

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir El-Ibrahimi de
Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE LICENCE

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique

THÈME

Étude des propriétés de nano-composites thermoplastiques

Préparé par :

BADAoui TASSADIT

BENZIANE HABIBA

MEDJAOUR AMINA

Encadré par :

Dr. HAMMA Amel

Année Universitaire 2014-2015

DEDICACE

Je dédie cet humble travail,

*A mon très chère père : « **DJAMEL** »*

*A ma très chère mère : « **FATIMA** »*

*Ames sœur : **Chahrezad et Lynda et Sabrina***

*A mes oncles : **Necar et sa famille, Mamer , Younas , Nabil, Said ali, Hamza , et toute sa famille Medjaour et Tabouchet***

*A mes tantes : **Fatima elzahara , Nasira, Hassina et Thaledja***

A mon grand -père et mes grands-mères

*A mes amies proches « **Sabirana, Hana , Chaima, Zineb,***

Sabrina , Assia, Amani, Fafa , Mona, Samia, Asma,

Hadjira, Nawal, Basma, Ibtissem, Habiba »

*A « **Dada , Rachid , Ismail , Hamza , Yousaf ,***

Samia, Nadjia, Nadjet , Zouhra, Sihama »

Pour leur soutien et Encouragement.

*A toutes les personnes que je connais de près ou de loin
seulement pour leur existence.*

A tout mes enseignantes du Département des Sciences de la Matière

A tout le personnel de l'université de BBA

Et A la promotion de Chimie Analytique

2014/2015

AMINA



DEDICACE

Je dédie cet humble travail

A mon très cher père : « BLGASSAM »

A ma très chère mère : « MABRKA »

A mon grand -père et mes grands-mères

A mes frère : Zaine, Boudjma, Djamel ,Fathi

A mes sœur : Houria, Nassira, Rabia

A mes prés amis « Nadia, Khawlla, Djamila, Fatiha,

Haizia, Karima, Amina ,Ibtissem»

Et toutes les familles benziane et bitikh

Pour leur soutien et Encouragements.

*A toutes les personnes qui me connaissent de près ou de loin
seulement pour leur existence.*

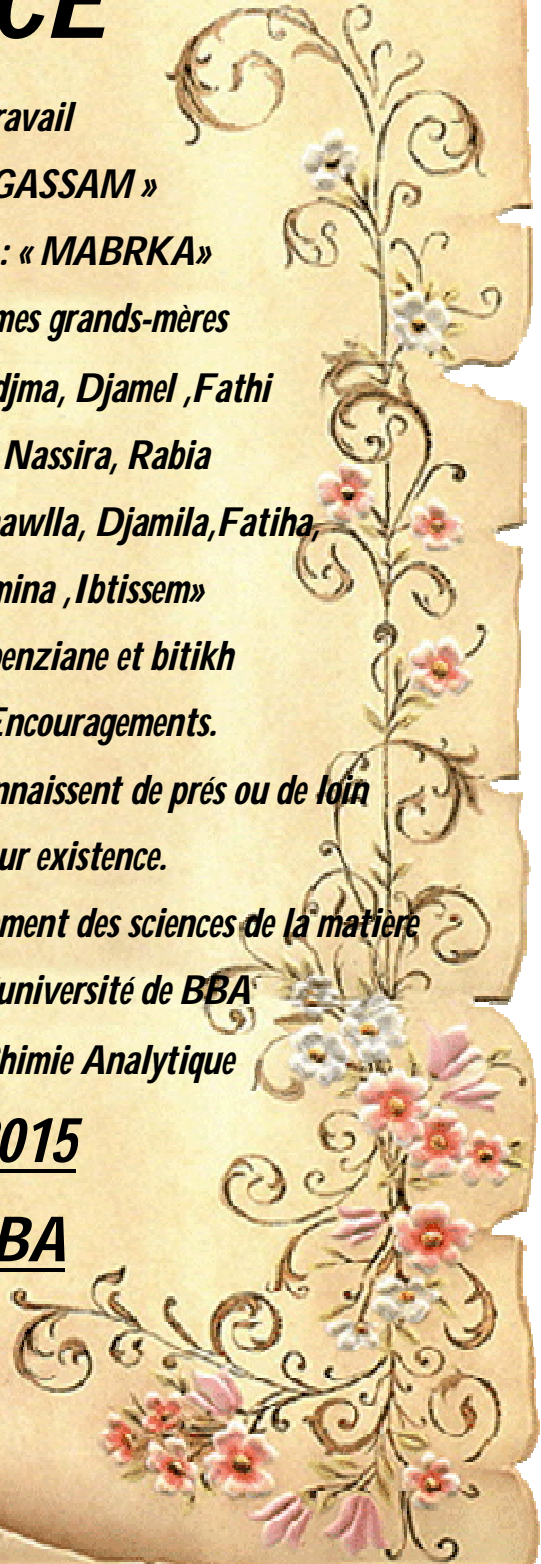
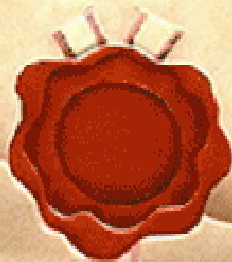
A tout mes enseignantes du Département des sciences de la matière

A tout le personnel de l'université de BBA

Et à la promotion de Chimie Analytique

2014/2015

HABIBA





DEDICACE

Je dédie cet humble travail

A mon très cher père : « AZZEDDIN »

A ma très chère mère : « DJAMILA »

A mon grand-père et mes grands-mères

A mes frères: Tarek, Oussama

A mes sœurs : Nadjma, kafia, Hadjer

A mes oncles et A mes tantes

A mes amies proches « Wafa, Kahina, Warda, Fella,

Djawida, Samiha, hanan, Amina, habiba»

Et toutes les familles Badaoui et Yahaoui

Pour leur soutien et Encouragements.

A toutes les personnes qui me connaissent de près ou de loin

Seulement pour leur existence.

A tous mes enseignantes du Département des sciences de la matière

A tout le personnel de l'université de BBA

Et à la promotion de Chimie Analytique

2014/2015

TASSADIT



REMECIEMENT

Au terme de ce précieux travail

Nous tenons en premier lieu à remercierle

«BON DIEU » qui nous a donné la force et la

Patience pour terminer ce modeste travail dans

De bonnes conditions morales et matérielles.

Nous tenons à remercier vivement mon encadreur

M^{me} HAMMA

D'avoir pris en charge la direction de notre travail.

***A tous les enseignants du Département des Sciences de la
Matière de **BBA**.***

***A tous nos collègues de la promotion **2015** de Chimie
Analytique.***

***Nous tenons également à remercier, le président et les
membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail de
fin d'étude***

MERCI

RÉSUMÉ

Les nano composites sont des matériaux innovants composés d'au moins deux constituants : une matrice et un renfort où l'un de ces constituants est à l'échelle nanométrique. Pour les nanocomposite à matrice thermoplastique, la matrice est un polymère thermoplastique comme le PP, PE, PS, etc. La nanocharge par contre peut être inorganique sous différentes géométrie : feuillet, nanotube ou particulaire.

C'est matériaux sont élaboré par 4 techniques : en solution, in situ, en émulsion et en voie fondu. Cette dernière est de loin la plus utilisé grâce à la facilité de la méthode et le coté respectueux de l'environnement de cette technique.

Suivant le type de la nanocharge, sa forme, sa dispersion dans la matrice ainsi que la nature du polymère utilisée et aussi la technique d'élaboration, trois structures peuvent être obtenues, à savoir conventionnelle ou microstructure, intercalé ou exfoliée.

Chaque structure de ces nanocomposites va présentés des propriétés amélioré par rapport à la matrice de base comme la rigidité, la résistance en traction et en flexion. Une bonne stabilité thermique est aussi enregistrée avec les trois structures dans pratiquement tout les nanocomposites. D'autres propriétés plus importantes et inexistantes dans la matrice de base sont aussi obtenues grâce à la présence de cette nanocharge, à savoir les propriétés aux feux ainsi que les propriétés barrières.

Nanocomposites are innovative materials containing at least two compounds: a matrix and reinforcement. One of these constituents is at nanoscale. For the nanocomposite with a thermoplastic matrix, thermoplastic polymer is used such as PP, PE, PS, etc. Thee nanofiller may be inorganic one with various geometries: layered, nanotube or particulate ones. These materials are prepared following 4 methods: in solution, in situ, by emulsion or by melt compounding. The latter is, by far, the most used thanks to the ease of use and environmentally friendly technique.

Depending on the type of nanofiller, its form, its dispersion in the matrix and the nature of the polymer used and also the elaboration technique, three structures can be obtained, namely conventional or microstructure intercalated or exfoliated one. Each structure of these nanocomposites improved properties with respect to the base matrix as stiffness, tensile strength and flexural strength. Good thermal stability is also registered with the three structures in practically all nanocomposites. Other major properties and non-existent in the matrice, are also obtained thanks to the presence of this nanofiller. These are flammability and barrier properties.

THERMOPLASTIQUE.....	15
<i>III .1 Propriétés mécaniques</i>	15
<i>III.2. Propriétés optiques.....</i>	16
<i>III.3.Propriétés thermiques.....</i>	16
<i>III.4.Propriétés barrières</i>	17
<i>III.5. Propriétés aux feux</i>	18
CONCLUSION	19
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	20

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PEO : poly(oxyde d'éthylène).

PVOH : alcool polyvinylique.

PLA : poly(acide lactique).

PS : polystyrène.

DRX : diffraction des rayons X.

MET : microscope électronique à transmission.

PP-g-MA : anhydride maléique greffé au Polypropylène.

T.O.T : une couche d'octaèdres entre deux couches de tétraèdres.

MMT : montmorillonite.

NC : nanocomposite.

CNT : nanotube de carbone.

SWNT : nanotube de carbone simple paroi.

MWNT : nanotube de carbone multi feuillet.

OWNT : nanotube de carbone du feuillet.

PMMA : poly (méthacrylate de méthyle).

Na⁺ : ion de sodium.

TiO₂ : dioxyde de titane.

SiO₂ : la silice.

LISTE DES FIGURES

FIGURE1: Structure cristalline des phyllo silicates T .O.T .

FIGURE2: Structure de nanotube de carbone nano SWNT et MWNT.

FIGURE3: Structure de nano charge DWNT.

FIGURE4: Schéma général des étapes du mécanisme de dispersion de l'argile à l'état fondu.

FIGURE5: Différentes morphologies des nano composites polymères.

FIGURE6: Illustration schématique des trois différents types de nano composite argile/polymère.

FIGURE7 : Illustration de la différence entre la balle de baseball à base de nanocomposite et ordinaire.

INTRODUCTION

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micrométrique (ex: talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction des charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré.

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille submicronique, les nano composites. La spécificité de cette nouvelle classe réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les fabricants de pneumatique.

Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, etc.

Dans ce travail nous allons nous intéresser à la présentation des nano-composites à matrice thermoplastiques, spécifiquement, aux propriétés particulières qu'ils présentent. Le mémoire en question est structuré en trois chapitres :

Dans le premier, nous allons présenter un petit historique sur les nanocomposites, puis nous allons définir ces matériaux, voir leurs différents constituants, et enfin présenter quelques avantages.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des diverses méthodes d'élaboration des nanocomposites.

Et enfin, le dernier chapitre portera sur les différentes propriétés que présentent certains systèmes nanocomposites à matrices thermoplastiques.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES

NANOCOMPOSTES THERMOPLASTIQUES

I.1. Historique des nanocomposite

Les nanocomposites ont un concept très ancien mais le terme lui-même est récent. En effet, une large variété de nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les coquillages, les toiles d'araignée, les épines d'oursins, les dents ...

Ces nanostructures sont fabriquées par les organismes biologiques (bactéries, cellules...) et présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanomatériaux synthétisés par l'être humain [1]. La plupart de ces nanocomposites naturels sont d'origine organique ou inorganique.

Au cours des siècles précédents, les exigences de la vie courante ont poussé l'être humain à améliorer les propriétés de certains matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes. Pas seulement à l'échelle micrométrique, mais même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. On peut citer à titre d'exemple, certaines colorations de peintures mayas qui ont fait sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Plus encore, certaines poteries de la renaissance italienne à base de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction [2].

Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques [3].

I.2. Définition d'un nanocomposite

D'une manière générale, on appelle un matériau composite, tout matériau constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède[4]. Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre[5].

I.3. Constitution des nanocomposite thermoplastique

Les nanocomposites polymères sont composés d'une matrice polymère et de charge nanométrique. Ils sont une classe de matériaux les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication tout en alliant coût et savoir-faire [6].

I.3.1. La Matrice Thermoplastique

La famille des matrices polymère est très vaste et peut être séparée en plastique de grande diffusion et en plastique technique.

Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, etc. Par contre, les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection et sont souvent utilisés dans des applications techniques qui nécessitent de hautes performances, contrairement à la première classe utilisée dans des applications usuelles du quotidien.

Dans les polymères dits de commodité ou à grande diffusion, on peut citer les polyoléfines, essentiellement le polyéthylène, le polypropylène, et le polystyrène. L'intérêt de l'utilisation de ces thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois de matières premières disponibles et des procédés de fabrication maîtrisables avec une facilité de transformabilité. À côté de ceci, ces polyoléfines présentent un compromis de propriétés mécaniques, barrières et de surface intéressantes[7].

Toutefois, leur usage est limité lorsque des propriétés thermomécaniques alliant une rigidité importante avec une tenue en température sont requises. Dans ce cas, on fait appel à un polymère plus technique tel que le polyamide ou encore le polycarbonate, plus performants mais de plus en plus coûteux. Une autre solution consiste à incorporer dans ces matrices de

grande diffusion des renforts qui auront pour but de pallier le déficit de propriétés, sans toutefois provoquer une augmentation du coût des produits [8,9].

I.3.2. La Nano-Charge

Les nanocharges que l'on rencontre le plus souvent dans les nanocomposites sont des charges inorganiques ou minérales, des fibres de verre, du noir de carbone ou des poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron.

L'utilisation de charges minérales permet souvent d'améliorer certaines des propriétés des matrices, notamment celles diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques du composite polymère. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère. Elles jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. Le noir de carbone et les poudres métalliques sont essentiellement utilisés pour rendre les polymères conducteurs de l'électricité ou de la chaleur, et parfois pour augmenter leur densité [10].

Ces nanocharges se trouvent à des dimensions le plus souvent inférieure à 100 nm. En dépit de leur composition ou structure chimique, elles présentent des géométries différentes ce qui permet de les classer dans trois catégories différentes.

I.3.2.1. La nanocharge minérale lamellaire

Appelée aussi plaquettaire ou encore feuillets, la nanocharge lamellaire est constituée de couches de l'ordre du nanomètre avec un rapport de forme (longueur/diamètre). Dans cette classe, on y trouve les argiles ou les minéraux argileux. Ce sont des phyllosilicates composés de deux couches tétraédriques (T) de $(\text{SiO}_4)_n$. Ces dernières entourent une couche d'octaèdres (O) d'oxygènes et d'hydroxyles dont les centres sont occupés par des atomes d'Aluminium (Al) ou de Magnésium (Mg) donnant ainsi un feuillet TOT encore appelé feuillet « 2:1 ». L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire. La **figure 1**, illustre cette structure cristalline des phyllosilicates.

Selon l'occupation des sites octaédriques, les phyllosilicates sont dites di-octaédriques lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} , ou un autre ion métallique trivalent (Fe, Li, Mg). On parle encore de tri-octaédriques, dans le cas où la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques divalents.

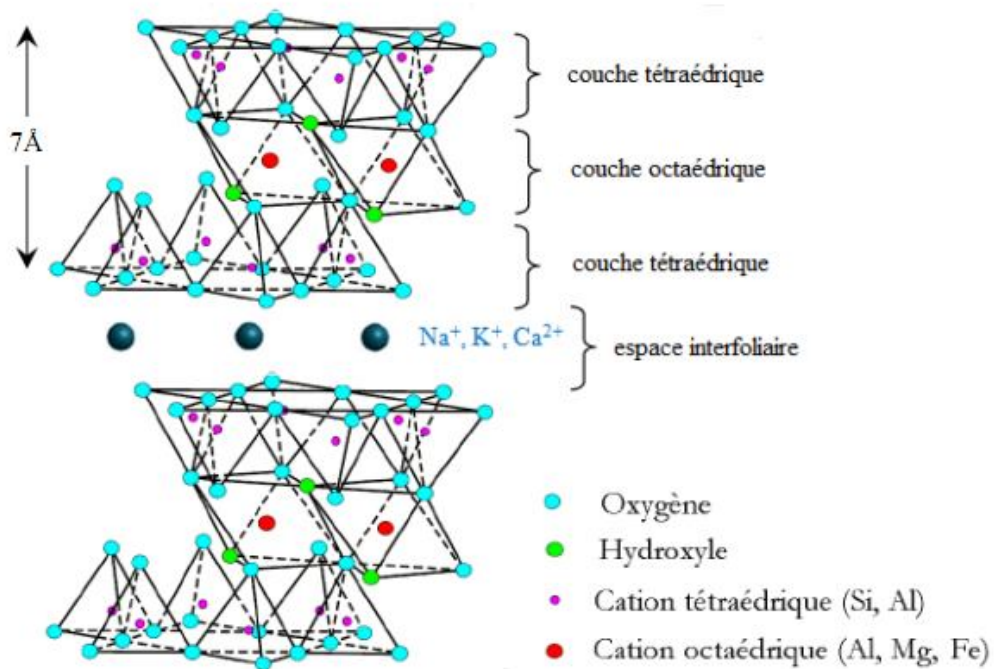


Figure 1 : Structure cristalline des phyllosilicates T.O.T[11].

Mis à part les phyllosilicates, on trouve parmi les argiles en feuillets, les smectites ou encore les montmorillonites (MMT). Sur ces trois argiles, la MMT est de loin l'argile en feuillets la plus utilisée en tant que renfort pour les matériaux polymères. Son nom provient de la localité Montmorillon dans la Vienne.

La MMT est composée d'une superposition de feuillets. Chaque feuillet contient une couche octaédrique d'Alumine $Al(OH)_5O$ entouré de deux couches tétraédriques de silice SiO_4 . Les feuillets sont séparés par des cations inorganiques tels que le Lithium, le Sodium, le Césium ou encore le Rubidium. Afin de la rendre compatible avec les matrices polymères, les ions inorganiques se trouvant entre les feuillets sont remplacés par des ions organiques tels que des cations d'amine quaternaire [12]. Les argiles ainsi lyophilisées s'exfolient plus facilement dans la matrice polymérique.

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles anioniques se réalise en deux étapes. La première consiste à la modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères (mis à part les polymères hydrosolubles). L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange d'anions dans l'espace entre les deux couches: en insérant un anion de taille plus important, la distance entre les deux couches augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile.

Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange anionique de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche anionique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication des nanocomposites [13].

I.3.2.2. Les nanocharges carbonées (nanotube de carbone)

Observés pour la première fois en 1991, les nanotubes de carbones (CNT) se présentent comme des tubes creux concentriques avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques μm . Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes. Un tel filament présente un module de Young de l'ordre du térapascal associé à une masse volumique très faible [14].

On peut distinguer deux types de nanotubes de carbone :

- **Les nanotubes de carbone mono-feuille** ou Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT), dont le tube en question est composé d'une seule paroi, comme le montre la **figure 2-a**.
- **Les nanotubes de carbone multi-feuilles** ou Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNT), constitués de plusieurs parois et une multitude de tubes concentriques (2 à 50 tubes), tel qu'ils sont représentés sur la **figure 2-b**.

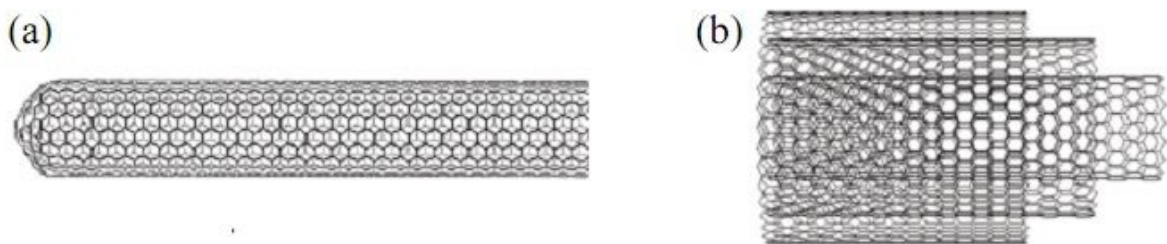


Figure 2 : Structure de nanotubes de carbone a)-SWNT, b)- MWNT [15].

- Il existe également une troisième classe de nanotubes de carbone dite **duo-feuilles** ou Double-Walled Carbon Nanotubes (DWNT) (**Figure 3**). Cette classe possède des propriétés à mi-chemin entre les deux types cités précédemment.

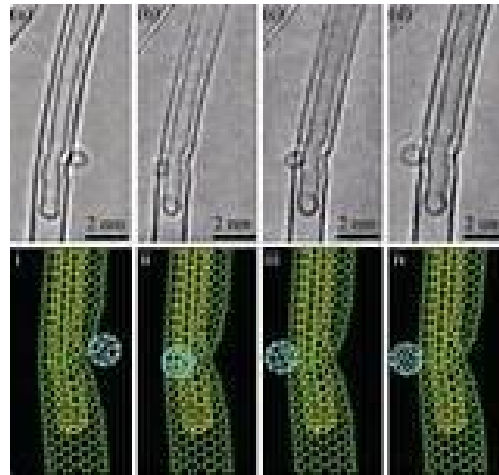


Figure 3: *Structure de la nano charge DWNT.*

Cependant, les qualités propres aux nanotubes de carbone n'ont de valeur qu'à condition d'être incorporées dans une matrice.

I.4 Avantages des nanocomposite thermoplastique

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis: l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.

Les nano-composites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques:

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance, sans pour autant compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.

- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le nanocomposite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts nanométriques, expliquant une partie des propriétés singulières des nano-composites.

On note également que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques.

On obtient ainsi à performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts), une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires et une augmentation des propriétés barrières pour une épaisseur donnée.

La question de la dispersion des charges dans la matrice est fondamentale pour comprendre les mécanismes qui régissent les propriétés macroscopiques du composite. En effet, selon que les particules se dispersent parfaitement, ou s'organisent en agrégats ou en réseau, les effets obtenus ne seront pas les mêmes. De trop gros agrégats compacts minimisent la surface de contact. Or les particules ont tendance à s'agréger une fois mélangées au polymère. La première raison étant les forces attractives de Van der Waals, mais on peut aussi citer les forces de déplétion. Pour améliorer la dispersion, on peut envisager deux stratégies:

➤ La première consiste à synthétiser toute la matrice polymère autour des nanoparticules. Ces dernières sont prétraitées avec un agent de couplage, mélangées à un monomère, et la polymérisation a lieu sur et autour des particules. Ceci permet d'obtenir un nano composite en peu d'étapes de synthèse, mais peu d'ajustements sont possibles.

➤ La seconde stratégie, largement employée, consiste à modifier la surface des particules pour augmenter la compatibilité avec le polymère de la matrice. On peut simplement fonctionnaliser la surface par des petites molécules pour changer les interactions surface-polymère et modifier l'état de dispersion. Cependant la technique la plus employée et la plus polyvalente consiste à greffer en surface des particules des chaînes du même polymère celui pris comme matrice.

CHAPITRE II

ÉLABORATION DES NANOCOMPOSITES THERMOPLASTIQUES

II.1 Technique d'élaboration des nanocomposite thermoplastique

Une caractéristique commune entre les procédés de fabrication des différents types de nanocomposites est liée à la taille des renforts qui ne sont plus micrométriques mais nanométriques. Pour obtenir les propriétés requises, il faut avoir une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet.

II.1.1. Procédés de Polymérisation In Situ

La polymérisation in situ consiste à faire polymériser les monomères en présence de l'argile ou de nanoparticules. Les premiers travaux datant de 1965 [16] démontrent la faisabilité d'élaboration d'un Poly-Méthacrylate de méthyle/argile (PMMA/argile) intercalé. Pour cela, le monomère polaire est préalablement inséré entre les feuillets d'un Montmorillonite Na⁺ puis la polymérisation est réalisée par un amorceur radicalaire ou un rayonnement γ .

Cette méthode a été reprise par des chercheurs de Toyota [17] en 1993 dans le cas du Polyamide 6 (PA6). Plus récemment, ce procédé a été utilisé dans le cas des Polyoléfines, de Polyesters ou du Polystyrène [18].

La polymérisation in situ ne se limite pas qu'aux thermoplastiques mais elle a déjà été employée dans le cas de matrice époxy [19]. L'argile est alors gonflée par un mélange du pré-polymère et de l'agent de réticulation.

Ce procédé d'élaboration de nanocomposite comprend trois étapes principales:

- La première étape concerne la dispersion de l'argile dans le monomère en utilisant des outils dispersants. Le monomère doit alors pénétrer entre les feuillets.
- La deuxième étape implique la polymérisation du mélange monomère + nanocharge (argile).

Dans cette étape, plusieurs procédés de polymérisation du monomère en présence de la nanocharge peuvent être envisagés : polymérisation en masse [20-21], polymérisation en émulsion [22-23], polymérisation en suspension [24], polymérisation radicalaire contrôlée [25].

- La dernière étape consiste à élaborer le nanocomposite via des phases de précipitation, de lavage et d'évaporation du solvant ou d'eau.

II.1.2. Procédés de Polymérisation en solution

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de nanocharge sont gonflées. Les couches sont d'abord dispersées et gonflées dans un solvant, comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions de polymère et des couches sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, ou son évaporation, la structure reste intercalée.

Dans le cas de polymère soluble dans l'eau, il est possible de préparer des nanocomposites par évaporation, en utilisant l'eau comme solvant commun. L'argile non modifiée peut facilement être dispersée dans l'eau et mélangé par exemple avec des polymères tels que le Poly(oxyde d'éthylène)(PEO) ou l'alcool Polyvinylique (PVOH)[26].

Des structures partiellement exfoliées et intercalées sont observées pour les nanocomposites à base de PVOH. En revanche, les nano-composites à base de PEO sont intercalés sous forme de larges tactoïdes [27], avec cependant des zones non intercalés indiquant qu'une ré-agglomération de l'argile se produit pendant la phase d'évaporation de l'eau. On peut également travailler avec des argiles qui se produisent pendant la phase d'évaporation de l'eau. Ou encore des argiles modifiées en choisissant le solvant adéquat. Par exemple, le chloroforme peut être employé dans le cas du ϵ -caprolactone ou du Poly(acide lactique)(PLA)[28].

En utilisant cette méthode, l'intercalation ne se produit que pour certaines paires de polymères/solvant. Cette méthode est bonne pour l'intercalation des polymères un peu polaires ou apolaires, et facilite la production de films minces de polymère avec des couches d'argiles intercalé et orientées.

Toutefois, du point de vue industriel, cette méthode implique l'utilisation abondante des solvants organiques, ce qui n'est pas respectueux de l'environnement.

II.1.3. Procédés de Polymérisation en Emulsion

Considérant le caractère hydrophile de la Montmorillonite Na^+ , des tentatives de polymérisation en milieu aqueux ont été réalisées. Des nano-composites à base de PMMA ou de Polystyrène (PS) et d'une montmorillonite non modifiée ont ainsi pu être obtenus. L'analyse structurale de ces systèmes a indiqué une intercalation de l'argile [29].

II.1.4. Procédés par Voie Fondue

Le procédé par voie fondue consiste à mélanger l'argile avec le polymère fondu. Bien que la polymérisation in situ ou la polymérisation à partir d'émulsion soient des procédés envisageables, le procédé par voie fondue est bien évidemment plus intéressant et des conditions de mise en œuvre [30].

Récemment, la technique d'intercalation par voie fondue est devenue le procédé usuel pour la préparation des nanocomposites polymère/silicate lamellaire. En effet, ce type de mise en œuvre est particulièrement intéressant d'un point de vue industriel, puisqu'il permet de ne pas intervenir sur les procédés de synthèse des polymères thermoplastiques.

Le procédé d'élaboration par voie fondue peut être décrit succinctement de la façon suivante: les nanocharges sont introduites dans un outil de mélange type malaxeur (Haake, Brabender...) ou dans une extrudeuse (monovis, bivis...) soit au début de la transformation avec la matrice polystyrène à l'état solide [31,32], soit au cours de la transformation lorsque la matrice est à l'état fondu [33,34].

Le mécanisme de dispersion des argiles dans le polymère fondu se fait à trois niveaux [35,36]:

1. Rupture des agrégats par cisaillement,
2. Rupture des tactoïdes par le cisaillement lié à la contrainte exercée par le polymère fondu,
3. Exfoliation des feuillets flexibles par diffusion et cisaillement.

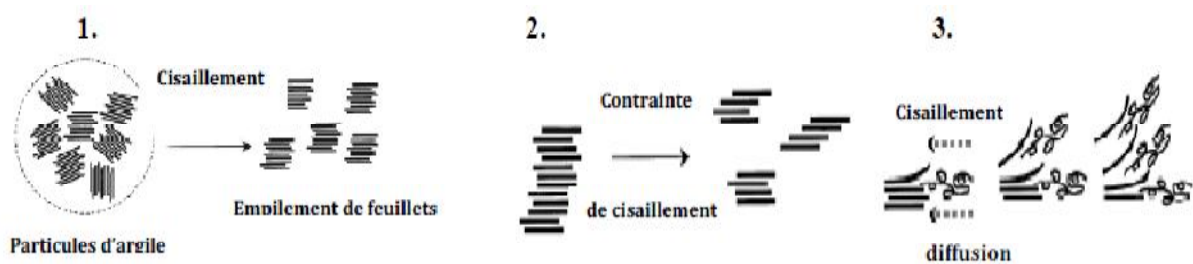


Figure 4: Schéma général des étapes du mécanisme de dispersion de l'argile à l'état fondu [37]

Dans l'étape 1 et 2, les deux paramètres essentiels pour parvenir à l'état de dispersion optimale sont la température à laquelle la contrainte exercée par le polymère fondu est suffisante pour diviser des tactoïdes, et le travail mécanique de cisaillement qui dépend fortement de la nature du mélangeur et des conditions de mise en œuvre.

L'étape finale 3 consiste à réaliser l'effeuillage des tactoïdes, ce qui nécessite du temps et un mouillage suffisant entre l'argile et la matrice polymère à l'état fondu.

II.2. Différentes morphologies des nanocomposite

Suivant les techniques d'élaboration des nanocomposites utilisées, on peut définir différentes structures de nanocomposites dépendantes aussi de la nature de la nanocharge, de leur dispersion ainsi que de la nature de la matrice polymère.

En effet, les trois types de structure les plus connus : exfolié, intercalé et conventionnelle. La figure 5, représente les 3 types [38, 39, 40, 41].

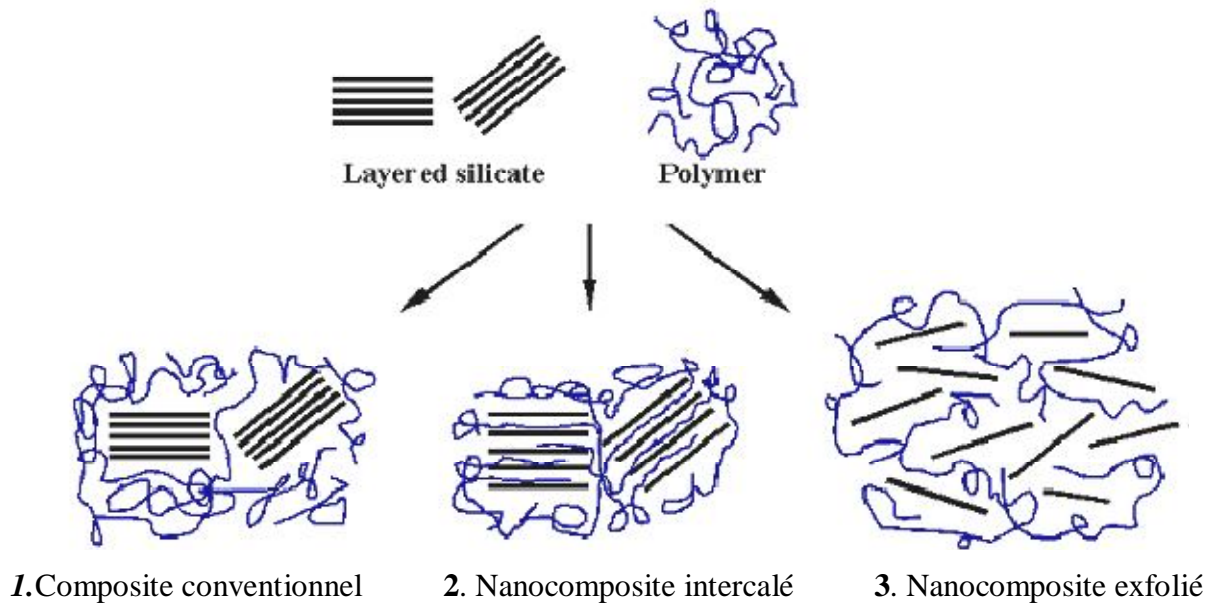


Figure 2: Différentes morphologies des nanocomposites polymères.

Le premier type correspond à la structure d'un nano-composite polymère dans laquelle la nanocharge, généralement des feuillets d'argile, reste sous forme d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets de cette nanocharge argileuse. On parle donc, du composite conventionnel ou du micro-composite.

La première structure type des nanocomposites est la structure dite intercalée. Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées qu'on appelle tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganiques dites intercalés.

Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale.

La structure des nanocomposites est généralement établie par l'analyse DRX et par MET. La DRX est utilisée essentiellement pour déterminer la structure des nanocomposites[42]et dans certains cas, pour suivre la cinétique d'intercalation du polymère. Ceci ce fait, en générale, en étudiant la position, la forme et l'intensité de pic de réfraxions le plan d_{001} .En revanche pour les systèmes exfoliés, la délamination des feuillets de l'argile organophile dans une matrice polymère entraîne la disparition du pic de réflexion basale d_{001} de l'argile. Pour le système intercalé, l'expansion finie des feuillets de l'argile organophile dans la matrice polymère donne une nouvelle réflexion basale d_{001} plus grande que celle de l'argile organophile. Plus le pic est fin, plus le système est ordonné [43].

Pour ce qui concerne le polymère, les pics de diffraction sont obtenus dans le cas où ce dernier est cristallin et ce quel que soit le type de composites obtenus. Pour un polymère amorphe, aucun pic de diffraction n'est observé [44].

Bien que cette technique soit importante pour déterminer la distance entre les feuillets des argiles de départ et des systèmes intercalés ou non, on peut difficilement déterminer la distribution spatiale des feuillets. Ainsi, le MET permet d'identifier la texture du nanocomposite et d'obtenir la distribution des phases en présence (**Figure 6**).

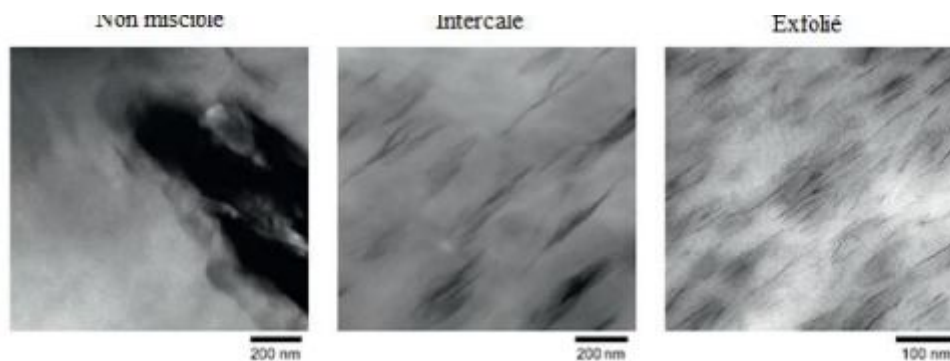


Figure 6 : Illustration schématique des trois différents types de nano composite argile/polymère[45]

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DES

NANOCOMPOSITES THERMOPLASTIQUES

III .1 Propriétés mécaniques

On rapporte dans les littératures certaines données sur l'amélioration des propriétés mécaniques obtenues avec les nano composites de polypropylène qui présentent des structures largement intercalées. Par exemple, Svoboda et col [46], ont étudié des nano composites intercalés de polypropylène dont le rapport PP-g-MA/argile est de 1/1. Le taux d'amélioration du module d'Young est plus grand à partir de 2% en masse d'argile. C'est contrairement aux polymères renforcés par les fibres ou le module augmente fortement à des taux élevés de charges. Une augmentation de 30% à un taux de nanocharge de 5% en masse en argile a été obtenue. Cependant, un effet léger du poids moléculaire du PP-g-MA (agent de modification) sur le module a été observé. La contrainte à la rupture des nano composites intercalés de polypropylène, augmente brusquement d'environ 12 % par l'addition de 1% d'argile. La contrainte à la rupture des nano composites intercalés de PP diminue significativement par l'addition du PP-g-MA à faible poids moléculaire.

D'autres auteurs [47, 48, 49, 50] ont obtenu des améliorations similaires avec 5% massique en argile. Richer et col [51] ont trouvé que le module d'Young est sensible à la longueur de la chaîne alkyle dans le surfactant aussi bien qu'au poids moléculaire du comptabilisant. Ellis et D'Angelo [52], ont obtenu des structures intercalées avec une argile organophile avec un traitement en silanes. Le nano composite intercalé avec 5% massique de cette argile présente une amélioration de 25% dans le module qui est équivalent à une addition de 25% massique en talc.

Des améliorations des propriétés ont été trouvées pour des nano composites fortement exfoliés pour lesquels il ya disparition du pic dans les tracés des rayons-X. Ton-That et col [53], ont obtenu une augmentation de 30% dans le module d'Young par la dispersion de 2% massique seulement de la Cloisite 15A (argile plaquettaire) avec le comptabilisant PP-g-MA de 330,00 en poids moléculaire. La contrainte à la rupture est améliorée jusqu'à 13%. De grandes améliorations sont obtenues aussi avec le module de flexion.

Tjong et col [53] ont élaboré des nano composites de polypropylène avec 2% en poids de la vermiculite traitée avec l'anhydride maléique pour une comptabilisation in-situ. Le module de Young est amélioré de 0.83GPa pour le PP pur à 1,3GPa pour le nano composite de 2% en poids. L'amélioration de la contrainte à la rupture est plus importante allant de 28MPa jusqu'à 37MPa.

Zoukrami et col [54] ont trouvé que l'incorporation des particules de silice dans la matrice polypropylène sans l'utilisation d'agents de couplage entraîne une augmentation du module d'Young de 11%. L'addition du comptabilisant PP-g-MA conduit à une augmentation de 25% du module.

III.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques particulières des nanocomposites sont un avantage supplémentaire qui pourrait leur ouvrir un grand nombre d'applications. En effet, ces matériaux, bien que chargés, possèdent des propriétés de transparence étonnante du visible étant nettement supérieure à leur épaisseur d'un facteur 10 à 100.

Dès lors, le fait de pouvoir associer une transparence à de bonnes propriétés mécaniques est incontestablement un atout dans le cadre d'applications comme l'emballage. Dans d'autres domaines tels que les guides de lumière (par exemple les coupleurs ou diviseurs de fibres optiques ou les capteurs), ou l'on recherche des nanocomposites à renforts lamellaires pourraient également trouver des utilisations. [55]

III.3 Propriétés thermiques

La stabilité thermique des systèmes polymères /argile, mesurée par thermogravimétrie, est généralement supérieure au polymère pur. Blumistrin fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. Les autres type d'argile et de matrices polymère ont ensuite été étudiés. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets d'argile, mais aussi par un effet barrière au transport de masse de produits volatils générés lors de la décomposition du matériau [56].

En générale, la plupart des nanocomposites présente une amélioration des propriétés thermiques avec les différentes morphologies du matériau nano obtenu intercalée [57], exfoliée [58].

III.4 Propriétés barrières

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent à l'amélioration des propriétés barrière [59].

La diffusion de molécules à travers un film polymère peut être réduite de manière significative si les plaquettes de vermiculite imperméables sont alignées de façon à augmenter la distance que doivent parcourir les molécules. Plus le rapport de forme des renforts, c'est-à-dire le rapport largeur sur épaisseur, est grand, plus la diffusion des molécules sont ralenties. La première application commerciale de ce revêtement nanocomposite appelé *Air D-Fense* se retrouve dans des balles de tennis Wilson à double noyau, qui ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles (**Figure 7**). Ces balles conservent leur pression initiale et leurs propriétés de rebond plus longtemps.

La couche intérieure est recouverte d'un revêtement nanocomposite à base de plaquettes de vermiculite qui inhibe la permutation de l'air de l'intérieur vers l'extérieur. Les lamelles de vermiculite sont dispersées dans de l'eau, qui ne représente qu'un pour cent du volume, de manière à permettre aux plaquettes d'être alignées. Ces dernières sont ensuite mélangées à un polymère et l'on peut atteindre des taux de chargement de 50%. Cette technologie permet de résoudre un des problèmes de l'industrie du caoutchouc qui est trop perméable pour beaucoup d'applications. Elle pourrait s'étendre aux ballons de football, aux pneus de vélo, d'automobiles ou de camions qui perdent de l'air [59].



Figure 7 : Illustration de la différence entre la balle de baseball à base de nanocomposite et ordinaire.

III.5. Propriétés au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères technique et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment. L'addition de produits anti feu classique halogénés représente un surcoute important et ne répond plus aux normes internationales environnementales.

C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés [60].

Gilman [60] a observé sur différentes matrices polymère (le PS, le Nylon-6 étale PP greffé à l'anhydride maléique PP-g-AM) quelles paramètres tels que le silicate utilisé, le niveau de dispersion dans la matrice polymère et le processus de dégradation influencent la réduction de l'inflammabilité du matériau.

Les données de cône calorimètre pour ces nanocomposites montrent une réduction du pic HRR jusqu'à 70%. Selon l'auteur [60], ces résultats sont dus à la nano dispersion de la Mt, qui pour autant n'est pas totalement exfoliée dans la matrice polymère. Une couche protectrice est alors formée à la surface du matériau qui rassemble les feuillets d'argile catalysant, ainsi, la formation du charbonnèrent du polymère.

Peu d'études ont été menées sur des matrices polyoléfines telles que les nanocomposites MMT/PE. Pour ces systèmes, la réduction du pic HRR est moins importante que pour les autres systèmes. Pour les nano composites MMT/C16-PE et MMT/C18-PE (à 5 % argile), leurs pics de HRR sont diminués respectivement de 32 % et de 30 % par rapport à celui du pic du PE64, [61].

Pour les composites préparés avec le polymère EAV90 [62], les essais de combustion montrent que pour son micro composite correspondant, celui-ci brûle de la même façon que le polymère pur. En revanche, le pic de débit calorifique du nano composite est réduit de 80%.

Selon ces études [62], le temps d'inflammation reste inchangé. Par contre, le début de dégradation est différent pour le nanocomposite, le débit calorifique est plus important dans les premières minutes de combustion. Ceci serait du à l'émission de produits volatils inflammables liée ladé composition thermique de l'ion alkyle ammonium présent dans la structure feuille tiède l'argile.

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons rassemblé quelques informations sur une classe de matériaux innovants. Cette classe de matériau appelée nanocomposite est très utilisée dans diverses applications en particulier celle à haute technicité.

Tout d'abord les nano composites sont des matériaux composés d'au moins deux constituants : une matrice et un renfort. L'un de ces constituants est à l'échelle nanométrique d'où vient leur appellation. Pour les nanocomposite à matrice thermoplastique, la matrice est un polymère thermoplastique comme le PP, PE, PS, etc. La nanocharge par contre peut être inorganique sous différentes géométrie : feuillet, nanotube ou particulaire.

Ces matériaux sont élaborés par 4 techniques : en solution, in situ, en émulsion et en voie fondu. Cette dernière est de loin la plus utilisée grâce à la facilité de la méthode et le côté respectueux de l'environnement de cette technique.

Suivant le type de la nanocharge, sa forme, sa dispersion dans la matrice ainsi que la nature du polymère utilisée et aussi la technique d'élaboration, trois structures peuvent être obtenues, à savoir conventionnelle ou microstructure, intercalé ou exfoliée.

Chaque structure de ces nanocomposites va présenter des propriétés améliorées par rapport à la matrice de base comme la rigidité, la résistance en traction et en flexion. Une bonne stabilité thermique est aussi enregistrée avec les trois structures dans pratiquement tous les nanocomposites. D'autres propriétés plus importantes et inexistantes dans la matrice de base sont aussi obtenues grâce à la présence de cette nanocharge, à savoir les propriétés aux feux ainsi que les propriétés barrières.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jose-Yacaman Et Al., Maya Blue Paint: An Ancient Nano Structuredmaterial, *Science* 273, 223-225 (1996).
- [2] Padovani S., Et Al. Copper In Glazes Of Renaissance Lusterpottery : Nanoparticules, Ions, And Local Environment, *Journal Of Applie De Physics* 93, 10058-10063 (2003).
- [3] International Carbon Black Association. [Www.Carbon-Black.Org/Index.Php/Carbon-black-uses](http://www.carbon-black.org/index.php/carbon-black-uses)
- [4] Thomas E. Twardowski. *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, characterization.* Edition Destech, 2007.
- [5] Les nanotechnologies dans l'industrie papetière - Matériaux nanocomposites *Technique d'ingénieur*, NM3500, 10septembre 2010, Alain Dufresne.
- [6] BERTHELOT, J, *MMatériaux composite, Comportement mécanique et analyse des structuradas.*
- [7] Hans-Henning Kausch. *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, Edition Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [8] Jean-Marc LEFEBVRE, Jean-Michel GLOAGUEN, Jean-Michel Gloaguen, Jean-Marc Lefebvre. *Nanocomposites Polymeres/ Silicates en Feuilletés*, Edition Techniques Ingénieur, 2015.
- [9] U. Yilmazer, G. Ozden, *Polym. Composite*, 27, 249–255, 2006
- [10] S. Sinha Ray Okamoto, *ProgPolym .sic*, 281, 539-1641.
- [11] K. Chrissafiset D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *ThermochemicalActa*, 2011. 523: p. 1-14.
- [12] S. Boucard, “Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: Contrôle de la nano structuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le Procédé de mise en œuvre dans le fondu”. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
- [14] Jean P Mercier; WilfriedKurz; GéraldZambelli. *Introduction à la science des matériaux*, Edition Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999.
- [15] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesenet J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus Observed for individual carbon nanotube. *Nature*, 1996. 381(6584): p. 678-680.

- [16]. Blumstein.A. Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay polymer complex. JOURNAL OF POLYMER science: Part A, 1965. 3: p. 2653-2664.
- [17] Zilg, C, R. Mülhaupt, and J.Finter, Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposite based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates Macromolecular Chemistry Physical, 1999.200:p.61-670.
- [18] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, *Polymer*, 41, 3887-3890, **2000**
- [19] X. Fu, S. Qutubuddin, *Mater.Lett.*, 42, 12-15, **2000**
- [20] X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer*, 42, 807-813, **2001**
- [21] G. Chen, Y. Ma, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2201-2205, **2000**
- [22] D. Wang, J. Zhu, Q. Yao, *Chem. Mater.*, 14, 3837-3843, **2000**
- [23] M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1615-1616, **1999**
- [24] Vaia, R.A., Relaxations of confined Chains in Polymer Nanocomposites: Glass Transition Properties of Poly (ethylene oxide) Intercalated in Montmorillonite. Journal of polymer Science: Part B, 1997.35:p.59-67.
- [25] Ogata, N, S.Kawakage, and T.Ogihara, Poly(vinyl alcohol)-clay Blend. Journal of polymer Science, 1997. 66:p.573-581.
- [26] Sinaa Ray, S. and M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials World. Progress in Materials Science, 2005.50:p.962-1079.
- [27] Ogata, N, et al, Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(L-lactide)-clay Blend. Journal of polymer Science. Part B, 1997. 35: p. 389-396.
- [28] Fornes, T.D., et al, Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 2002.43((22):p. 5915-5933.
- [29] Bourbigot, S, et al, Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite. *Polymer testing*, 2007. In Press, Accepted on 24. July 2007.
- [30] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, *Macromolecules*, 28, 8080-8085, **1995**
- [31] N. N. Bhiwankar, R. A. Weiss, *Polymer*, 47, 6684-6691, **2006**
- [32] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3359-3364, **1999**
- [33] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641, **2003**
- [34] N. Hasegawa, A. Usuki Toyota, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 464-470, **2004**
- [35] G. Didier, « Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision ». Thèse Matériaux. Lyon: Claude Bernard - Lyon 1, **1972**
- [36] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Reports*, 28, 1-63, **2000**
- [37] G. Didier, « Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision ». Thèse Matériaux. Lyon: Claude Bernard - Lyon 1, **1972**

- [38] Y. T. Lim, O. O. Park, *Macromol. Rapide Commun.*, 21, 231- 235, **2000**
- [39] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 1119- 1198, **2008**
- [40] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641, **2003**
- [41] Ishida, H.; Campbell, S.; Blackwell, J. General Approach to nanocomposite preparation
Chem. Mater. 2000, 12, 1260-1267.
- [42] Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P. Microstructural evolution of
melt-intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites
Chem. Mater. 1996, 8, 2628-2635.).
- [43] Vikas Mittal, *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*, Edition Wiley,
Germany, 2012.
- [44] D.R. Paul et L.M. Robeson, *Polymernanotechnology: nanocomposites*. Polymère, 2008.
49(15): p. 3187-3204. }
- [45] M.farouk .B.Salim, *Elaboration et caractérisation de nanocomposite sa base de Pla et de
différentes nanocharges ; mémoire master*.
- [46] Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L., Tomasko, D., Morphology and mechanical
properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *J. Appl. polymer. Sci.*, 85:
1562-570, (2002)
- [47] Hasegawa N., Kawasumi, M., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and
mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-
modified polypropylene oligomer, *J. Appl. Poly. Sci.*, 67: 87-92, (1998)
- [48] Manias E., Tony A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung
T.C., Polypropylene/Montmorillonite Nan composites. Review of the Synthetic Routes
and Materials Properties, *Chem. Mater.*, 13: 3516-3523, (2001)
- [49] Okamoto M., Nam P., Haiti P., Kuaka T., Nakayama T., Takada M., Ohshima M.,
Usuki A., Hasegawa N., and Okamoto H., Biaxial flow-induced alignment of
silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam, *Nana Letters*, 1: 503-505,
(2001)
- [50] Liu X., Wu Q., PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation,
Polymer, 42:10013-10019, (2001)
- [51] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandish R., Thomann R., Mulhaupt R.,
Poly(propylene)/Organoclay Nan composite Formulation: Influence of
Compatibilizer Functionality and Organoclay Modification, *Macromol. Mater. Eng.*,
275: 8-17, (2000).

- [52] Ellis T.S., D'Angelo J.S. Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite, *J. Appl. Polymer. SCI.*, 90 : 1639-1647, (2003).
- [53] Ton-That M.T., Perrin-Sarazin F., Cole K.C., Bureau M.N., Denault J., Polyolefin Nanocomposites: Formulation and Development, *Polym. Eng. Sci.*, 44: 1212-1219, (2004).
- [54] Zouk rami F., comportement rhéologique et propriétés thermoplastiques, mécaniques et microscopique des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules, thèse de doctorat science, université Farhet Abbas ;Sétif ;(2009)
- [55] Wang.S, Long.C, Wang.X, Li.Q, QI.Z. Synthesis and properties of silicone rubber/Organononmontmorillonitehybridnanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 69;1557-1561.
- [56] F.BLAKE. Les nanocomposites à matrice polymère. Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux
- [57] P. Uthirakumar, M. K. Song, C. Nah, Y. S. Lee, *Eur. Preparation and characterization of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites using a cationic radical initiator-MMT hybrid*, *Polymer Journal*, 2005,41, 211-217.
- [58] Y. Zhong, Z. Zhu, S. Q. Wang, Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, *Polymer*, 2005, 46, 3006-3013.
- [59] M r : ELBAZ Mikael ; master Nanotechnologie ; Les nano composite à matrice organique ; 2004/2005
- [60] J.W.Gilan;Flammability and thermal stability of polymer layered silicates nanocomposites; *Applied Clay Science*, 1999, 15, 31-49.
- [61] Zhang,J.; Wilkie, C. A. Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80, 163-169.
- [62] Zanetti, M.; Camino, G.; Mülhaupt, R. Combustion behavior of EVA/fluorohectorite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74;413-417