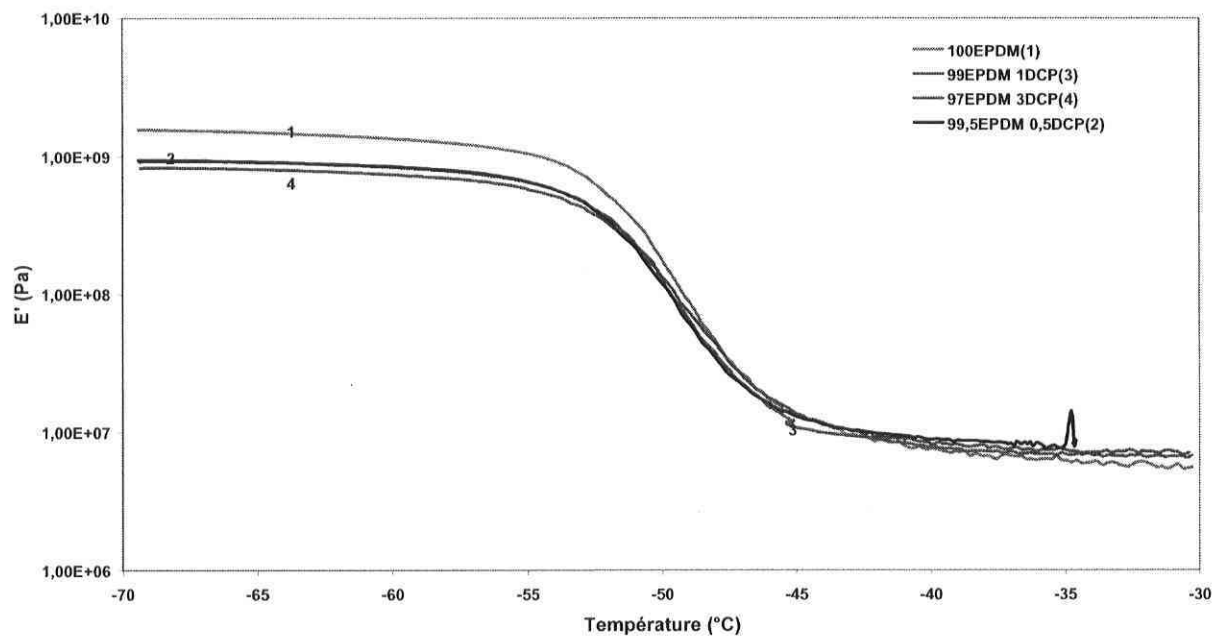


Figure 4.6 : Module E' en fonction de la température.

Le tableau 4.3 montre que plus le pourcentage de DCP augmente dans le mélange EPDM/DCP, plus la T_g augmente et le ΔC_p diminue ce qui signifie une diminution des mouvements des chaînes les unes par rapport aux autres.

Tableau 4.3: Résultats des T_g et ΔC_p des mélanges à base d'EPDM et DCP.

| Mélanges | T_g (°C) | ΔC_p (J/g.°C) |
|-----------------|------------|-----------------------|
| 100EPDM | -51,77 | 0,68 |
| 99,9EPDM 0,1DCP | -51,84 | 0,69 |
| 99,5EPDM 0,5DCP | -51,52 | 0,62 |
| 99EPDM 1DCP | -51,73 | 0,60 |
| 97EPDM 3DCP | -50,91 | 0,60 |

La figure 4.7 montre le module de conservation G' en fonction de la fréquence. La réticulation de l'EPDM par le DCP permet une augmentation du module G' . Des liaisons covalentes empêchant les chaînes de l'EPDM de se mouvoir et diminuant aussi le mouvement de celles de la matrice PP. L'échantillon étudié contient un Co-agent (l'oxyde de Zinc (ZnO)) par rapport au standard, ce qui facilite la réticulation de l'EPDM.

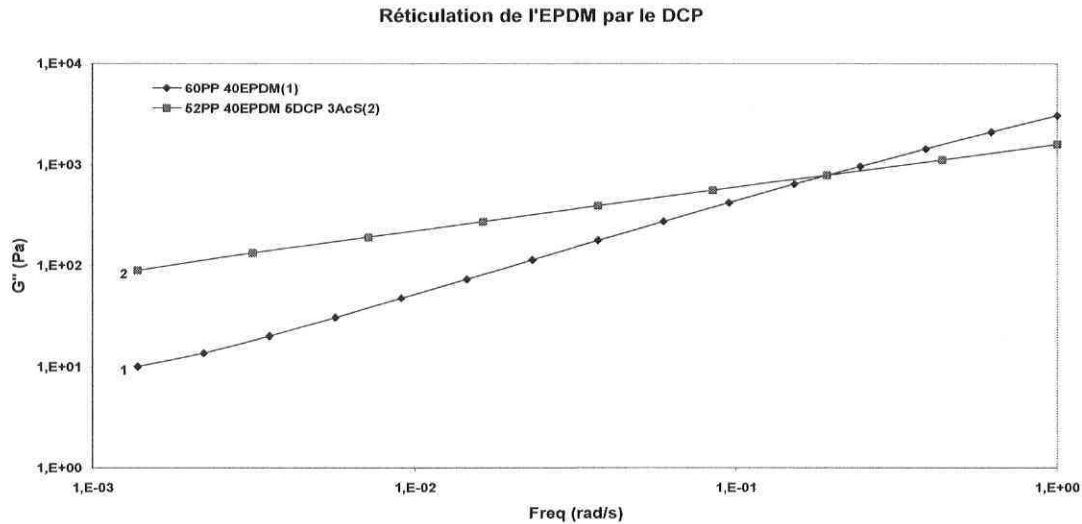


Figure 4.7 : $G'=f(\omega)$ pour les échantillons à base de PP-EPDM avec et sans DCP.

➤ ***Réticulation de l'EPDM par le DCP sans ajout de co-agent***

➤ Quand la réticulation de l'EPDM s'effectue sans l'ajout de co-agent, le module G' augmente de façon significative. Le DCP seul permet la réticulation de L'EPDM mais dégrade en même temps la matrice. Le co-agent semble jouer le rôle de protection des chaînes contre

➤ ***Réticulation de l'EPDM par le DCP avec ajout de co-agent***

L'ajout d'un co-agent comme l'oxyde de zinc et l'acide stéarique permet de voir l'effet favorable sur le module G' (figure 4.8)

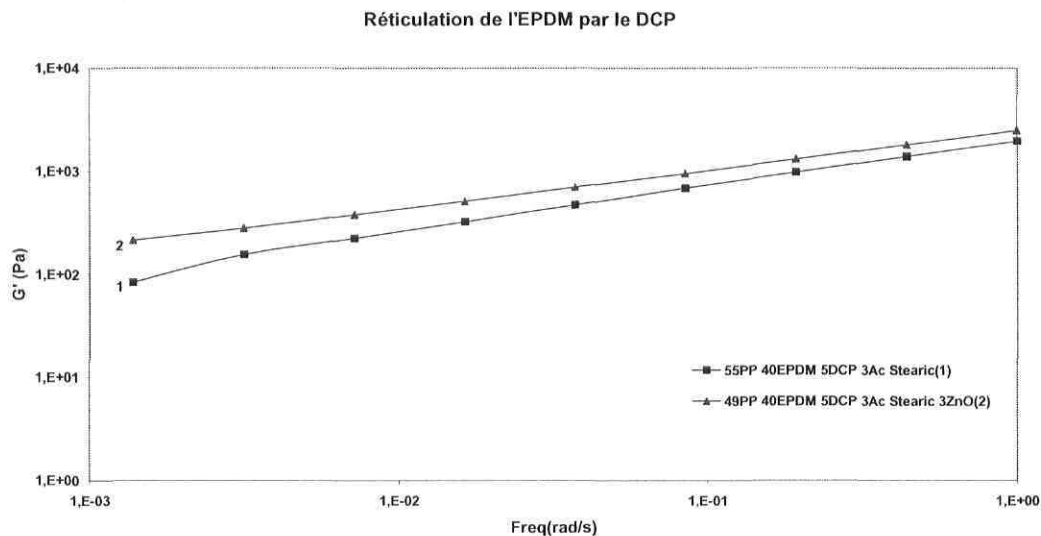


Figure 4.8 : $G'=f(\omega)$ des échantillons à base de PP-EPDM avec DCP, Co-agents (ZnO) et (Ac Stéarique).

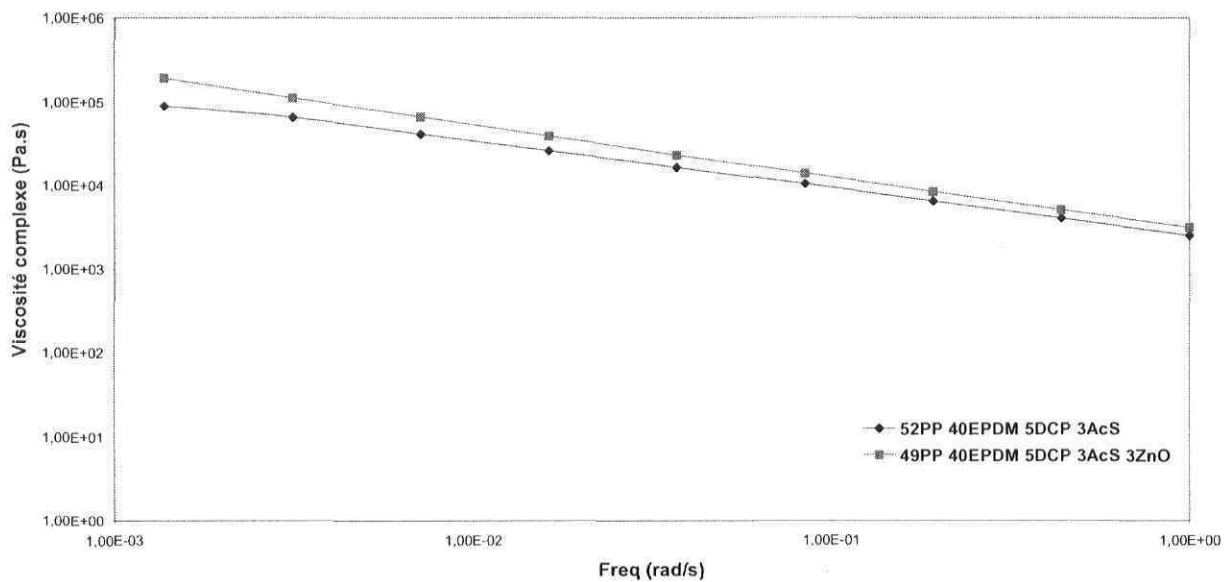


Figure 4.9 : $\eta^*=f(\omega)$ pour les échantillons à base de PP-EPDM avec et sans DCP et Co-agents.

➤ *Réticulation de l'EPDM par le soufre*

Les analyses rhéologiques montrent une augmentation du Module E' en fonction de la température (figure 4.10). Le temps de la réticulation n'excède pas dix minutes. De plus, il n'y a pas de dégradation du PP ou du PP-g-MA pendant la réticulation de l'EPDM. Le processus de la réticulation de l'EPDM par le DCP ou le soufre n'est donc pas le même.

Mesure du module E' de l'EPDM après réticulation par le soufre

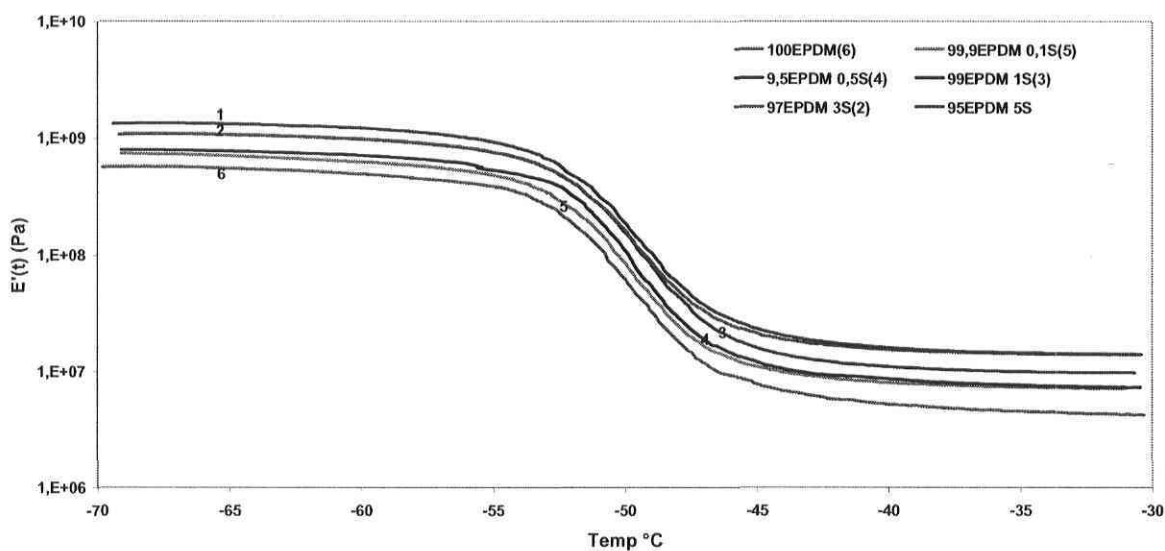


Figure 4.10 : Représentation du module E' (t) en fonction de la température.

➤ *Réticulation du mélange PP-EPDM par le soufre*

La figure 4.11 montre une augmentation de la T_g avec la concentration de soufre ce qui permet de dire que plus la concentration en soufre augmente, meilleure est la réticulation de l'EPDM. Il y a création d'un réseau et les chaînes de polymères n'ont plus les mêmes degrés de liberté de se déplacer.

Mesure de la Tg des mélanges à base de PP, EPDM et Soufre

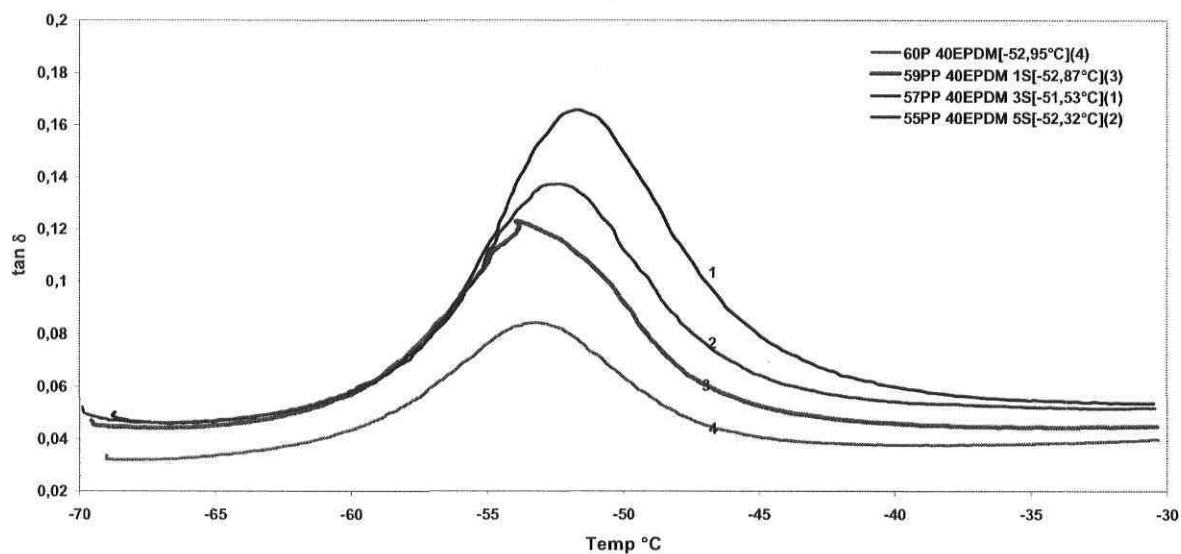


Figure 4.11 : $\tan \delta$. En fonction de la température des mélanges à base : d'EPDM et de soufre.

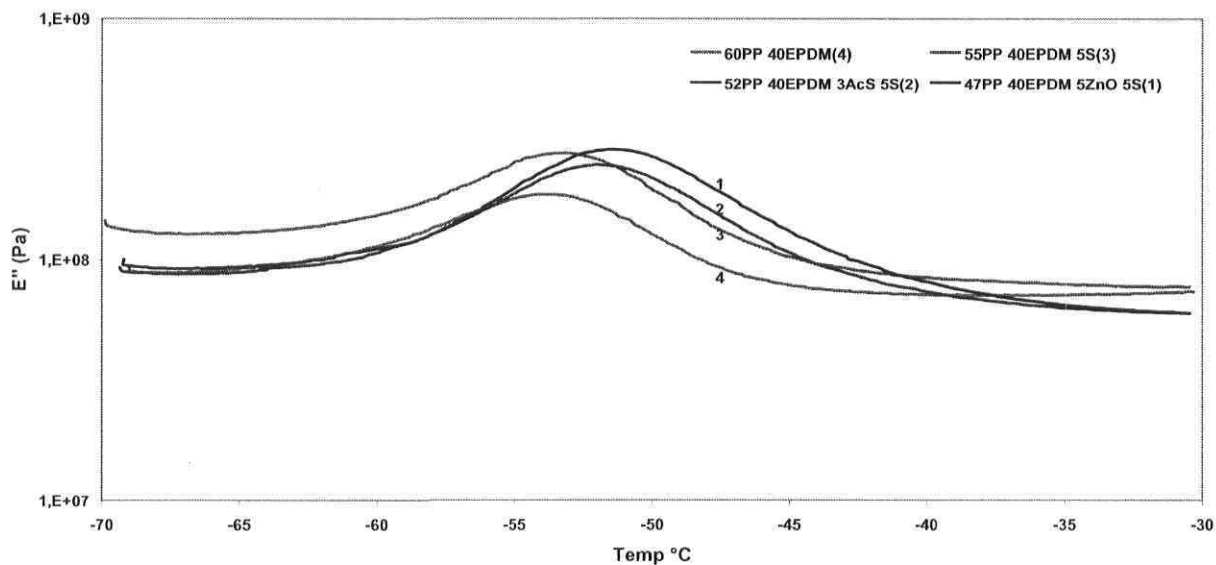
Représentation du Module de perte E'' après réticulation de l'EPDM par le soufre

Figure 4.12 : Module de perte E'' en fonction de la température

Les figures 4.13 et 4.14 montrent le processus des réactions radicalaires du polypropylène (PP) et de la réticulation du copolymère d'éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM)

induites par le dicumyl peroxyde (DCP). Les radicaux libres apparaissent à une température élevée au voisinage de 120°C et la cinétique du processus de la réaction a été observée à 180°C⁽⁹⁷⁾.

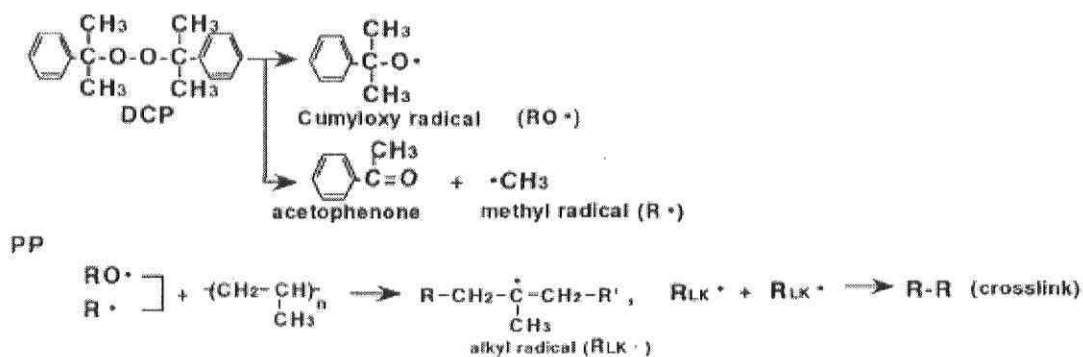


Figure 4.13: Réaction radicalaire de l'EPDM⁽⁹¹⁾.

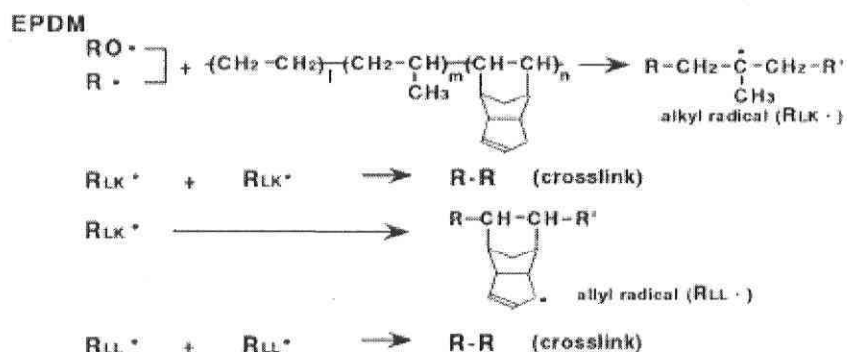


Figure 4.14: Réaction radicalaire de l'EPDM⁽⁹¹⁾.

Les radicaux libres observés pendant la réticulation pour les polyoléfines sont des radicaux alkyles et allyliques. Les radicaux liés au DCP ne peuvent pas être détectés. On les considère comme des radicaux issus de l'initiation de la réaction. Ce sont des radicaux de cumyloxy provenant de la décomposition du DCP. L'énergie de liaison entre le carbone et l'hydrogène de l'un des carbones allyliques est la plus basse. Cependant, les radicaux alkyles sont formés au niveau des polymères à l'étape initiale par chauffage à 180°C. Bien que l'énergie de liaison entre le carbone et l'hydrogène du carbone tertiaire soit la plus

élevée, les atomes d'hydrogène sont libérés au niveau du carbone tertiaire pour former les radicaux alkyles du PE. Les radicaux alkyles réagissent entre eux et induisent la réticulation. L'EPDM, avec sa double liaison et les radicaux tertiaires de carbone, produit des radicaux allyliques dus à la migration de l'hydrogène dans la matrice et à la meilleure stabilité des radicaux allyliques. Ces radicaux allyliques vont ensuite réagir avec l'un ou l'autre lors de la rencontre pour produire la réticulation.

➤ ***Utilisation du ZnO***

En présence d'un Co-agent comme l'oxyde de zinc ou l'acide stéarique, qui réagit par une addition rapide avec le radical formé sur la chaîne de l'élastomère, il se forme un radical de stabilité intermédiaire. De cette façon, la réaction de séparation des chaînes sont réduites considérablement et la réaction de réticulation est ainsi favorisée.

Le peroxyde semble être l'agent de réticulation le plus efficace pour l'EPDM. L'étude de la réticulation de l'EPDM et du PP par le DCP a montré que leur stabilité est très différente, Leurs rendements pour la scission des chaînes diffèrent, le PP étant beaucoup plus réactif. Ceci indique que dans les mélanges de PP/EPDM, la source principale des radicaux libres est le PP.

Le rapport molaire de ZnO au DCP a une influence sur les propriétés mécaniques de l'EPDM réticulé. La réticulation de L'EPDM montre que la densité brute de réticulation a été augmentée. Le ZnO en tant que Co-agent joue donc un rôle important dans la stabilisation du mélange.

L'utilisation des co-agents comme additifs améliorent donc les propriétés des échantillons réticulés par le peroxyde. Cependant, les propriétés dynamiques et mécaniques sont toujours faibles quand la réticulation a lieu avec le peroxyde par rapport à celle obtenue avec le soufre. L'incorporation des co-agents (ZnO et Acide stéarique) dans le réseau de polymère permet d'obtenir une meilleure réticulation et améliorent les propriétés dynamiques du caoutchouc traité par le peroxyde. Il est très difficile de montrer comment se forme ces liens par des techniques conventionnelles de caractérisation comme FTIR, DSC ou DMTA. Une seule alternative peut être utilisée pour rechercher l'existence de telles

structures, c'est par la technique de la RMN couplés à la CP-MAS. Cette technique appliquée au mélange PP/EPDM dynamiquement réticulé permet d'apprécier l'oxydation qui est considérée comme le principal mécanisme de dégradation des polymères saturés.

Le facteur prédominant concerne l'augmentation du volume libre du PP dans la zone soumise à une contrainte autour de la particule d'EPDM. L'introduction du copolymère d'EPDM améliore l'affinité entre les phases et améliore également l'état de dispersion des particules. Une remarque importante concerne le comportement mécanique du PP/EPDM, comme le montre le module de conservation (E') en fonction de la température. La présence du plateau caoutchouteux qui s'étend jusqu'à -30°C montre l'écoulement visqueux au-dessus de sa température de transition T_g . Les analyses mécaniques dynamiques démontrent l'immiscibilité des composants du mélange puisqu'elles montrent deux transitions. Ce changement de la T_g peut être attribué aux changements structurels intervenant dans le groupe ENB (éthylène-norbornène) de l'EPDM pendant la réticulation inhomogène de l'EPDM. Ceci est dû aux produits cycliques qui s'ouvrent dans l'ENB. Il semble exister deux ordres de réticulation cinétiquement distinguables qui se déroulent simultanément pendant les traitements accélérés par le ZnO. Un des ordres de la réticulation dépend cinétiquement de l'accélérateur et l'autre pas. Les données ne permettent pas de se limiter au choix d'un mécanisme particulier de la réaction parmi les nombreux qui peuvent être postulés pour expliquer la chimie complexe de la réticulation.

4.4. Évaluation technique du projet :

Le module du PP augmente de 8 % par ajout d'argile. La résistance au choc baisse par contre de 66 %, et de 44% avec l'ajout de l'EPDM. Dans le milieu triphasique, la résistance au choc diminue de 56% tandis que le module augmente de 18 % par rapport à la matrice pure.

CHAPITRE V : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce projet était de produire des nanocomposites *in situ* à base d'une matrice polypropylène, avec une amélioration des propriétés mécaniques en traction (module, contrainte et déformation à la rupture) mais aussi des propriétés au choc (résistance et énergie de rupture). L'influence de plusieurs paramètres a été analysée : la concentration des différents renforts, la nature du compatibilisant, le type d'argile ainsi que les facteurs de mélange dans le mélangeur interne.

Globalement, les objectifs de ce projet de recherche ont été atteints en ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction (module, contrainte et déformation à la rupture) ainsi que l'intercalation et l'exfoliation de l'argile dans les nanocomposites. Toutefois, il n'a pas été possible de produire un nanocomposite aux propriétés mécaniques ayant à la fois un module, une élongation à la rupture et une résistance aux chocs élevés. En effet, il apparaît que l'augmentation de la fraction volumique de la phase élastomère diminue le module en traction du fait de la non-miscibilité de l'élastomère avec la matrice et l'argile.

L'intérêt des Montmorillonites organophiles par rapport à une charge conventionnelle au même pourcentage massique a été mis en évidence. Les nanocomposites présentent une structure à la fois intercalée et exfoliée. La compatibilisation par le polypropylène greffé anhydride maléique a un effet significatif sur le mélange PP/Clay, car il permet une meilleure affinité à la fois pour le PP et pour l'argile. Cependant, des mesures rhéologiques complémentaires doivent être faites pour confirmer cette conclusion. Quant à la réticulation, elle se produit aussi bien avec le dicumyl peroxide qu'avec le soufre. L'inconvénient majeur du DCP est la dégradation de la matrice PP + PPgMA. Le soufre réticule mais ne semble pas dégrader la matrice.

Des stabilisateurs sont utilisés pour empêcher la dégradation et de ce fait pour prolonger efficacement la durée de vie des polymères. Cependant, l'efficacité de la réticulation du peroxyde est réduite et les stabilisateurs employés sont inactivés.

Il serait alors intéressant de développer un procédé permettant de garder l'élongation à la rupture de l'élastomère ainsi que l'augmentation du module due à la dispersion des nanoparticules d'argile en mélangeant du polypropylène avec une phase élastomère greffée avec des groupements permettant afin d'améliorer la compatibilisation avec les lamelles d'argile et diminuer les interactions répulsives (par exemple des groupements sulfones). Aussi, en guise de recommandation, une meilleure connaissance des propriétés rhéologiques des composites et de leurs mélanges permettraient d'obtenir des nanocomposites aux propriétés souhaitées. Cependant, les systèmes quaternaires sont plus complexes à analyser que les systèmes ternaires. Également, un choix judicieux de polymères réactifs plus stables permettrait de diminuer les effets de la dégradation thermique et les réactions secondaires parasites. Pour conclure, une analyse plus en profondeur des propriétés mécaniques aux grandes déformations contribuerait à mieux comprendre les effets synergiques renforts/matrice/élastomère au sein de ces nouveaux nanocomposites.

BIBLIOGRAPHIE :

- (1) YACAMAN. J, *Science*, 273, p223-225, **1996**.
- (2) PADOVAN. I. S, *Journal of Applied Physics*, 93, p10058-10063, **2003**.
- (3) GRIM. R. E, *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill, **1968**.
- (4) BOURGIGOT. S, VANDERHART. D. L, GILMAN. J. W, *Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics*, Vol. 41, N. 24, p3188-3213, **2003**.
- (5) WHITTINGHAM. M. S, JACOBSEN. A. E, *Intercalation chemistry*, New York: Academic Press, **1982**.
- (6) VAIA. R. A, GIANNELIS. E. P, *Macromolecules*, 30, p8000, **1997**.
- (7) GRIM. R. E, LOUGHNAN. F. C, *Journal of Sedimentary Research*; Vol. 32; No. 2; p. 240-248, June **1962**.
- (8) MAIER. P. G, GORITZ. D, *Kautsch. Gummi Kunst*, 49, 18, **1996**.
- (9) MC NAUGHTON. J. L, MORTIMER. C. T, "La calorimétrie Différentielle a Balayage", (traduit de l'anglais par G. Garrabe) *IRS: Physical Chemistry Serie 2*, Vol. 10, **1975**.
- (10) RICE. J. R, *J. Appl. Mech.*, 35, 379, **1968**.
- (11) NARISAWA. I, TAKEMORI. M. T, *Polymer Engineering Science*, 29, 671-8, **1989**.
- (12) BERNAL. C. R, FRONTINI. P. M, *Polymer Testing*, 11, 271-88, **1992**.
- (13) BROEBERG. K. B, *Int. J. Fract*, 4, 11, **1968**.
- (14) SINNOT. R. K, COULSON AND RICHARDSON'S *Chemical Engineering Vol.6*, Butterworth-Heinemann, Oxford, p 301, **2000**.

- (15) MILLS. N, *Plastics Microstructure and Engineering Applications*, 2nd ed. Edward Arnold, London, 1993.
- (16) WATERMAN. N, ASHBY. M, *The Material Selector*, 2nd ed. Chapman and Hall, London, **1997**.
- (17) ZEBARJAD. S. M, BAGHERI. R, LAZZERI. A, SERAJZADEH. S, *Materials and Design*, 24, p105–109, **2003**.
- (18) CHENA. H. B., KARGER-KOCSIS. J, WUA. J. S, VARGA. J, *Polymer*, 43 6505–6514, **2002**.
- (19) MURRAY. C. B, KAGAN. C. R, BAWENDI. M. G, *Science*, 270, 1335, **1995**.
- (20) SCHMID. G, BÄUMLE. M, GEERKENS. M, HEIM. I, OSEMANN. C, SAITOWSKI. T, *Chem. Soc. Rev.* , 28, 179, **1999**.
- (21) KODGIRE. R, KALGAONKAR. R, HAMBIR. S, BULAKH. N, JOG. J. P, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 1786–1792, **2001**.
- (22) PEGORETTI. A, RICCO. T, *Journal of Materials Science*, 36, 4637-4641, **2001**.
- (23) LOTTI. C, CORREA. C. A, CANEVAROLO. S. V, *Materials Research*, Vol. 3, No. 2, 37-44, **2000**.
- (24) ELMAJDOUBI. M, VU-KHANH. T, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 39, 117–126, **2003**.
- (25) AURREKOETXEA. J, SARRIONANDIA. M. A, URRUTIBEASCOA. I, *Journal of Materials Science*, 36, 5073-5078, **2001**.
- (26) YONG WANG, QIANG FU, QIJUN LI, GONG ZHANG, KAIZHI SHEN, YU-ZHONG WANG, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 40, 2086–2097, **2002**.

- (27) WU. X; ZHU. X; QI. Z. N, *8th International Conference on Deformation, Yield and Fracture Behavior of Polymers*, Cambridge, England, 78/1, **1991**.
- (28) VAIA. R.A., JANDT. K.D., KRAMER. E.J., GIANNELIS. E.P., *Macromol.*, 28, 8080-8085, **1995**.
- (29) KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., *Macromol.*, 30, 6333-6338, **1997**.
- (30) KINGERY. W. D, BOWEN. H. K, UHLMANN. D. R, '*Introduction to Ceramics*', 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, p 77.
- (31) KATO. M, USUKI. A, PINNAVAIA. T. J, BEALL. G. W, *In Polymer-Clay Nanocomposites*, , John Wiley & Sons, New York, p 98, **2000**.
- (32) STRAWHECKER. K, MANIAS. E, *Chemistry of Materials*, 12, 2943, **2000**.
- (33) XU. R, MANIAS. E, SNYDER. A. J, RUNT. J, *Macromolecules*, 34, 337, **2001**.
- (34) VAIA R. A, VASUDEVAN. S, KRAWIEC. W, SCANLON. L. G, GIANNELIS. E. P, *Advanced Materials*, 7, 154, **1995**.
- (35) HASEGAWA. N, KAWASUMI. M, KATO. M, USUKI. A, OKADA. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 67, 87, **1998**.
- (36) LIU. X, WU. Q, *Polymer*, 42, 10013, **2001**.
- (37) MAUL. P. L, *Nanocor Technical Papers*, <http://www.nanocor.com/tech-papers/plastic-nanocomposites.asp> January **2004**.
- (38) E 399-83, ''*Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials*'' . Philadelphia: ASTM; **1983**.
- (39) MOLNA'RA. S, PUKA'NSZKYA. B, HAMMERC. C. O, MAURERC. F. H. J, *Polymer*, 41 1529-1539, **2000**.

- (40) YANO. K, USUKI. A, OKADA. A, KURAUCHI. T, KAMIGAITO. O, *Journal Of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 31, 2493, **1993**.
- (41) WANG. M. S, PINNAVAIA. T. J, *Chemistry Of Materials*, 6, 468, **1994**.
- (42) VAIA. R. A, ISHII. H, GIANNELIS. E. P, *Chemistry Of Materials*, 5, 1694, **1993**.
- (43) MESSERSMITH. P. B, GIANNELIS. E. P, *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 33, 1047, **1995**.
- (44) BIASCI. L, AGLIETTO. M, RUGGERI. G, CIARDELLI. F, *Polymer*, 35, 3296, **1994**.
- (45) KATO. M, USUKI. A, OKADA. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 66, 1781, **1997**.
- (46) MOUZAKIS. D. E, GAHLEITNER. M, KARGER-KOCSIS. J, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, 873–881, **1998**.
- (47) BENEVOLENSKI. O, KARGER-KOCSIS. J, *Macromol Symp 2001*; 170:165–79, **2001**.
- (49) VAIA. R. A, GIANNELIS. E. P, *Macromolecules*, 30, 7990, **1997**.
- (50) VAIA. R. A, GIANNELIS. E. P, *Macromolecules*, 30, 8000, **1997**.
- (51) BALAZS. A. C, SINGH. C, ZHULINA. E, LYATSKAYA. Y, *Macromolecules*, 31, 8370, **1998**.
- (52) OLEG. I. B, KARGER-KOCSISA. J, CZIGA'NYB. T, ROMHA'NYB. G, *Composites: Part A* 34 267–273, 2003.
- (53) GILMAN. J. W, JACKSON. C. L, MORGAN. A. B, HARRIS. R, MANIAS. E, GIANNELIS. E. P, WUTHENOW. M, HILTON. D, PHILIPS. SH, *Chemistry Of Materials*, 12, 1866, **2000**.

- (54) BALAZS. A. C, SINGH. C, ZHULINA. E, LYATSKAYA. Y, *Accounts Of Chemical Research*, 8, 651, **1999**.
- (55) SOLC. J, NICHOLS. K, GALOBARDES. M, GIANNELIS. E. P, *SPE ANTEC Technical Papers*, 43, 1931, **1997**.
- (56) THENG. B. K. G, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- (57) THENG. B. K. G, *Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, **1974**.
- (58) KOJIMA. Y, USUKI. A, KAWASUMI. M, OKADA. A, FUKUSHIMA. Y, KURAUCHI. T.T, KAMIGAITO. O, *Journal Of Materials Research*, 8, 1179, **1993**.
- (59) KOJIMA. Y, USUKI. A, KAWASUMI. M, OKADA. A, KURAUCHI. T. T, KAMIGAITO. O, *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 31, 983, **1993**.
- (60) MANIAS. E, TOUNY. A, WU. L, STRAWHECKER. K, LU B, CHUNG. TC, *Chemistry Of Materials*, 13, 3516, **2001**.
- (61) JIMENEZ. G, OGATA. N, KAWAI. H, OGIHARA. T, *Journal Of Applied Polymer Science*, 64, 2211, **1997**.
- (62) OGATA. N, KAWAKAGE. S, OGIHARA. T, *Journal Of Applied Polymer Science*, 66, 573, **1997**.
- (63) OGATA. N, JIMENEZ. G, KAWAI. H, OGIHARA. T, *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35, 389, **1997**.
- (64) AKELAH. A, MOET. A, *Journal Of Materials Science*, 31, 3589, **1996**.
- (65) TUDOR. J, WILLINGTON. L, O'HARE. D, ROYAN. B, *Chemical Communications*, 2031, **1996**.

- (66) VON WERNE. T, PATTEN. T. E, *Journal Of The American Chemical Society*, 121, 7409, **1999**.
- (67) BERGMAN. J. S, CHEN. H, GIANNELIS. E. P, THOMAS. M.G, COATES. G.W, *Chemical Communications*, 2179, **1999**.
- (68) LIU. LM, QI. Z. N, ZHU. X. G, *Journal Of Applied Polymer Science*, 71, 1133, **1999**.
- (69) KARIAN. H. G, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- (70) BURNSIDE. S. S, GIANNELIS. E. P, *Chemistry Of Materials*, 7, 1597, **1995**.
- (71) VAIA. R. A, JANDT. K. D, KRAMER. E. J, GIANNELIS. E. P, *Chemistry Of Materials*, 8, 2628, **1996**.
- (72) KAWASUMI. M, HASEGAWA. N, KATO. M, USUKI. A, OKADA. A, *Macromolecules*, 30, 6333, **1997**.
- (73) ALEXANDRE. M, DUBOIS. P, SUN. T, GARCES. J. M, JEROME. R, *Polymer*, 43, 2123, **2002**.
- (74) HASEGAWA. N, OKAMOTO. H, KATO. M, USUKI. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 78, 1918, **2000**.
- (75) KARGER-KOCSIS. J, *Polypropylene: Structure, Blends And Composites Vol. 3*, Chapman and Hall, London, **1995**.
- (76) KIM KN, KIM H, LEE JW, *Polymer Engineering And Science*, 41, 1963, **2001**.
- (77) REICHERT. P, NITZ. H, KLINKE. S, BRANDSCH. R, THOMANN R, MÜLHAUPT. R, *Macromolecular Materials and Engineering*, 275, 8, **2000**.
- (78) KATZ. H. S, MILEWSKI. J. V, *Handbook Of Fillers For Plastics*, Van Nostrand Reinhold Publ., New York, **1987**.

- (79) MOUSSAIF. N, GROENINCKX. G, Nanocomposite Workshop, *Development of Polymer Nanocomposites by Reactive Extrusion* Risley Hall, Derby, UK, September **2001**.
- (80) HASEGAWA. N, KAWASUMI. M, KATO. M, USUKI. A, OKADA. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 67, 87, **1998**.
- (81) CHO. J. W, LOGSDON. J, OMACHINSKI. S, QIAN. G, LAN. T, WOMER. T. W, SMITH. W. S, *Nanocomposites: A Single Screw Mixing Study Of Nanoclay-filled Polypropylene*, Nanocor Inc. and New Castle Industries Inc.
- (82) KAEMPFER. D, THOMANN. R, MÜLHAUPT. R, *Polymer*, 43, 2909, **2002**.
- (83) OYA. A, KUROKAWA. Y, YASUDA. H, *Journal Of Materials Science*, 35, 1045, **2000**.
- (84) GILMAN. J.W, KASHIWAGI. T, MORGAN. A. B, HARRIS. R. H, BRASSELL. L, VANLANDINGHAM. M, JACKSON. C. L, National Institute of Standards and Technology, *Flammability of Polymer Clay Nanocomposite Consortium: Year One Annual Report*, <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire00/art026.html>, January **2004**.
- (85) HASEGAWA. N, OKAMOTO. H, KATO. M, USUKI. A, *Journal Of Applied Polymer Science*, 78, 1918, **2000**.
- (86) ZHANG. Q, FU. Q, JIAN. G. L, LEI. Y, *Polymer International*, 49, 1561, **2000**.
- (87) FURUICH. N, KUROKAWA. Y, FUJITA. K, OYA. A, YASUDA. H, KISO. M, *Journal Of Materials Science*, 31, 4307, **1996**.
- (88) NAM. P. H, MAITI. P, OKAMOTO. M, KOTAKA. T, HASEGAWA. N, USUKI. A, *Polymer*, 42, 9633, **2001**.
- (89) FUKUMORI. K, USUKI. A, SATO. N, OKADA. A, KURAUCHI. T, *Proceedings Of The 2nd Japan International SAMPE Symposium*, p. 89, **1991**.

- (90) LUSIS. J, WOODHAMS. R. T, XANTHOS. M, *Polymer Engineering And Science*. 13, 139, **1973**.
- (91) SVOBODA. P, ZENG. C, WANG. H, JAMES. L. L, TOMASKO. D. L, *Journal Of Applied Polymer Science*, 85, 1562, **2002**.
- (92) LEE. K. Y, GOETTLER. L. A, *Polymer Engineering And Science*, Vol. 44, No. 6, June **2004**.

ANNEXES

POLYPROPYLENE PDC 1274

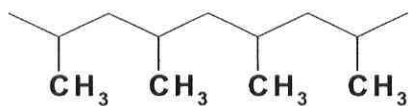
Description: Pro-fax™ PDC1274, a High melt flow polypropylene homopolymer resin, is suitable for general injection molding and cast film extrusion applications. Pro-fax™ PDC1274 resin meets FDA requirements in the Code of Federal Regulations, 21 CFR 177.1520 for food contact, including cooking applications. All ingredients meet the chemical registration requirements of TSCA (U.S.) and DSL (Canada). Uses: Fibers, cast film, medical applications, rigid packaging. Information provided by Basell.

FORMULES CHIMIQUES DE PP, EPDM :

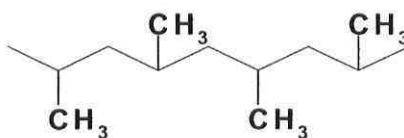
| Physical Properties | Metric | English | Comments |
|---|-------------------|---------------------------|---|
| Density | <u>0.902 g/cc</u> | 0.0326 lb/in ³ | ASTM D792 |
| Melt Flow | 12 g/10 min | 12 g/10 min | 230°C/2.16 kg - L; ASTM D1238 |
| Mechanical Properties | | | |
| Hardness, Rockwell R | 90 | 90 | ASTM D 785 |
| Tensile Strength @ Yield | <u>34.5 MPa</u> | 5000 psi | ASTM D 638 |
| Elongation at Yield | 10 % | 10 % | ASTM D 638 |
| Flexural Modulus | <u>1.38 GPa</u> | 200 ksi | 1% Secant, 0.05 in/min; ASTM D790 |
| Izod Impact, Notched | <u>0.374 J/cm</u> | 0.7 ft-lb/in | 73 °F; ASTM D256 |
| Thermal Properties | | | |
| Deflection Temperature at 0.46 MPa (66 psi) | <u>82.2 °C</u> | 180 °F | Unannealed; ASTM D648 |

POLYPROPYLENE

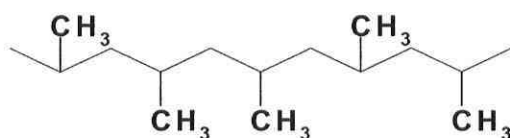
Isotactic : tous les méthyls sont du même côté du plan



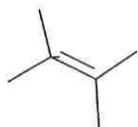
syndiotactic



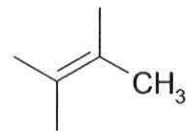
atactic



Diènes

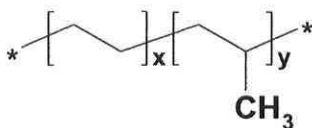


Ethylène



Propylène

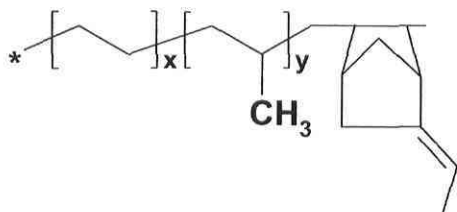
Structure de l' **EPR**



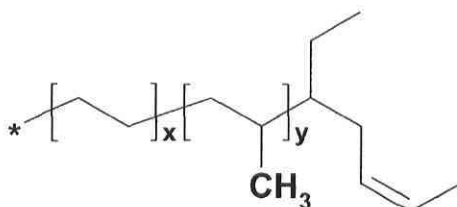
Diènes entrant dans la composition de l' **EPDM**

| Noms | Abbréviation | Structure |
|---------------------------|--------------|-----------|
| 5-Ethylidène-2-norbornène | ENB | |
| 1,4-Héxadiène | HD | |
| Dicyclopentadiène | DCPD | |

Ethylène-Propylène-ENB



Ethylène-Propylène-HD



POLYBOND® 3000

Maleic anhydride grafted PPCrompton

Product Description:

Polybond® 3000 is a maleic anhydride grafted polypropylene recommended for coupling of glass and other fillers in polypropylene composites. Its high level of functionality (1.2 wt. % MA) allows for low addition levels. It is also recommended as a compatibilizer for PP blends with polar polymers such as nylon and EVOH. Polybond 3000 may also be used as a promoter for PP/metal adhesion.

Physical Properties:

| PROPERTIES | TYPICAL VALUES | METHOD |
|----------------------------|-----------------------|---------------|
| Physical Form | Pellets | |
| Melt Flow Rate (190/2.16): | 400 g/10 min | ASTM D1238 |
| Density at 23°C: | 0.91 g/cc | ASTM D792 |
| Maleic Anhydride Level: | 1.2 weight % | |
| Melting Point: | 160-170°C | (DSC) |

POLYBOND® 3002

Maleic anhydride grafted PPCrompton

Product Description:

Polybond® 3002 is a maleic anhydride grafted polypropylene recommended for coupling of glass and other fillers in polypropylene composites. It features a low melt flow, high molecular weight that may fit specific blending needs. It is also recommended as a compatibilizer for PP blends with polar polymer polymers such as nylon and EVOH.

Physical Properties:

| PROPERTIES | TYPICAL VALUES | METHOD |
|----------------------------|-----------------------|---------------|
| Physical Form | Pellets | |
| Melt Flow Rate (230/2.16): | 7 g/10 min | ASTM D1238 |
| Density at 23°C: | 0.91 g/cc | ASTM D792 |
| Maleic Anhydride Level: | 0.2 weight % | |
| Melting Point: | 160-170°C | (DSC) |

POLYBOND® 3150

Maleic anydride grafted PPCrompton

Product Description:

Polybond® 3150 is a maleic anhydride grafted polypropylene recommended for coupling of glass and other fillers in polypropylene composites. It is also recommended as a

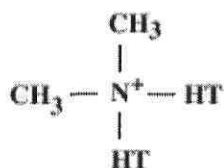
compatibilizer for PP blends with polar polymers such as nylon and EVOH. Polybond® 3150 may also be used as a promoter for PP/metal adhesion.

Physical Properties:

| PROPERTIES | TYPICAL VALUES | METHOD |
|----------------------------|-----------------------|---------------|
| Physical Form | Pellets | |
| Melt Flow Rate (230/2.16): | 50 g/10 min | ASTM D-1238 |
| Density at 23°C: | 0.91g/cc | ASTM D-792 |
| Maleic Anhydride Level: | 0.5 weight % | |
| Melting Point: | 160-170°C | (DSC) |

CLOISITE 15A**Typical Properties:**

| Treatment/Properties: | Organic Modifier (1) | Modifier Concentration | % Moisture | % Weight Loss on Ignition |
|-----------------------|----------------------|------------------------|------------|---------------------------|
| Cloisite® 15A | 2M2HT | 125 meq/100g clay | < 2% | 43% |



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
Anion: Chloride

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

| 10% less than: | 50% less than: | 90% less than: |
|----------------|----------------|----------------|
| 2 μ | 6 μ | 13 μ |

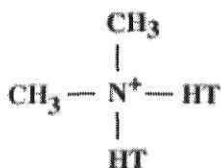
Color: Off WhiteDensity:

| Loose Bulk, lbs/ft ³ | Packed Bulk, lbs/ft ³ | Specific Gravity, g/cc |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 10.79 | 18.64 | 1.66 |

X Ray Results: $d_{001} = 31.5\text{\AA}$

CLOISITE 20A**Typical Properties:**

| <u>Treatment/Properties:</u> | Organic Modifier (1) | Modifier Concentration | % Moisture | % Weight Loss on Ignition |
|------------------------------|----------------------|------------------------|------------|---------------------------|
| Cloisite® 20A | 2M2HT | 95 meq/100g clay | < 2% | 38% |



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
Anion: Chloride

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

| 10% less than: | 50% less than: | 90% less than: |
|----------------|----------------|----------------|
| 2 μ | 6 μ | 13 μ |

Color: Off White

Density:

| Loose Bulk, lbs/ft ³ | Packed Bulk, lbs/ft ³ | Specific Gravity, g/cc |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 7.35 | 13.55 | 1.77 |

X Ray Results: $d_{001} = 24.2\text{\AA}$

ref: *Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, Texas 78629 USA*

