

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Magister

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie des Polymères

Thème

**ETUDE DE LA DURABILITE DE FILMS
DE NANOCOMPOSITES POLYPROPYLENE/ARGILE
SOU MIS A UNE IRRADIATION GAMMA**

Présenté par

Melle. AHOUARI Hania

Soutenu le : 02/07/2008

Devant le jury :

Président : A. BOUKERROU, Maître de conférences à l'Université de Bejaia

Examineur : L. MAKHLOUFI, Professeur à l'Université de Bejaia

Examineur : A. BENBAKHTI, Maître de recherche au CRD/ SH Boumerdes

Rapporteur : M. KACI, Professeur à l'Université de Bejaia

Invitée : N. TOUATI, Maître assistante à l'Université de Bejaia

2007-2008

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de l'Université A. Mira de Bejaia. Je tiens à remercier très chaleureusement son directeur le Professeur **T. SADOUN**.*

*Je tiens à remercier mon encadreur, le professeur **M. KACI** pour avoir dirigé ce travail, ses précieux conseils, ses encouragements constants et sa disponibilité pour la réalisation de cette étude.*

*Je remercie également le Dr. **A. BOUKERROU** d'avoir accepté de présider le jury et le Pr. **L. MAKHLOUFI** et le Dr. **A. BENBAKHTI** pour avoir accepté de juger ce travail.*

Mes remerciements s'adressent également à :

- ❖ Mr. **R. YEFSAH** et Mr. **B. MENSOURI** du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.*
- ❖ Mr. **Y. BOUSSEDIRA** de l'université de JIJEL*
- ❖ Le personnel de l'entreprise **SOFIPLAST** (ENPC de Sétif)*
- ❖ Mr. **TAZKRIT**, directeur du Laboratoire de Recherche en Chimie Appliquée et Génie Chimique (UMM TIZI OUZOU)*

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du Laboratoire des Matériaux Organique(LMO) ainsi que tous les techniciens pour leur soutien et leur encouragement.

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette étude trouve ici mes sincères remerciements.

Abréviation

PP : Polypropylène

PP-g-MA : Polypropylène greffé d'anhydride maléique

MMT : Montmorillonite

OMMT : Montmorillonite organophile

Ic : Indice des carbonyles

G' : Module élastique (conservation)

G'' : Module visqueux (perte)

η^* : Viscosité complexe

E : Module d'Young

kGy : Kilo grays

DRX : Diffraction des rayons X

IR-TF: Infra rouge à transformée de Fourier

DSC: Analyse calorimétrique différentielle à balayage

ATG: Analyse thermogravimétriques

MEB: Microscopie électroniques à balayage

Résumé

Les nanocomposites polymères/argiles ont suscité un intérêt important auprès des chercheurs et des industriels parce qu'ils offrent de meilleures propriétés que la matrice polymère ou les composites conventionnels. Ces nanocomposites polymère/argile qui sont déjà utilisés dans l'emballage alimentaire et le biomédical nécessitent souvent la stérilisation. Celle-ci est réalisée par la technique d'irradiation gamma. Cependant, cette technique induit la formation de radicaux libres conduisant à une instabilité des polymères en milieu oxygéné. Les matériaux nanocomposites subissent alors des altérations irréversibles dans leur structure qui réduisent leur performance.

Ce travail porte sur l'étude de l'effet de l'irradiation gamma dans l'intervalle 0-100 kGy sur la structure, la morphologie et les propriétés physico-mécaniques de films de nanocomposites polypropylène (PP)/Cloisite 15A (5% en masse) en présence et en absence du polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-*g*-MA) utilisé comme agent compatibilisant. Les différents mélanges de nanocomposites ont été préparés par extrusion dans un mélangeur interne de type Brabender à une température de 180°C et un temps de mélange de 20mn.

Les résultats indiquent que les nanocomposites PP/OMMT/PP-*g*-MA élaborés sont de structure partiellement intercalée confirmée par la diffraction des rayons X, diminution de la taille des objets diffractant et les mesures rhéologiques, formation d'un quasi-plateau aux faibles fréquences de sollicitation. De plus, l'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface fracturée des échantillons montre une dispersion fine et homogène de la nanocharge dans la matrice avec une meilleure mouillabilité. Cette observation est plus prononcée avec l'ajout du PP-*g*-MA.

L'évolution de la structure et des propriétés physico-mécaniques des films de nanocomposites PP/Cloisite 15A avec et sans PP-*g*-MA exposés à une irradiation gamma a été suivie par différentes techniques (IR-TF, essais de traction mécanique, DSC, ATG, nanoindentation et MEB). Les résultats montrent un accroissement rapide de l'indice des carbonyles et du taux de formation des hydroperoxydes, toutefois, cet accroissement est plus accentué pour les échantillons nanocomposites. Ce résultat est attribué à la fois à l'effet catalytique joué par la nanocharge et à la dégradation du compatibilisant. Les résultats de traction mécanique montrent une diminution de l'allongement à la rupture et du module d'Young avec la dose de radiation gamma. De plus, la température de fusion et ainsi que la température de début de décomposition, déterminées par DSC et ATG, diminuent avec la dose de radiation gamma.

La cinétique de dégradation de films PP vierge, PP/PP-*g*-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-*g*-MA a fait l'objet d'une modélisation statistique sur la base de l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction de la dose de radiation gamma. Les modèles proposés suivent une forme polynomiale d'ordre 3. Ces modèles sont validés par différents critères statistiques à savoir une faible variance résiduelle et un coefficient de détermination proche de l'unité. Les valeurs de la dose létale ($IC=0,1$) prévues par les modèles pour l'ensemble des formulations sont très proches des valeurs expérimentales.

Abstract

Polymer-layered silicate nanocomposites (PLSNs) have attracted a great deal of attention due to their academic and industrial importance. They have shown important improvements in mechanical, thermal, and barrier properties with a small amount of layered silicates. Polypropylene (PP) is widely used in the medical and pharmaceutical products and packaging industry. Polypropylene for biomedical or food packaging industry generally require sterilization before use. Typical sterilization doses are between 25 and 40 kGy. However, gamma radiation has been known to cause damage to polypropylene after exposure.

The objective of this work was to study the effect of gamma irradiation in the rang 0-100kGy on the structure, the morphological and physico-mechanical properties, in the presence of oxygen, of polypropylene/OMMT nanocomposites with and without the use of compatibilizer PP-g-MA. different samples were prepared by melt mixing in a Brabender Plasticorder at 180°C and 50rpm.

The characterization of the obtained materials was performed by X ray Diffraction (DRX), rheological measurements and scanning electron microscopy (SEM). The results showed a good dispersion of platelets of clay in the matrix, corroborated by the formation of a quasi plateau at law frequencies generally interpreted as the result of both confinement effect and the interparticle interactions.

The oxidative degradation were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile tests, nanoindentation measurements and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results obtained were discussed by comparing the influence of PP-g-MA and pristine OMMT on oxidation kinetics of neat PP. The study reveals that γ -irradiation in the presence of air strongly degrade the properties of PP materials, especially for radiation doses above 20 kGy. The rate of oxidative degradation of PP/OMMT/PP-g-MA nanocomposites is much faster than that of neat PP. This result suggests that PP-g-MA and pristine OMMT components behave as catalysis of oxidation leading to formation of free radicals in the polymer matrix.

Mathematical models were proposed to predict oxidative degradation of polypropylene films, PP/PP-g-MA and those of PP nanocomposites under radiation gamma. The degradation was measured by change in carbonyl index with radiation doses. The mathematical approach developed was multiple linear regression analysis (MLRA). The reliability of the selected models was analysed using two statistical criteria, residual variance and coefficient of determination (R^2). The results obtained indicated that the polynomial models developed to predict carbonyl index were reliable for gamma radiation conditions. This was also confirmed by the comparison of the dose lethal (IC=0.1) predicted from the models with those observed experimentally.

Keywords: Polypropylene (PP); organically-modified montmorillonite (OMMT); γ -irradiation; nanocomposites; modeling.

Sommaire

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Rappels bibliographiques

CHAPITRE I

Nanocomposites Polymère/Argile

I.1. Nanocomposites polymère/silicates lamellaires	4
I.2. Charges minérales de type phyllosilicates	5
I.2.1. Caractéristiques physiques des phyllosilicates	7
I.2.2. Exemple de phyllosilicates : la Montmorillonite (MMT)	8
I.2.3. Modification organophile de la montmorillonite	10
I.3. Voies d'élaboration des nanocomposites à matrice polymère	11
I.4. Structures multi-échelles des nanocomposites à matrice polymère	15
I.5. Cas des nanocomposites à matrice polypropylène	16
I.5.1. Utilisation d'agents compatibilisants (PP-g-MA) pour l'amélioration de l'état de dispersion de la nanocharge dans le polypropylène	17
I.5.2. Influence des paramètres de mise en œuvre sur l'état de dispersion de la nanocharge dans la polypropylène	19
I.6. Propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites Polypropylène/Argile....	21

CHAPITRE II

Dégradation des nanocomposites

polypropylène/OMMT soumis à l'irradiation gamma

II.1. Présentation de la technique d'irradiation gamma du Polypropylène.....	27
II.2. Mécanisme d'oxydation du polypropylène	28
II.2.1. Produits d'oxydation du polypropylène	31
II.3 Dégradation des nanocomposites à matrice polypropylène	33

CHAPITRE III

Modélisation de la cinétique d'oxydation par

irradiation gamma

III.1. Modèle linéaire	36
III.2. Validité des modèles de la régression.....	37
III. 2.1. Variance résiduelle	37
III. 2.2. Coefficient de détermination	38
III.3. Rappels bibliographiques sur la modélisation de la dégradation des polymères	38

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

Présentation des matériaux et des techniques expérimentales

IV.1. Matériaux utilisés	40
IV.1.1. Polypropylène	40
IV.1.2. PP-g-MA (agent compatibilisant).....	43
IV.1.3. Cloisite 15A (nanocharge organophile).....	44
IV.2. Préparation de films nanocomposites polypropylène/ Cloisite 15A	46
IV.3. Irradiation gamma de films nanocomposites polypropylène/Cloisite 15	48
IV.4. Techniques de caractérisation	49
IV.4. 1.Caractérisation de la structure des nanocomposites	49
IV.4.1.1.Diffraction des Rayons X aux grands angles (DRX).....	50
IV.4.1.2. Rhéologie	51
IV.4.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	52
IV.4.2. Caractérisation des changements induits par irradiation gamma	53
IV.4.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	53
IV.4.2.2. Essais de traction.....	54
IV.4.2.3. Nanoindentation	55
IV.4.2.4. Analyse Thermogravimétrique(ATG)	58
IV.4.2.5. Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC).....	58

CHAPITRE V

Résultats et discussion

Partie 1

Caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite 15A dans la matrice polypropylène

V.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	60
V.1.2. Rhéologie	63
V.1.3. Analyse de la morphologie par MEB.....	67

Partie 2

Etude de l'effet des radiations gamma sur la structure, la morphologie, les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites

PP/Cloisite 15A

V.2.1. Analyse de la structure par IR-TF.....	70
V.2.2. Propriétés mécaniques	76
V.2.2.1. Essais de traction	76
V.2.2.2. Nanoindentation	79
V.2.3. Propriétés thermiques.....	82
V.2.3.1. Détermination de l'indice de cristallinité et du point de fusion par DSC.....	82
V.2.3.2. Détermination de la perte de masse par ATG.....	87
V.2. 4. Analyse de la morphologie par MEB	90

Partie 3

Modélisation de la cinétique d'oxydation du PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA soumis à l'irradiation gamma

V.3.1. PP vierge	95
V.3.2. PP/PP-g-MA	96
V.3.3. PP/OMMT	97
V.3.4. PP/OMMT/PP-g-MA	99
V.3.5. Détermination de la dose létale (IC=0,1) des différentes formulations ...	100
CONCLUSION GENERALE	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	104
ANNEXE	118

Liste des Figures

- Fig.1** : Structure cristallographique des phyllosilicates (Page 6).
- Fig.2** : Structure de la Montmorillonite (Page 8).
- Fig.3** : Structure multi - échelle de la Montmorillonite (Page 9).
- Fig.4** : Modification organophile de la Montmorillonite par échange cationique (Page 10).
- Fig.5** : Modes d'élaboration des nanocomposites (Page 12).
- Fig. 6** : Structure des nanocomposites polymère/argile à l'état fondu (Page 13).
- Fig.7** : Mécanisme de dispersion de l'argile dans de la matrice polymère (Page 14).
- Fig. 8** : Structures multi-échelles des nanocomposites à matrice polymère (Page 15).
- Fig.9** : Evolution de la production mondiale des matières plastiques entre 1970 et 2003 (Page 24).
- Fig.10** : Secteurs d'emballage en matières plastiques en Europe en 2002 (Page 25).
- Fig.11** : Répartition en volume par secteurs d'emballage en matières plastiques en France 2007 (Page 26).
- Fig.12**: Production mondiale des matières plastiques en 2005 (Page 27).
- Fig.13** : Comportement rhéologique du polypropylène utilisé (Page 41).
- Fig.14** : Thermogrammes DSC du polypropylène utilisé (Page 41).
- Fig.15** : Thermogrammes d'ATG et de DTG du polypropylène utilisé (Page 42).
- Fig.16** : Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique (Page 43)
- Fig.17** : Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du PP et du PP/PP-g-MA (Page 44).
- Fig.18** : Structure de l'alkyle ammonium quaternaire de type dimethyldihydrogénétallow (Page 44).
- Fig.19** : Thermogrammes ATG et de DTG de la Cloisite 15A (Page 45).
- Fig.20** : Spectre de diffraction des rayons X de la Cloisite15A (Page 46).
- Fig.21**: Mélangeur interne "Brabender W 50 EHT" (Page 46).
- Fig.22**: Spectre de rayonnements électromagnétique (Page 48).
- Fig.23** : Schéma de l'irradiateur gamma (Page 49).
- Fig.24** : Schéma de principe d'un diffractomètre (Page 51).
- Fig.25**: Variation du module élastique en fonction de la déformation ($\omega=1\text{Hz}$, $T=180^\circ\text{C}$) (Page 52).

- Fig.26** : Eprouvette de traction mécanique (Page 54).
- Fig.27** : Courbe charge-décharge en régime élasto-plastique (Page 56).
- Fig.28** : Machine de nanoindentation (Page 57).
- Fig.29** : Pointe d'indentation normalisée de type Berkovich (Page 58).
- Fig. 30** : Spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons : PP : (1), OMMT : (2), PP/OMMT : (3) et PP/OMMT/PP-g-MA : (4) (Page 60).
- Fig.31** : Variation du module élastique du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence (Page 64).
- Fig.32**: Variation du module de perte du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposite PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence (Page 65).
- Fig.33** : Variation de la viscosité complexe du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence (Page 66).
- Fig.34**: Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP avant irradiation gamma avec une amplification de 1500 (Page 67).
- Fig.35**: Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT avant irradiation gamma avec une amplification de 1500 (Page 68).
- Fig.36** : Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT/PP-g-MA avant irradiation gamma avec une amplification de 1500 (Page 69).
- Fig.37** : Spectres IR-TF des différentes formulations irradiées à 100kGy (Page 70).
- Fig.38** : Spectres IR-TF enregistrés dans la région des carbonyles ($1800-1600\text{cm}^{-1}$) du PP vierge en fonction de la dose de radiation gamma (Page 72).
- Fig.39** : Spectres IR-TF enregistrés dans la région des carbonyles ($1800-1600\text{cm}^{-1}$) du PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 72).
- Fig.40** : Evolution de l'indice des carbonyles(IC) du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 73).
- Fig.41**: Evolution de l'absorbance des hydroperoxydes du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 75).
- Fig.42**: Variation de l'allongement à la rupture du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 77).

- Fig.43 :** Variation du module d'Young du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 78).
- Fig.44 :** Variation du module d'Young du PP et des nanocomposites PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la profondeur de pénétration (Page 80).
- Fig.45 :** Variation du module d'Young du PP et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma à une profondeur de 500nm (Page 81).
- Fig.46 :** Thermogrammes de DSC du PP vierge avant et après irradiation gamma à 100kGy (Page 83).
- Fig.47 :** Thermogrammes de DSC du PP/PP-g-MA avant et après irradiation gamma à 100kGy. (Page 84).
- Fig.48 :** Thermogrammes de DSC du PP/OMMT avant et après irradiation gamma à 100kGy (Page 84).
- Fig.49 :** Thermogrammes de DSC du PP/OMMT/PP-g-MA avant et après irradiation gamma à 100kGy (Page 85).
- Fig.50 :** Thermogrammes ATG du PP, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA (Page 87).
- Fig.51 :** Thermogrammes DTG du PP, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA (Page 88).
- Fig.52 :** Thermogrammes ATG du PP, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA irradiés à 50kGy (Page 89).
- Fig.53 :** Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP irradié à 100 kGy avec une amplification de 1500 (Page 91).
- Fig.54 :** Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT irradié à 100 kGy avec une amplification de 1500 (Page 91).
- Fig.55 :** Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT/PP-g-MA irradié à 100 kGy avec une amplification de 1500 (Page 92).

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques du polypropylène utilisé (Page 40).

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques déterminées au niveau du laboratoire du polypropylène utilisé (Page 42).

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du compatibilisant utilisé (Page 43).

Tableau 4 : Caractéristiques du mélangeur interne W 50 EHT (Page 47).

Tableau 5 : Formulations utilisées (Page 47).

Tableau 6 : Applications industrielles de l'irradiation gamma (Page 48).

Tableau 7 : Valeurs de la distance interfoliaire et de la taille des objets diffractant des différentes formulations (Page 62).

Tableau 8 : Concentration en mmole/l des produits d'oxydation issus de l'irradiation gamma du polypropylène avec une dose de 25 kGy (Annexe, page 118).

Tableau 9 : Valeurs de la dose létale et de la période d'induction en irradiation gamma des différentes formulations (Page 74).

Tableau 10 : Evolution de point de fusion du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 86).

Tableau 11: Evolution de l'indice de cristallinité du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Page 86).

Tableau 12 : Températures de début de décomposition de la matrice PP vierge et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA avant et après irradiation gamma à 50kGy (Page 90).

- Tableau 13 :** Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de film PP vierge dans les conditions de l'irradiation gamma (Page 95).
- Tableau 14 :** Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de films PP/PP-g-MA dans les conditions de l'irradiation gamma (Page 96).
- Tableau 15 :** Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de films PP/OMMT dans les conditions de l'irradiation gamma (Page 98).
- Tableau 16 :** Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de film PP/OMMT/PP-g-MA dans les conditions de l'irradiation gamma (Page 99).
- Tableau 17 :** Valeurs des critères statistiques de l'ensemble des formulations (Page 100).
- Tableau 18 :** Comparaison entre les valeurs observées et les valeurs prévues de la dose létale ($IC=0,1$) des films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA (Page 101).
- Tableau 19 :** Valeurs estimées par le modèle de l'indice des carbonyles du PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et du PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma (Annexe, page 119).

Liste des Schémas

Schéma 1 : Mécanisme général d'auto-oxydation (Bolland et Gee) (Page 28).

Schéma 2 : Mécanisme de formation des hydroperoxydes en irradiation gamma du PP (Page 31)

Schéma 3 : Produits d'oxydation du polypropylène en irradiation gamma (Page 32).

Schéma 4: Mécanisme d'élimination d'Hofmann (Page 61).

Schéma 5: Structuration des chaines alkyles ammoniums dans les galeries interfoliaires de la nanocharge organophile (Page 61).

Introduction Générale

Depuis quelques années, les nanocomposites polymères à base d'argiles lamellaires ont suscité un grand intérêt auprès des chercheurs et des industriels [1] parce qu'ils offrent de meilleures propriétés que la matrice polymère seule ou les composites conventionnels [2, 3]. L'amélioration du comportement thermique et du renforcement mécanique obtenue sur les nanocomposites polyamide-6/argile par une équipe de recherche du laboratoire Toyota en 1987 a été un résultat précurseur pour une littérature abondante et en constant renouvellement sur les nanocomposites thermoplastiques à renfort d'argiles [4, 5]. Ceci se vérifie d'ailleurs par la croissance exceptionnelle du nombre de publications et de brevets réalisés en moins de dix ans [6].

Parmi les thermoplastiques fréquemment utilisés pour l'élaboration de ces nanocomposites, le polypropylène occupe une place de choix [7], étant donné qu'on le trouve dans divers domaines, tels que l'industrie automobile, l'emballage alimentaire, le biomédical, l'aérospatial,...etc. [8]. De plus, le polypropylène se distingue par son coût relativement faible, sa facilité de mise en œuvre et ses bonnes propriétés barrières et mécaniques [7]. Cependant, l'utilisation du polypropylène comme matrice pose le problème de la dispersion de la nanocharge car ce polymère présente une faible affinité avec l'argile du fait de son caractère apolaire [9]. Des méthodes sont proposées en littérature scientifique pour améliorer l'état de dispersion et la compatibilité de l'argile avec le polymère telles que la modification organophile de la nanocharge [10] et l'incorporation du PP-*g*-MA [7] comme agent compatibilisant car celui-ci présente une bonne affinité à la fois avec la nanocharge et la matrice polymère.

Dans certains domaines, comme l'emballage alimentaire et le biomédical, la stérilisation des articles utilisés est indispensable. Par ailleurs l'irradiation gamma est la technique la plus utilisée pour la stérilisation des matériaux polymères [11, 12]. Cependant, cette technique induit la formation de radicaux libres conduisant à une instabilité des polymères en milieu oxygéné.

Il est vrai que la littérature scientifique est prolifique en matière de résultats obtenus sur les techniques d'élaboration et de mise en œuvre des nanocomposites polymère/argile d'une part, et de l'amélioration des propriétés fonctionnelles de la matrice polymère apportée par la nanocharge, d'autre part. Toutefois, peu de résultats sont disponibles concernant la dégradation des nanocomposites polymères/argile [13].

Compte tenu de la nécessité de prévoir la durabilité de ce type de matériaux, nous nous sommes fixés l'objectif de mener une étude sur :

- L'élaboration des nanocomposites polypropylène/Cloisite 15A (5% en masse) par extrusion dans un Brabender. La caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite 15A dans la matrice polypropylène a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) et les mesures rhéologiques. La microscopie électronique à balayage (MEB) est également utilisée pour observer la morphologie de surface des échantillons fracturés. L'effet de l'agent compatibilisant (PP-g-MA) sur la structure et les propriétés finales des nanocomposites obtenus a été également abordé.
- l'effet de l'irradiation gamma sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques, thermiques de films polypropylène vierge, PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA. Cette étude a été menée par le biais de plusieurs techniques d'analyse : IR-TF, les tests mécaniques de traction et de nanoindentation, les analyses thermiques : DSC et ATG et la microscopie électronique à balayage (MEB).
- La modélisation de la cinétique d'oxydation par les radiations gamma de films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA est également proposée. Elle consiste à élaborer des modèles mathématiques décrivant l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction de la dose de radiation gamma.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art dans le domaine des nanocomposites, avec une description de la nanocharge utilisée et des différents modes d'élaboration. Une revue bibliographique sur les principaux résultats obtenus sur quelques couples charge/matrice et plus particulièrement sur le couple polypropylène/argile est également présentée.

Le deuxième chapitre porte sur la présentation de la technique d'irradiation gamma, la plus utilisée pour la stérilisation des matériaux polymères. Enfin, quelques rappels bibliographiques sur travaux de recherches réalisés sur la dégradation des nanocomposites à matrice polypropylène sont présentés sommairement.

Le troisième chapitre présente quelques définitions des critères mathématiques sur la modélisation de la cinétique de dégradation des matériaux polymères.

Le quatrième chapitre comporte la présentation des matériaux utilisés, le mode de préparation des échantillons, l'irradiation gamma des films nanocomposites ainsi que la description des techniques expérimentales utilisées.

Le cinquième chapitre présente les résultats et leur discussion et est structuré en trois parties principales. La première porte sur l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites PP/Cloisite15A (5% en masse) avec/sans PP-g-MA. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet des radiations gamma sur la structure, la morphologie, les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites obtenus. La dernière partie consiste à proposer des modèles mathématiques pour décrire la cinétique d'oxydation de films PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA sous irradiation gamma.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en tracerons quelques perspectives.

Rappels bibliographiques

Partie 1 : Nanocomposites Polymère/Argile

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur les nanocomposites thermoplastiques/argiles, et plus précisément sur l'incorporation de la montmorillonite dans une matrice polypropylène, qui est l'objet de notre étude. Nous présenterons tout d'abord un bref aperçu sur les nanocomposites à matrice polymère et en détail ce que sont les argiles et dans quelles mesures leur nature peut être intéressante pour le renfort de matrices polymères. L'étude bibliographique portera également sur les différentes méthodes d'élaboration des nanocomposites trouvées dans la littérature et surtout sur l'amélioration des propriétés physico-chimiques des matériaux apportées par la présence d'argile.

I.1 Nanocomposites polymère/silicates lamellaires

Les thermoplastiques sont devenus depuis une cinquantaine d'années des matériaux incontournables, présents dans notre quotidien, à la fois dans des applications à usage courant ou à usage technique. Dans les polymères dits de commodité, on peut citer les polyoléfines, essentiellement le polyéthylène et le polypropylène, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis de propriétés mécaniques, barrières et de surface intéressantes. 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, mais plus coûteux. Une autre solution consiste à incorporer dans ces matrices de grande diffusion des renforts qui auront pour but de palier le déficit de propriétés, sans toutefois provoquer une augmentation du coût des produits [14, 15].

Depuis plusieurs décennies, les polymères sont mélangés à d'autres produits pour former des composites, afin d'allier les qualités de chacun de leur constituant dans un matériau aux propriétés améliorées (thermiques, mécaniques, barrière,...etc.). Dans les microcomposites conventionnels, les charges minérales utilisées (silice, noir de carbone, fibre de verre,...etc.) ont des tailles de l'ordre du micron [16].

Dans les années 90, une nouvelle classe de matériaux composites est remise au goût du jour, les nanocomposites. Le facteur déclenchant la recherche dans ce domaine a été la publication en 1992 des résultats obtenus par Toyota Research sur la dispersion à l'échelle nanoscopique de silicates en feuillets dans le polyamide 6 par polymérisation in situ [6].

Par ailleurs, on appelle un matériau nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions est à l'échelle nanométrique. Les charges que l'on rencontre le plus souvent sont des charges minérales, les 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 les propriétés 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 [17].

1.2 Charges minérales de type phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des minéraux aluminosilicatés formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels d'où l'appellation de silicates lamellaires [14]. La structure cristalline des phyllosilicates est schématisée en *figure 1*. Ces feuillets (ou lamelles) sont constitués par l'association de couches tétraédriques (couches T) d'oxygène comportant un atome de silice(Si) ou de magnésium(Mg) au centre et de couches octaédriques (couches O) composé d'oxygènes et d'hydroxydes comportant le plus souvent des atomes d'aluminium(Al) ou de magnésium (Mg) au centre[15].

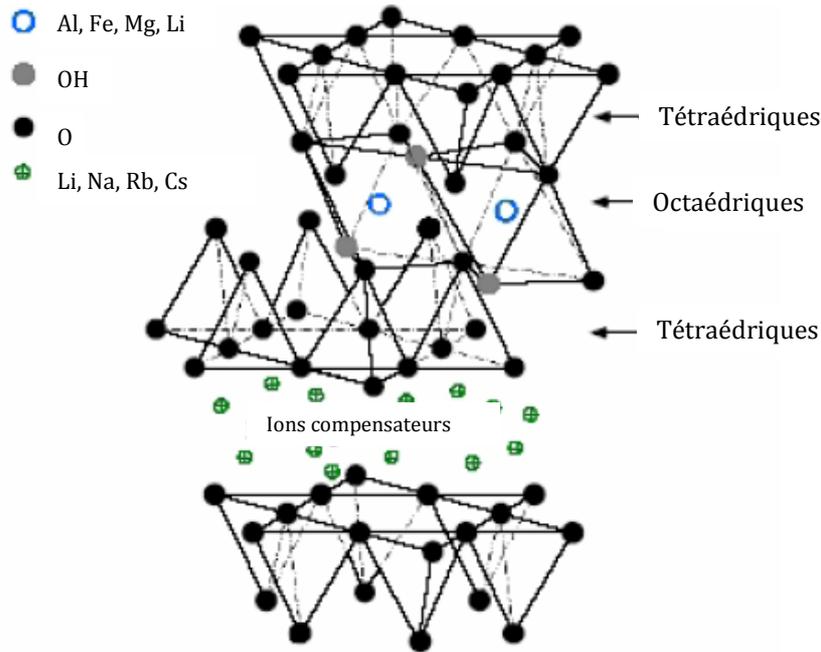


Fig. 1 : Structure cristallographique des phyllosilicates [16].

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches Tétraédriques (T) et Octaédriques (O) [14] :

- La famille 1 :1 où (T : O) : formée de l'empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Kaolinite) ;
- La famille 1 :2 :1 où (T : O : T) : La structure est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche T renversée par rapport à la première (illites, smectiques) ;
- La famille 2 :1 :1 ou (T-O-T-O) : formée par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et une interfoliaire constituée par une couche octaédrique (chlorites).

Ainsi, les argiles se caractérisent par une structure particulière en couches, avec parfois divers ions remplissant l'espace entre les feuillets. Par conséquent, la distance qui sépare ces derniers, appelée la "distance interlamellaire (d_{001})", varie selon nature du cation compensateur qui est présent sur la surface et de l'état d'hydratation du silicate [18].

1.2.1 Caractéristiques physiques des phyllosilicates

1.2.1.1 Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent/100g d'argile. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En générale on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la capacité d'échange cationique [19].

1.2.1.2 Surface spécifique

Elle est définie comme étant la surface totale par unité de masse du produit, accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à la saturation.

Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique des phyllosilicates. Il est nécessaire donc que le réactif développe des interactions spécifiques avec les silicates étudiées afin de couvrir toute la surface et en particulier ces surfaces interfoliaires, le plus utilisé est le bleu de méthylène [19].

1.2.1.3 Propriétés de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par la nature et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries d'une part, et par la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets, d'autre part.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la capacité d'échange cationique. Le gonflement passe tout d'abord par la présence de cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une force d'attraction électrostatique forte qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectiques, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement [18].

1.2.2 Exemple de phyllosilicates : la Montmorillonite(MMT)

Les montmorillonites appartiennent à la famille des smectiques dioctaédriques qui se présentent sous forme de particules souples anisotropes (*figure 2*). Elles possèdent en plus de leur facteur de forme exceptionnel (L/e compris entre 100 et 1000 ou L représente la longueur de feuillet), les propriétés de gonflement les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi pour la réalisation de nanocomposites à matrice polymère [14, 16, 19].

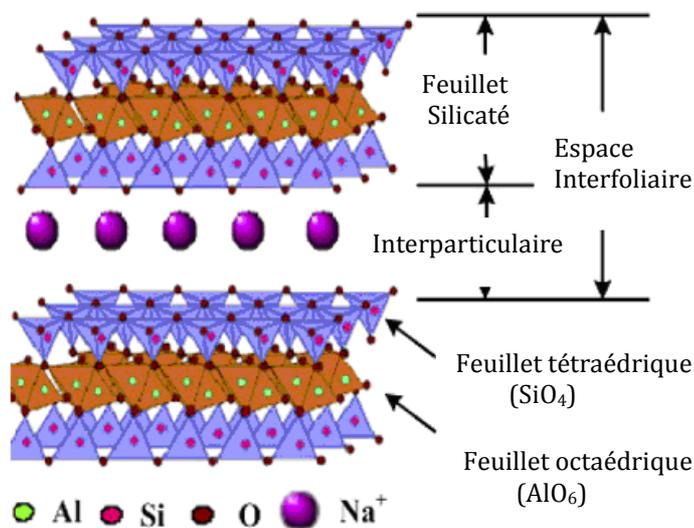


Fig. 2 : Structure de la Montmorillonite [20].

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Les différents objets caractéristiques de cette structure multi - échelle sont présentés en *figure 3* [19] :

Le feuillet

C'est la répartition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Le feuillet est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre de μm et faisant environ 1 nm d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérés comme souples et relativement déformables.

La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 à 10 nm.

L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à $10\mu\text{m}$.

Cette structure multi échelle développe différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux par hydratation des ions compensateurs, et par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et inter-agrégats.

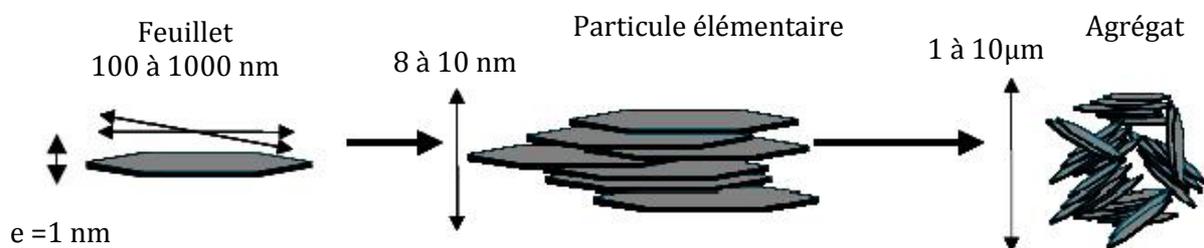


Fig. 3 : Structure multi - échelle de la Montmorillonite [16].

A l'état naturel, la montmorillonite est hydrophile. Cet état est lié d'une part, à la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre d'ions compensateurs hydrophiles et d'autre part, à la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats. Il convient donc de procéder à la modification de cette dernière pour pouvoir la disperser dans de la matrice polymère et obtenir des gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interactions des feuillets [14].

I. 2.3 Modification organophile de la Montmorillonite

Différentes méthodes sont utilisées pour la modification organophile de la montmorillonite, nous en exposerons ici quelques unes.

I.2.3.1 Echange cationique

L'échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicates la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations de compensation interfoliaires (Ca^{2+} , Na^+) par des cations porteurs de chaînes alkyles ammoniums quaternaires comme illustré en *figure 4*. Cet échange se fait en milieu aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyles ammoniums au sein des galeries interfoliaires [21].

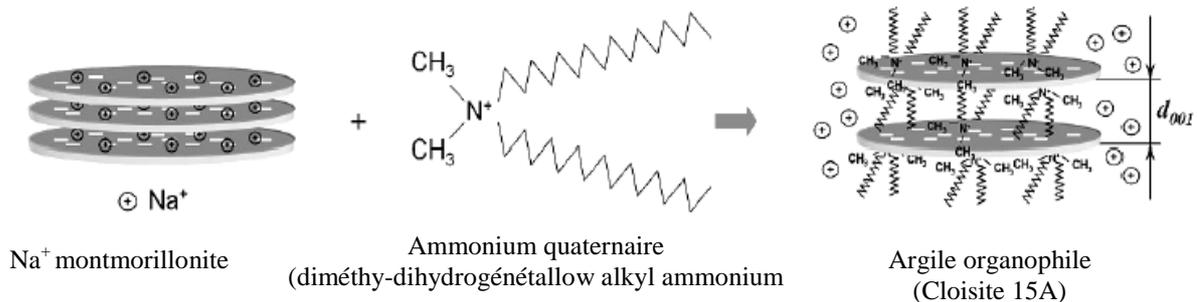


Fig. 4 : *Modification organophile de la Montmorillonite par échange cationique [18].*

Le taux d'ions échangés va dépendre à la fois des paramètres intrinsèques de l'argile, du type d'ions compensateurs situés dans l'espace interfoliaire et de la concentration en ions présents dans la solution par rapport à la capacité d'échange cationique [14] :

a- Influence des paramètres intrinsèques de la montmorillonite

Plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. Pour la montmorillonite, les substitutions sont situées dans la couche O et les interactions sont atténuées par la couche T, ce qui permet le gonflement des feuillets en milieu aqueux et par conséquent un meilleur échange cationique. La capacité d'échange cationique (CEC) a évidemment un rôle important, car plus les feuillets possèdent des sites compensables, plus ils peuvent adsorber des ions. Cependant, lorsque la densité des sites est trop élevée, comme dans le cas des vermiculites, les feuillets sont liés par de trop fortes interactions pour pouvoir être gonflés et donc être échangés [14].

b- Influence de type de cations compensateurs

Le type de cation qui doit être substitué a aussi une importance sur le taux d'ions échangés. Plus le cation est gros et peu hydraté, plus il crée des interactions entre les feuillets [14].

La taille de l'ion substituant va également avoir un rôle sur la capacité d'échange car plus cet ion est volumineux, plus il va perturber les couches d'hydratation. Ce désordre va faciliter l'échange.

c- Influence de l'ion substituant

Le type de fonctions portées par la chaîne alkyle est un paramètre ajustable guidé par la matrice polymère. Le choix de la fonction insérée dans l'espace interfoliaire est réalisé en vue de créer des liaisons avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. Ces liaisons peuvent être de type physico-chimique dans le cas d'une matrice peu réactive comme les polyoléfinés ou de Van Der Waals (VDW), ou de type covalentes lorsqu'on veut initier une réaction de polymérisation in situ [14].

1.2.3.2 Autres méthodes de modification organophile

Pour la modification des phyllosilicates, on peut également citer la méthode de greffage d'organosilanes. L'objectif de ce greffage est de créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. Ainsi, après hydrolyse, les silanes devenus silanols peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour former des liaisons siloxanes [21].

Il est également possible d'employer des *polymères polaires*. Le principe de cette méthode est d'utiliser les interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. En effet, l'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries interfoliaires de la montmorillonite pourrait faciliter l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible [21].

Enfin, il est possible de compatibiliser la charge et la matrice en utilisant des copolymères à blocs comme il a été rapporté par **Fischer et al.** [22]. En effet, si le copolymère choisi possède un bloc compatible avec la matrice et un autre avec l'argile, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets dans la matrice polymère.

1.3 Voies d'élaboration des nanocomposites à matrice polymère

Plusieurs voies d'élaboration [21] sont possibles pour réaliser des nanocomposites à charges lamellaires comme illustré en *figure 5*. Dans la littérature, on trouve principalement trois modes de synthèse de nanocomposites.

- La *polymérisation in-situ*, qui consiste à mélanger monomères et nanocharges ; la polymérisation se déroule entre les feuillets d'argile.
- L'*utilisation d'un solvant*, qui consiste à introduire la nanocharge dans une solution du polymère.
- Enfin La *voie directe* qui mélange directement la matrice polymère et la nanocharge.

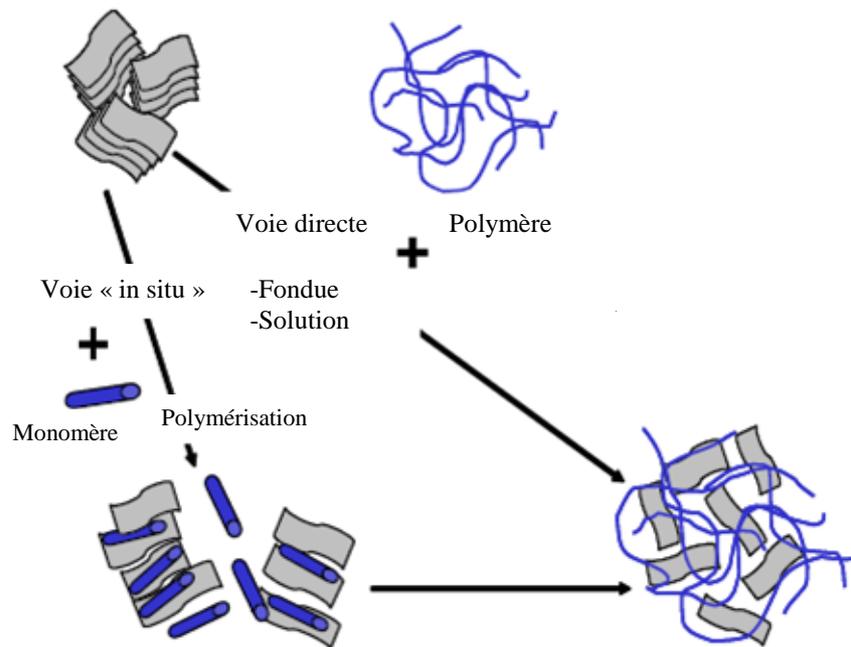


Fig. 5 : Modes d'élaboration des nanocomposites [14].

1.3.1 Polymérisation *in situ* par intercalation du monomère

Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Lorsque la polymérisation des monomères se produit, les chaînes de polymères en croissance écartent les feuillets, participant ainsi à la dispersion des feuillets silicatés de manière individuelle. La force motrice de la polymérisation *in situ* dépend de la polarité des molécules de monomère. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules les plus polaires se placent préférentiellement entre les feuillets d'argile. Ceci permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation [6, 21]. **Ma et al.** [23] ont utilisé une montmorillonite modifiée, activée par un catalyseur Ziegler-Natta pour la polymérisation *in situ* d'une matrice polypropylène.

1.3.2 Utilisation de solvant

Cette technique est également appelée exfoliation/adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse. L'argile est tout d'abord gonflée dans un solvant (solution), ensuite on introduit le polymère. Enfin le solvant est éliminé par évaporation. Cette technique est utilisée pour des polymères apolaires ou faiblement polaires.

Le point le plus important est le choix du solvant, qui est à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère. La nécessité de l'utilisation de solvant est le principal inconvénient de cette technique. Cependant, elle est particulièrement adaptée aux polymères hydrosolubles, qui permettent d'employer l'eau comme solvant [18].

1.3.3 Intercalation de polymère fondu

Récemment, la technique d'intercalation par voie fondue est devenue le procédé usuel pour la préparation de nanocomposites polymère/silicate lamellaire à l'échelle industrielle [19,24].

Le procédé d'élaboration par voie fondue peut être décrit succinctement de la façon suivante (voir *figure 6*): les nanocharges sont introduites dans un mélangeur de type malaxeur (Haake, Brabender...) ou dans une extrudeuse (monovis, bivis...) soit au début de la transformation avec la matrice à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque la matrice est à l'état fondu [15, 25, 26].

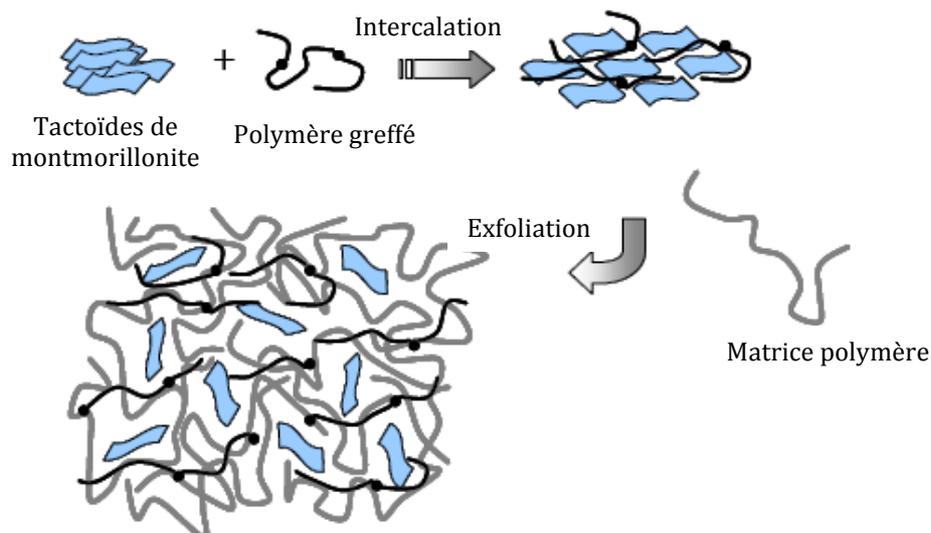


Fig. 6: Structure des nanocomposites polymère/argile à l'état fondu [21].

Le mécanisme [24] proposé fait état de la dispersion des argiles dans le polymère fondu à trois niveaux est illustré en *figure 7* :

- a) Rupture des agrégats par cisaillement ;
- b) Rupture des tactoïdes (Particules primaires) par le cisaillement lié à la contrainte exercée par le polymère fondu ;
- c) Exfoliation des feuillets flexibles par diffusion et cisaillement.

Dans les deux premières étapes, deux paramètres essentiels pour parvenir à l'état de dispersion optimum 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.

La dernière étape 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. Ces conditions d'élaboration définies par les paramètres de procédé ne peuvent pas conduire à un état d'exfoliation des argiles quand une compatibilité entre la matrice et l'argile n'est pas assurée.

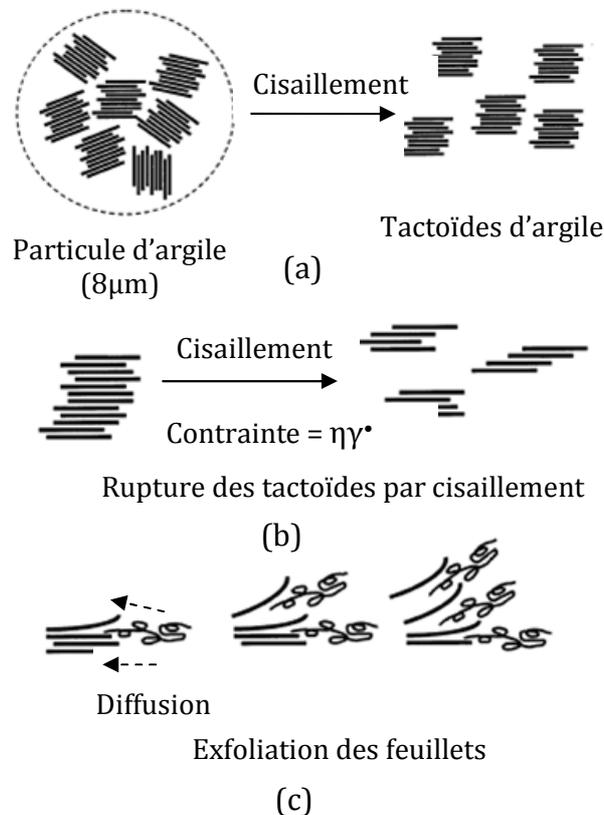


Fig. 7 : Mécanisme de dispersion de l'argile dans la matrice polymère [27].

Les premiers travaux concernant la technique de l'intercalation à l'état fondu ont été réalisés par Vaia et al. [18]. Ils ont montré expérimentalement que les chaînes macromoléculaires d'un polystyrène peuvent diffuser par un simple recuit à l'intérieur de l'espace entre les feuillets, avec une distance interlamellaire de l'ordre de 2,13 nm. La pénétration des chaînes de polystyrène conduit à une distance interlamellaire finale de l'ordre de 2,83 nm. Ceci indique que la séparation des feuillets d'argile est possible à partir d'un polymère à l'état fondu.

En pratique, l'intercalation des chaînes polymères à l'état fondu a été mise en œuvre pour la plupart des polymères usuels, par exemple le polystyrène ou le polyéthylène. Le polypropylène requiert l'utilisation de greffons d'anhydride maléique sur la chaîne principale afin d'améliorer la compatibilité avec les ions ammoniums [26].

I.4 Structures multi-échelles des nanocomposites à matrice polymère

Les nanocomposites à renfort d'argile lamellaire sont constitués par une dispersion des feuillets élémentaires dans une matrice polymère selon les techniques de préparation. Celles-ci peuvent conduire à des nanocomposites dont l'état de dispersion de la nanocharge est différent comme montré en *figure 8*. Les différentes terminologies qui sont souvent utilisées dans la littérature pour définir la morphologie ou l'état de dispersion des nanocomposites sont décrites [18].

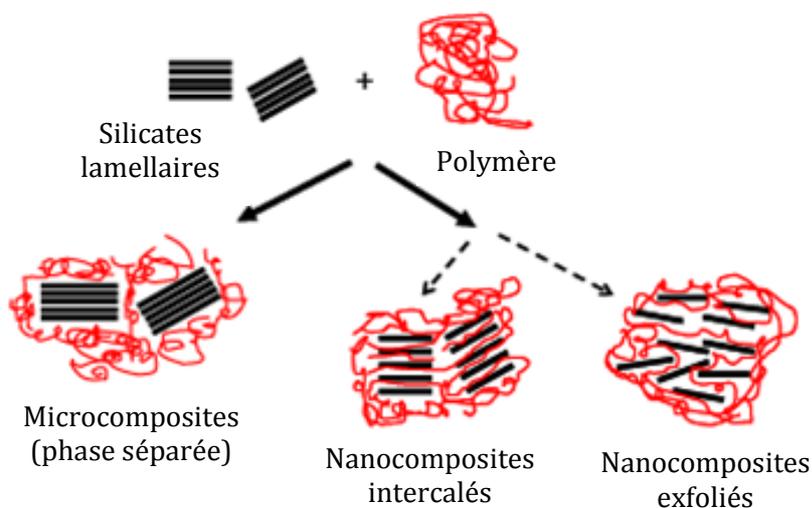


Fig. 8 : Structures multi-échelles des nanocomposites à matrice polymère [28].

Alexandre et Dubois [29] ont défini un système comme "*intercalé*" quand le taux de gonflement de l'argile dans le polymère excède celui de l'argile initiale. Dans ce système, les chaînes polymères ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Ceci conduit à une augmentation de la distance interlamellaire, tout en maintenant leur organisation bien ordonnée.

Le système est dit "*exfolié*" ou "*délaminé*" lorsque la pénétration du polymère conduit à l'éclatement de la structure périodique des feuillets. Les feuillets se retrouvent alors complètement dispersés dans la matrice polymère.

Enfin, on définit le système comme "*immiscible*" ou "*microcomposite*" lorsque les nanocomposites ne sont ni intercalés, ni exfoliés.

Toutefois, d'autres types de morphologies existent comme dans le cas "*d'exfoliation partielle*" et qui résulte de la combinaison des structures intercalées et exfoliées.

En outre, il existe également la notion de morphologie "*intercalée désordonnée*" et de morphologie "*exfoliée ordonnée*". La première se caractérise par une organisation des feuillets moins régulière et la deuxième décrit l'état d'exfoliation dans lequel les feuillets individualisés présentent une orientation privilégiée.

1.5 Cas des nanocomposites à matrice polypropylène

Les polymères polaires sont en général en mesure de créer des interactions polymère/argile plus favorables que les interactions alkyles ammoniums/argile, qui sont très faibles. Cependant, le polypropylène a la même nature que les surfactants (apolaire) et donc le même potentiel d'interaction. En conséquence, l'intercalation est difficilement obtenue dans le cas du polypropylène ou des polymères apolaires. Pour remédier à cette difficulté, on emploie très souvent un agent compatibilisant (agent de couplage), qui se distingue par sa structure chimique, sa polarité et sa masse moléculaire. L'état de dispersion dépendra par conséquent des caractéristiques des agents comptabilisants utilisés et des conditions de mise en œuvre [18].

La première étape est de parvenir à intercaler les chaînes de polypropylène dans l'espace entre les feuillets. La séparation des feuillets se réalise grâce au cisaillement. Pour que l'intercalation se produise, il faut [18] :

- (1) diminuer au maximum les interactions favorables entre les alkyles ammoniums et l'argile ;
- (2) maximiser les interactions favorables entre l'argile et le polymère (matrice).

1.5.1 Utilisation d'agents compatibilisants (PP-g-MA) pour l'amélioration de l'état de dispersion de la nanocharge dans le polypropylène

Kato et al. [30] sont les premiers à avoir utilisé des agents compatibilisants pour réaliser des nanocomposites polypropylène/argile par mélange à l'état fondu. Ils comparent deux compatibilisants, le polypropylène modifié anhydride maléique et le polypropylène modifié par hydroxyde, en utilisant une argile modifiée par l'amine stéaryle (compatibilisants/argile). Ils obtiennent relativement le même niveau d'intercalation, indiquant l'indépendance du type de fonction. Par contre, le niveau d'intercalation augmente lorsque le rapport compatibilisants/argile augmente. Cependant, en utilisant un autre PP-g-MA à faible teneur en anhydride maléique, l'intercalation n'est pas achevée, ce qui montre qu'il y a une valeur minimale sur la polarité pour que l'intercalation se produise. Par la suite, ils ont étudié la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice polypropylène. Les auteurs observent un meilleur résultat avec le PP-g-MA à faible teneur en anhydride maléique(MA). Ils expliquent ce résultat par le fait que le PP-g-MA fortement greffé en anhydride maléique peut diminuer la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice polypropylène.

Szasdi et al. [1] ont étudié l'interaction entre le polypropylène greffé anhydride maléique et l'argile modifiée par hexadecylamine et N-cetylpyridinium. Ils ont observé par spectroscopie infrarouge que le PP-g-MA peut créer des interactions avec l'hexadecylamine, mais pas avec le N-cetylpyridinium. Ceci signifie que le rôle du PP-g-MA dépend également de la modification des argiles, et que l'interaction a lieu avec le surfactant et non pas avec la surface de l'argile, contrairement à ce qui a été rapporté par **Kato et al** [30].

Boucard [14] a étudié l'effet de la masse moléculaire, ainsi que du taux de greffage en anhydride maléique des agents compatibilisants de type PP-g-MA sur l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polypropylène. Il a observé que l'utilisation d'un PP-g-MA fortement greffé et de faible poids moléculaire ne permet pas la dispersion des argiles organophiles dans la matrice. Il explique ce résultat par une éventuelle séparation de phase entre le PP-g-MA et la matrice polypropylène. Selon cet auteur, le taux de greffage doit être suffisant pour créer des interactions avec les feuillets inorganiques. La masse molaire doit être suffisamment élevée pour permettre la création d'enchevêtrements avec les macromolécules de la matrice.

Selon *Hasegawa et al.* [31] l'utilisation de polypropylène greffé anhydride maléique, permet d'obtenir des nanocomposites exfoliés. Les fonctions anhydrides générant des interactions avec les feuillets de montmorillonite, améliorent la compatibilité entre le polymère et la charge. *Reichert et al.* [32] démontrent que le taux de greffage, la masse molaire et la teneur en polypropylène greffé anhydride maléique sont des paramètres clés pour atteindre l'exfoliation.

La concentration en agent compatibilisant a également un impact important sur l'état de dispersion. *Xu et al.* [33] ont étudié l'influence de la concentration de deux PP-g-MA avec respectivement des taux de greffage de 0,6 et 0,9 % en anhydride maléique. Ils ont observé que le niveau d'intercalation est amélioré avec l'ajout d'un faible pourcentage d'agent compatibilisant (PP-g-MA) fortement greffé en anhydride maléique (0,9 % d'AM).

Plusieurs auteurs [34, 35] ont étudié l'effet de la concentration en PP-g-MA sur les nanocomposites polypropylène/Cloisite15A réalisés par mélange à l'état fondu. Les résultats, caractérisés par MET, DRX et mesures rhéologiques, ont révélé que la dispersion de l'argile est améliorée en ajoutant un compatibilisant de type PP-g-MA. Le niveau d'intercalation est uniquement lié à la concentration du PP-g-MA. Par contre, le niveau d'exfoliation dépend à la fois de la teneur en PP-g-MA et des conditions opératoires.

A travers ces quelques exemples [1, 30, 31,32], on constate l'importance de l'agent compatibilisant sur la formation des nanocomposites à matrice polypropylène. Toutefois, les caractéristiques nécessaires du compatibilisant, essentiellement le PP-g-MA, ne sont pas encore bien définies. Néanmoins, on peut remarquer que, dans la plupart des cas, le meilleur résultat est obtenu avec un PP-g-MA fortement greffé. Ces auteurs [18] ont expliqué par ailleurs que la force motrice conduisant à l'intercalation est à l'origine de l'interaction entre le groupement anhydride maléique et les oxygènes en surface des feuillets d'argile mais sans pour autant démontrer l'existence d'une telle interaction. Cependant, la connaissance exacte du rôle du compatibilisant, notamment les interactions qui peuvent se développer avec l'argile organophile, reste beaucoup moins évidente. Finalement, on peut dire que les nanocomposites obtenus présentent une morphologie à la fois intercalée et partiellement exfoliée, la partie exfoliée augmente avec le taux de comptabilisant.

1.5.2 Influence des paramètres de mise en œuvre sur l'état de dispersion de la nanocharge dans le polypropylène

La répartition des nanofeuillets dans tout le volume matriciel demande des mouvements de chaînes et de nanocharges à grande échelle. Ces mouvements de matière sont amenés par le travail de cisaillement imposé lors de la réalisation des nanocomposites par voie fondue. Nous allons au cours de ce paragraphe présenter ces paramètres de cisaillement, en s'appuyant sur une bibliographie relativement restreinte [14, 18,19].

Les travaux de **Dennis et al.** [36] montrent l'effet de différents types d'extrudeuses et différents profils de vis sur l'état de dispersion de l'argile dans une matrice polymère thermoplastique en l'occurrence un polyamide 6. L'argile est dispersée sous forme d'agrégats quand on utilise une extrudeuse mono-vis et puis au niveau de petites tactoïdes quand on utilise une extrudeuse bi-vis co-rotative avec un profil de vis à faible taux de cisaillement. Un état intercalé-exfolié de l'argile est obtenu quand on utilise une extrudeuse bi-vis co-rotative avec un profil de vis à taux moyen de cisaillement. Un état parfaitement exfolié de l'argile est observé avec l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis de mode contra-rotative avec un profil de vis à taux moyen de cisaillement.

L'effet des conditions opératoires (vitesse de rotation, température de régulation et le temps de mélange) sur les propriétés des nanocomposites polypropylène/OMMT en utilisant le PP-g-MA comme agent compatibilisant a fait objet d'une étude réalisée par **Lertwimolnun et al.** [37]. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés rhéologiques sont améliorées pour les nanocomposites élaborés à la température de 180°C, et une vitesse de rotation élevée (150 trs/mn) et un temps de mélange de 20mn.

Peltola et al. [38] ont préparé des nanocomposites PP/OMMT par voie fondue dans une extrudeuse bivi-vis avec différentes vitesses de rotations (200, 500, 1000 trs/mn) en utilisant le PP-g-MA comme agent compatibilisant. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la vitesse de rotation améliore l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice PP sans pour autant affecter les propriétés mécaniques et rhéologiques des nanocomposites.

Récemment, *Hasegawa et al.* [39, 40] ont proposé une nouvelle technique moins couteuse en supprimant l'étape de modification de l'argile. Elle consiste à disperser des argiles naturelles dans l'eau, formant ainsi une pâte. Ensuite, l'introduire dans une extrudeuse bavis dans un polymère fondu. Les auteurs ont utilisé cette méthode pour synthétiser des nanocomposites de polyamide 6. Ils sont parvenus à obtenir une morphologie intercalée, confirmée par des résultats obtenus par MET, DRX. Le point clé de cette technique est que les argiles exfoliées dans l'eau sont fixées au sein de la matrice polymère et ne posent plus de problèmes de dispersion. Selon ces auteurs, la morphologie obtenue est relativement stable et sans agrégation lors du passage par la suite dans un procédé de mise en forme comme l'injection.

Li et al. [41] ont comparé l'effet de la méthode de préparation (mélange simple ou master batch) avec l'outil de mise en œuvre (extrudeuse monovis, bavis) sur la morphologie et les propriétés mécaniques de nanocomposites PP/OMMT. Les résultats obtenus montrent que les nanocomposites préparés par la méthode de master batch dans une extrudeuse bavis présentent un bon état de dispersion de la nanocharge dans la matrice et de meilleures propriétés mécaniques. Par contre, les nanocomposites présentant une distance interfoliaire plus importante sont ceux préparés à partir des deux méthodes (mélange simple ou master batch) en utilisant une extrudeuse monovis. Ceci est dû au temps de résidence important dans la monovis et qui permet la diffusion du PP-g-MA dans les galeries interfoliaires de la nanocharge.

Récemment, *Zhu et al.* [42] ont réalisé une étude sur l'effet du profil de vis, de la vitesse de rotation ainsi que du nombre de passages, sur la formation de nanocomposites de polypropylène (PP/PP-g-MA/Cloisite15A). La température de régulation est fixée à 180°C. Ils ont constaté qu'en préparant un mélange-maître, puis en le diluant dans le polypropylène, on obtient un meilleur résultat par rapport à l'introduction de tous les composants en même temps.

Modesti et al. [43] ont confirmé les résultats de l'étude réalisée par *Lertwimolnun et al.* [37] cette fois-ci en dispersant l'argile organophile dans le PP et dans le PP-g-MA. Dans les deux cas, les propriétés mécaniques sont améliorées pour les nanocomposites réalisés à basse température (170-180°C) et à vitesse de rotation élevée (350tr/mn).

I.6 Propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites Polypropylène/Argile

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu et les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets d'argile.

I.6.1 Propriétés thermiques

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de montmorillonite à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par la thermogravimétrie (TG) sous atmosphère inerte ou oxydante. D'une manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation des silicates lamellaires, ce qui favorise ces polymères à une utilisation à plus haute température. Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la nanocharge dans le polymère [19].

La résistance au feu des nanocomposites est bien supérieure à celle des polymères dont ils sont issus. *Gilman et al.* [44] ont mesuré des quantités d'énergies calorifiques dégagées par rapport au temps, diminuées de moitié après l'introduction de 2 à 5% de MMT organophile dans des matrices polypropylène, polystyrène et polyimide-6.

Plusieurs auteurs [8,45] ont abordé l'effet de l'ajout de la nanocharge sur la stabilité thermique des nanocomposites polypropylène/argile modifiée en utilisant du polypropylène maléique comme agent compatibilisant. Selon ces auteurs, la température de décomposition des nanocomposites obtenus est plus élevée que celle de la matrice vierge. Ce résultat est attribué à l'effet barrière de la nanocharge dispersée dans la matrice, qui joue le rôle d'un précurseur inorganique qui empêche le dégagement des produits gazeux issus de la dégradation vers l'extérieur ou la diffusion de l'oxygène de l'air dans la matrice polymère.

Zanetti et al. [46] ont étudié la dégradation thermique des nanocomposites polypropylène/argile sous atmosphère inerte et oxydante. Les essais de dégradation thermique sous atmosphère inerte ont mis en évidence une meilleure stabilité du matériau en présence de nanocharge (+20 °K) alors que les essais d'oxydation thermique révèlent une formidable amélioration de la stabilité thermique en présence de nanofeuillets supérieure à 100 °K. Ils ont attribué ce comportement à l'effet barrière des nanofeuillets qui ralentit le dégagement des gaz de décomposition vers l'extérieur.

En conclusion, les améliorations des propriétés de tenue en température et de tenue au feu des nanocomposites à base de polypropylène sont expliquées majoritairement par un effet barrière qui a lieu tout au long du processus de dégradation. Tout d'abord, au début de la dégradation de la matrice, les nanocharges sont barrières aux gaz issus de la décomposition du polymère, ainsi qu'à l'oxygène. Lorsque la dégradation est plus avancée, les nanocharges vont initier la formation d'une couche carbonée en surface [14, 16].

1.6.2 Propriétés mécaniques

De nombreuses études sur les propriétés mécaniques des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation des silicates lamellaires. Deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères, à savoir la rigidité d'une part, et la tenue à la rupture d'autre part, montrent des gains de propriétés par l'apport des nanocharges. La quasi-totalité des auteurs expliquent les augmentations de propriétés obtenues par la faible épaisseur et le facteur de forme élevé des montmorillonites. Il faut donc parvenir à préserver le facteur de forme des nanocharges, c'est-à-dire obtenir leur exfoliation pour obtenir des gains significatifs [15].

Le module d'Young qui caractérise la rigidité des matériaux est très largement augmenté lorsque les nanocomposites présentent une morphologie exfoliée, quelle que soit la matrice polymère dans laquelle la nanocharge organophile est dispersée. Cette augmentation de rigidité est supérieure à celle que pourrait conférer toutes autres charges aux mêmes pourcentages, elle est généralement reliée au facteur de forme exceptionnel des feuillets silicatés.

Kojima et al. [19] démontrent que l'amélioration du module d'Young à 120°C des nanocomposites exfoliés à base de polyamide-6 est plus importante lorsque la matrice contient de la montmorillonite que la saponite. Le facteur de la montmorillonite est le double de celui de la saponite et, c'est ce facteur de forme qui est responsable de ces améliorations.

Liu et al. [47] font varier le taux de nanocharge et mettent en évidence que le module d'Young augmente linéairement avec le taux de charge tant que la montmorillonite est exfoliée et ne suit plus la même tendance lorsqu'une morphologie partiellement intercalée apparaît pour les taux de charge les plus élevés.

Dans les études menées par *Lee et al.* [48] sur les nanocomposites intercalés à matrice PMMA, les auteurs signalent également que l'adhésion permet d'augmenter la contrainte à la rupture des polymères polaires. A l'inverse dans les nanocomposites à base du polypropylène, l'adhésion entre le polymère et la matrice est faible, d'où une diminution de la contrainte à la rupture.

Selon *Hasegawa et al.* [31] l'incorporation d'une montmorillonite organophile dans la matrice polypropylène permet d'augmenter le module d'Young, mais la contrainte à rupture est diminuée en raison du manque d'adhésion entre la charge et la matrice polymère. Par contre, dans une matrice polypropylène greffé anhydride maléique (agent de couplage favorisant l'adhésion charge/matrice) dont les propriétés mécaniques sont plus faibles que celles du polypropylène, l'effet de la montmorillonite organophile sur la contrainte à la rupture est positif en raison de la meilleure adhésion charge/matrice.

L'étude par analyse mécanique dynamique [6] permet d'avoir accès à l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et d'étudier également les mobilités moléculaires à travers, notamment, l'évolution de la relaxation principale associée à la transition vitreuse (T_g).

L'influence de la dispersion est clairement mise en évidence dans le cas de nanocomposites à matrice polypropylène. En effet, la dispersion peut être contrôlée en utilisant des quantités variables de PP greffé par de l'anhydride maléique [31] ou en jouant sur la proportion de greffons d'anhydride maléique [49]. Plus la composition contient d'anhydride maléique, plus le module d'élasticité relatif augmente.

Au-dessous de T_g [49], l'augmentation est relativement faible mais, au-delà de cette température, le module élastique relatif (qui est le rapport entre le module élastique des nanocomposites et celui de la matrice vierge) augmente de manière importante pour atteindre un maximum autour de 80°C. Dans le cas des microcomposites, l'augmentation du module élastique relatif est relativement faible et constante.

Dans tous ces cas, il apparaît une augmentation du module élastique au-delà de la transition vitreuse, qui semble liée à l'obtention d'un système exfolié à partir de particules ayant un facteur de forme élevé [49].

Rappels bibliographiques

Partie 2 : Dégradation des nanocomposites

polypropylène/OMMT soumis à l'irradiation gamma

Les matières plastiques sont de nouveaux matériaux découverts au début de XX^{ème} siècle, et qui présentent des propriétés leur permettant de se substituer aux matériaux classiques tels que le bois, l'acier, l'aluminium, ...etc.

Le développement des matières plastiques au cours des vingt dernières années a été extraordinaire. La *figure 9* montre la formidable évolution de la production mondiale de polymères entre 1970 et 2003 comparée à l'aluminium ou à l'acier, celle des polymères a connu une évolution beaucoup plus rapide [51].

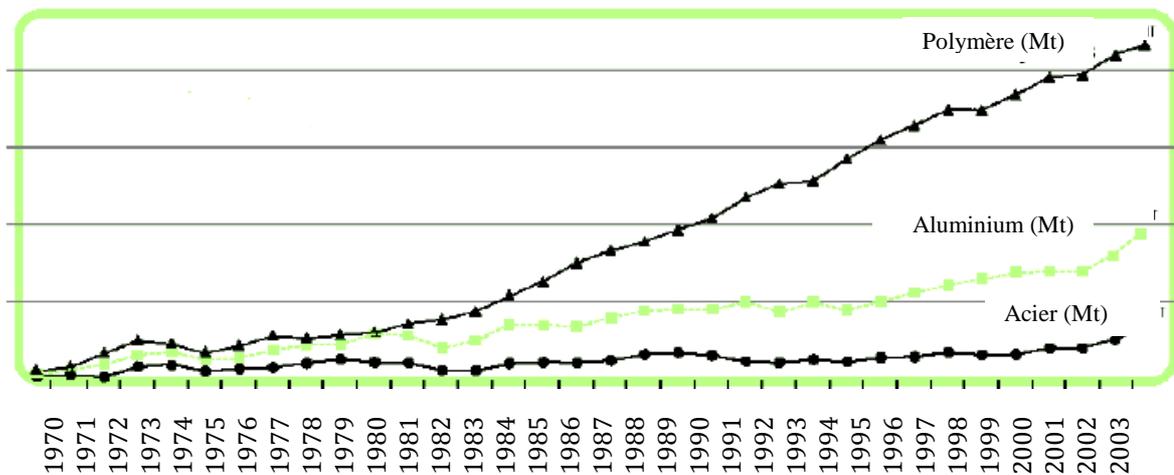


Fig.9 : Evolution de la production mondiale des matières plastiques entre 1970 et 2003 [51].

En 1976, la production mondiale de matières plastiques a été voisine de 25 millions de tonnes. En 1990, elle était de 100 millions de tonnes. La production mondiale en matières plastiques est augmentée 80 millions de tonnes entre 1990 et 2001[51].

La légèreté et le faible coût des polymères en font des matériaux de large diffusion. Leur utilisation est devenue de plus en plus courante dans de multiples domaines d'activités. La *figure 10* montre que le secteur de l'emballage est le premier consommateur de plastiques avec un pourcentage de 37% par rapport aux autres secteurs d'utilisation [52].

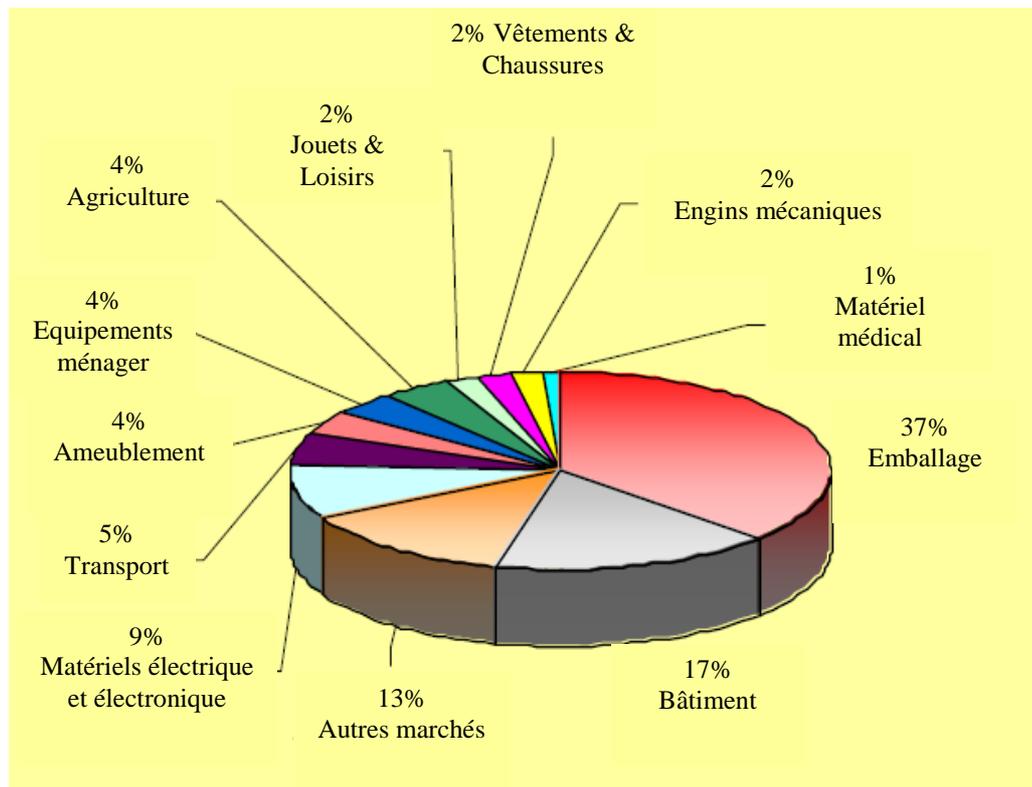


Fig.10 : Secteurs d'emballage en matières plastiques en Europe en 2002[53].

Les matières plastiques sont considérées comme trop souvent utilisées dans les emballages, soit dans l'industrie alimentaire (bouteilles, sac de conservation, pots de yaourt, bocaux de nourritures,...etc.) soit, dans l'industrie biomédical et pharmaceutique (seringues, gants, pansements, fil de suture, ...etc.) [55]. La *figure 11* présente la répartition des matières plastiques en France (2007) destinées à l'emballage par secteurs d'utilisation.

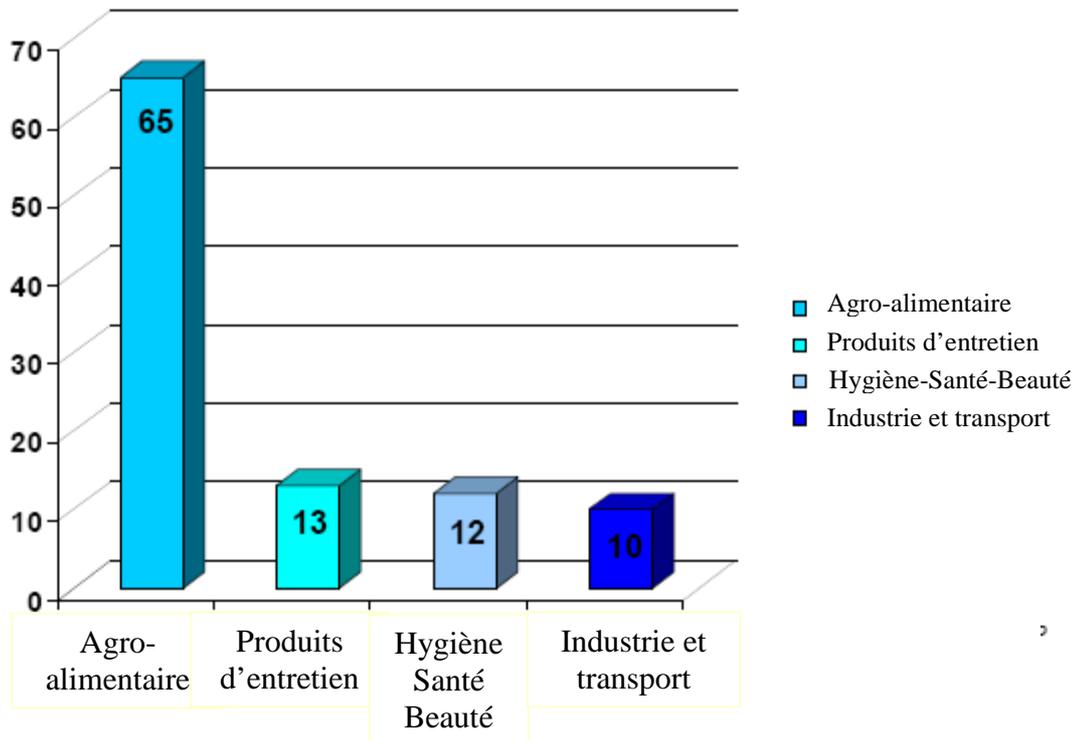


Fig. 11 : Répartition en volume par secteurs d'emballage en matières plastiques en France 2007 [54].

Parmi les matières plastiques de grande diffusion on trouve le polypropylène (PP) qui est une polyoléfine linéaire non polaire, commercialisée la première fois en 1957 par la compagnie Montecatini (Italie). C'est le premier polymère produit industriellement dans le monde à l'aide d'un catalyseur de type Ziegler Natta. Cette catalyse permet la synthèse du polypropylène isotactique dans lequel les groupes méthyles sont organisés selon une même direction le long de la chaîne de polymère [55]. La *figure 12* représente la production mondiale des matières plastiques en 2005 et le polypropylène présente 13% sur 150 millions de tonnes après le PE et le PVC.

Le polypropylène est utilisé dans divers secteurs (emballage, automobiles, bâtiments, ...etc.) en raison de ses bonnes propriétés (transparence, haute résistance mécanique, faible densité, inertie à l'agression chimique et utilisation à des températures élevées) [56, 57, 58].

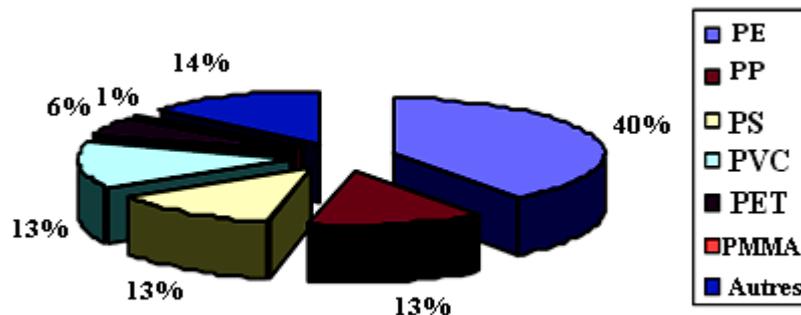


Fig. 12: Production mondiale des matières plastiques en 2005 [50].

II.1 Présentation de la technique d'irradiation gamma du polypropylène

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, la stérilisation par des radiations ionisantes est exigée afin d'éliminer les micro-organismes et les bactéries d'une part, les résidus monomères et oligomères issus des réactions de polymérisations du PP d'autre part [12]. Ces radiations peuvent être des particules chargées (électrons, protons, particules alpha, ions lourds), ou de radiations électriquement neutres telles que les radiations de photons ou de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayons ultra-violet, les rayons X, et les rayons gamma [59, 60]. Ces derniers sont le plus souvent utilisés pour la stérilisation des matériaux polymères car ils ont un de pouvoir de pénétration très élevé. Cette irradiation est réalisée à l'aide d'une source à Cobalt (Co^{60}) ou de césium (Cs^{137}).

L'exposition du polypropylène à une irradiation gamma en milieu oxygéné provoque l'altération non seulement de la structure mais aussi des propriétés physiques et ceci se produit même à de faibles doses de radiations (<25kGy) [12].

Le suivi de la dégradation du matériau polymère peut être réalisé par [61]:

- L'évolution de la structure chimique à l'état solide pour tenir compte de l'hétérogénéité du matériau.
- L'altération des propriétés physiques de l'échantillon.

En irradiation gamma, c'est toute la structure du polymère qui est affectée par ces interactions, et la transformation chimique induite affecte alors des sites répartis aléatoirement le long des macromolécules. Il faut bien souligner que l'amorçage radiochimique présente un caractère non sélectif, contrairement à l'amorçage photochimique où les radiations des photons UV ou visibles sont absorbées sélectivement au niveau de certains groupements de la macromolécule, appelés groupes chromophores, induisant ainsi une rupture des liaisons située préférentiellement au voisinage des sites d'absorption [59].

II.2 Mécanisme d'oxydation du polypropylène :

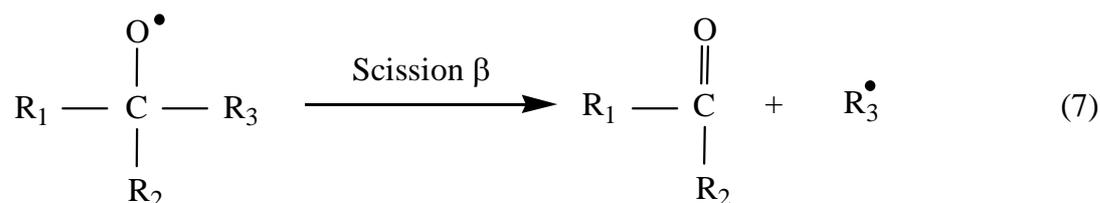
Malgré l'utilisation des polymères de façon abondante dans de nombreuses applications industrielles (peintures, câbles d'isolation de centrales nucléaires, pièces dans le domaine aéronautique, etc.), il faudra attendre les années 1940 pour que soit établi le schéma « standard » encore utilisé de nos jours, par les chercheurs de la RAPRA [Bolland et Gee, 1946]. Ce schéma radicalaire regroupe les réactions élémentaires subies par tout substrat (RH) sous les effets combinés des radiations (γ) et de la température (T) en présence d'oxygène (O_2) [59, 62].

Schématiquement, ce dernier peut être décrit de la façon suivante:

Amorçage :



Propagation :



Terminaison :

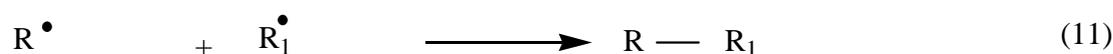
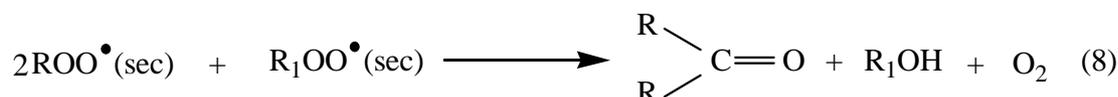


Schéma 1 : Mécanisme général d'auto-oxydation (Bolland et Gee) [59, 62].

Etape d'initiation

L'initiation de l'oxydation est une réaction lente qui consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne du polymère conduisant à la formation d'un radical alkyle libre sous l'action de la chaleur ou de la lumière ou des radiations ionisantes (rayons gamma).

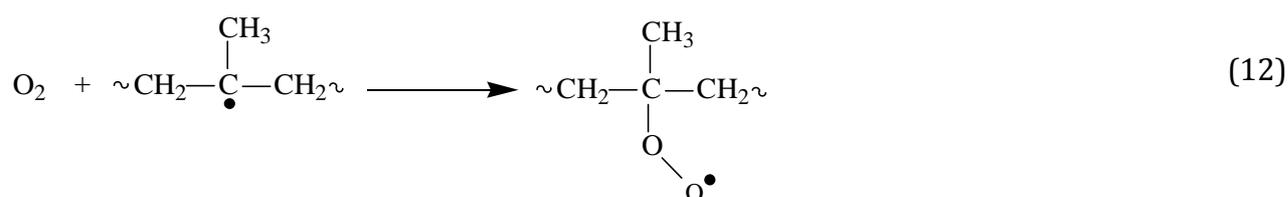
Etape de propagation

Lors de la propagation de la réaction en chaîne, les radicaux primaires R^\bullet réagissent avec de l'oxygène de l'air pour donner des radicaux peroxydes ROO^\bullet (réaction 2).

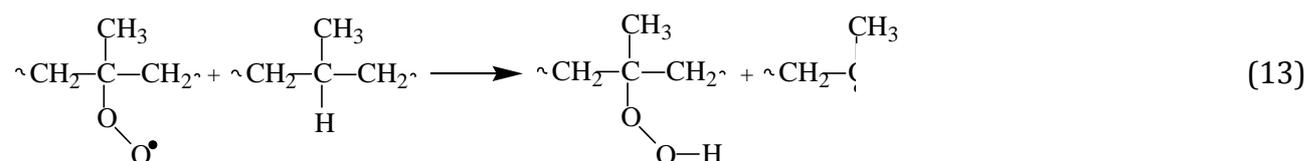
Ces derniers s'attaquent aux groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène pour former des composés tels que des hydroperoxydes $ROOH$ et de nouveaux radicaux alkyles très réactifs et instables. Cette réaction est rapide lorsque l'atome de carbone est tertiaire [62].

L'élimination de l'hydrogène [63, 64] peut être intermoléculaire ou intramoléculaire selon les réactions (13-14). Donc, l'oxygène joue un rôle prépondérant dans la mesure où il oriente la dégradation vers la coupure de chaîne, et donc, vers une fragilisation brutale.

Cette élimination se fait préférentiellement sur les atomes de carbones tertiaires qui sont plus réactifs. L'élimination de l'hydrogène intramoléculaire conduit à la formation de blocs d'hydroperoxydes. Plus de 90 % des groupements peroxydes formés dans le PP ont des liaisons intramoléculaires.



Intermoléculaire :



II.2.1 Produits d'oxydation du polypropylène

Quel que soit le mode d'oxydation (photochimique, thermo-oxydatif, radiochimique.....), les principaux produits d'oxydation du Polypropylène déterminés par les techniques de dérivation développées par **Carlsson et al.** [61] sont les cétones, les hydroperoxydes, les acides et les esters, en plus d'une faible proportion en alcools et en γ -lactones. Ces techniques sont basées sur la transformation totale de certains groupes oxydés (alcools, hydroperoxydes, acides,...) par des gaz très réactifs (NO, SF₄...). Le suivi des nouvelles espèces formées (nitrites, nitrates, fluorure d'acide...) par IR permet de déterminer la concentration de chaque espèce [65].

Les hydroperoxydes formés après irradiation gamma du polypropylène sont essentiellement tertiaires par arrachement d'un atome d'hydrogène labile sur le carbone tertiaire du polypropylène comme montré en schéma 2 [66].

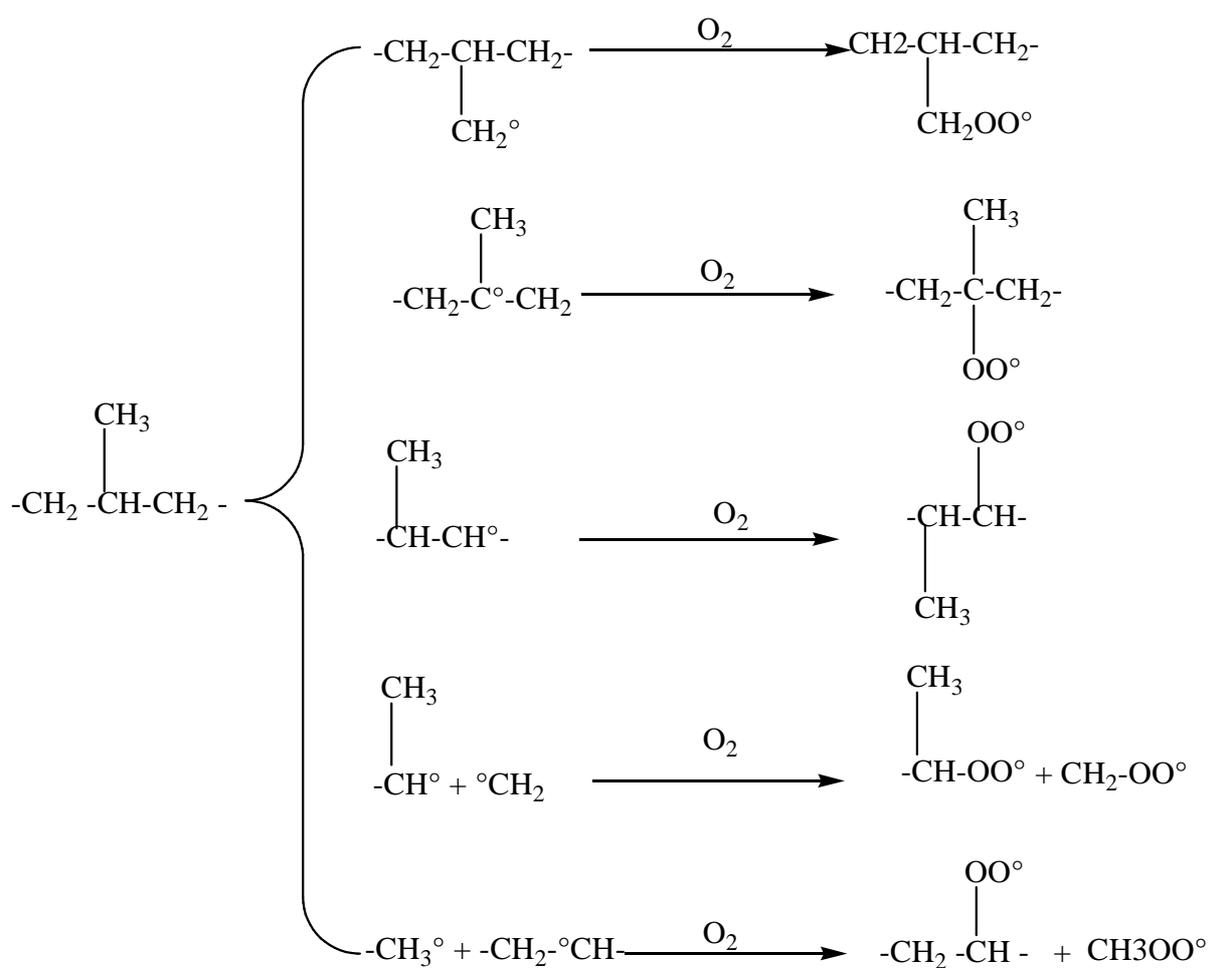
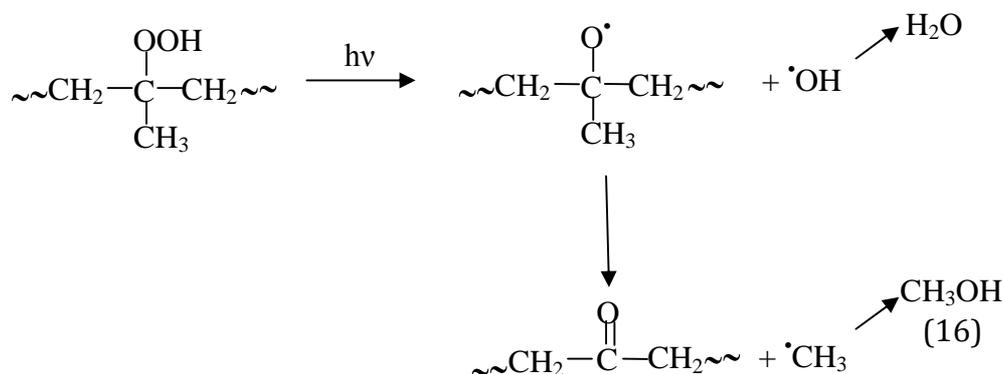


Schéma 2 : Mécanisme de formation des hydroperoxydes en irradiation gamma du polypropylène.

Dans le cas du polypropylène [67], les hydroperoxydes évoluent pour former des cétones suivant la réaction 16 :



Sachant que, l'énergie de dissociation de la liaison O-O est plus basse dans le radical peroxy que dans le groupement hydroperoxyde. **Russel** [66] a suggère que la formation de produits d'oxydation est le résultat d'interaction entre deux radicaux alcoyles. Ces derniers sont issus de la recombinaison de deux radicaux peroxy. Les produits d'oxydation formés sont des cétones telles qu'il est illustré en *schéma 3* [66] :

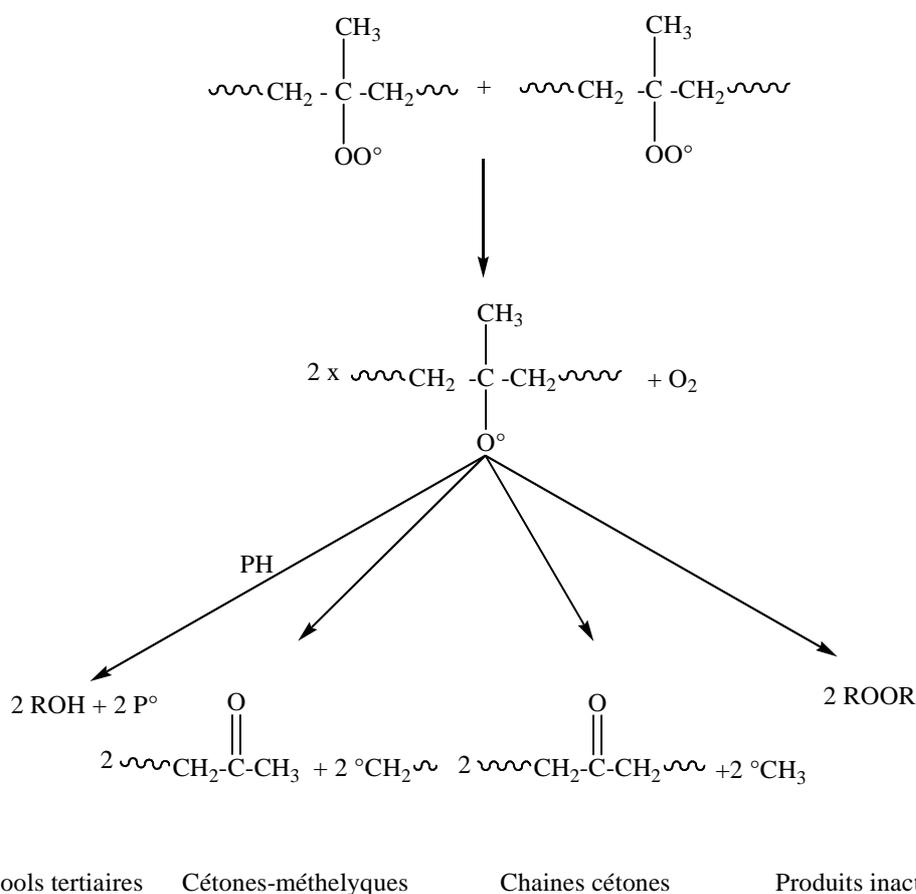


Schéma 3 : Produits d'oxydation du polypropylène en irradiation gamma [66].

La progression de la dégradation dépend notamment de la perméabilité du polymère à l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties vitreuses et élevée dans les parties caoutchouteuses [59, 62]. D'une manière générale [8], la dégradation se manifeste dans un premier temps sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène.

II.3 Dégradation des nanocomposites à matrice polypropylène

Malgré la littérature abondante sur les matériaux nanocomposites et leur propriétés, peu de travaux sont consacrés à leur dégradation. Celle-ci a été abordée plutôt sur ses aspects photooxydation et thermooxydation. En effet très peu de résultats sont disponibles en littérature sur l'irradiation gamma de nanocomposites à matrice polypropylène [10].

Touati et al. [68] ont étudié l'effet des radiations gamma dans la gamme 0-100kGy sur la structure et les propriétés thermiques des nanocomposites PP/Cloisite 15A préparé par voie fondue dans un mélangeur interne. Les échantillons nanocomposites ont été caractérisés par diffraction des rayons X et la rhéologie pour évaluer l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère. La dégradation oxydative des différents échantillons induite par l'irradiation gamma a été examinée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Les résultats DRX et de rhéologie ont montré l'obtention d'une morphologie partiellement intercalée. Les analyses par IR-TF ont montré que la cinétique d'oxydation des nanocomposites PP/OMMT avec et sans PP-g-MA est plus rapide que celle du polypropylène seul. Ceci est attribué à l'effet catalytique de la nanocharge et du compatibilisant. De plus, les résultats de DSC ont montré une diminution de la température de fusion et de l'indice de cristallinité. Cette diminution est due à la formation de petites chaînes de faibles poids moléculaires et à la destruction des cristallites respectivement.

L'effet des radiations gamma sur les propriétés thermiques des nanocomposites polyéthylène/éthylène-vinyle acétate/OMMT préparés par voie fondue dans une extrudeuse baxis a été abordé par **Lu et al.** [69]. Ces auteurs ont montré que l'ajout de la nanocharge améliore considérablement les propriétés thermiques (augmentation de la température de décomposition) et la résistance au feu (diminution de la quantité de chaleur dégagée par unité de temps). Ce résultat est attribué à l'effet barrière de la nanocharge au dégagement des produits issus de la dégradation de la matrice vers l'extérieur.

L'effet des radiations gamma sur l'état de dispersion et le taux de cristallinité des nanocomposites à matrice polypropylène syndiotactique a fait l'objet d'une étude menée par **Cerrada et al.** [70]. Les résultats obtenus montrent que l'irradiation gamma améliore l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère. Ce résultat est expliqué par la formation de groupements polaires qui favorisent les interactions entre les différents composants. Ces interactions vont faciliter la pénétration des chaînes polymères au sein des galeries interfoliaires de la nanocharge organophile. De plus, l'irradiation gamma du polypropylène syndiotactique provoque la diminution du taux de cristallinité. Cette diminution se traduit par une faible stabilité dimensionnelle. Par contre, dans le cas des nanocomposites, le taux de cristallinité reste inchangé avec la dose de radiation gamma.

Dans ce qui suit nous allons présenter sommairement quelques travaux portant sur les autres modes de vieillissement des nanocomposites PP/OMMT afin de mettre au clair l'effet de l'environnement extérieur sur les propriétés finales des nanocomposites polymère/argile.

L'effet de la nanocharge et du stabilisant sur la photooxydation des nanocomposites à matrice polypropylène préparé dans une extrudeuse baxis co-rotative a fait l'objet d'une étude réalisée par **Mailhot et al.** [71]. Les résultats obtenus montrent que la présence de la nanocharge et du stabilisant accélère la dégradation de la matrice. Ce résultat est expliqué par l'inhibition de l'activité du stabilisant lors de son adsorption à la surface de la nanocharge.

L'étude menée par **Morlat et al.** [72] sur l'effet de la nanocharge et du compatibilisant sur la photooxydation des nanocomposites à matrice polypropylène stabilisé préparés par voie fondue dans une extrudeuse baxis Co-rotative a montré que la présence des deux, nanocharge et compatibilisant, influe fortement sur la cinétique d'oxydation de la matrice polymère. Ceci se traduit par une diminution significative de la période d'induction. Selon ces auteurs, cette diminution est attribuée soit, à la dégradation des alkyles ammoniums (mécanisme d'élimination d'Hofmann) soit, aux fortes interactions créées entre la surface de la nanocharge et les groupements phénoliques du stabilisant entraînant par la suite l'inhibition de son activité d'antioxydant.

Les travaux réalisés par **Qin et al.** [73, 74] sur la photooxydation des nanocomposites polypropylène/OMMT et polyéthylène/OMMT en présence d'un agent comptabilisant (PP-g-MA et PE-g-MA) ont montré que la présence de la nanocharge et du compatibilisant accélère la dégradation de la matrice vierge.

Les auteurs expliquent ces résultats comme suit :

- Le PP-g-MA peut former des groupements sensibles aux rayons UV tels que les acides carboxyliques par hydrolyse de l'anhydride maléique ;
- L'effet catalytique des ions ferrique Fe^{+3} lors de leur transition métallique en ions ferreux Fe^{2+} ;
- La décomposition des alkyles ammoniums présents dans les galeries interfoliaires de la MMT conduit à la formation des sites acides à la surface de la nanocharge suivant le mécanisme d'élimination d'Hofmann (schéma4, page 61).

Tous ces groupements photosensibles forment en présence d'oxygène des radicaux libres par arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne macromoléculaire du PP et donc accélèrent la dégradation de la matrice.

Xu et al. [75] ont étudié l'effet de la remontée en température en milieu oxygéné sur la stabilité thermique des nanocomposites polypropylène/argile en présence du PP-g-MA. Cette étude a montré que les nanocomposites sont plus stable que la matrice vierge. Ce résultat est expliqué selon ces auteurs par l'adsorption des produits d'oxydation du polymère sur la surface de la nanocharge et, par la formation d'une couche protectrice de feuillets silicatés qui empêche le dégagement des produits d'oxydation.

L'étude de la dégradation thermique en milieu oxygéné des nanocomposites PP/OMMT en utilisant différents types d'homopolymères isotactiques a été réalisée par **Bertini et al.** [76]. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation de la nanocharge dans la matrice polymère améliore la stabilité thermique. Cette amélioration dépend fortement de la morphologie finale des nanocomposite élaborés. Ce résultat est dû à l'effet barrière des feuillets d'argile qui ralentit à la fois le dégagement des gaz de décomposition du polymère vers l'extérieur et la diffusion de l'oxygène du milieu extérieur dans le matériau polymère.

Rappels bibliographiques

Partie 3 : Modélisation de la cinétique d'oxydation par irradiation gamma

Toute prévision de l'état futur d'un système (chimique, biologique...) est basée sur une relation mathématique exprimant l'évolution du système étudié en fonction d'un paramètre expérimental (temps, dose, débit,...etc.). Cette approche est appelée modélisation, la démarche consiste alors à chercher des relations mathématiques ajustées aux données expérimentales, ensuite les extrapoler pour prévoir le comportement à long terme [77].

III.1 Modèle linéaire

La meilleure approche pour la modélisation des phénomènes physiques et chimiques est l'utilisation du modèle linéaire général.

Etant donné une fonction réelle $Y = F(X)$ définie sur $X \in [a, b]$ de \mathbb{R} connue en un ensemble de point X_i , on désire approximer $F(X)$ par une fonction simple. Le type du modèle le plus usuel dérive de la classe de fonction de la forme [78]:

$$\hat{Y} = \sum_{j=1}^m C_j \cdot f_j(X)$$

$$\hat{Y} = C_1 f_1(X) + C_2 f_2(X)^2 + \dots + C_m f_m(X) \quad \text{Ou } Y : \text{Variable dépendante ;}$$

X : Variable indépendante

C_j : Coefficient du modèle ($j=1, \dots, m$)

\hat{Y} : Approximation de Y par le modèle

m : nombre des coefficients du modèle

$f_j(X)$: Fonction régulière qui peut être de la forme

$$f_j(X) = X^{j-1}$$

$$f_j(X) = \alpha_j \cdot \exp(\beta_j X)$$

$$f_j(X) = \alpha_j \sin(\beta_j X) + \gamma_j \cos(\gamma_j X) \text{ ou autres fonctions mathématiques}$$

Dans notre étude, la variable dépendante est l'indice des carbonyles et la variable indépendante est la dose de radiation gamma.

III.2 Validité des modèles de la régression

Pour le choix du modèle, deux critères statistiques sont utilisés :

- La variance résiduelle
- Le coefficient de détermination (R^2)

III. 2.1 Variance résiduelle

On peut apprécier la qualité de l'ajustement réalisé on observant les valeurs résiduelles. Pour cela, on utilise la droite de régression obtenue par application des moindres carrés. La qualité de l'ajustement peut être mesurée par la variance des résidus appelée variance résiduelle ou MSE (Mean Square Error). Elle mesure la dispersion des résidus de la régression. C'est la partie de la variance de Y qui n'est pas expliquée par la régression linéaire en fonction de X [77].

Soit la différence :

$$(y_i - y_{moy}) = (y_i - \hat{y}_i) + (\hat{y}_i - y_{moy}) \quad \text{avec } y_{moy} : \text{Moyenne arithmétique des } y_i$$

Par conséquent :

$$\sum_{i=1}^n (y_i - y_{moy})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{moy})^2 + 2 \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)(\hat{y}_i - y_{moy})$$

$$\text{Or } \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)(\hat{y}_i - y_{moy}) = 0$$

$$\text{donc : } \sum_{i=1}^n (y_i - y_{moy})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{moy})^2$$

La variance se décompose en deux termes : la partie de la variance expliquée par la régression linéaire et la partie résiduelle inexpliquée par la régression linéaire [77].

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}$$

Avec :

n : Nombre d'expériences

\hat{y}_i : Valeur calculée à partir du modèle.

y_i : Valeur expérimentale.

III. 2.2 Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination R^2 , appelé aussi coefficient de corrélation, est un nombre compris entre -1 et 1 et qui mesure le degré auquel deux variables sont linéairement liées. S'il y a rapport linéaire parfait avec la pente positive entre les deux variables, nous avons un coefficient de corrélation de 1. S'il y a un rapport linéaire parfait avec la pente négative entre les deux variables, nous avons un coefficient de corrélation de -1. Un coefficient de corrélation de 0 signifie qu'il n'y a aucun rapport linéaire entre les variables [77, 79]. Le coefficient de détermination R^2 , se calcule comme suit :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

Ou d'une façon plus explicite :

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{\sum_i^n (y_i - y_{moy})^2}$$

y_{moy} : Moyenne arithmétique des Y_i .

\hat{y}_i : Valeur calculée à partir du modèle.

y_i : Valeurs expérimentales

Plus la valeur de ce coefficient s'approche de 1, plus le modèle est représentatif [77].

III.3 Rappels bibliographiques sur la modélisation de la dégradation des polymères

Les mécanismes mis en jeu dans la dégradation des polymères ont suscité de nombreuses études [80]. Pour prévoir la durée de vie des matériaux polymères des modèles mathématiques ont été proposés [81].

Kaci et al. [78] ont étudié la modélisation de la cinétique de dégradation de films de PEBD neutre et stabilisé sur la base de l'évolution d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à 90°C et en vieillissement naturel.

Selon ces auteurs, les différents modèles développés sont de forme polynomiale validés par différents critères statistiques (variance résiduelle, coefficient de détermination, tests de Student et test de Fisher- Snedecor). En effet, les résultats obtenus indiquent une faible variance résiduelle, un coefficient de détermination proche de l'unité et des valeurs élevées des coefficients de Student et de Fisher- Snedecor. Les valeurs prévues de la durée de demi-vie du film de PEBD neutre sont presque identiques aux valeurs observées.

Une autre étude sur la modélisation de la cinétique de dégradation de films PEBD non stabilisé et contenant des prooxydant métallique en fonction de temps d'exposition en thermooxydation par l'application du modèle de Barr-Kumarakulasinghe a été menée par *Kaci et al.* [80]. Selon eux, les résultats obtenus expérimentalement sont assez proches de ceux prédits par le modèle mathématique.

Albano et al. [82] ont réalisé une étude sur la modélisation de la cinétique d'oxydation des mélanges PP/PS et PP/PS/SBS soumis à l'irradiation gamma. Cette modélisation est basée sur la variation des propriétés mécaniques (Résistance à la traction et l'allongement à la rupture) en fonction de la dose de radiation gamma. Les résultats obtenus indiquent que la cinétique d'oxydation suit une forme polynomiale d'ordre 3 et que les coefficients de corrélations sont compris entre 0,9 et 1 pour l'ensemble des mélanges. Selon ces auteurs le mélange PP/PS/SBS subit des réactions de réticulation aux faibles doses de radiations (70-400kGy) et une compétition entre les réactions de réticulations et les réactions de scission de chaînes pour des doses plus élevées (>à 400kGy).

Présentation des matériaux et des techniques

Expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, et, d'autre part l'outil employé, et les diverses techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère ainsi que les changements induits par l'irradiation gamma sur les propriétés des nanocomposites polypropylène/Cloisite 15A.

IV.1 Matériaux utilisés

IV.1.1 Polypropylène

Le polypropylène utilisé est un homopolymère isotactique produit par EXXON Mobil Chemical Company et commercialisé sous le grade **EXXTRAL_CNU011**. Les principales propriétés de ce polymère telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont présentées dans le Tableau 1 :

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques du polypropylène utilisé.

Propriétés	Norme	Unité
Indice de fluidité	ISO 1133	16g/10mn
Densité	ISO 1183	0,9g/cm ³
Module d'Young	ISO 527	1150MPa
Contrainte résiduelle à la rupture	ISO 527	16MPa
Allongement à la rupture	ISO 527	>100%

De plus, une caractérisation des propriétés rhéologiques, thermiques et structurale a été réalisée au niveau du laboratoire sur la matrice polypropylène utilisée.

La *figure 13* présente la variation des composantes rhéologiques (G' , G'' , η^*) à 180°C du polypropylène en fonction de la fréquence dans l'intervalle 0,01-10Hz. Sur cette Figure on constate que les pentes du module élastique (G') et de perte (G'') dans la zone terminale de faible fréquence de cisaillement sont 1 et 2 respectivement.

Les valeurs de ces deux modules sont $G' = 177 \text{ Pa}$ et $G'' = 590 \text{ Pa}$. La valeur de la viscosité complexe η^* (viscosité newtonienne au plateau) est de 1280 Pa.s à une fréquence de 0,01Hz.

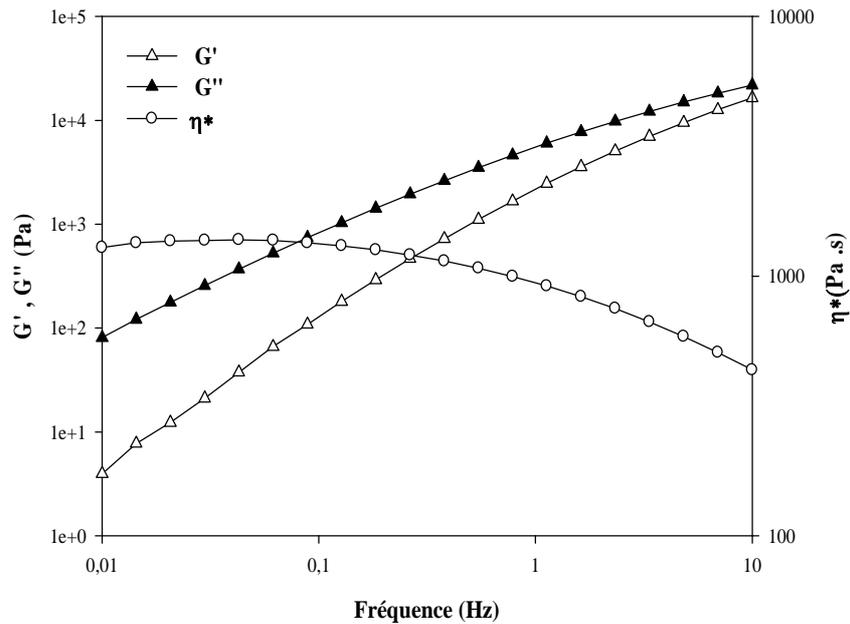


Fig. 13 : Comportement rhéologique du polypropylène utilisé.

La figure 14 présente les thermogrammes DSC enregistrés au cours d'un deuxième chauffage du polypropylène utilisé.

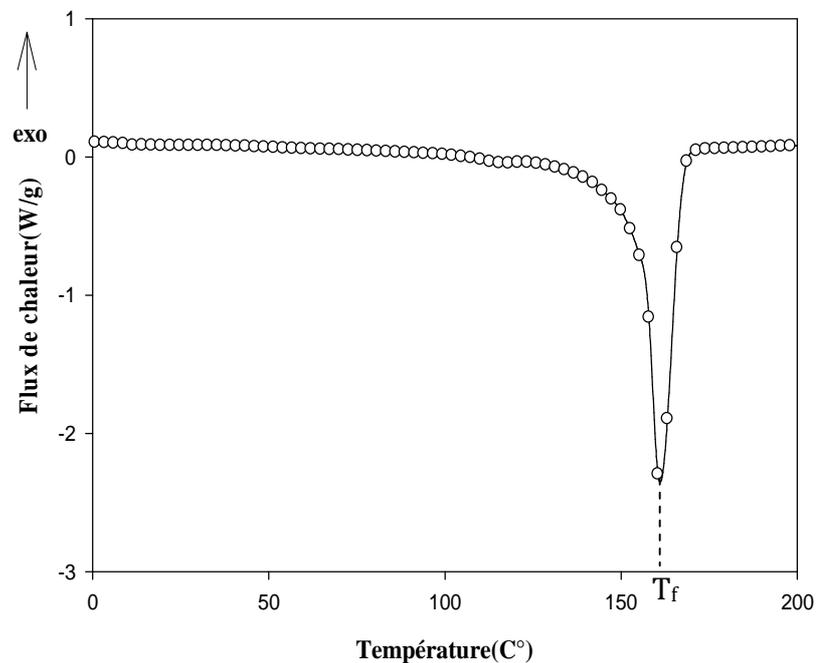


Fig. 14 : Thermogrammes DSC du polypropylène utilisé.

Les thermogrammes DSC présentent un pic endothermique situé à 161 C° et qui correspond au pic de fusion du polypropylène. Le taux de cristallinité calculé à partir de l'aire du pic de fusion est de 42%.

Les thermogrammes d'ATG et de DTG de la matrice polypropylène en milieu inerte enregistrés à la vitesse 10°C/mn sont présentés en *figure 15*. La température de décomposition débute aux environs de 300°C, puis elle devient importante vers 380°C. Le PP entièrement dégradé vers 450°C.

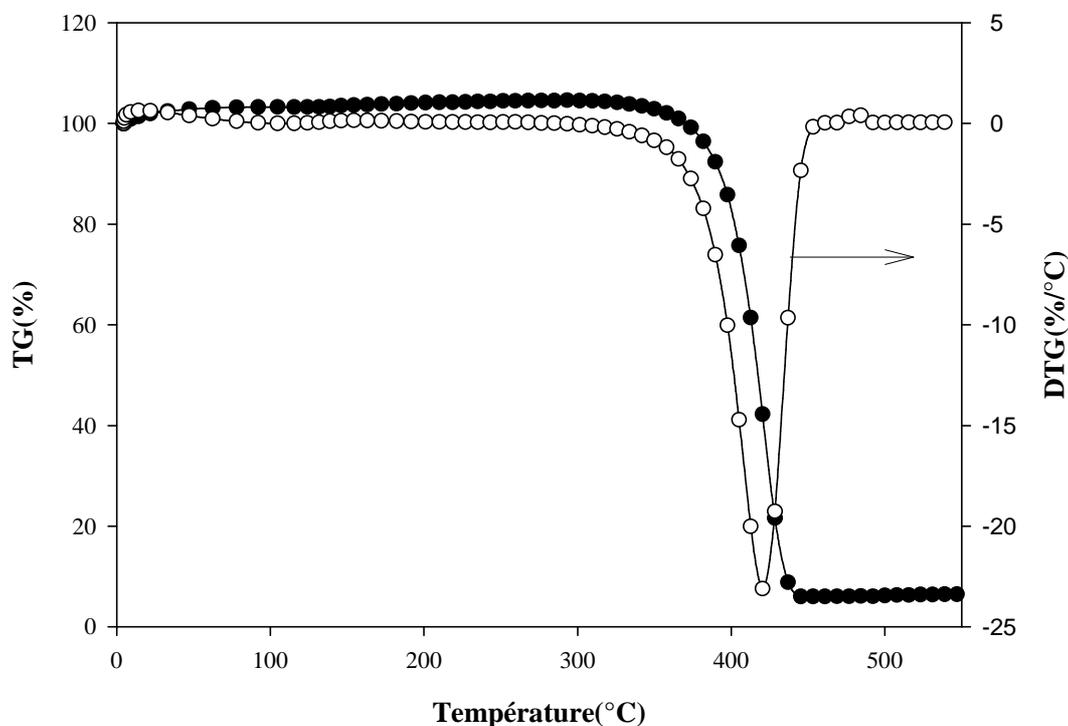


Fig. 15 : Thermogrammes d'ATG et de DTG du polypropylène utilisé.

Les différentes propriétés du polypropylène utilisé déterminées au laboratoire sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques déterminées au niveau du laboratoire du polypropylène utilisé.

Propriétés	Valeurs
Module élastique (G')	177Pa
Module de perte (G'')	590Pa
Viscosité complexe (η^*)	1280Pa.s
Température à la vitesse maximale de décomposition	421°C
Température (On set)	358°C
Température (End set)	453°C
Température de fusion	161°C
Taux de cristallinité par DSC	42%

IV.1.2 PP-g-MA (agent compatibilisant)

L'agent compatibilisant utilisé est un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) commercialisé par Aldrich Chemical Company (France). Sa structure chimique est donnée en *figure 16*.

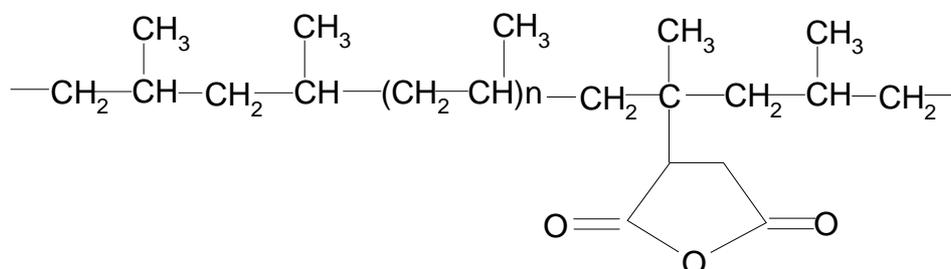


Fig. 16 : Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique.

Ses principales propriétés, telles qu'elles sont données sur la fiche technique, sont résumées dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du compatibilisant utilisé.

Propriétés	
Indice de fluidité (190°C/2,16kg)	115g/10mn
Température de fusion (°C)	152 °C
Taux de greffage d'anhydride maléique	0,6%
Etat physique	granulé

La *figure 17* présente l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du PP et PP/PP-g-MA. Cette figure révèle que l'ajout d'un agent comptabilisant (PP-g-MA) dans la matrice polypropylène provoque une diminution de la viscosité complexe. Cette diminution est due au faible poids moléculaire du compatibilisant.

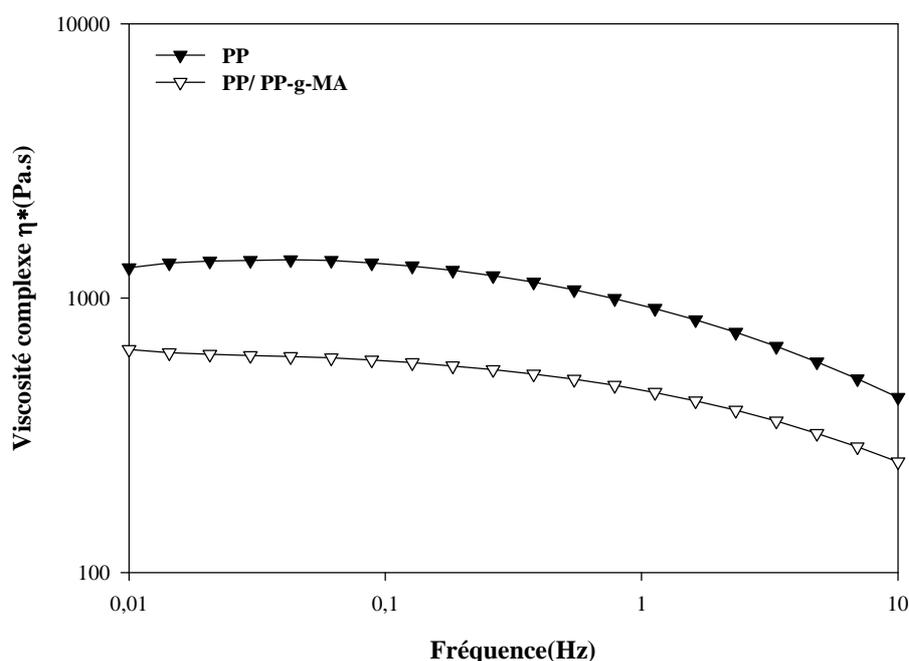


Fig. 17 : Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du PP et du PP/PP-g-MA.

IV.1.3 Cloisite 15A (nanocharge organophile)

La nanocharge utilisée est une argile organophile commercialisée par la société Southern Clay Product (Texas, USA) sous le nom **Cloisite 15A**. Selon le fabricant, c'est la plus adaptée aux polymères ayant un caractère hydrophobe telles que les polyoléfines.

Cette argile est obtenue à partir d'une argile naturelle de type montmorillonite modifiée par échange cationique avec un alkyle ammonium quaternaire de type dimethyldihydrogénétallow dont la structure est schématisée en *figure 18*. La tête polaire N^+ comporte deux groupements méthyles (CH_3) et deux chaînes hydrocarbonées, notées HT, possédant entre 14 à 18 atomes de carbones. La composition en pourcentage des chaînes hydrocarbonées est de : 65% C_{18} , 30% C_{16} et 5% C_{14} . Sa capacité d'échange cationique est de 125meq/100g d'argile.

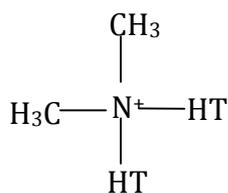


Fig.18 : Structure de l'alkyle ammonium quaternaire de type dimethyldihydrogénétallow.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sous un flux d'azote de la Cloisite 15 A sont présentés en *figure 19*.

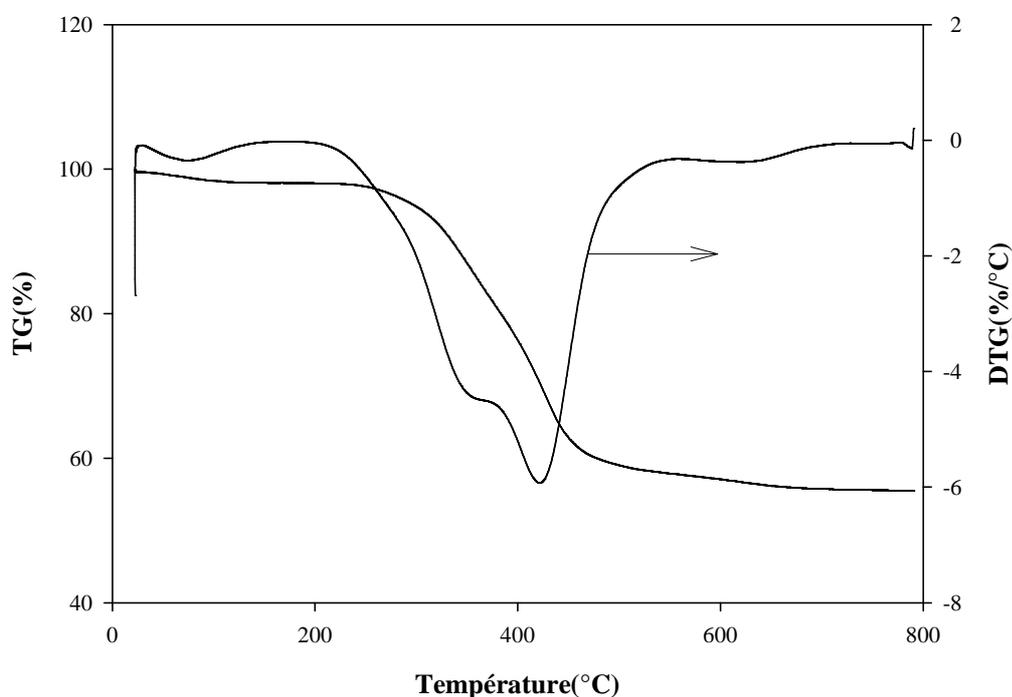


Fig. 19 : Thermogrammes d'ATG et de DTG de la Cloisite 15A.

On remarque sur les courbes dérivées de perte de masse par rapport à la température, quatre zones thermiques.

La première est détectée aux alentours de 80°C. Elle correspond à la volatilisation de l'eau présente dans l'argile.

Deux zones de transition thermique sont observées dans l'intervalle des températures 300-480°C. La première située entre 300-360°C, correspond à la décomposition des ions modifiants adsorbés à la surface d'argile. La deuxième située entre 360-480°C, correspond à la dégradation thermique des alkyles ammoniums intercalés dans l'espace interfoliaire [14].

La dernière zone est observée entre 543- 675°C. Elle est due au départ de l'eau provenant de la deshydroxylation des feuillets d'argile. Le taux des ions modifiants après intégration de l'aire sous la courbe $DTG=f(T)$ entre 230°C et 550°C est estimé à 40,10%.

La *figure 20* montre le diffractogramme de la Cloisite15A. La Cloisite 15A présente un pic caractéristique vers 1,38° correspondant à une distance de l'ordre 31,86Å.

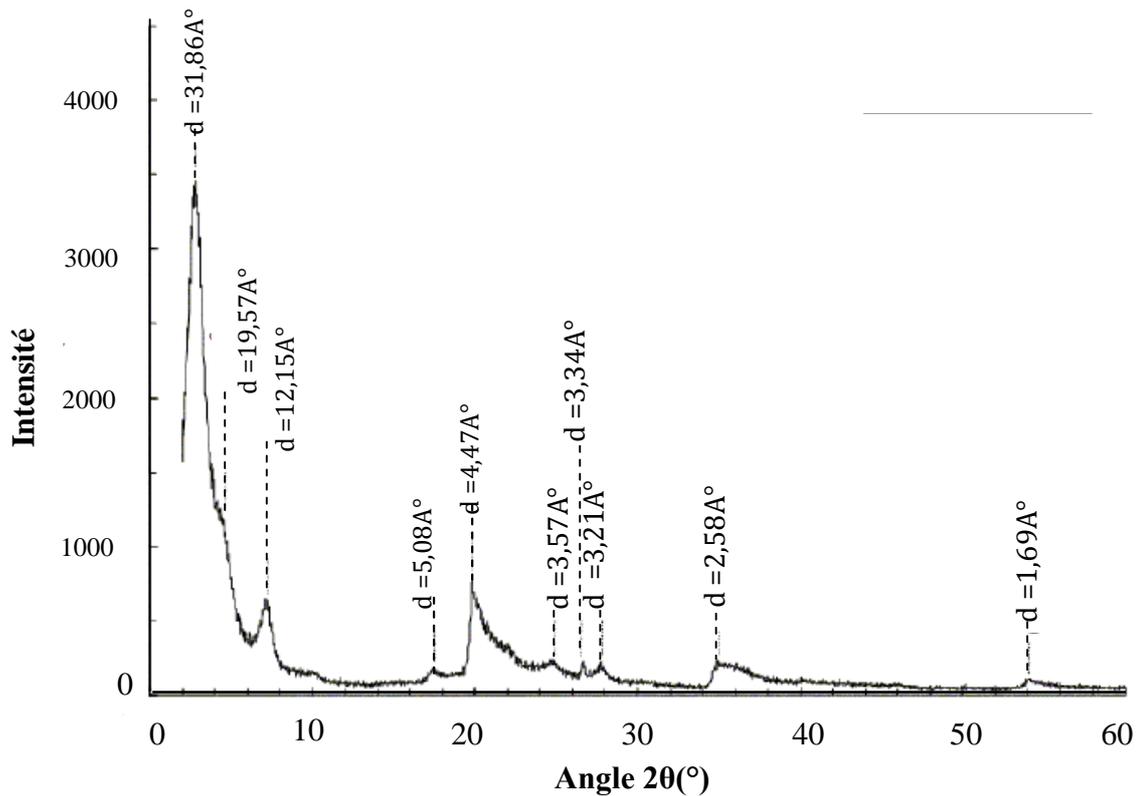


Fig. 20 : Spectre de diffraction des rayons X de la Cloisite15A.

VI.2 Préparation de films nanocomposites polypropylène/ Cloisite 15A

Nous avons élaboré des nanocomposites à matrice polypropylène à l'aide d'un mélangeur interne de type Plasti-corder, Brabender W 50 EHT (Voir *figure 21*). Ce type d'appareil est constitué de deux rotors non interpénétrés, tournants en sens inverse avec un rapport de vitesse de 2/3.



Fig. 21: Mélangeur interne "Brabender W 50 EHT".

L'avantage d'utiliser le mélangeur interne est qu'il permet d'utiliser peu de matière et de contrôler la composition du mélange. Les caractéristiques du mélangeur interne sont regroupées dans le Tableau 4 :

Tableau 4 : Caractéristiques du mélangeur interne W 50 EHT

Volume de la chambre :	55 cm ³
Masse maximale de l'échantillon :	40-70g
Température maximale:	500°C
Contrainte maximale:	200 mN

Le PP-g-MA et la Cloisite 15A ont été préalablement séchés pendant 24h à une température de 80°C avant utilisation. Ensuite le polypropylène, le PP-g-MA et la Cloisite 15A ont été pré-mélangés avant introduction dans le mélangeur selon les formulations rapportées en Tableau 5.

Les conditions de travail sont fixées comme suit : Température 180°C, Vitesse de rotation de 50tr/mn et un Temps de mélange égale à 20mn. Le refroidissement s'effectue à l'air libre. Les mélanges sont par la suite broyés en granulés puis moulés par compression à l'aide d'une presse hydraulique à une température de 200°C et une pression de 30bar sous forme de films de 150 µm d'épaisseur en moyenne.

Le choix des formulations indiquées en Tableau 5 permet de situer clairement le rôle de chacun des éléments comme la Cloisite 15A et le PP-g-MA dans le processus de dégradation sous irradiation gamma des nanocomposites PP/Cloisite15A.

Tableau 5 : Formulations utilisées.

Formulations	Compositions (% en masse)
PP	Polypropylène vierge
PP/PP-g-MA	PP+20% PP-g-MA (0,6%)
PP/OMMT	PP+5% Cloisite 15A
PP/OMMT/PP-g-MA	PP+5% Cloisite 15A +20% PP-g-MA (0,6%)

IV.3 Irradiation gamma de films nanocomposites polypropylène/Cloisite 15A

Les rayons γ sont de nature électromagnétique constitués de photons qui n'ont ni masse, ni charge. Ils possèdent un pouvoir de pénétration plus important que les électrons. Le rayonnement gamma se produit lorsque le noyau d'un atome radioactif possède un excès d'énergie. Le noyau instable tend alors à retrouver sa stabilité en dégageant le surplus d'énergie sous forme de rayonnement [59, 83]. Le spectre de rayonnement électromagnétique est présenté en *figure 22*.

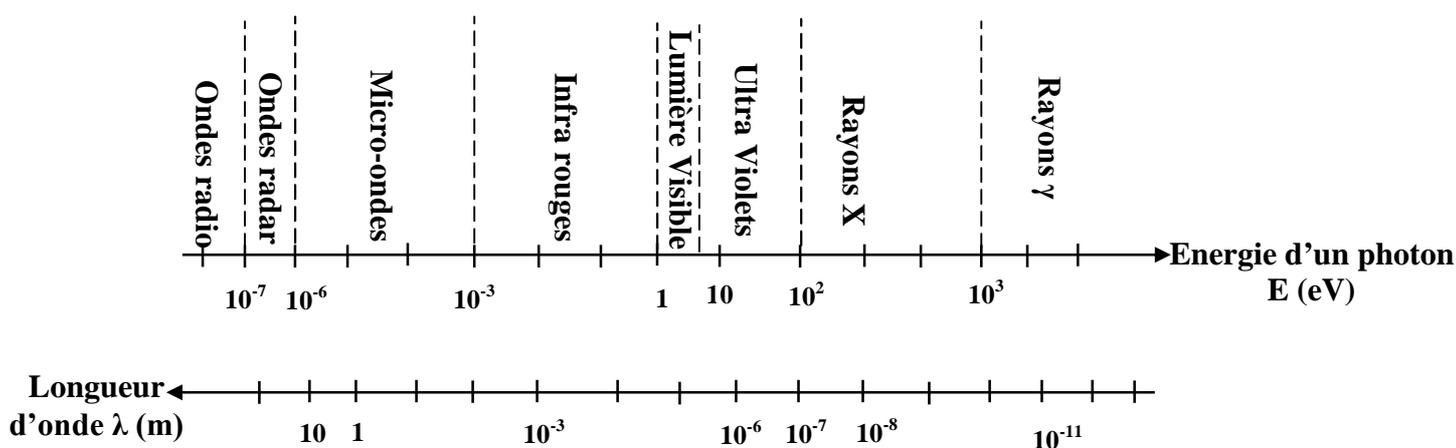


Fig. 22: Spectre de rayonnements électromagnétique.

Les rayons gamma sont utilisés dans des domaines très variés dont les plus importants sont rapportés dans le Tableau 6. Celui-ci donne également les doses de radiations [59, 83].

Tableau 6 : Applications industrielles de l'irradiation gamma.

Applications	Dose (kGy)
Stérilisation des produits et des instruments médicaux	10-30
Stérilisation des matériaux d'emballages	5-30
Stérilisation des produits de laboratoires	5-25
Stérilisation des produits cosmétiques	5-25
Eliminations des microorganismes pathogènes dans les denrées alimentaires	1-10
Modification des polymères (réticulation, greffage, scission)	5-500
Préservation des archives et antiquités	2-10

L'irradiation gamma de films nanocomposites a été réalisée à une température ambiante en milieu oxygéné au niveau de Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) avec une source de cobalt ^{60}Co . Celle-ci possède un débit de 32,44Gy/mn. Le schéma de l'irradiateur est présenté en *figure 23*. Les échantillons ont subi des doses de radiations : 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30,40, 50, 100kGy.

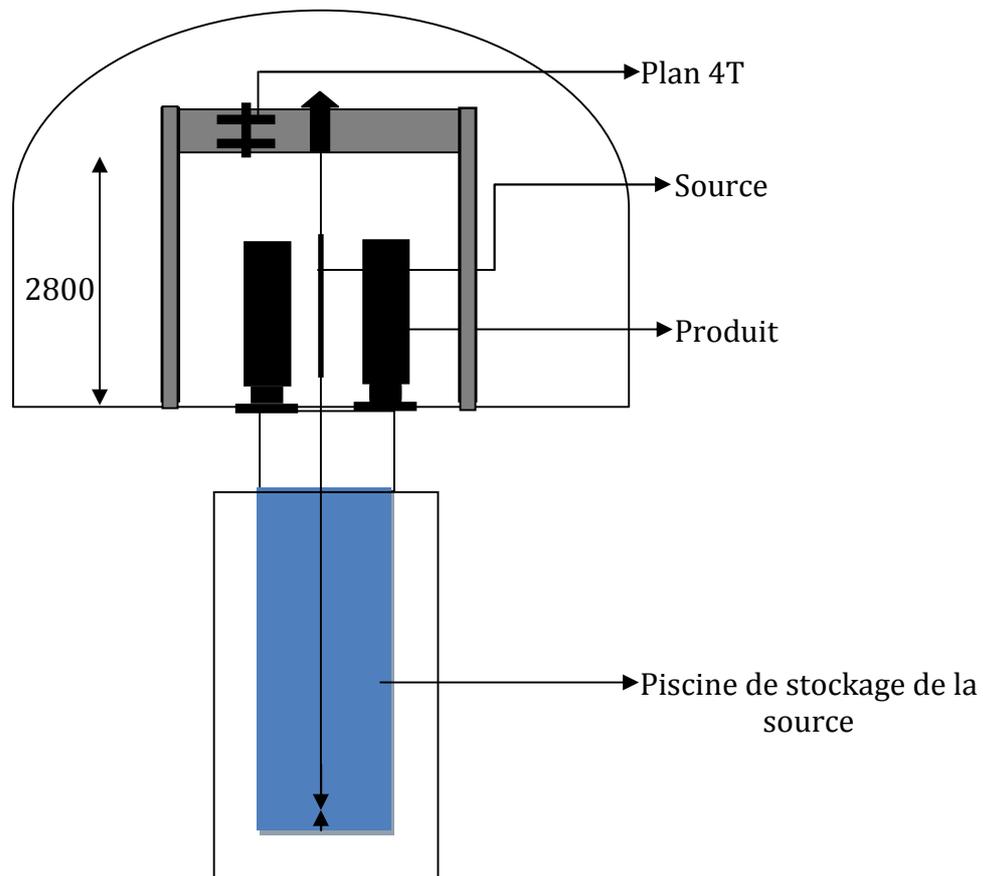


Fig. 23 : Schéma de l'irradiateur gamma.

IV.4 Techniques de caractérisation

IV.4.1 Caractérisation de la structure des nanocomposites

La structure des nanocomposites réalisés à partir de nanosilicates lamellaires est multi-échelle. La connaissance complète de cette structure passe donc par une combinaison de techniques d'analyses, allant de l'échelle du nanomètre pour déterminer les distances interfoliaires à celle du micromètre pour caractériser la dispersion. Des techniques ont été choisies, comme la diffraction des rayons X aux grands angles, les mesures rhéologiques. L'analyse par MEB permis également l'observation la morphologie de la surface fracturée des nanocomposite élaborés. [14, 18].

IV.4.1.1 Diffraction de Rayons X aux grands angles (DRX)

La diffraction des rayons X aux grands angles est la méthode la plus utilisée pour déterminer la distance interfoliaire de la nanocharge organophile dispersée dans la matrice polymère. Cette technique est relativement rapide et simple à mettre en œuvre [16, 84].

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type **Philips PW1050** en utilisant la raie $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=0,154$ nm (figure 24). La source des rayons X est un tube en céramique muni d'une bande de cuivre et alimentée par un courant de 40eV et une intensité de 20mA. Chaque balayage a été effectué avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de mesure de 2s/pas. Pour les nanocomposites, la plage d'angle balayée est comprise entre 2° et 10° .

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons nanocomposites afin d'obtenir la valeur de la distance entre les feuillets. Cette distance est calculée à partir de la loi de **Bragg** (1) [17] qui permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau θ .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Où:

d : distance interfoliaire ;

θ : angle d'incidence des rayons X ;

λ : longueur d'onde de rayons X ;

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.

Une autre information [18] qui peut être obtenue par la diffraction des rayons X est la dimension des cristallites dans la direction normale aux plans $\{h k l\}$. Elle peut être déterminée, à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction $\{h k l\}$, par la formule de Scherrer(2) :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Où :

L est la taille moyenne des cristaux dans la direction normale aux plans $\{h k l\}$, exprimée en Angstrom.

K est une constante qui dépend de la forme des cristallites. Pour les argiles, la valeur de la constante K la plus communément utilisée est de 0,9 [18].

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

β correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, mesurée sur l'échelle 2θ en degré et multipliée ensuite par $\pi/180$.

Théoriquement, la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction dans le plan $\{0\ 0\ 1\}$ permet d'accéder au nombre moyen de feuillets par cristallites par la relation :

$$N = \frac{L_{001}}{d_{001}}$$

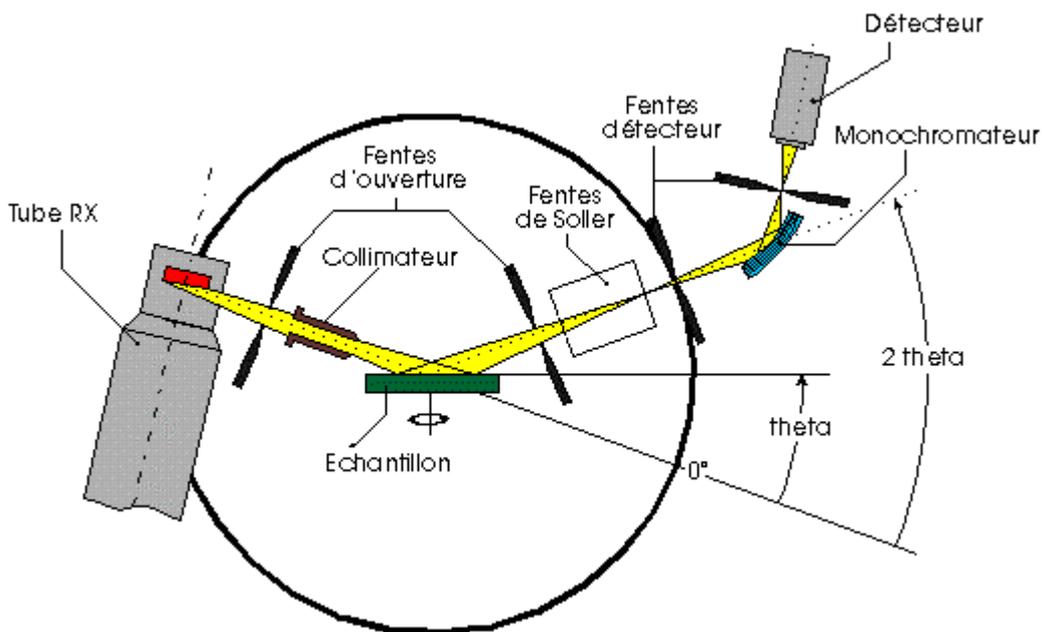


Fig. 24 : Schéma de principe d'un diffractomètre [12].

IV.4.1.2 Rhéologie

Les propriétés rhéologiques de nanocomposites polymères sont très sensibles à la structure, à la taille, à la forme des particules et au traitement de surface de la phase dispersée. La rhéométrie dynamique est donc un outil de choix pour caractériser l'état de dispersion de l'argile dans la matrice polymère [34].

Tous les essais ont été effectués dans un rhéomètre dynamique, de type Gemini Bohlin, C.VOR, dont les mors sont de géométrie plan/plan. Les analyses sont réalisées sous atmosphère ambiante. Les échantillons sous forme de pastille de 25 mm de diamètre sont préparés par compression dans un moule à 180°C.

Les modules G' et G'' sont mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 10 à 0,01 rad /s. La durée moyenne d'un balayage est de 20 min.

Nous avons tout d'abord mesuré le module élastique G' en fonction de la déformation afin de déterminer le domaine linéaire pour lequel l'étude rhéologique sera réalisée pour l'ensemble des échantillons [37, 85]. La *figure 25* présente l'évolution du G' en fonction de la déformation à une fréquence $\omega=1\text{Hz}$ pour la matrice polypropylène. Le domaine linéaire du polypropylène est situé entre 1 et 10%. La déformation imposée par la suite pour étudier le comportement rhéologique des différentes formulations est de 4%.

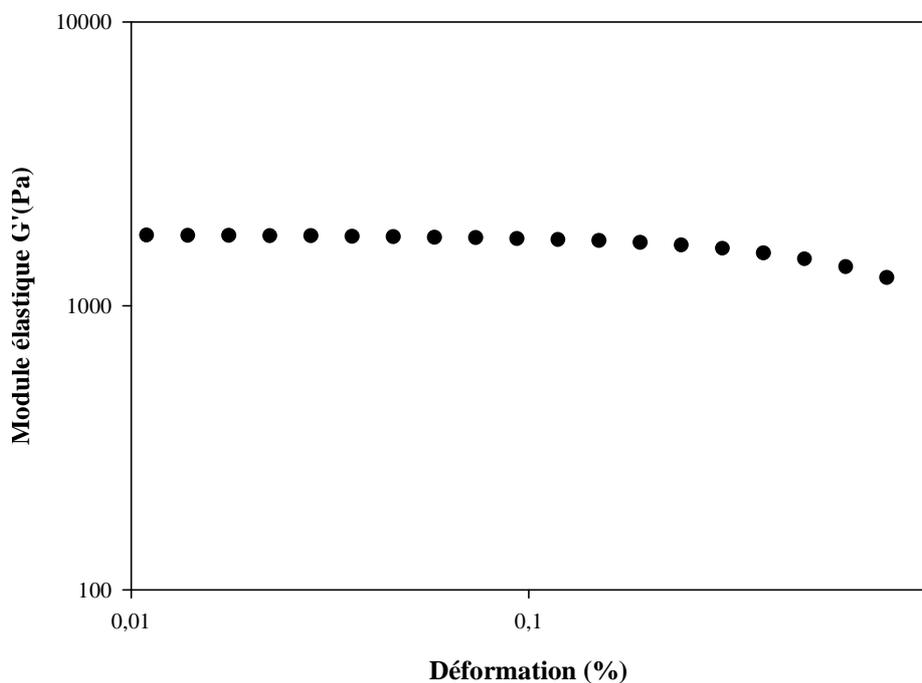


Fig.25: Variation du module élastique en fonction de la déformation
(Mesures réalisées à $\omega=1\text{Hz}$, $T=180^\circ\text{C}$).

IV.4.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats. Cette technique permet d'observer les faciès de rupture des échantillons (rupture réalisée sous azote liquide), afin de connaître l'évolution des matériaux polymères en fonction des conditions de vieillissement [18, 86].

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type JEOL. Les échantillons sont revêtus d'un dépôt or-palladium afin d'éviter les effets de charge en surface. Cette technique est également utilisée pour évaluer les changements de l'état de surface induit par l'irradiation gamma en milieu oxygéné.

IV.4.2 Caractérisation des changements induits par irradiation gamma

Les modifications induites par les radiations gamma des films nanocomposites à base du polypropylène ont été suivies par des méthodes physicochimiques et microscopiques classiques, à savoir, la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les tests mécaniques de traction et de nanoindentation, les analyses thermiques tels que l'analyse calorimétriques différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et finalement la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.4.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

L'évolution des grandeurs moléculaires liée aux modifications chimiques induites par l'oxydation du polymère peut être accessible par divers moyens d'analyse. La spectroscopie infrarouge apparaît comme l'outil le plus simple à mettre en œuvre. Cette technique permet, à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des groupements, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau et d'étudier les modifications dans la structure résultant d'une dégradation ou d'un vieillissement [59].

L'analyse des spectres IR permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau. On se concentrera plus particulièrement sur les bandes suivantes [87] :

- ✓ Une bande assez large, entre 3700 et 3000 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence de la liaison hydroxyle -OH (hydroperoxydes POOH vers 3400 cm^{-1} , eau, alcools, acides carboxyliques, ...) ;
- ✓ Une seconde bande, entre 1850 et 1650 cm^{-1} , liée aux vibrations des fonctions carbonyles C=O (formiates, aldéhydes, cétones, acides, esters, lactones, ...) ;
- ✓ Les insaturations vinyliques à 1640 et 909 cm^{-1} .

Les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés en mode absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de modèle Perkin Elmer. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5 à 25 μm), ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} , et pour chaque spectre réalisé, 16 enregistrements (scans) ont été accumulés.

L'évolution du degré d'oxydation est déterminée par le calcul de l'indice des carbonyles selon la relation (3)[88] :

$$IC = (A / d) \times 100 \quad (3)$$

Où :

IC : indice des carbonyles ;

A : absorbance des carbonyles ;

d : épaisseur du film en μm .

IV.4.2.2 Essais de traction :

La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des différentes formulations est effectuée à l'aide d'une machine de traction de type MTS, selon la norme standard ASTM D882. La vitesse de déformation est maintenue constante et égale à 5mm / mn. Les tests sont effectués à la température ambiante [89].

Le pourcentage de la déformation à la rupture ε (mm/mm) est calculé à l'aide de la relation (4) [89] :

$$\varepsilon \text{ (mm/mm)} = [(L - L_0) / L_0] \quad (4)$$

Ou :

L_0 : longueur initiale de l'éprouvette (mm).

L : longueur de l'éprouvette à la rupture (mm)

Une moyenne de cinq essais a été réalisée pour chaque échantillon.

Les échantillons ont été découpés sous forme d'haltères de 4mm de largeur et 45mm de longueur comme montré en *figure 26*.

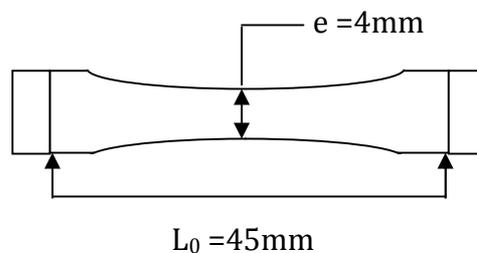


Fig.26 : Eprouvette de traction mécanique.

IV.4.2.3 Nanoindentation

Présentation de la nanoindentation

La nanoindentation, appelée aussi test d'indentation instrumentée à résolution nanométrique, est une technique de caractérisation mécanique permettant l'évaluation de la dureté (résistance à la pénétration) et du module d'élasticité d'un matériau. Son principe est basé sur l'enfoncement d'une pointe de géométrie connue au sein d'un matériau à étudier sur une faible épaisseur et à suivre l'évolution de sa pénétration en fonction de la charge appliquée. L'avantage de l'instrument de nanoindentation est sa capacité à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres [90].

L'analyse de la courbe expérimentale de déplacement de l'indenteur en fonction de la charge (courbe charge-déplacement, *figure 27*) permet de déduire les propriétés mécaniques de la surface du matériau. La charge appliquée (en μN) lors de l'indentation et la profondeur de pénétration de l'indenteur sont mesurées tout au long du cycle de charge-décharge. A partir de la courbe de charge, la dureté (nommée H) du matériau (en GPa), qui est définie par le rapport entre la charge maximale appliquée (P_{\max}) et l'aire de contact de l'empreinte projetée ($A(h_c)$), peut être déterminée. La dureté s'écrit par définition :

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (4)$$

La courbe de décharge dépend du caractère élastique du matériau. Le module d'Young peut être calculé en mesurant la rigidité du matériau (S) qui correspond à la tangente prise au sommet de la courbe de décharge (*figure 27*). Selon le modèle de W.C. Oliver et G.M. Pharr [90] qui relie la rigidité (S) à l'aire de l'empreinte (A) et au module d'Young réduit (E_r) du matériau, le module élastique (E) est déduit des deux relations (5) et (6) :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (5)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (6)$$

Avec :

ν le coefficient de Poisson du matériau indenté

E_r le module d'élasticité réduit (en GPa)

ν_i le coefficient de Poisson de l'indenteur, $\nu_i = 0,07$

E_i le module d'élasticité de l'indenteur, $E_i = 1017$ GPa

$\beta = 1,0226$ dans le cas d'un indenteur Berkovich

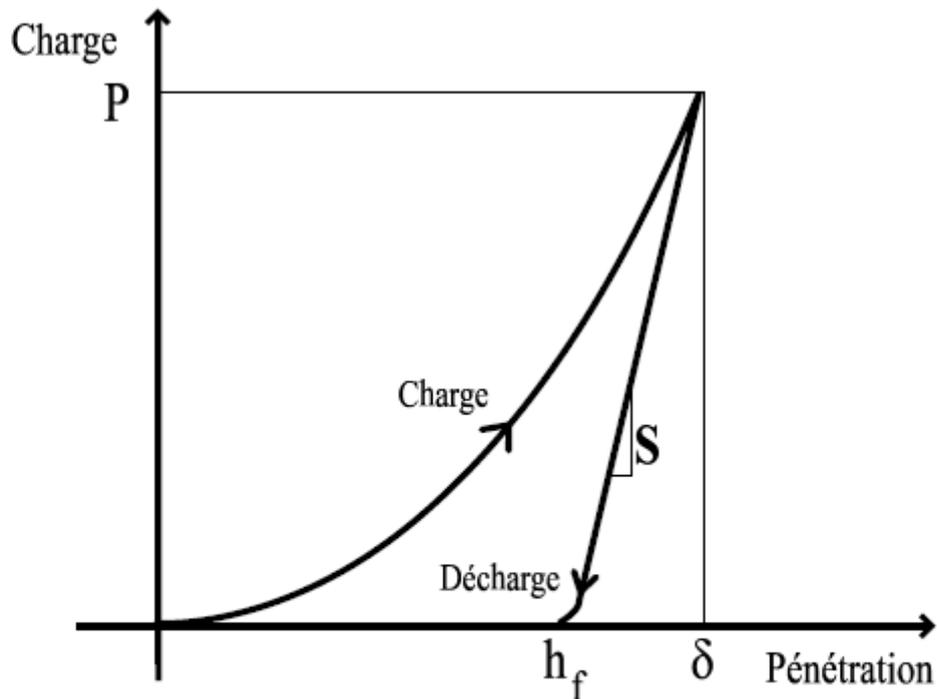


Fig.27 : Courbe charge-décharge en régime élasto-plastique

Dispositif de la nanoindentation

La *figure 28* montre une présentation schématique d'un dispositif de nanoindentation. La force P est appliquée par induction, ce qui permet de suivre sa valeur par le biais du courant circulant dans la bobine. Un capteur capacitif permet d'accéder à la mesure du déplacement absolu de la tête d'indentation au bout de laquelle se situe la pointe d'indentation. On obtient ainsi des données brutes de force et de déplacement [91].

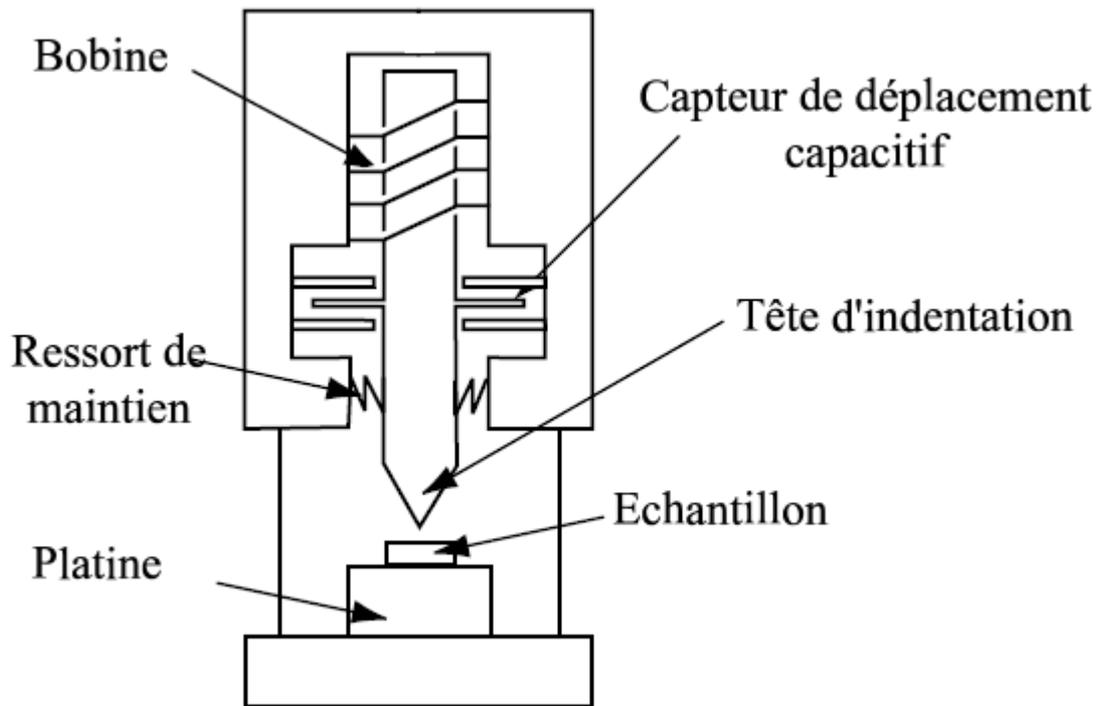


Fig.28 : Machine de nanoindentation [91].

Les essais de nanoindentation sont effectués au moyen d'un nanoindenteur MTS NanoXPTM équipé d'une pointe Berkovich (*figure 29*) en diamant, de forme pyramidale à base triangulaire. Un pas de 12 μm et un enfoncement de 1 μm entre les empreintes d'indentation est choisi pour minimiser l'interaction des zones déformées plastiquement, induites par les indentations adjacentes. La pointe choisie est en diamant, d'une part pour ses propriétés mécaniques exceptionnelles et d'autre part pour son caractère hydrophobe, limitant les effets potentiels d'un ménisque d'eau sur la mesure.

Le choix de l'indenteur s'est porté sur une pointe diamant de type Berkovich, de géométrie pyramidale à base triangulaire. Cet indenteur est couramment employé en nanoindentation de par ses propriétés mécaniques exceptionnelles et sa géométrie bien définie afin que l'empreinte soit à son tour bien définie. De plus, par rapport à un indenteur Vickers (à quatre faces), il présente un rayon de courbure plus faible, inférieur à 50 nm [90].

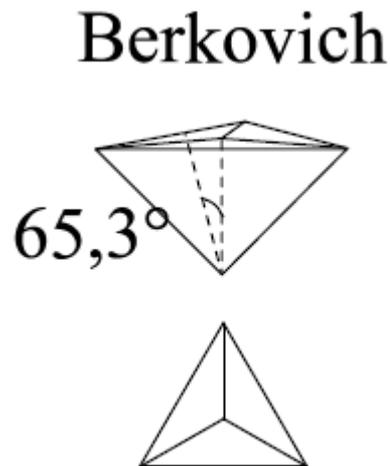


Fig.29 : Pointe d'indentation normalisée de type Berkovich [91].

IV.4.2.4 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La méthode thermogravimétrique permet d'obtenir des informations sur la perte de masse d'un échantillon au cours de son vieillissement, en fonction de la température. La superposition de deux phénomènes antagonistes peut être observée [16, 19, 59]:

- ✓ La prise de masse due à une prédominance de l'incorporation de l'oxygène lors du vieillissement thermooxydant ;
- ✓ La perte de masse due à une prédominance d'émission d'espèces volatiles (H_2O , CO_2 , etc).

L'échantillon analysé est placé dans une nacelle d'une microbalance de précision dans un appareillage de type SETARAM TG_DTA92. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les échantillons ont été soumis à une rampe en température de 25°C à 600°C réalisée sous un flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn.

IV.4.2.5 Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage(DSC) :

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage fait partie des méthodes les plus communément utilisées pour la caractérisation des polymères. Grâce à cette méthode, il est possible de connaître l'évolution de la structure cristalline et du comportement des matériaux.

Cette technique permet d'accéder à des informations sur la transition vitreuse des polymères amorphes, la température de fusion et le taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins [84].

Dans notre travail, nous avons utilisé un appareil de type METTLER DSC-882, la masse de l'échantillon est comprise entre 10-15 mg. Les capsules sont soumises à un flux d'azote 5ml/mn pendant l'analyse afin d'éviter d'activer tout processus d'oxydation. Les échantillons sont soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement suivant :

- Chauffage de 25 à 200°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min ;
- Maintien à 200°C pendant 2 min ;
- Refroidissement de 200 à 25 °C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min ;
- Maintien à 25°C pendant 2 min ;
- Chauffage de 25 à 200°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min ;

Le calibrage de l'appareillage est vérifié préalablement par la mesure de la température ($156,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$) et de l'enthalpie de fusion ($28,4 \pm 0,5\text{J/g}$) de l'indium à 10°C/mn sous un flux d'azote.

La température de fusion a été déterminée à partir des thermogrammes au maximum du pic endothermique. La valeur de l'indice de cristallinité est donnée par la relation suivante [92] :

$$X_c(\%) = \Delta H_f / \Delta H_{fc} \quad (4)$$

Où :

ΔH_f : enthalpie de fusion de l'échantillon, déterminée par l'aire du pic de fusion ;

ΔH_{fc} : enthalpie de fusion du polypropylène supposé 100% cristallin,

$\Delta H_{fc} = 209\text{J/g}$ [92].

Partie 1

Caractérisation de l'état de dispersion de la Cloisite 15A dans la matrice polypropylène

La caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge organophile dans la matrice polymère se fait généralement par diffraction des rayons X, la rhéologie, la microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Dans notre étude nous avons utilisés la DRX et les mesures rhéologiques pour évaluer l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère et le MEB pour la caractérisation de l'état de surface fracturée de l'ensemble des échantillons.

V.1.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure 30 présente les spectres de diffraction des rayons X du PP (1), de la nanocharge (2) et des nanocomposites PP/Cloisite 15A avec et sans PP-g-MA (3 et 4, respectivement).

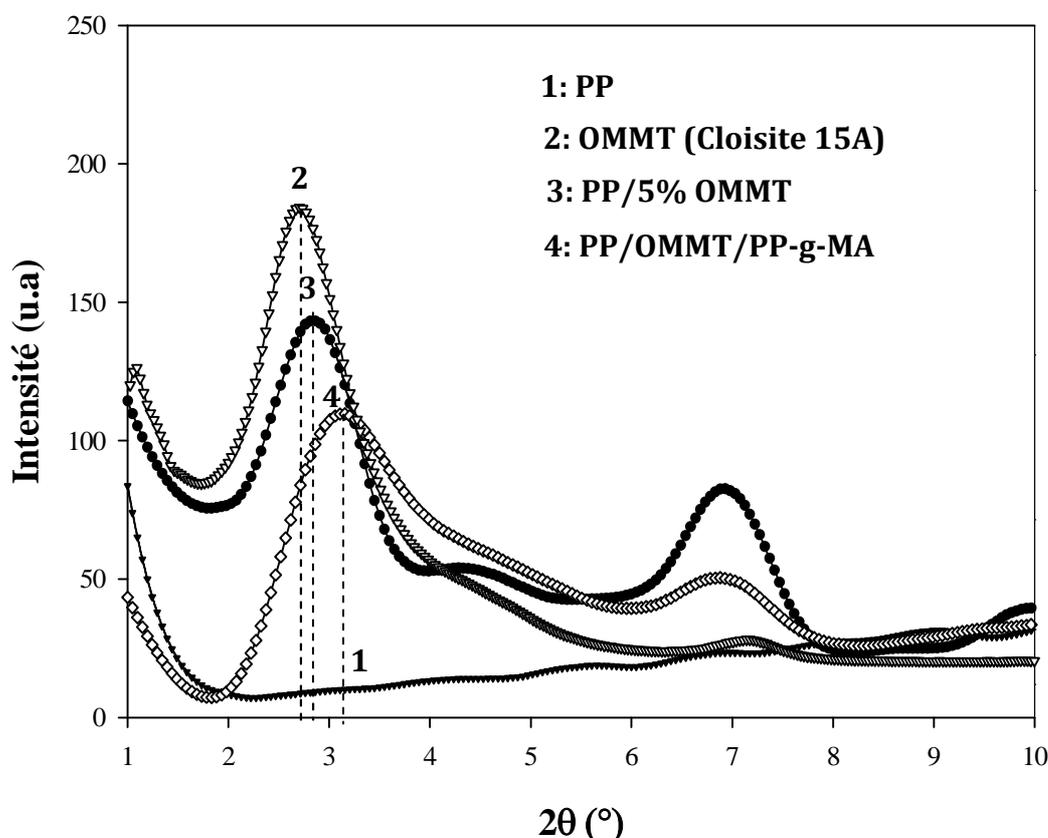


Fig. 30 : Spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons : PP : (1), OMMT : (2), PP/OMMT : (3) et PP/OMMT/PP-g-MA : (4).

La *figure 30* indique que le pic de diffraction caractéristique de la Cloisite 15A est observé vers $2,8^\circ$, correspondant à une distance interfoliaire de l'ordre de 3,1nm. Ce résultat est en accord avec celui rapportée par la littérature [18]. Pour les spectres 3 et 4 relatifs aux échantillons PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA respectivement, on observe un léger décalage du pic (001) vers les grands angles ($2,9^\circ$ et $3,10^\circ$ respectivement) suggérant une diminution de la distance interfoliaire des feuillets d'argiles. Les valeurs de la distance interfoliaires relatives aux différentes formulations sont regroupées dans le Tableau 7. On remarque également sur la *figure 30* l'élargissement du premier pic de diffraction relatif au PP/OMMT et au PP/OMMT/PP-g-MA en comparaison à celui de la Cloisite 15A.

Selon *Tidjani et al.* [2] et *Chiu et al.* [10] la diminution de la distance interfoliaire a été attribuée en partie à la décomposition des alkyles ammoniums et leur remplacement par des protons, suivant le mécanisme élimination d'Hofmann (voir schéma 4). Cette élimination consiste [93] en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne moléculaire des ions alkyles ammoniums contenus dans les galeries interfoliaires de la nanocharge, sous l'action de la chaleur (Température de transformation). L'élimination d'Hofmann conduit alors à la formation de petites chaînes moléculaires qui induisent la diminution de la distance interfoliaire.



Schéma 4: Mécanisme d'élimination d'Hofmann [73].

Par ailleurs, *Kim et al.* et *Diagne et al.* [3, 94] ont proposé une autre explication à ce phénomène en attribuant cette diminution de la distance interfoliaire au passage d'un arrangement bicouche à un arrangement monocouche des chaînes d'alkyles ammoniums présentes dans les galeries interfoliaires de la nanocharge (voir schéma 5). Cette nouvelle structuration est attribuée aux forces de cisaillement qui provoquent l'agrégation de la nanocharge dispersée dans la matrice polymère [3].

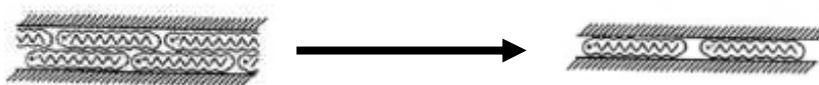


Schéma 5: Structuration des chaînes alkyles ammoniums dans les galeries interfoliaires de la nanocharge organophile [95].

La diminution de la distance interfoliaire des échantillons élaborés laisse supposer la présence d'un grand nombre d'agrégats d'argile dispersés dans la matrice polypropylène. Ces agrégats ont une taille de l'ordre du μm . En utilisant la formule de Scherrer (équation 1) on a calculé la taille de l'objet diffractant (L_{001}) qui est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur ainsi que le nombre moyen de feuillets d'argile contenu dans les amas de nanocharge (N) selon l'équation (2).

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$N = \frac{L_{001}}{d_{001}} \quad (2)$$

Les valeurs de la distance interfoliaire et du nombre moyen de feuillets dans les objets diffractant de la nanocharge organophile (OMMT) et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA sont regroupées dans la Tableau 7 :

Tableau 7 : Valeurs de la distance interfoliaire et de la taille des objets diffractant des différentes formulations.

Formulations	Paramètres calculés par DRX			
	2θ (°)	d_{001} (Å)	L_{001} (Å)	N
OMMT (Cloisite 15A)	2,8	31,50	96,87	3,1
PP/OMMT	2,9	30,43	91,31	3
PP/OMMT/PP-g-MA	3,10	28,47	55,75	1,95

En se basant sur les valeurs regroupées dans le Tableau 7, on peut dire que la taille des objets diffractant (L_{001}) est de l'ordre d'une centaine d'Angstrom pour la Cloisite 15A et le PP/OMMT. Ceci correspond à la valeur donnée par une particule primaire qui est constituée de 5 à 10 feuillets empilés. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 à 10 nm.

La faible diminution de la taille des objets diffractant dans le PP chargé (PP/OMMT) est due à la non compatibilité entre la nanocharge organophile et la matrice polypropylène apolaire [73]. Pour le PP/OMMT/PP-g-MA, la valeur de L_{001} est diminuée presque de moitié. Cette diminution de la taille de l'objet diffractant indique que l'ajout d'un agent compatibilisant (PP-g-MA) facilite l'intercalation des feuillets d'argile par les chaînes polymères et donc l'obtention d'une morphologie partiellement intercalée [14]. Le nombre moyen (N) suit la même évolution que la taille des objets diffractant. Sa valeur est diminuée de 3 à presque 2 avec l'incorporation du PP-g-MA.

On observe en *figure 30*, la présence d'un deuxième pic vers les grands angles ($2\theta=7^\circ$) pour les nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA. Ceci est significatif d'une organisation des feuillets sous forme d'amas à plus grande distance indiquant l'obtention d'une morphologie mixte, intercalée et des amas de feuillets dispersés dans la matrice polymère [14]. La présence de ce pic peut être due aussi à l'apparition d'un nouveau plan cristallographique de la nanocharge dispersée dans la matrice [5].

Pour compléter l'étude sur l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polypropylène et vérifier les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, nous avons réalisé des mesures rhéologiques dans le domaine viscoélastique linéaire en petites déformations. .

V.1.2 Rhéologie

Le comportement rhéologique dépend de la structuration des nanocharges dans le matériau polymère, et certains auteurs [34, 96] relient l'évolution des propriétés rhéologiques à la structure des feuillets. Ainsi **Wagener et al.** [96] relient les pentes de la viscosité complexe à basse fréquence à l'état de dispersion des feuillets. Selon ces auteurs, un meilleur état de dispersion est obtenu lorsque la pente de la viscosité complexe dans le domaine des faibles fréquences est élevée. L'étude du comportement rhéologique peut donc être considérée comme un outil d'analyse de la structure multi-échelle du matériau polymère.

L'évolution des caractéristiques rhéologiques telles que G' , G'' , η^* du PP Vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence dans l'intervalle 0,01-10Hz est présentée en *figures 31, 32, 33* respectivement.

La *figure 31* décrit l'évolution du module élastique G' par rapport à la fréquence enregistrée dans l'intervalle 0,01-10Hz. On remarque que la valeur de G' est multipliée par 10 de avec l'incorporation de 5% en masse de la Cloisite 15A seule et par 100 avec l'incorporation de la nanocharge et du compatibilisant [68, 97-98] dans le domaine de faibles fréquences (0,01-1Hz). Cette figure est caractérisée par la formation d'un quasi-plateau correspondant à la non dépendance du module par rapport à la fréquence pour les formulations PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA. Cette tendance est plus marquée avec l'ajout du compatibilisant [97, 99]. Pour des fréquences plus élevées, on observe le même comportement pour l'ensemble des formulations [98].

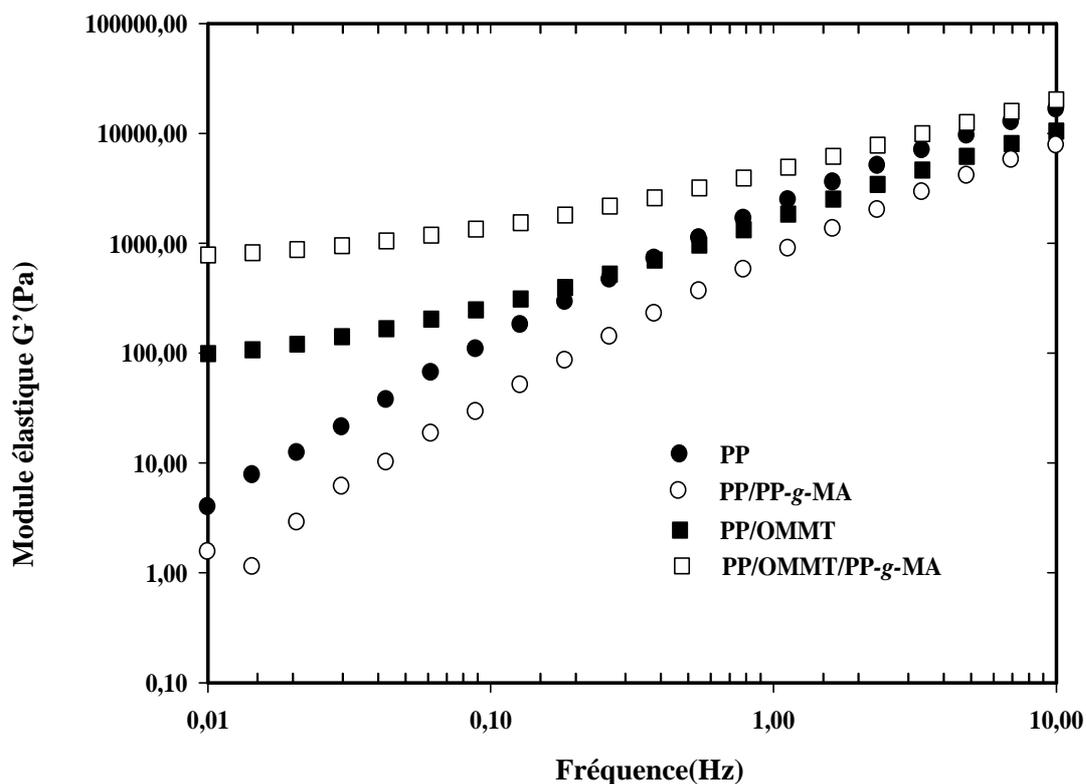


Fig. 31 : Variation du module élastique du: PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence.

La *figure 32* décrit l'évolution du module de perte G'' par rapport à la fréquence enregistrée dans l'intervalle 0,01-10Hz. On remarque dans le domaine de faibles fréquences (0,01-1Hz), une augmentation de G'' avec l'incorporation de la nanocharge seule. Toutefois, cette augmentation est beaucoup plus prononcée avec l'ajout du compatibilisant (PP-g-MA) [68,97-98]. Pour des fréquences plus élevées, on observe le même comportement pour l'ensemble des formulations [98].

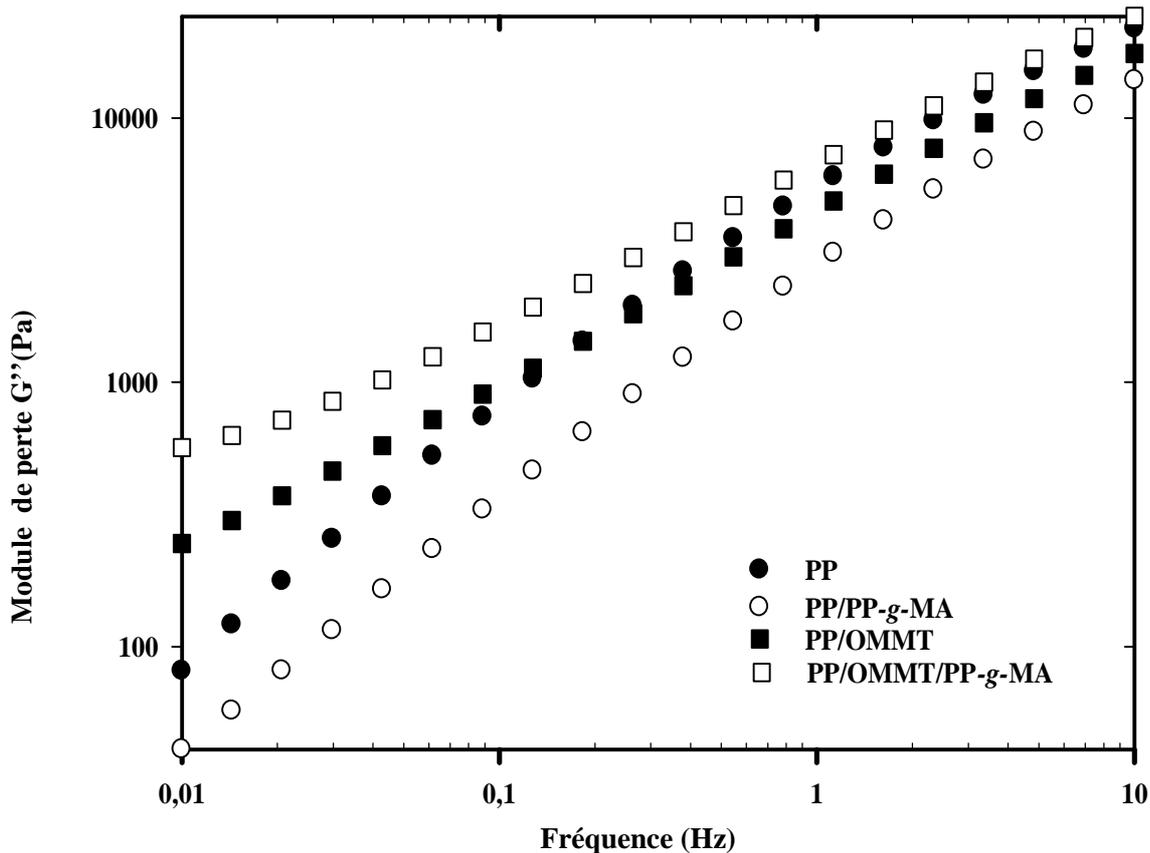


Fig. 32: Variation du module de perte du PP PP/PP-g-M et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence.

La *figure 33* décrit l'évolution de la viscosité complexe η^* par rapport à la fréquence enregistrée dans l'intervalle 0,01-10Hz. On remarque dans le domaine de faibles fréquences (0,01-1Hz), une augmentation de η^* de 70% avec l'incorporation de la nanocharge seule (5% Cloisite 15A) et de 92% avec l'incorporation de la nanocharge (5% Cloisite 15A) et du PP-g-MA [68, 97-98]. Pour des fréquences plus élevées, on observe le même comportement pour l'ensemble des formulations [98].

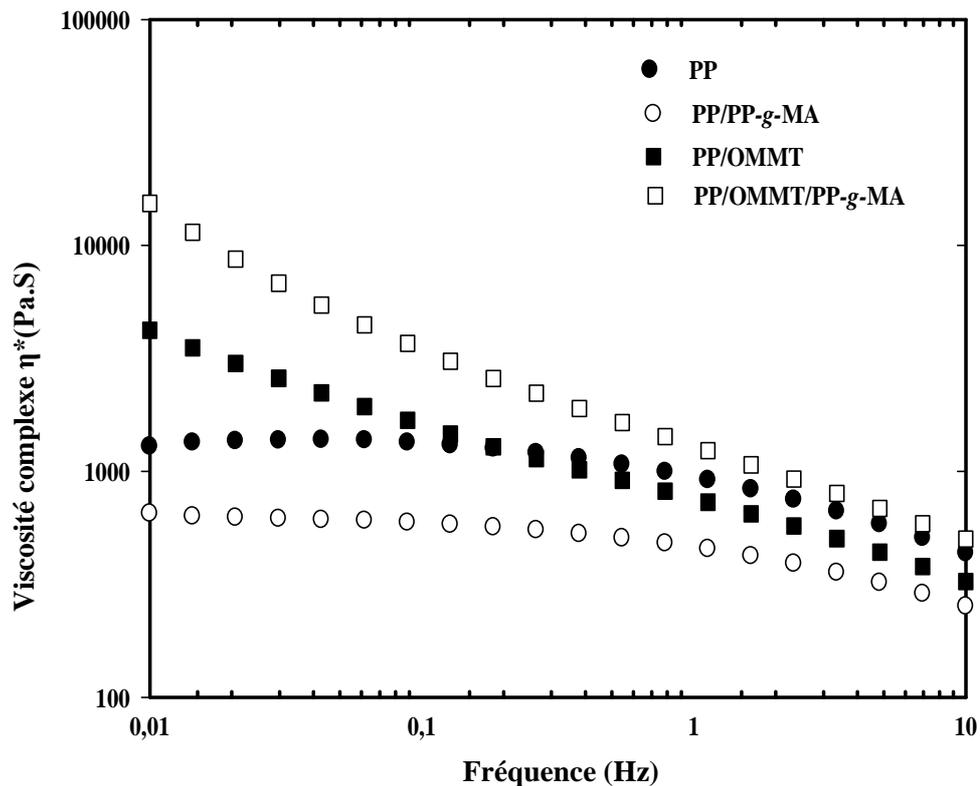


Fig. 33 : Variation de la viscosité complexe du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la fréquence.

L'augmentation des modules (G' et G'') et de la viscosité complexe (η^*) aux faibles fréquences de sollicitation (0,01-1Hz) et la formation du quasi-plateau pour le module élastique est attribuée en partie, à une transition entre un comportement quasi-liquide à un comportement quasi-solide [18, 100,101]. Cette transition est expliquée par la formation d'un réseau macroscopique dû à la percolation des feuillets exfoliés ou/à des amas de feuillets intercalés [97, 99-101]. Une autre explication de cette augmentation est attribuée d'une part, à la faible mobilité des chaînes moléculaires confinées entre les feuillets d'argile [98,102] et d'autre part au contact entre les lamelles dispersées [34]. Donc, les études rhéologiques aux faibles fréquences de déformation apportent de nombreuses informations concernant l'influence de la présence de la nanocharge dans la matrice polymère.

Les résultats des mesures rhéologiques obtenus ont montré la formation d'un quasi-plateau à basses fréquences et l'augmentation de la viscosité complexe avec l'ajout de la nanocharge (5% Cloisite 15A) et du compatibilisant (PP-g-MA). Ceci indique l'obtention d'une morphologie partiellement intercalée. Ces résultats sont conformes avec ceux trouvés par la DRX.

V.1.3 Analyse de la morphologie par MEB

L'observation des changements induits sur la morphologie après l'incorporation de la nanocharge (5% Cloisite 15A) et du compatibilisant (PP-g-MA) dans la matrice polymère a été suivie par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB obtenues pour les différentes formulations PP neutre, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA sont présentées en *figures 34, 35 et 36* respectivement.

La *figure 34* présente le micrographe en MEB de la surface fracturée de la matrice polypropylène avec une amplification de 1500. Cette figure montre un état de surface homogène avec la présence de quelques impuretés et de microvides due aux bulles d'air issus de la compression. [103].

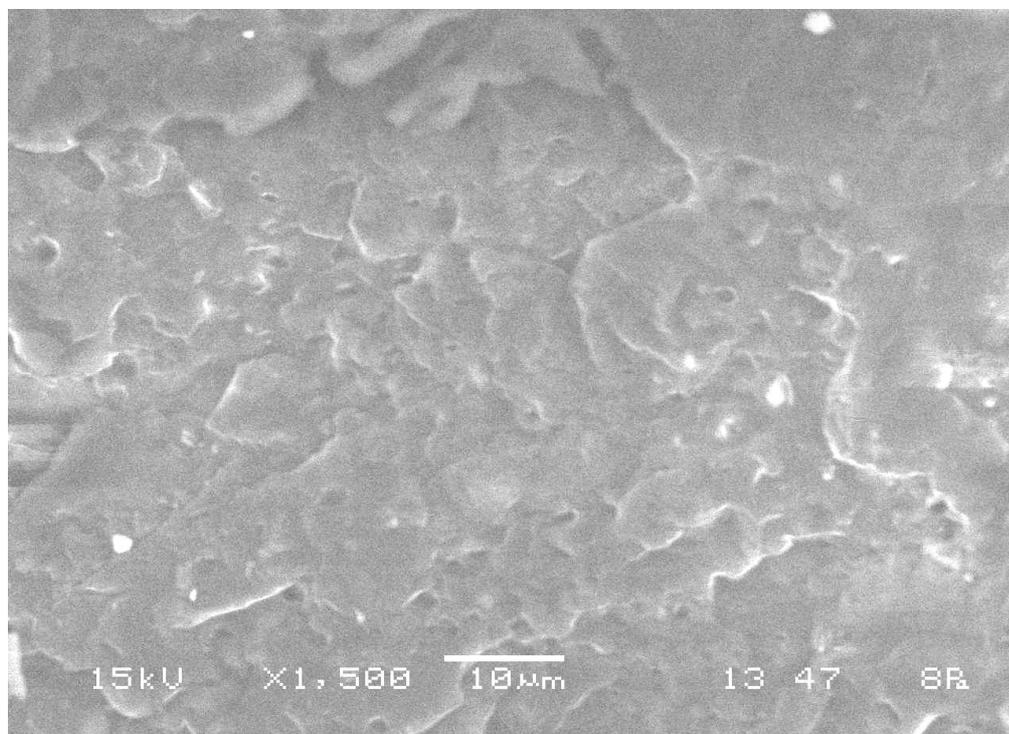


Fig. 34: Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP avant irradiation gamma avec une amplification de 1500.

L'ajout de la nanocharge organophile seule (5% Cloisite 15A) provoque la formation d'agrégats d'argile de taille moyenne comprise entre 1 à 5 μm dans la matrice polymère et la présence de deux phases séparées (faible mouillabilité) comme illustré en *figure 35*. Ceci est dû à la non compatibilité de la Cloisite 15A avec la matrice polypropylène [73]. Le nombre d'agrégats sur une surface de $400\mu\text{m}^2$ pour la PP/OMMT est de 5 à 6.

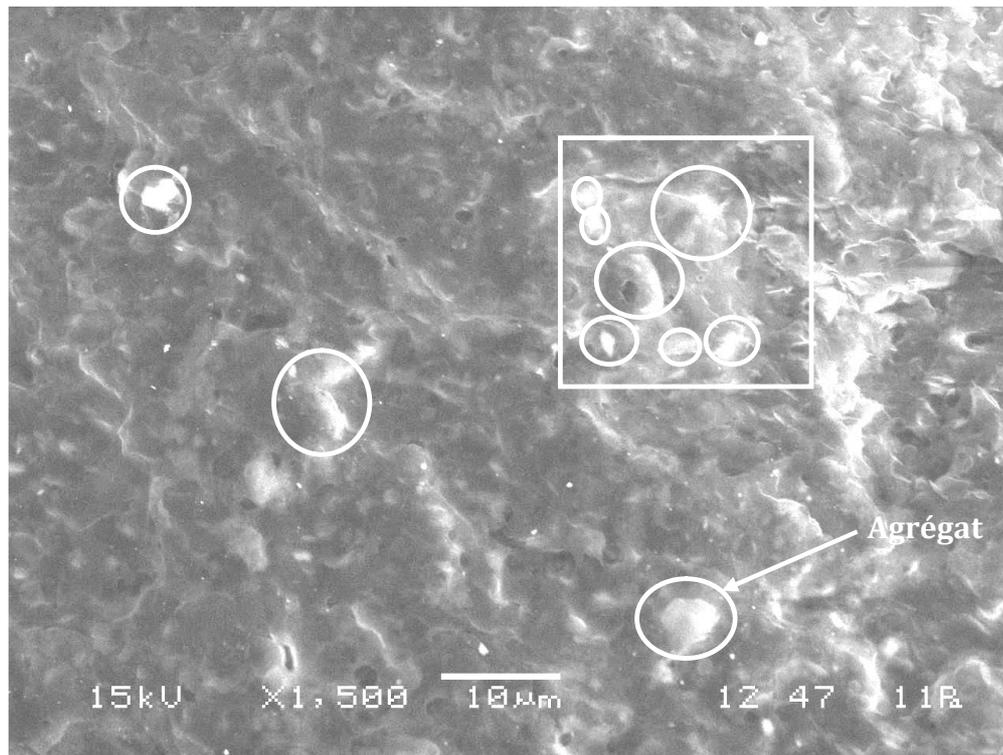


Fig. 35: Micrographes en MEB de la surface fracturée de PP/OMMT avant irradiation gamma avec une amplification de 1500.

L'incorporation d'un agent compatibilisant (20% PP-g-MA) qui présente à la fois de bonnes affinités avec la nanocharge et une bonne miscibilité avec la matrice polymère améliore l'état de dispersion [43, 104] comme illustrée en *figure 36*. En effet on observe sur cette figure une surface homogène et moins d'agrégats en la comparant à celle du matériau non compatibilisé (PP/OMMT). Le nombre moyen d'agrégats sur une surface de $400\mu\text{m}^2$ dans la PP/OMMT/PP-g-MA est de 1 à 2 et, est diminuée de moitié en le comparant à celui du PP/OMMT.

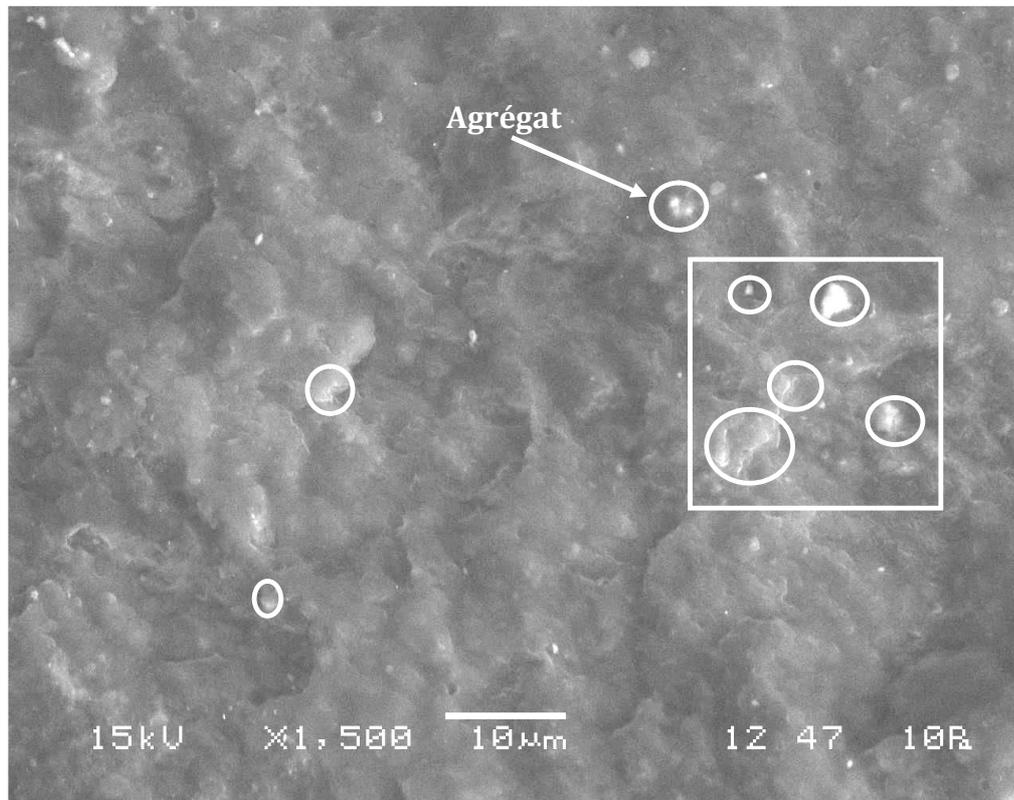


Fig. 36 : *Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT/PP-g-MA avant irradiation gamma avec une amplification de 1500.*

Partie 2

Etude de l'effet des radiations gamma sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites

PP/Cloisite 15A

V.2.1 Analyse de la structure par IR-TF

Les changements structuraux à l'échelle moléculaire induits par l'irradiation gamma en milieu oxygéné dans le PP vierge et dans les différents nanocomposites PP/OMMT avec et sans PP-g-MA ont été suivis par spectroscopie IR-TF à des différentes doses de radiations gamma.

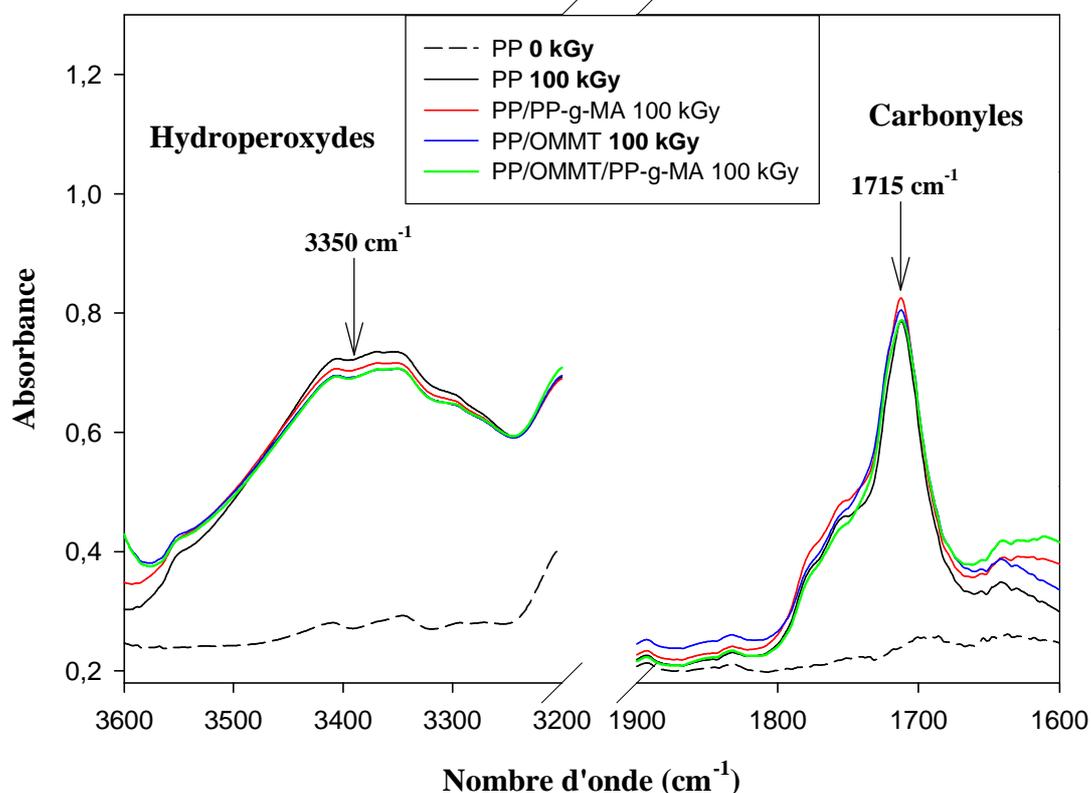


Fig. 37 : Spectres IR-TF des différentes formulations irradiées à 100kGy.

La figure 37 montre les spectres IR-TF des films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposite PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA et des différentes formulations avant et après irradiation à 100 kGy. On note qu'après irradiation à 100kGy l'apparition de deux bandes d'absorptions par rapport au spectre du film de référence. Ces bandes sont situées principalement dans les deux régions (1800 – 1600 cm⁻¹) et (3600 – 3100 cm⁻¹).

- **3600 – 3100 cm^{-1}** : c'est une bande large qui augmente en intensité en fonction de la dose d'irradiation. Cette dernière correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (alcool, hydroperoxydes, acide carboxylique) ;
- **1800 – 1600 cm^{-1}** : le spectre de référence relatif à la matrice PP vierge ne montre aucune bande détectable dans cette région. Après irradiation gamma à 100kGy, on constate l'apparition d'une bande centrée à 1715 cm^{-1} , caractéristique des carbonyles. L'intensité de la bande augmente en fonction de la dose d'irradiation gamma.

On observe sur la *figure 37* que l'ensemble des spectres IR-TF des différentes formulations se caractérisent par la présence des mêmes bandes d'absorptions [72, 73, 105]. Ceci signifie que toutes les formulations subissent le même mécanisme de dégradation. Donc, le mécanisme d'oxydation par irradiation gamma n'est pas affecté par la présence de la nanocharge et du compatibilisant [106].

Les *figures 38, 39* présentent à titre d'exemple, les spectres IR-TF, enregistrés dans la région 1800-1600 cm^{-1} de films vierge du PP et des nanocomposites PP/OMMT/PP-g-MA respectivement, soumis aux doses de radiations allant de 0 à 100kGy. L'élargissement de la bande d'absorption dans la région des carbonyles est dû à la présence de plusieurs produits d'oxydation, qui sont selon la littérature [73, 76, 107], des acides carboxyliques (1700-1715 cm^{-1}), des cétones (1720-1715 cm^{-1}), des aldéhydes et des esters (1733-1735 cm^{-1}), des per-esters et des γ -lactones (1780 cm^{-1}). Les mêmes figures montrent l'apparition d'une faible bande d'absorption à 1640 cm^{-1} correspondant aux groupements transvinyliques, toutefois, leur concentration est relativement faible.

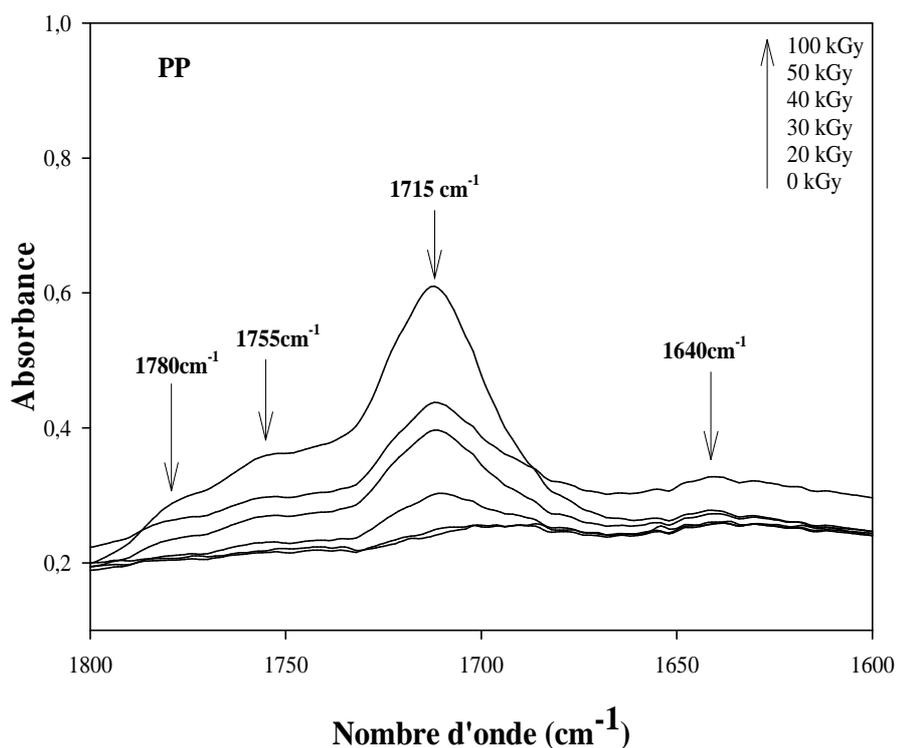


Fig. 38 : Spectres IR-TF enregistrés dans la région des carbonyles ($1800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$) du PP vierge en fonction de la dose de radiation gamma.

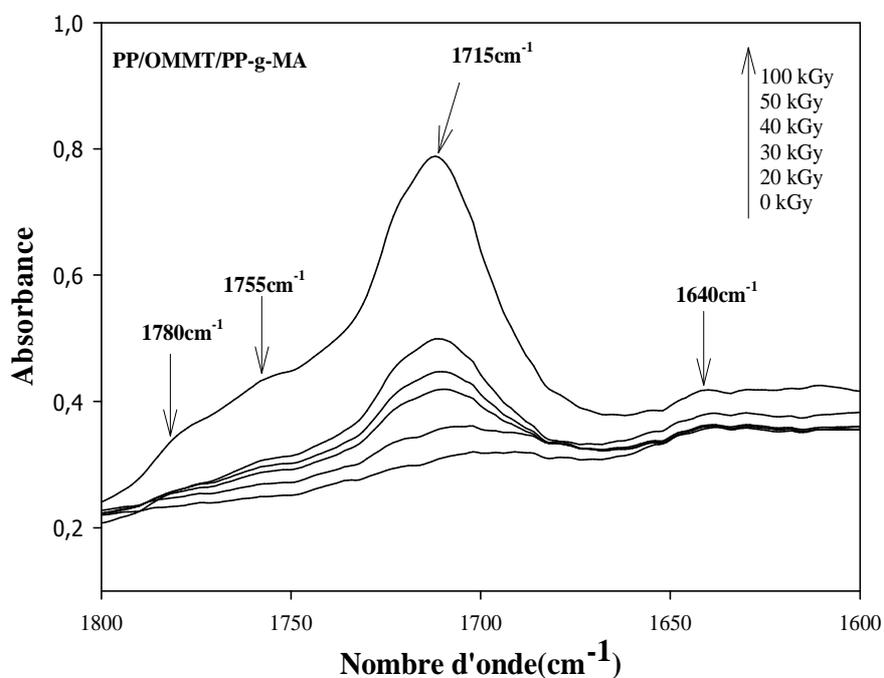


Fig. 39 : Spectres IR-TF enregistrés dans la région des carbonyles ($1800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$) du PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

Selon la littérature [108] les radicaux alkyles (R^*) issus de la rupture des liaisons C-H et C-C forment en présence d'oxygène des radicaux peroxydes (RO_2^*). Ces derniers réagissent entre eux pour donner naissance aux produits finaux d'oxydation qui sont principalement des cétones (voir schéma 3, page 32). Le Tableau 8 (Annexe, page 118) présente les différents produits issus de l'irradiation gamma en milieu oxygène du PP vierge avec une dose de radiation de 25 kGy [66]. Ces valeurs indiquent clairement que les cétones et les hydroperoxydes tertiaires sont les produits dominants en irradiation gamma du polypropylène.

La cinétique d'oxydation de films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en irradiation gamma a été évalué par le suivi de l'évolution de l'indice des carbonyles(IC) en fonction de la dose de radiation gamma dans la gamme 0-100kGy comme illustrée en *figure 40*.

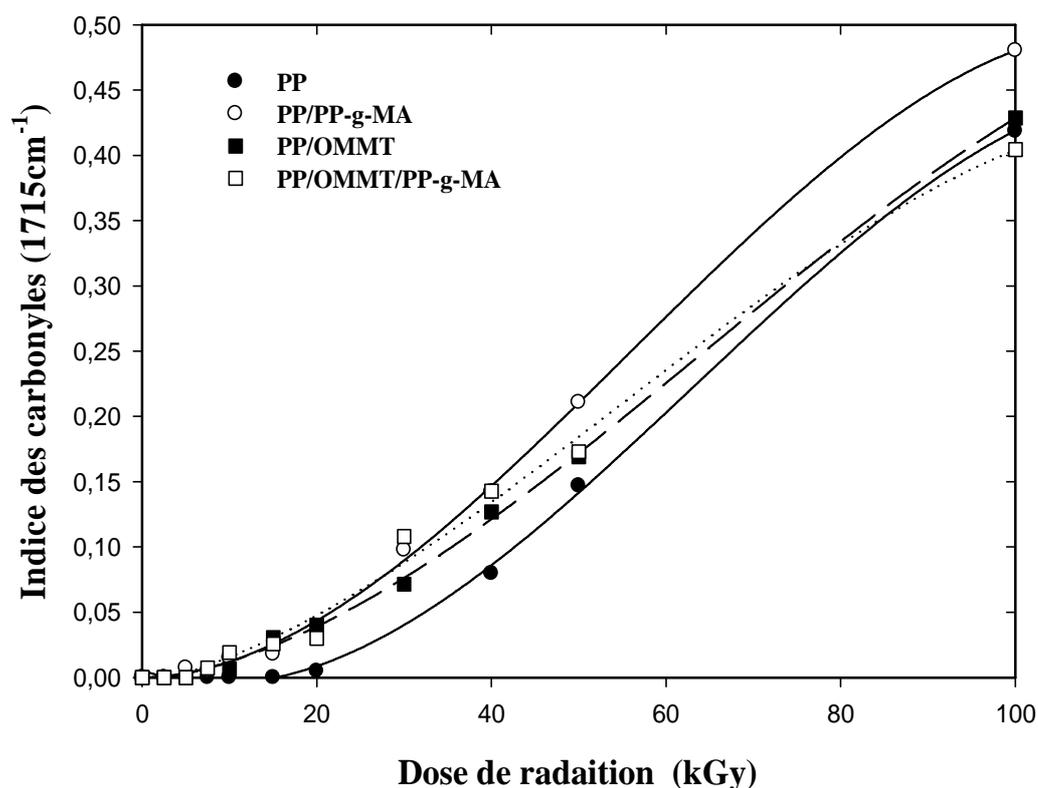


Fig. 40 : Evolution de l'indice des carbonyles(IC) du PP, PP/PP-g-MA, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

La *figure 40* montre un accroissement du taux de formation des carbonyles pour le PP neutre dont la valeur de l'indice des carbonyles dépasse 0,1 à partir de 50 kGy. A ce stade de l'oxydation, le matériau est en phase terminale qui se caractérise par un état de fragilisation [73]. Pour le reste des formulations PP/PP-g-MA, PP/OMMT et le PP/OMMT/PP-g-MA, on observe une augmentation plus rapide de l'indice des carbonyles comparée à celle de la matrice PP dans la gamme 0-30kGy. Vers des doses plus élevées (>30kGy), on observe quasiment une même cinétique d'oxydation pour tous les échantillons qui se caractérise par une croissance accélérée de l'indice des carbonyles [109]. L'accélération de la cinétique de formation des groupements carbonyles avec l'ajout de 5% de la Cloisite 15A et du compatibilisant (PP-g-MA) peut être attribuée au rôle de catalyseur d'oxydation joué par la nanocharge et à la réactivité du groupement anhydride maléique formant des acides carboxyliques (ouverture de cycle par hydrolyse) [73].

Ce résultat est bien confirmé par les valeurs de la dose létale (IC=0,1 ; correspond à la fin de vie du polymère) et de la période d'induction (IC=0) regroupées dans la *Tableau 9*. Les valeurs de la période d'induction sont calculées sur la base du débit de radiation gamma qui est de l'ordre de 32,44Gy/mn. La matrice vierge présente une période d'induction 10 fois plus élevée que celle du PP/PP-g-MA, 2 fois plus élevée que celle du PP/OMMT et 3 plus élevée que celle de PP/OMMT/PP-g-MA.

Tableau 9 : Valeurs de la dose létale et de la période d'induction en irradiation gamma des différentes formulations.

Formulations	PP	PP/PP-g-MA	PP/OMMT	PP/ OMMT/ PP-g-MA
Dose létale (kGy) (IC ≈0,1)	43	32	36	33
Dose de radiation (kGy) (IC ≈0)	20	2,5	7,5	5
Période d'induction (h) (IC ≈0)	10	1	4	3

Par ailleurs les mêmes comportements du PP-g-MA et de la nanocharge organophile (OMMT) vis-à-vis de l'oxydation du polypropylène en photooxydation [71-73] et en thermooxydation [109] sont observés. Ces auteurs ont attribué cette accélération de la dégradation à :

- ✓ l'effet catalytique joué par les impuretés et les ions métalliques contenus dans la nanocharge qui donnent naissance à des sites acides actifs (fer) ;
- ✓ la dégradation des alkyles ammoniums présents dans les galeries interfoliaires de la nanocharge organophile selon le mécanisme d'élimination d'Hoffman (schéma 4, page 61).

La *figure 41* présente l'évolution de l'absorbance des groupements hydroperoxydes des différentes formulations PP, PP/PP-g-MA, et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

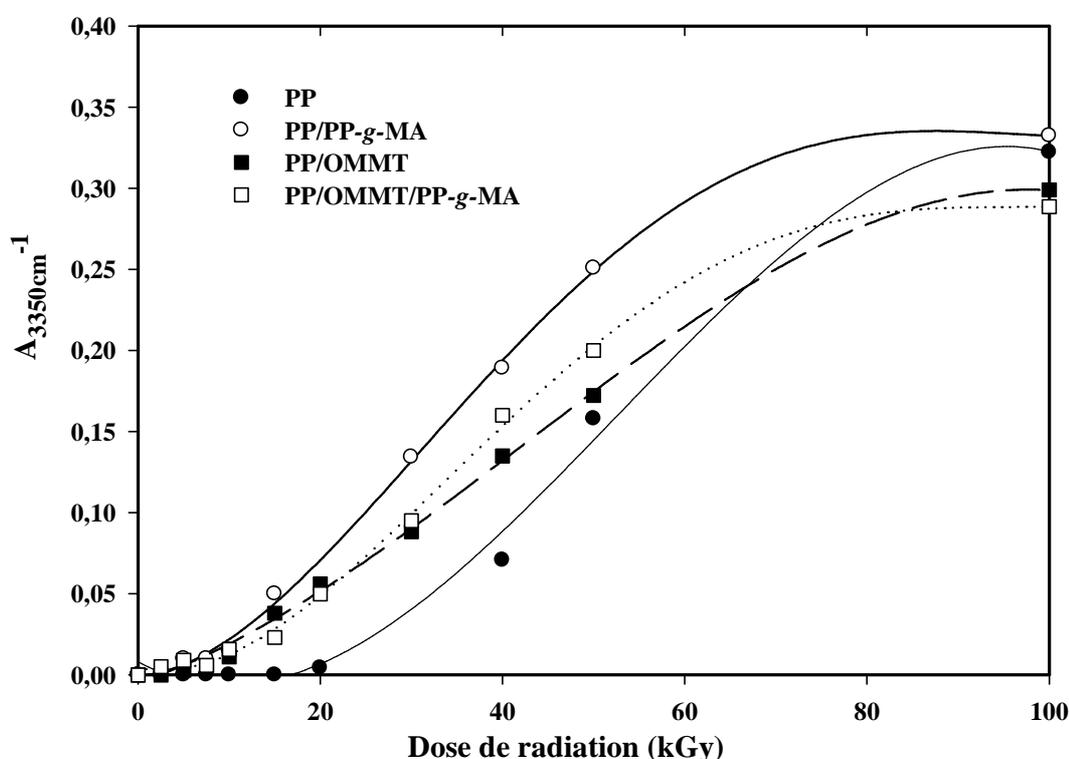
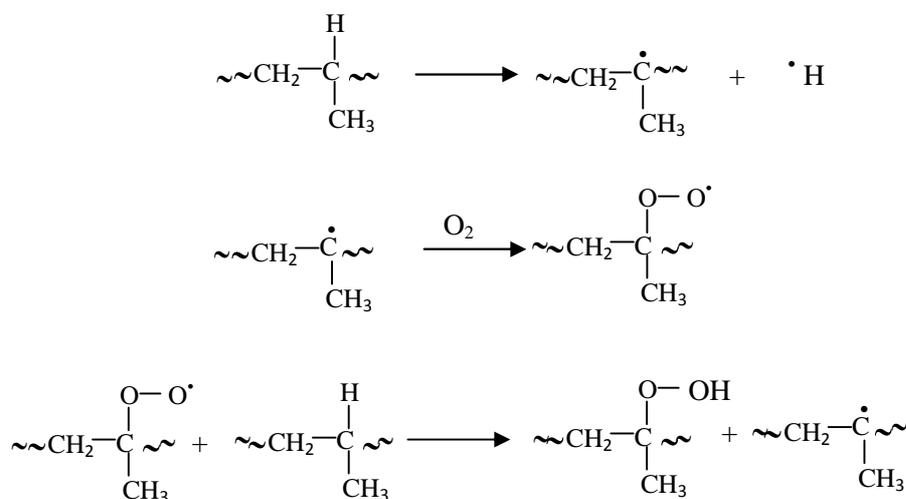


Fig. 41: Evolution de l'absorbance des hydroperoxydes du PP, PP/PP-g-MA, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

On observe que la cinétique de formation des hydroperoxydes est similaire à celle des carbonyles pour toutes les formulations. Ce résultat est prévisible puisque la décomposition des hydroperoxydes donne essentiellement des cétones en fonction de la dose de radiation gamma.

Les hydroperoxydes sont produits par arrachement d'un atome d'hydrogène du carbone tertiaire [110, 111] comme montré dans schéma ci-dessous :



V.2.2 Propriétés mécaniques

La dégradation des polymères se manifeste par des changements soit, à l'échelle microscopique par la diminution ou l'augmentation du poids moléculaire, soit l'échelle macroscopique par la détérioration des propriétés mécaniques [112].

V.2.2.1 Essais de traction

La figure 42 montre l'évolution de la déformation à la rupture du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma. On observe sur cette figure que la déformation à la rupture avant irradiation du PP/OMMT, PP/PP-g-MA et PP/OMMT/PP-g-MA est plus faible que celui de la matrice vierge [30].

La diminution de la déformation à la rupture avant irradiation avec l'ajout de la nanocharge OMMT (5% en masse Cloisite 15A) peut être expliquée par l'agrégation des particules de nanocharge qui agissent comme concentrateurs de contraintes et par la suite provoquent la rupture [32, 113]. Pour le PP/PP-g-MA, cette diminution est due au faible poids moléculaire du PP-g-MA qui induit la faible résistance de la matrice à la rupture. L'incorporation de chaînes de faibles poids moléculaire caractérisées par une faible déformation à la rupture dans la matrice PP provoque la diminution de la déformation à la rupture du mélange PP/PP-g-MA [32, 113].

Pour les nanocomposites PP/OMMT/PP-g-MA la diminution de la déformation à la rupture est plus prononcée par rapport aux deux autres formulations (PP/PP-g-MA et PP/OMMT). Ce résultat est expliqué par les fortes interactions créées entre la nanocharge et le polymère assurées par le PP-g-MA et qui provoquent la faible mobilité des chaînes macromoléculaires, et donc confèrent une grande rigidité au matériau polymère [43].

L'irradiation gamma de l'ensemble des échantillons entre 0 et 30kGy, provoque une chute brutale de la déformation à la rupture pour la matrice vierge. Ce comportement est caractéristique des polymères semi cristallin après irradiation gamma [83]. Pour les autres formulations (PP/PP-g-MA, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA) cette variation n'est pas significative. L'ensemble des formulations présente avant irradiation gamma, une faible déformation à la rupture par rapport à la matrice PP. Ainsi, l'irradiation gamma n'a pas d'effet notable sur cette propriété en raison de l'état de fragilisation très avancée des matériaux polymères.

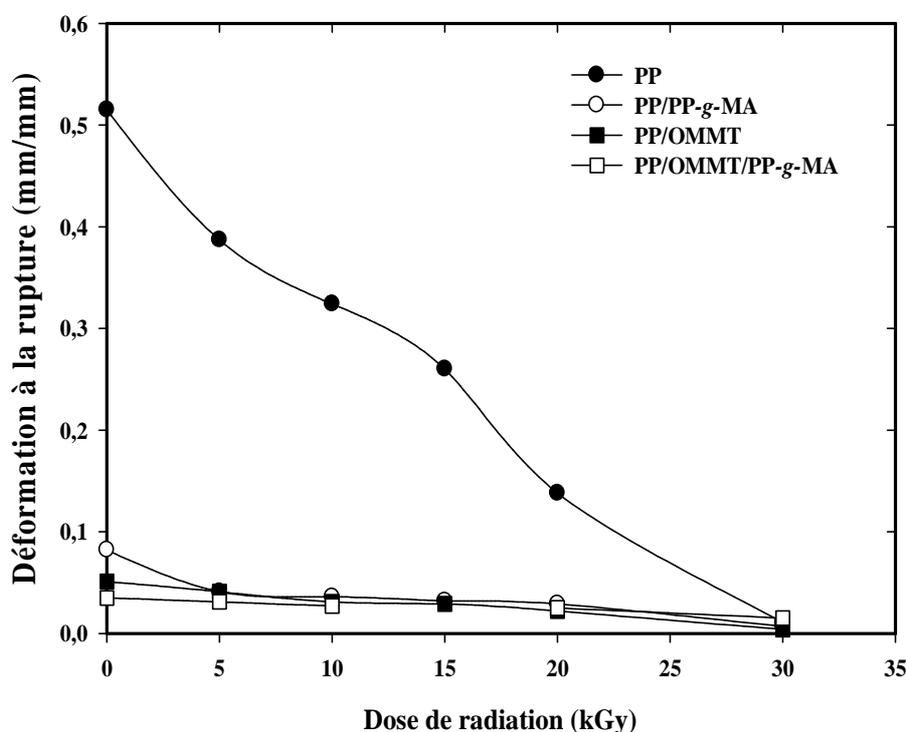


Fig. 42: Variation de la déformation à la rupture du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

Cette chute de la déformation à la rupture pour la matrice vierge en fonction de la dose de radiation gamma est expliquée selon *Albano et al.* [114] par la réduction de nombre de molécules lien entre les lamelles cristallines à cause des réactions de scissions de chaines et ce phénomène s'amplifie avec l'augmentation de la dose de radiation gamma.

La valeur de la dose létale [115] correspondante à la diminution de la déformation à la rupture de 50% de la valeur initiale mis en évidence le taux de dégradation de ces formulations et qui est de l'ordre de 15kGy pour le PP vierge et de 0kGy pour toutes les autres formulations.

La *figure 43* montre l'évolution du module d'Young de PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma. Initialement, le module d'Young est amélioré de 17% par l'ajout de la nanocharge seule (5% Cloisite 15A) et de 21% par l'ajout de la nanocharge et du compatibilisant.

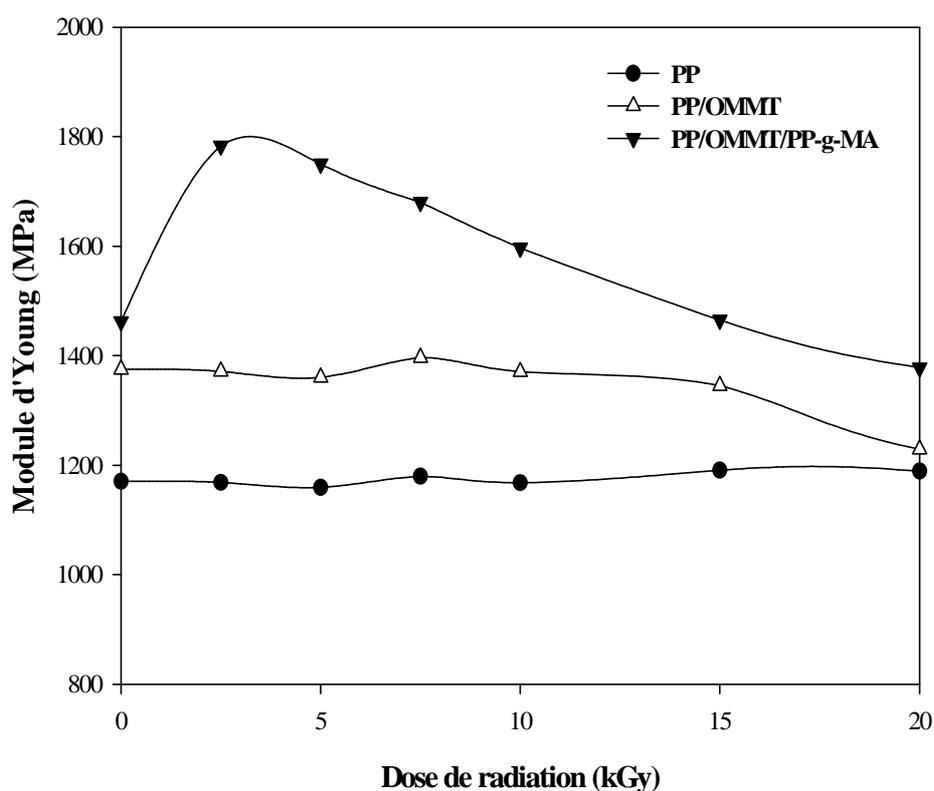


Fig.43 : Variation du module d'Young de : PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

L'amélioration du module d'Young avec l'incorporation de la nanocharge seule (5% Cloisite 15A) est due à la présence d'une phase rigide dispersée à l'échelle nanométrique qui confère une grande rigidité à la matrice polymère [30, 31, 116]. L'ajout du PP-g-MA à la matrice chargée (PP/OMMT/PP-g-MA) améliore d'avantage le module de 4% par rapport à la formulation PP/OMMT. Ceci est expliqué en partie [104, 117, 118] par l'amélioration de l'état de dispersion de la nanocharge par l'ajout du compatibilisant et par conséquent améliorer la rigidité du matériau. Cette amélioration est fonction du rapport PP-g-MA/OMMT [118].

L'irradiation gamma de l'ensemble des formulations entre 0 et 20kGy n'affecte pas le module d'Young de la matrice PP et de PP/OMMT. Dans le cas des nanocomposites PP/OMMT/PP-g-MA, on observe une augmentation de 20% entre 0 et 5 kGy puis une chute brutale au delà de cette dose de radiation gamma. Cette augmentation peut être attribuée à la bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice à cette dose de radiation. Au delà de cette dose de radiation gamma (>à5kGy), la diminution de module d'Young devient importante. Ce phénomène est attribué à la prédominance des réactions de scission de chaînes qui provoquent la fragilisation du matériau et à la destruction des cristallites par les radiations gamma [119].

Les résultats de traction mécanique (allongement à la rupture, module d'Young) sont conformes avec ceux de l'analyse par IR-TF. L'irradiation gamma en milieu oxygéné des différentes formulations provoque la fragilisation du matériau. Cette tendance est plus prononcée avec l'ajout de la nanocharge et du compatibilisant.

V.2.2.2 Nanoindentation

La *figure 44* montre l'évolution du module d'Young du PP et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la profondeur de pénétration. On observe sur cette figure une diminution significative du module pour de faible profondeur de pénétration (<700nm) pour l'ensemble des formulations.

Cette diminution du module d'Young est de 80% pour le PP, 85% pour le PP/OMMT et de 82% pour la PP/OMMT/PP-g-MA. Le même résultat est généralement observé dans le cas des autres matériaux polymères [120]. Selon la littérature [120, 121] cette diminution est probablement due à l'effet de la taille de l'indenteur ou à la rugosité de la surface.

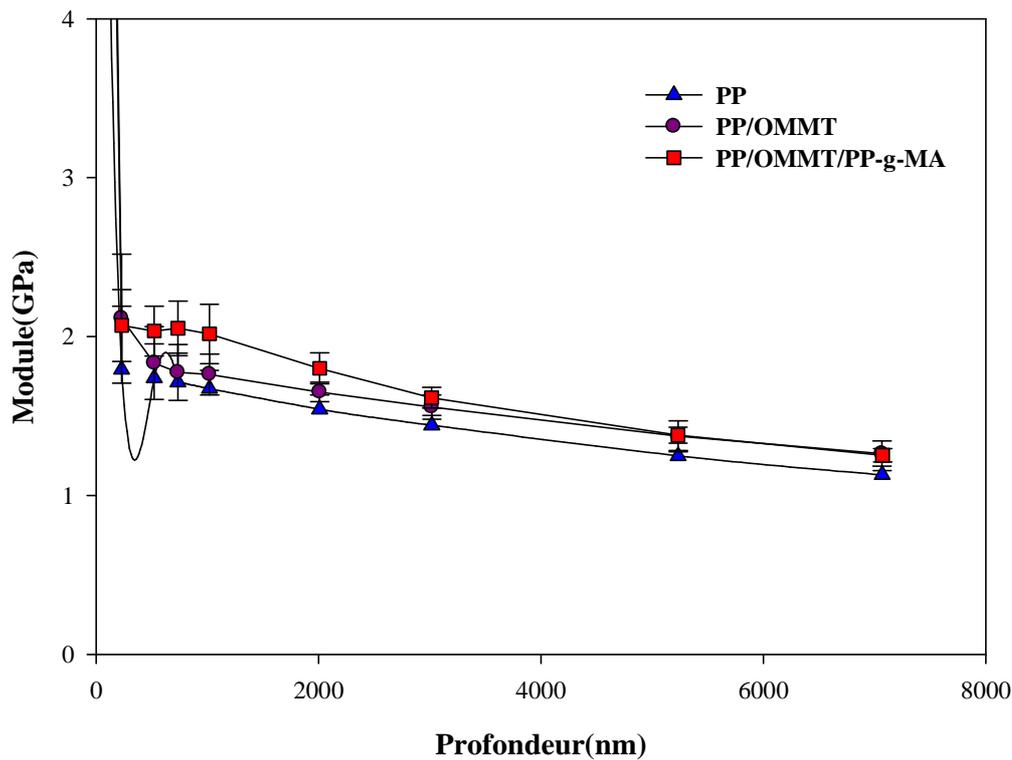


Fig.44 : Variation du module d'Young du PP et des nanocomposites PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la profondeur de pénétration.

L'incorporation de la nanocharge (5% en masse Cloisite 15A) dans la matrice induit une augmentation du module d'Young pour de faible profondeur de pénétration. Cette augmentation est de 3% pour le PP/OMMT et de 16% pour le PP/OMMT/PP-g-MA pour une profondeur de pénétration de 700nm. Cette augmentation du module est plus prononcée avec l'ajout du PP-g-MA qui assure la bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère. Pour des profondeurs plus élevées (>2000nm), le module diminue régulièrement avec la dose de radiation gamma.

Selon la littérature, [120] cette augmentation du module d'Young avec l'ajout de la nanocharge seule (5% en masse Cloisite 15A) et avec le compatibilisant (PP-g-MA) est probablement due à la présence de la nanocharge rigide dispersée dans la matrice polymère. L'ajout du PP-g-MA améliore l'état de dispersion de la nanocharge tout en provoquant l'augmentation de la rigidité du matériau. Ceci indique qu'un bon état de dispersion, donne lieu à de meilleures propriétés mécaniques des nanocomposites.

La *figure 45* présente l'évolution du module d'Young du PP et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma pour une profondeur de pénétration de 500nm [121, 122]. Cette figure montre que pour des doses de radiations gamma $< 2,5$ kGy, on observe une légère diminution du module pour la matrice PP alors que dans le cas des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA, on note une légère augmentation. Pour des doses comprises entre 2,5 et 20kGy, on relève une diminution du module pour l'ensemble des formulations, suivie d'une augmentation significative entre 20 et 100kGy.

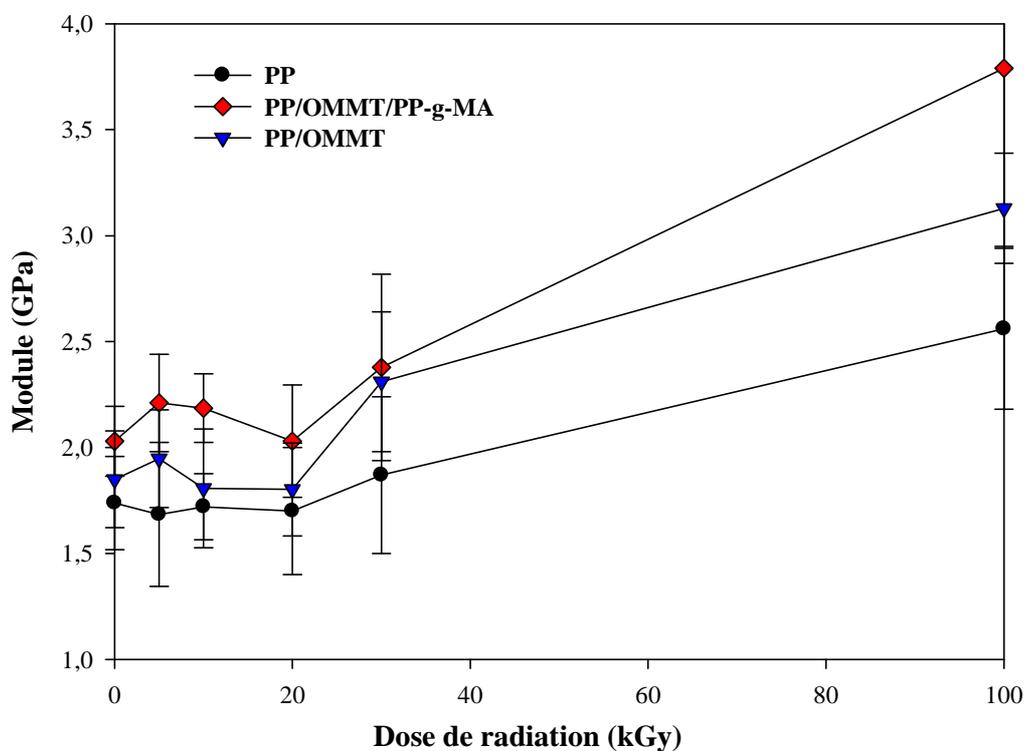


Fig.45 : Variation du module d'Young du PP et des nanocomposites PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma à une profondeur de 500nm.

L'augmentation [123] du module d'Young pour de faibles doses de radiations ($< 2,5$ kGy) pour les nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA est probablement due à une bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère. La diminution du module d'Young entre 2,5 et 20kGy pour l'ensemble des formulations est attribuée d'une part, à la destruction des cristallites [119] et d'autre part, aux réactions de scission de chaînes et à la diminution du poids moléculaires [123].

L'augmentation du module d'Young au delà de 20kGy est expliquée par une fragilisation très poussée de l'ensemble des formulations en fonction de la dose de radiation. La nanoindentation est très sensible aux réactions de scissions de chaînes. Les chaînes de faibles poids se situent préférentiellement à la surface où les essais de la nanoindentation sont réalisés [123].

Les deux techniques de caractérisation des propriétés mécaniques : essais de traction (caractérisation macroscopique) et la nanoindentation (caractérisation nanoscopique) montrent que l'incorporation de la nanocharge (5% Cloisite 15A) dans la matrice polymère améliore sa rigidité. Les résultats obtenus montrent que les deux techniques ont la même tendance et la différence dans les valeurs peut être attribuée à la différence de la charge appliquée [121].

V.2.3 Propriétés thermiques

V.2.3.1 Détermination de l'indice de cristallinité et du point de fusion par DSC

Les thermogrammes de DSC enregistrés au cours du deuxième chauffage du PP neutre, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et du PP/OMMT/PP-g-MA avant et après irradiation à 100kGy sont présentés en *figure 46-49* respectivement.

L'analyse des thermogrammes relatifs à la matrice polypropylène vierge (*figure 46*) indique la présence d'un seul pic de fusion vers 161°C avant irradiation. Après irradiation à 100 kGy, on observe la diminution de la température de fusion de 16°C et l'apparition d'un double pic vers 152°C. Ce double pic est attribué [124] soit, à la présence de différentes formes cristallines ayant des températures de fusion différentes dans la matrice polypropylène soit, au phénomène de recristallisation ou réorganisation des petites chaînes moléculaires au cours du chauffage.

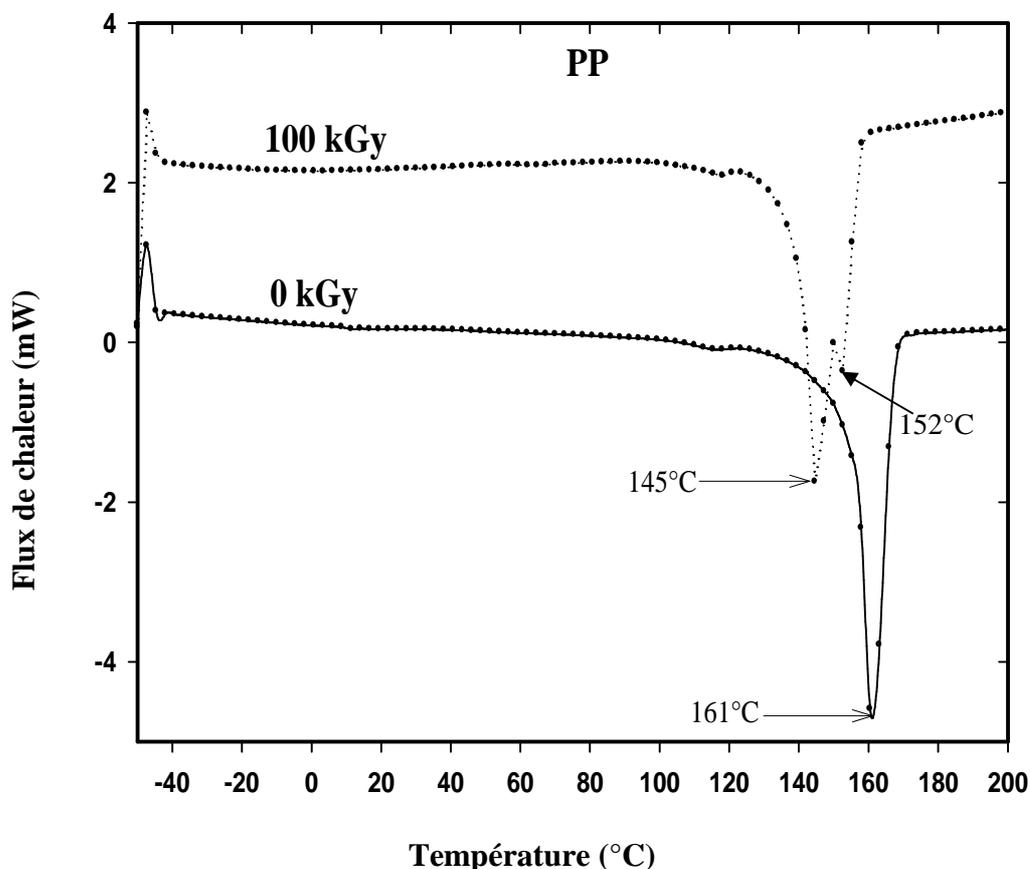


Fig. 46 : Thermogrammes de DSC du PP vierge avant et après irradiation gamma à 100kGy.

L'analyse des thermogrammes DSC relatifs au PP/PP-g-MA et au PP/OMMT schématisée (figures 47, 48) indique la présence d'un seul pic de fusion avant irradiation et l'apparition d'un double pic après irradiation gamma à 100kGy. Ce phénomène peut être attribué aux mêmes raisons citées dans le cas de la matrice PP. L'apparition de ce double pic est due soit, à la présence de différentes formes cristallines ayant des températures de fusion différentes dans la matrice polypropylène soit, au phénomène de recristallisation ou réorganisation des petites chaînes moléculaires au cours du chauffage [124]. On observe sur ces deux figures la diminution de la température de fusion après irradiation à 100kGy de 18°C pour le PP/PP-g-MA et de 17°C pour le PP/OMMT.

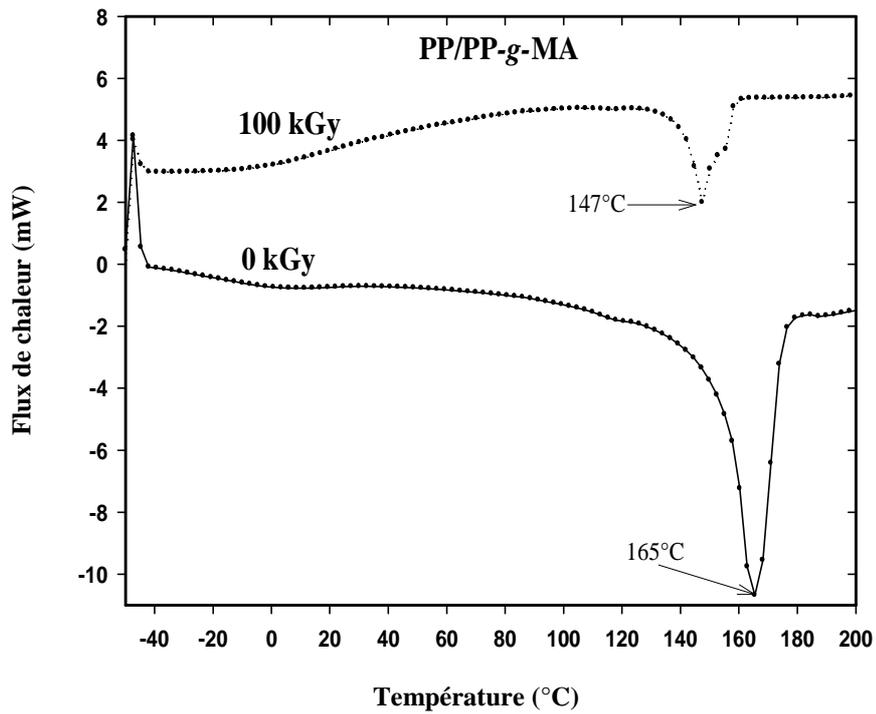


Fig. 47 : Thermogrammes de DSC du PP/PP-g-MA avant et après irradiation gamma à 100kGy.

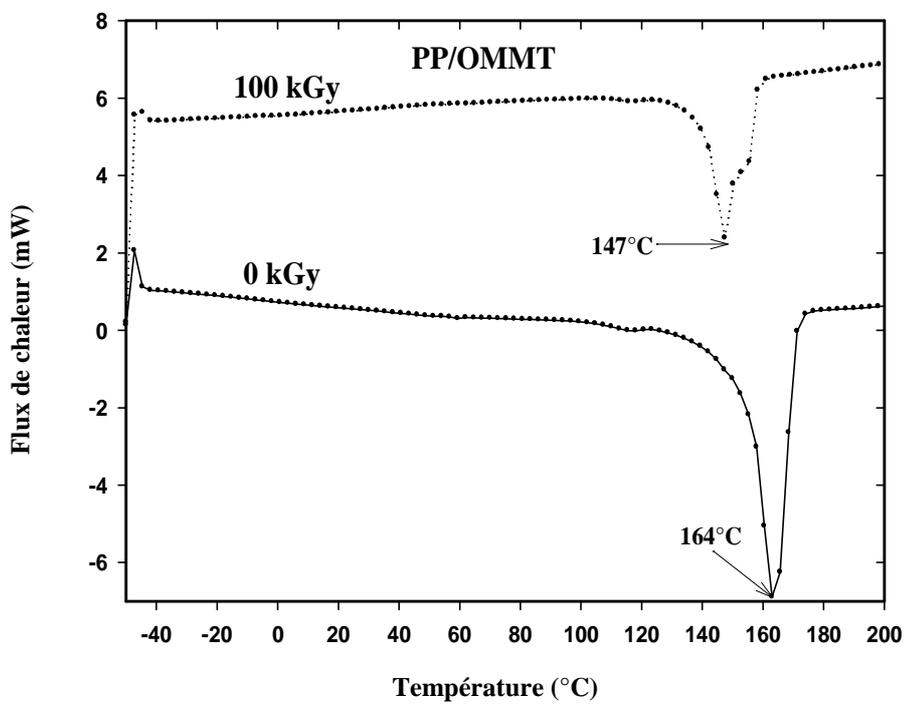


Fig. 48 : Thermogrammes de DSC du PP/OMMT avant et après irradiation gamma à 100kGy.

L'analyse des thermogrammes relatifs au PP/OMMT/PP-g-MA illustré en *figure 49* indique la présence d'un seul pic de fusion avant et après irradiation gamma à 100kGy. Ce phénomène [125] peut être attribué à l'effet d'agent nucléant joué par la nanocharge dispersée dans la matrice grâce au PP-g-MA qui améliore la compatibilité entre la matrice et la nanocharge organophile. On observe aussi sur cette figure la diminution de la température de fusion de 15°C après irradiation gamma à 100kGy.

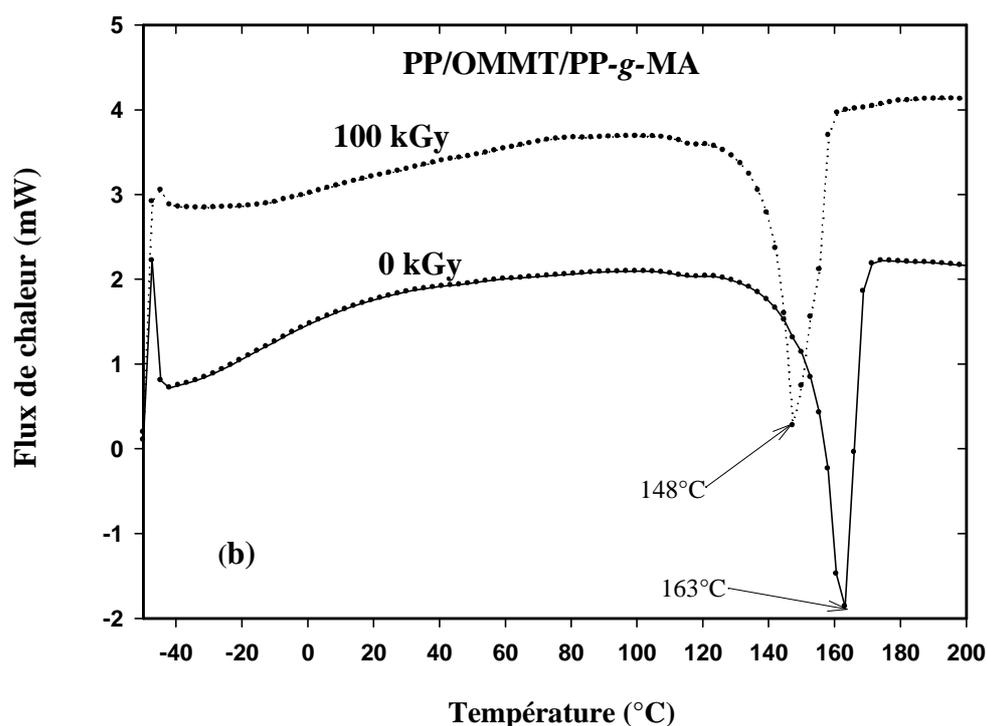


Fig. 49: Thermogrammes de DSC du PP/OMMT/PP-g-MA avant et après irradiation gamma à 100kGy.

L'évolution des températures de fusions et de l'indice de cristallinité de tous les échantillons en fonctions de la dose de radiation gamma est présentée dans les Tableaux 10-11 respectivement.

Dans le Tableau 10, on constate que la température de fusion de tous les échantillons diminue en fonction de la dose de radiation gamma [126]. Cette diminution est expliquée soit, par la formation de petites chaînes de faibles poids moléculaires [127] soit, par la réduction du nombre de molécules lien entre les lamelles [124, 128].

Tableau 10 : Evolution de point de fusion du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

Dose (kGy)	Température de fusion T _f (°C)			
	PP	PP/PP-g-MA	PP/OMMT	PP/OMMT/PP-g-MA
0	161	165	164	163
10	161	162	162	162
30	159	153	156	154
50	151	151	153	152
100	145	147	147	148

A 30kGy, on observe une diminution de la température de fusion de 6°C avec l'ajout du PP-g-MA, de 3°C avec l'ajout de la nanocharge organophile seule (5%Cloisite 15A) et de 5°C pour la PP/OMMT/PP-g-MA par rapport à la matrice PP vierge. Ce résultat indique un état de dégradation plus poussée de toutes les formulations par rapport à la matrice PP. De plus, on remarque en Tableau 11 que l'indice de cristallinité diminue [12, 129] avec la dose d'irradiation gamma pour l'ensemble des formulations. Ce résultat est expliqué par la réduction de la longueur des chaînes macromoléculaire dans la phase cristalline [130] ou par la destruction des cristallites [63,68].

Tableau 11: Evolution de l'indice de cristallinité du PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

Dose (kGy)	Indice de cristallinité (%)			
	PP	PP/PP-g-MA	PP/OMMT	PP/OMMT/PP-g-MA
0	42	34	33	32
10	37	33	32	33
30	28	26	27	29
100	16	19	22	24

V.2.3.1 Détermination de la perte de masse par ATG

La stabilité thermique de la matrice vierge PP et des nanocomposites PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA a été mesurée par analyse thermogravimétrique. Les figures 50-51 montrent l'évolution de la perte de masse (TG) et de la dérivée de perte de masse (DTG) en fonction de la température en milieu inerte.

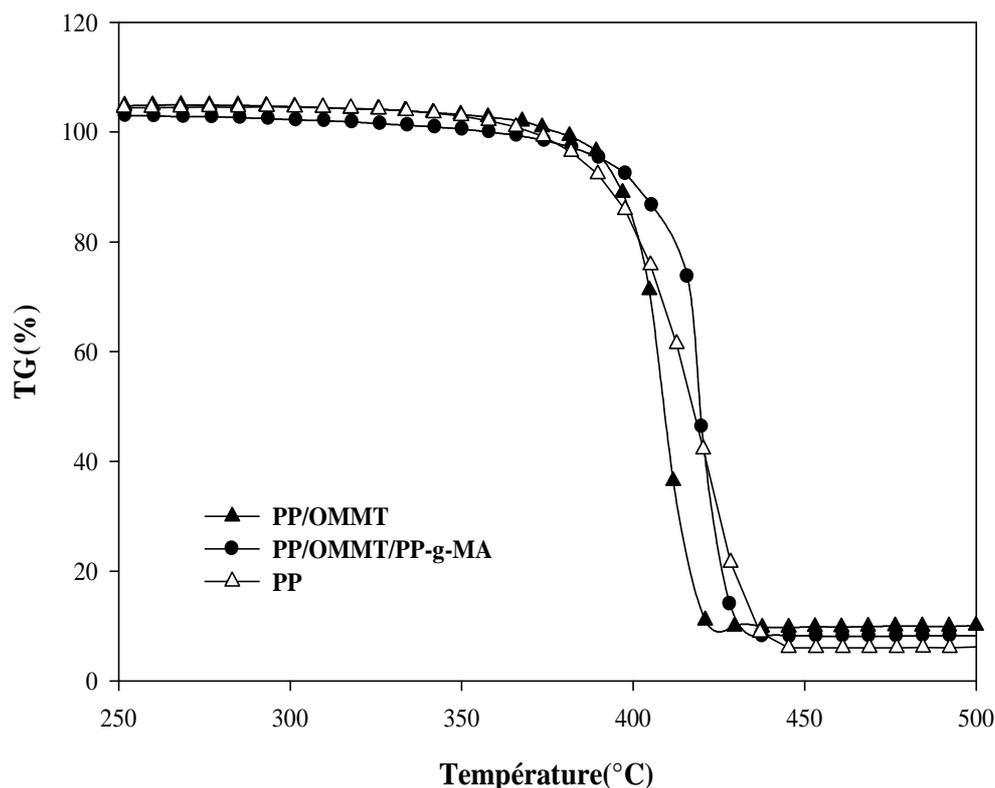


Fig. 50 : Thermogrammes ATG du PP, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA.

On constate sur ces deux figures 50-51, le décalage de la température de début de décomposition vers des valeurs plus élevées avec l'ajout de 5% en masse de la Cloisite15A et du compatibilisant (PP-g-MA) [23,131]. Ceci indique l'amélioration de la stabilité thermique de la matrice PP. Cette amélioration est de 5°C avec l'ajout de la nanocharge seule (PP/OMMT) et de 17°C avec l'ajout de la nanocharge et du compatibilisant (PP/OMMT/PP-g-MA) (voir Tableau 12).

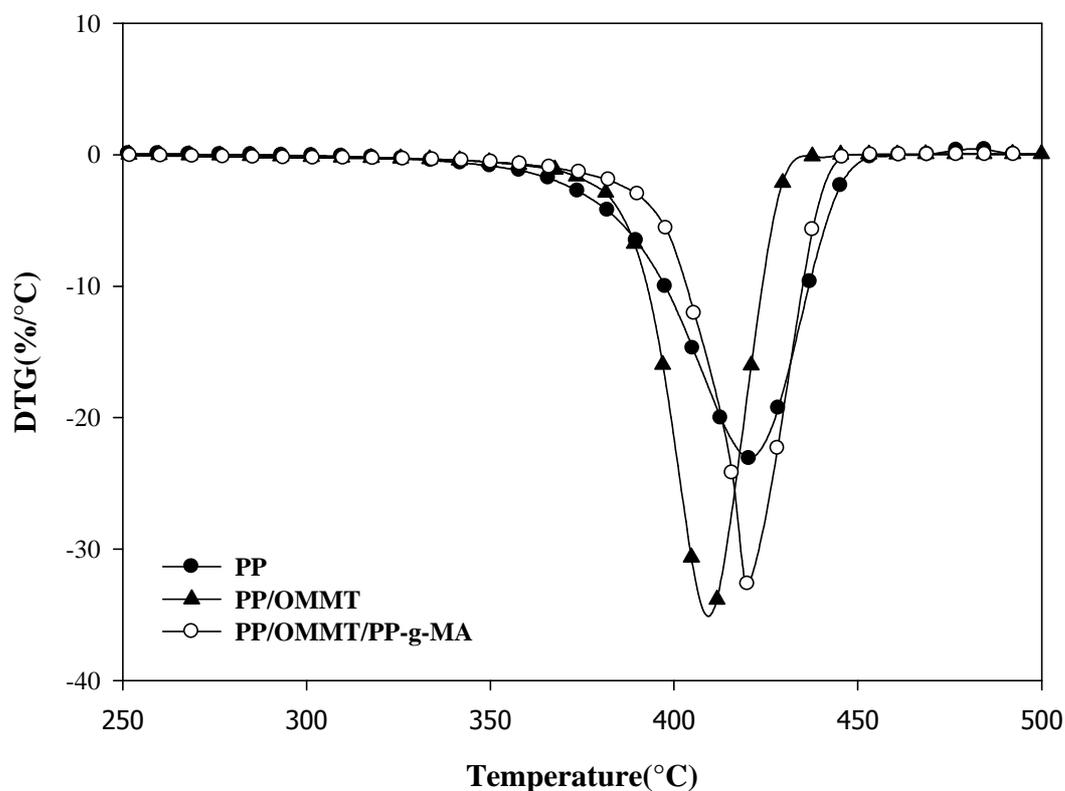


Fig. 51 : Thermogrammes DTG du PP, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA.

Cette amélioration de la stabilité thermique est attribuée à l'effet barrière de la nanocharge au dégagement des gaz issus de la décomposition de la matrice [2,8, 45] et par la formation d'une couche carbonisée, qui va ralentir le dégagement des produits de dégradation vers l'extérieur pour des stades plus avancés de la dégradation [74,116, 117]. Cet effet barrière est plus marqué avec l'ajout d'un agent compatibilisant dans de la matrice polypropylène, qui améliore l'état de dispersion par la création de bonnes interactions entre les différents composants [9, 132].

La *figure 52* présente les thermogrammes d'ATG de la matrice PP vierge et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA, irradiés à 50kGy. On constate sur cette figure que les nanocomposites sont plus stables thermiquement que la matrice vierge.

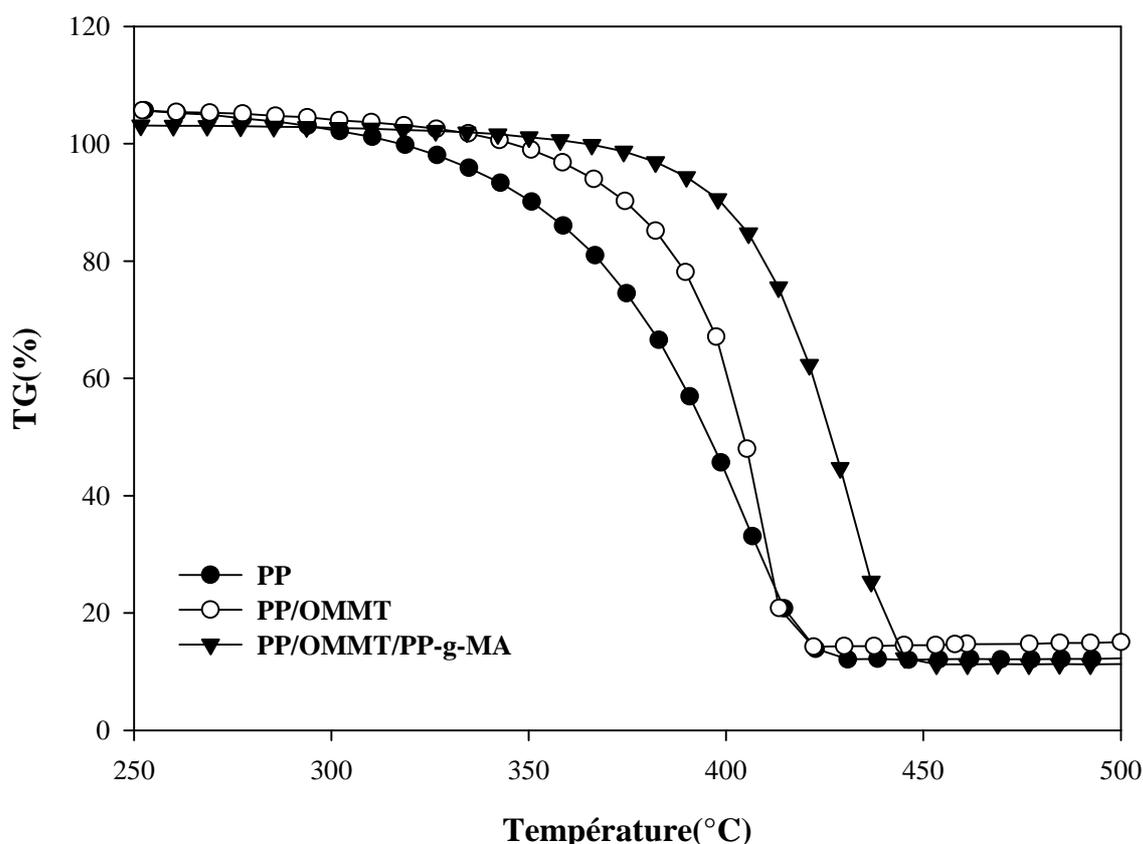


Fig. 52 : Thermogrammes ATG du PP, PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA irradiés à 50kGy.

L'irradiation gamma des différentes formulations à 50kGy induit la diminution de la température de début de décomposition de 49°C pour le PP vierge, de 23°C pour le PP/OMMT et de 4°C pour le PP/OMMT/PP-g-MA (voir Tableau 12). Cette grande diminution dans le cas de la matrice vierge est expliquée par la prédominance des réactions de scissions de chaînes qui induisent la fragilisation du matériau polymère et donc la diminution de sa stabilité thermique [126]. La faible diminution de la température de début de décomposition pour les nanocomposite (PP/OMMT/PP-g-MA) par rapport à la matrice vierge peut être expliquée par la bonne dispersion de la nanocharge assurée par l'agent compatibilisant. Cette bonne dispersion empêche le dégagement des produits volatiles issus de la dégradation thermique de la matrice polymère vers l'extérieur.

En conclusion, l'amélioration des propriétés de tenue en température des nanocomposites à matrice polypropylène est expliquée majoritairement par un effet barrière qui a lieu tout au long du processus de dégradation. Tout d'abord, en début de dégradation de la matrice, les nanocharges sont barrières aux gaz issus de la décomposition du polymère. Lorsque la dégradation est plus avancée, les nanocharges vont initier la formation d'une couche carbonée en surface.

La formation de cette couche est favorisée par la dispersion fine des particules intercalées ou exfoliées de montmorillonite. L'obtention d'une couche uniforme avec des charges conventionnelles nécessite l'incorporation d'une quantité beaucoup plus importante de matière inorganique. Ce sont les propriétés barrière de cette couche qui permettent de ralentir la diffusion des gaz et celle des produits de dégradation de la matrice [15, 16].

Tableau 12 : Températures de début de décomposition de la matrice PP vierge et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA avant et après irradiation gamma à 50kGy.

Formulations	PP	PP/OMMT	PP/OMMT/PP-g-MA
Température de début de décomposition avant irradiation gamma (°C)	358	363	375
Température de début de décomposition après irradiation gamma à 50kGy (°C)	309	340	371

V.2.4 Analyse de la morphologie par MEB

Les figures 53,54 et 55 présentent les micrographes en MEB de la surface fracturée du PP neutre, PP/PP-g-MA et PP/OMMT/PP-g-MA irradiés à 100kGy avec une amplification de 1500. Ces images indiquent que tous les échantillons présentent une surface fissurée pleines de microvides, cavités et craquelures [103, 133] formés lors de dégagement des produits gazeux issus des réactions d'oxydation [134]. Donc, les radiations γ provoquent la détérioration de la surface et la fragilisation du matériau [124].

A titre d'exemple, sur une surface de $100\mu\text{m}^2$ d'un échantillon de PP irradié à 100kGy, on trouve une moyenne de 7 à 8 microvides de taille comprise entre 1 à $4\mu\text{m}$. La même observation est enregistrée pour les autres formulations et qui se caractérisent par un état de fragilisation très poussée après irradiation gamma à 100kGy.

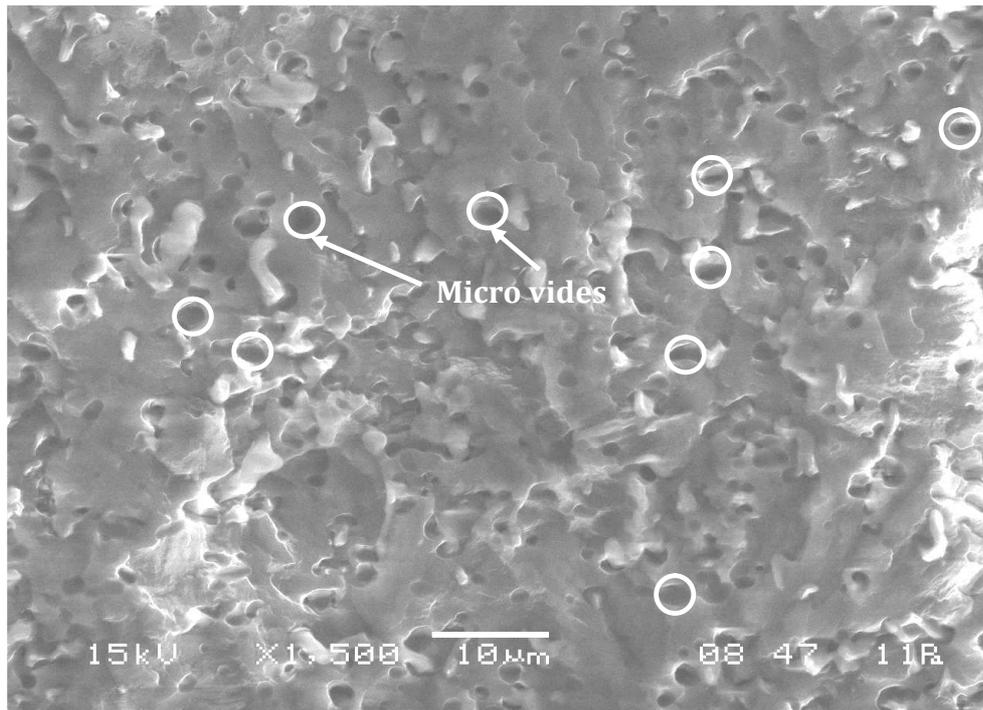


Fig. 53: Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP irradié à 100 kGy avec une amplification de 1500.

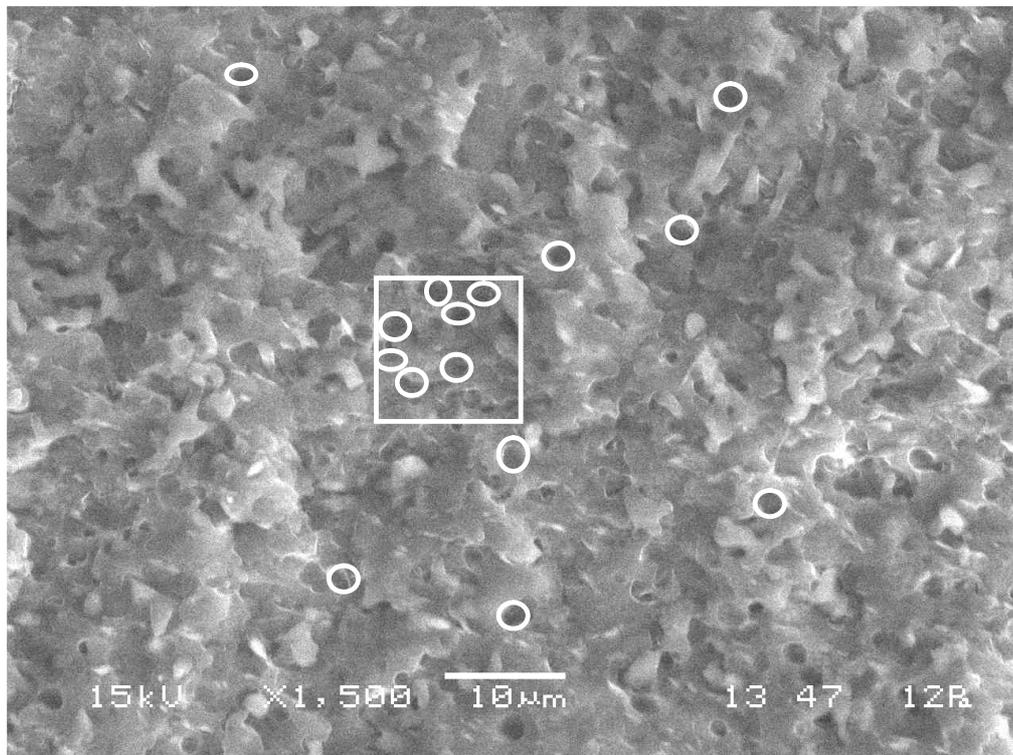


Fig. 54: Micrographe en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT irradié à 100 kGy avec une amplification de 1500.

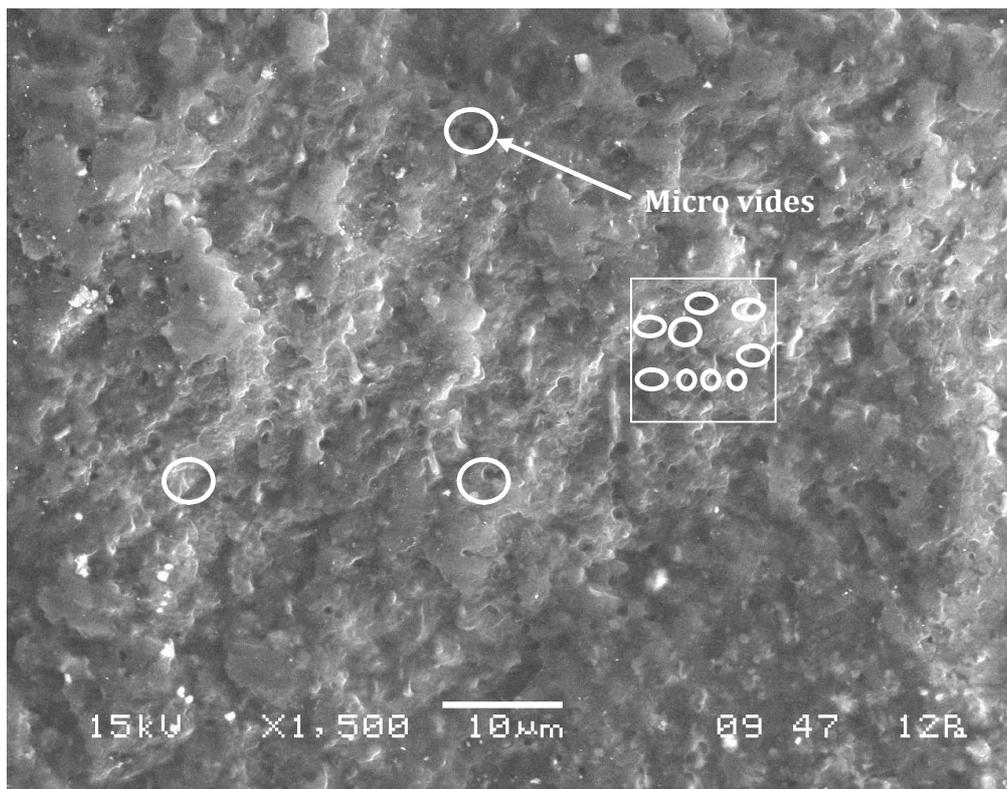


Fig. 55: Micrographes en MEB de la surface fracturée du PP/OMMT/PP-g-MA irradié à 100 kGy avec une amplification de 1500.

Partie 3

Modélisation de la cinétique d'oxydation du PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT, PP/OMMT/PP-g-MA soumis à l'irradiation gamma

L'évaluation de la durée de vie des matériaux polymères par des modèles mathématiques peut être décrite en se basant sur différents facteurs tels que l'indice des carbonyles, l'allongement à la rupture et le taux de cristallinité. L'indice des carbonyles est un paramètre très important pour estimer le taux de dégradation des polymères [81].

La modélisation de la cinétique de dégradation des films de PP, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA sur la base de la variation de l'indice des carbonyles (IC) est réalisée en utilisant la régression linéaire. L'indice des carbonyles est choisi comme critère de dégradation dans cette étude et permet d'évaluer la fin de vie d'un matériau polymère pour une valeur critique de l'indice des carbonyles égale à 0,1 [89]. Le type de modèle linéaire adapté est le modèle linéaire général (GLM) [77, 78].

$$Y = F(X) = \sum C_j \cdot F_j(X) \quad \text{tel que :}$$

Y : indice des carbonyles.

X : dose de radiation gamma.

C_j : coefficients du modèle à calculer et j : nombre des coefficients du modèle.

Nous avons supposé que :

- L'évolution de l'indice des carbonyles est linéaire par rapport aux coefficients du modèle.
- La forme des fonctions est donc $Y = F(X)$ qui est polynomiale.

L'élaboration des modèles est effectuée en utilisant les méthodes d'analyse statistique et le logiciel SigmaPlot 10.0. La forme des courbes décrivant la cinétique d'oxydation semble suivre une fonction polynomiale d'ordre 3 (sinusoïdale) de forme générale :

$$Y = a + bX + cX^2 + dX^3$$

Où : Y représente l'indice des carbonyles, a est l'indice des carbonyles avant irradiation et X représente la dose de radiation γ (kGy).

b, c et d sont des constantes cinétiques.

Le calcul de la variance résiduelle est donné par la relation (3):

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \quad (3)$$

Avec :

n : nombre d'expériences

\hat{y}_i : Valeur calculée à partir du modèle.

y_i : Valeur expérimentale.

Le coefficient de détermination est donné par la relation (4) :

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{\sum_i^n (y_i - y_{moy})^2} \quad (4)$$

y_{moy} : Moyenne arithmétique des y_i .

\hat{y}_i : Valeur calculée à partir du modèle.

y_i : Valeurs expérimentales

V.3.1 PP vierge :

Le Tableau 13 présente la variation de l'indice des carbonyles (IC) des films PP vierge en fonction de la dose de radiation gamma. La première colonne regroupe les différentes doses d'irradiation gamma utilisées au cours du processus d'oxydation des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles sont portées dans la colonne 2. La troisième colonne contient les valeurs de l'indice des carbonyles estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau 13 : Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de film PP vierge dans les conditions de l'irradiation gamma.

X	Y exp	Y cal	résidu
0	0	0,005477	-0,005477
2,5	0	0,00066647	-0,00066647
5	0	-0,00251976	0,00251976
7,5	0	-0,00414864	0,00414864
10	0	-0,0042871	0,0042871
15	0	-0,00036059	0,00036059
20	4,81 10 ⁻³	0,0087242	-0,0039094
40	0,0796	0,0859346	-0,0063346
50	0,1469	0,1415645	0,0053355
100	0,4187	0,418577	0,000123

X : dose de radiation γ (kGy)

Y exp : Valeur de l'indice des carbonyles expérimentale

Y cal : Valeur de l'indice des carbonyles prévue par le modèle

Résidu = Y exp - Y cal

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 5,478 \cdot 10^{-3} - 2,259 \cdot 10^{-3} X + 1,353 \cdot 10^{-4} X^2 - 7,141 \cdot 10^{-7} X^3 + \zeta$$

Le modèle est de forme polynomiale d'ordre 3 avec les coefficients suivants :

$$a = 5,478 \cdot 10^{-3} \quad b = -2,259 \cdot 10^{-3} \quad c = 1,353 \cdot 10^{-4} \quad d = -7,141 \cdot 10^{-7}$$

- La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est de $1,56405 \cdot 10^{-5}$
- La valeur trouvée du coefficient de détermination estimé par le modèle est proche de l'unité ($R^2 = 99,74 \%$). A travers ces deux critères, on peut considérer que le modèle est valide.

V.3.2 PP/PP-g-MA

Le Tableau 14 présente la variation de l'indice des carbonyles (IC) de films PP/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma. La première colonne regroupe les différentes doses d'irradiation gamma utilisées au cours du processus d'oxydation des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles sont portées dans la colonne 2. La troisième colonne contient les valeurs de l'indice des carbonyles estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau 14 : Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de films PP/PP-g-MA dans les conditions de l'irradiation gamma.

X	Y exp	Y cal	résidu
0	0	-0,0000274	0,0000274
2,5	0	0,00099545	-0,00099545
5	$7,30 \cdot 10^{-3}$	0,00341036	0,00389204
7,5	$5,09 \cdot 10^{-3}$	0,00715192	-0,00205832
10	0,015	0,0121547	0,0028453
15	0,018	0,02568219	-0,00768219
30	0,0978	0,0897293	0,0080707
40	0,1422	0,146747	-0,004547
50	0,2107	0,2103351	0,0003649
100	0,4803	0,4802726	$2,74 \cdot 10^{-5}$

X : dose de radiation γ (kGy)

Y exp : Valeur de l'indice des carbonyles expérimentale

Y cal : Valeur de l'indice des carbonyles prévue par le modèle

Résidu = Y exp - Y cal

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = -0,0274 \cdot 10^{-3} + 0,122 \cdot 10^{-3}X + 1,166 \cdot 10^{-4}X^2 - 6,979 \cdot 10^{-7}X^3 + \zeta$$

Le modèle est de forme polynomiale d'ordre 3 avec les coefficients suivants :

$$a = -0,0274 \cdot 10^{-3} \quad b = 0,122 \cdot 10^{-3} \quad c = 1,166 \cdot 10^{-4} \quad d = -6,979 \cdot 10^{-7}$$

- La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est de $1,73433 \cdot 10^{-5}$
- La valeur trouvée du coefficient de détermination estimé par le modèle est proche de l'unité ($R^2 = 99,94 \%$). A travers ces deux critères, on peut considérer que le modèle est valide.

V.3.3 PP/OMMT

Le Tableau 15 présente la variation de l'indice des carbonyles (IC) des films PP/OMMT en fonction de la dose de radiation gamma. La première colonne regroupe les différentes doses d'irradiation gamma utilisées au cours du processus d'oxydation des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles sont portées dans la colonne 2. La troisième colonne contient les valeurs de l'indice des carbonyles estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau 15 : Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de films PP/OMMT dans les conditions de l'irradiation gamma.

X	Y exp	Y cal	résidu
0	0	-0,002696	0,002696
2,5	0	-0,00029628	0,00029628
5	0	0,00298178	-0,00298178
10	0,0305	0,0120312	-0,0054769
15	0,04	0,02416893	0,00633108
20	0,0715	0,0391116	0,0008884
40	0,1269	0,0762784	-0,0047784
50	0,1692	0,1212648	0,0056352
100	0,4286	0,171804	-0,002604

X : dose de radiation γ (kGy)

Y exp : Valeur de l'indice des carbonyles expérimentale

Y cal : Valeur de l'indice des carbonyles prévue par le modèle

Résidu = Y exp - Y cal

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = -2,696 \cdot 10^{-3} + 0,7795 \cdot 10^{-3}X + 0,7310 \cdot 10^{-4}X^2 - 3,778 \cdot 10^{-7}X^3 + \zeta$$

Le modèle est de forme polynomiale d'ordre 3 avec les coefficients suivants :

$$a = -2,696 \cdot 10^{-3} \quad b = 0,7795 \cdot 10^{-3} \quad c = 0,7310 \cdot 10^{-4} \quad d = -3,778 \cdot 10^{-7}$$

- La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est de $1,48506 \cdot 10^{-5}$
- La valeur trouvée du coefficient de détermination estimé par le modèle est proche de l'unité ($R^2 = 99,87 \%$). A travers ces deux critères, on peut considérer que le modèle est valide.

V.3.4 PP/OMMT/PP-g-MA :

Le Tableau 16 présente la variation de l'indice des carbonyles des films PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma. La première colonne regroupe les différentes doses d'irradiation gamma utilisées au cours du processus d'oxydation des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles sont portées dans la colonne 2. La troisième colonne contient les valeurs de l'indice des carbonyles estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau 16 : Valeurs expérimentales et calculées de l'indice des carbonyles de film PP/OMMT/PP-g-MA dans les conditions de l'irradiation gamma.

X	Y exp	Y cal	résidu
0	0	-0,005451	0,005451
2,5	0	-0,00132504	0,00132504
5	0	0,00359265	-0,00359265
7,5	7,24 10 ⁻³	0,00926432	-0,00202132
10	0,0192	0,0156522	0,0035478
15	0,0258	0,03042555	-0,00462555
20	3,00 10 ⁻²	0,0476106	-0,0176106
30	0,1081	0,0880074	0,0200926
40	0,1428	0,1344258	0,0083742
50	0,173	0,184449	-0,011449
100	0,4045	0,404049	0,000451

X : dose de radiation γ (kGy)

Y exp : Valeur de l'indice des carbonyles expérimentale

Y cal : Valeur de l'indice des carbonyles prévue par le modèle

Résidu = Y exp - Y cal

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = -5,451 \cdot 10^{-3} + 1,487 \cdot 10^{-3} X + 6,636 \cdot 10^{-5} X^2 - 4,028 \cdot 10^{-7} X^3 + \zeta$$

Le modèle est de forme polynomiale d'ordre 3 avec les coefficients suivants :

$$a = -5,451 \cdot 10^{-3} \quad b = + 1,487 \cdot 10^{-3} \quad c = 6,636 \cdot 10^{-5} \quad d = -4,028 \cdot 10^{-7}$$

- La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est de $9,06816 \cdot 10^{-5}$
- La valeur trouvée du coefficient de détermination estimé par le modèle est proche de l'unité ($R^2 = 98,78 \%$). A travers ces deux critères, on peut considérer que le modèle est valide.

L'ensemble des résultats obtenus par les différents modèles mathématiques pour toutes les formulations sont regroupées en Tableau 17.

Tableau 17 : Valeurs des critères statistiques de l'ensemble des formulations

Formulations	Critères statistiques	
	Variance résiduelle	Coefficient de détermination
PP	$1,56405 \cdot 10^{-5}$	99,74%
PP/PP-g-MA	$1,73433 \cdot 10^{-5}$	99,94%
PP/OMMT	$1,48506 \cdot 10^{-5}$	99,87%
PP/OMMT/PP-g-MA	$9,06816 \cdot 10^{-5}$	98,78%

V.3.5 Détermination de la dose létale ($IC=0,1$) des différentes formulations

A partir des modèles statistiques retenus, les valeurs de fin de vie de films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA ont été calculées pour une valeur de l'indice des carbonyles égale à 0,1. La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prévues sont portées sur le Tableau 18.

Tableau 18 : Comparaison entre les valeurs observées et les valeurs prévues de la dose létale (IC=0,1) des films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA.

	Dose létale (IC=0,1)			
	PP vierge	PP/PP-g-MA	PP/OMMT	PP/OMMT/PP-g-MA
Valeur observée (kGy)	43	32	36	33
Valeur Prévues (kGy)	42,7	32	35,5	32,75

Donc, les valeurs de la dose létale correspondante à un indice des carbonyles de 0,1 données par les modèles mathématiques sont proches à ceux trouvées expérimentalement. En conclusion, la cinétique d'oxydation sous irradiation gamma suit l'ordre décroissant suivant : PP < PP/PP-g-MA < PP/OMMT < PP/OMMT/PP-g-MA.

Conclusion Générale

Au cours de ce travail nous avons réalisé une étude sur l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites à matrice polypropylène et étudié l'effet de des radiations gamma en milieu oxygéné sur la structure, la morphologie et les propriétés physico-mécaniques des films nanocomposites obtenus.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons tirer les principales conclusions suivantes :

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X et la rhéologie pour évaluer l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polypropylène. La microscopie électronique à balayage (MEB) est également utilisée pour observer la morphologie de surface des nanocomposites fracturés. L'étude par diffraction de rayon X (DRX) a montré la diminution de la taille des objets diffractant. La rhéologie a révélé la formation d'un plateau aux faibles fréquences de sollicitation, cette observation est plus prononcée avec l'ajout du PP-g-MA. Les images en MEB relatifs aux nanocomposites (PP/OMMT/PP-g-MA) présentent une surface homogène indiquant une bonne dispersion de la Cloisite 15A dans la matrice polypropylène et une bonne mouillabilité avec l'ajout du PP-g-MA. L'ensemble des résultats indiquent clairement l'obtention d'une morphologie partiellement intercalée.

L'effet de l'irradiation gamma sur la structure du PP, PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA suivi par spectroscopie IR-TF a montré une augmentation dans la formation des carbonyles et des hydroperoxydes indiquant la prédominance des réactions de scissions de chaînes. L'évolution de l'indice des carbonyles et des hydroperoxydes en fonction de la dose de radiation gamma a montré que les films polypropylène vierge présentent une meilleure stabilité à l'irradiation gamma que les nanocomposites. Ceci est attribué au comportement catalytique de la nanocharge et du compatibilisant et par conséquent, favoriser la formation des radicaux libres dans la matrice polymère. Toutefois, la présence de la nanocharge et du compatibilisant dans la matrice polypropylène n'a aucun effet sur le mécanisme d'oxydation.

Cette stabilité est montrée par les valeurs de la dose létale nécessaires pour atteindre la valeur critique de l'indice des carbonyles (IC=0,1) qui sont 43 kGy pour le PP vierge et 33 kGy pour le PP/OMMT/PP-g-MA. Les essais mécaniques (traction et nanoindentation) ont également affirmé cet ordre de stabilité en enregistrant des demi-vies de l'ordre de 15kGy pour le PP vierge contre 0kGy pour PP/OMMT/PP-g-MA.

D'autres parts, l'analyse des thermogrammes d'ATG, montre que l'ajout de la nanocharge améliore fortement la stabilité thermique de la matrice polymère avant et après irradiation gamma alors que ceux de DSC montrent une diminution de la température de fusion(T_f) et du taux de cristallinité avec la dose de radiation gamma attribuée à la formation de petites chaînes de faible poids moléculaires et à la destruction des cristallites au cours du processus d'oxydation.

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que l'irradiation gamma des films du PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA provoque la fissuration et la formation des craquelures et de micro-vides due aux dégagements de petites molécules issus de la dégradation du polymère.

La cinétique de dégradation de films PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA a fait l'objet d'une modélisation statistique sur la base de l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction de la dose de radiation gamma. Les différents modèles développés suivent une forme polynomiale d'ordre 3. En effet, les résultats obtenus indiquent une faible variance résiduelle, un coefficient de détermination proche de l'unité. La détermination de la dose létale de l'ensemble des formulations confirme la validité de l'ensemble des modèles choisis dans l'intervalle de doses correspondante à la période d'irradiation. Dans notre étude, les valeurs prévues de la dose létale de films PP neutre, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et PP/OMMT/PP-g-MA sont proches à ceux observées expérimentalement.

L'irradiation gamma de l'ensemble des échantillons a montré que la matrice PP est plus stable à l'irradiation que les autres formulations. Donc, comme perspective, nous pouvons envisager l'incorporation d'un stabilisant anti radiation afin d'augmenter la résistance de ces nouveaux matériaux pour des usages bien spécifiques en biomédical, emballage alimentaire ou dans les installations nucléaires.

Références Bibliographiques

- [1] L. Szàzdi, B. Pukànszky Jr, E. Foldesa, B. Pukànszky, "Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites", *Polymer*, 46, 8001–8010, (2005).
- [2] A. Tidjani, O. Wald, M.M. Pohl, M. P. Hentschel, B. ScharTEL, "Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I-Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air", *Polymer Degradation and Stability*, 82, 133-140, (2003).
- [3] K. N. Kim, H. Kim, J. W. Lee, "Effect of interlayer structure, matrix viscosity and composition of a functionalized polymer on the phase structure of polypropylene-montmorillonite nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, 41, 1963-1969, (2001).
- [4] T. Sun, J. M. Garcès, "High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in-situ polymerization with metallocene/clay catalysts", *Advanced Materials*, 14, 128-130, (2002).
- [5] S. S. Ray, M. Okamoto, "New polylactide/layered silicate nanocomposites, 6a melt rheology and foam processing", *Progress Polymer Science*, 28, 1539-1641, (2003).
- [6] J.M. Gloaguen, J.M.Lefebvre, "Nanocomposites polymères/silicates en feuillets", *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. AM5205.
- [7] D. Garcia Lopez, O.Picazo, J.C.Merino, J.M.pastor, "Polypropylene-clay nanocomposite : effect of compatibilizing agents on clay dispersion", *European Polymer Journal*, 39, 945-950, (2003).
- [8] M. Kato, M. Matsushita, K. Fukumori, "Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite", *Polymer Engineering and Science*, 44, 1205-1211, (2004).

- [9] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, "Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 672-680, (2006).
- [10] F.C. Chiu, S.M. Lai, J.W. Chen, P.H. Chu, "Combined effects of clay modifications and compatibilizers on the formation and physical properties of melt-mixed polypropylene/clay nanocomposites", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 4139-4150, (2004).
- [11] F. Yoshii, A. Sudradjat, D. Binh, K. Makuuchi, S.I. Nishimoto, "Radiation-resistant polypropylene improved by a Compatibilizer", *Polymer Degradation and Stability*, 60, 393-399, (1998).
- [12] A. T. Fintzou, A. V. Badeka, M. G. Kontominas, M. R. Stahl, K. A. Riganakos, "Changes in physicochemical and mechanical properties of electron-beam irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose Radiation", *Physics and Chemistry*, 75, 87-97, (2006).
- [13] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, J.L. Gardette, C. Da Silva, B. Haidar, A. Vidal, "Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 90, 78-85, (2005).
- [14] S. Boucard, "Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : Contrôle de la nanostructuration 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).
- [15] D. Dupuis, O. Mathieu, S. Boucard, S. Jeol, J. Duchet-Rumeau, "Nanocomposites à nanocharge lamellaires". *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. AM 3223.
- [16] P. Amarelis, "Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicates lamellaires : Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse". Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (2005).
- [17] S. Bizet, "Nanomatériaux hybridés organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédrique(POSS™) avec des monomères méthacrylates". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2004).

- [18] M. W. Lertwimolnun, "Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2006).
- [19] L. Le Pluart, "Nanocomposite Epoxyde/Amine/Montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2002).
- [20] N.H. Kim, S. V. Malhotra, M. Xanthos, "Modification of cationic nanoclays with ionic liquids", *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 29-35, (2006).
- [21] S. Hibon, "Elaboration de formulations Polyuréthane /Nanocharges minérales: Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux". Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2006).
- [22] H.R.Fischer, L.H.Gielgens, T.P.M.Koster, "Nanocomposites from Polymers and Layered Minerals", *Acta Polymerica*, 50, 122-126, (1999).
- [23] J. Ma, Z. Qi, Y.Hu, "Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 3611-3617, (2001).
- [24] N.T.Thanh Van, "Elaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/ silicates lamellaires en milieu supercritique". Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2007).
- [25] N. N. Bhiwankar, R. A. Weiss, "Melt intercalation/exfoliation of polystyrene sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers", *Polymer*, 47, 6684-6691, (2006).
- [26] D.Wang, C. A. Wilkie, "In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 80, 171-182 (2003).
- [27] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul, "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight", *Polymer*, 42, 9929-9940, (2001).
- [28] M. Zanetti, S. Lomakina, G. Camino, "Polymer layered silicate nanocomposites", *Macromolecular Materials Engineering*, 279, 1-9, (2000).

- [29] M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science Engineering*, 28, 1-63, (2000).
- [30] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Using a Maleic anhydride-Modified Polypropylene Oligomer", *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87-92 (1998).
- [31] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay", *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1918-1922 (2000).
- [32] P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Muelhaupt, "Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification", *Macromolecular Materials Engineering*, 275, 8-17, (2000).
- [33] W. Xu, G. Liang, W. Wang, S.P. Tang, P. He, W.P. Pan, "PP-PP-g-MAH-Org-MMT nanocomposites. I: intercalation behavior and microstructure", *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 3225-3231, (2003).
- [34] W. Lertwimolnum, B. Vergnes, "Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène/argile", *Rhéologie*, 5, 27-35, (2004).
- [35] E. Pavlidou, D. Bikiaris, A. Vassiliou, M. Chiotelli, G. Karayannidi, "Mechanical properties and morphological examination of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing PP-g-MA as compatibiliser", *Journal of Physics: Conference Series*, 10, 190-193, (2005).
- [36] H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposite", *Polymer*, 42, 9513-9522, (2001).
- [37] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix", *Polymer*, 46, 3462-3471, (2005).

- [38] P. Peltola, E. Valipakka, J. Vuorinen, S. Syrijaia, K. Hanhi, "Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, 46, 995-1000, (2006).
- [39] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, N. Sato, "Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding-Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry", *Polymer*, 44, 2933-2937, (2003).
- [40] M. Kato, M. Matsushita, K. Fukumori, "Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite", *Polymer Engineering and Science*, 44, 1205-1211, (2004).
- [41] J. Li, M.T. Ton-That, W. Leelapornpisit, L.A. Utracki, "Melt compounding of polypropylene-based clay nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, 47, 1447-1458, (2007).
- [42] L. Zhu, M. Xanthos, "Effects of processing conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1891-1899, (2004).
- [43] M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, "Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites", *Polymer*, 46, 10237-10245, (2005).
- [44] J. W. Gilman, "Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicates (clay) nanocomposites", *Applied Clay Science*, 15, 31-49, (1999).
- [45] H. Krump, A.S. Luyt, I. Hudec, "Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites", *Materials Letters*, 60, 2877-2880, (2006).
- [46] M. Zanetti, G. Camino, P. Reichter, R. Mülhaupt, "Thermal behaviour of polypropylene layered silicate nanocomposite", *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 176-180, (2001).
- [47] X. Liu, Q. Wu, "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation", *Polymer*, 42, 10013-10019 (2001).

- [48] D.C. Lee, L.W. Jang, "Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1117-1122 (1996).
- [49] P. Svoboda, C. Zeng, H. Wang, L.J. Lee, D.L. Tomasko, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1562-1570, (2002).
- [50] Jean-Claude Giannotta "Les aspects de l'Eco-Conception appliquée aux produits plastiques". CARMA IPFM, Club Matériaux, (2005).
- [51] S. Solariski, "Développement de nouveaux filaments de polylactides nanocomposites", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [52] X.Lefebvre, "Fissuration fragile du polyamide 11 : mécanisme et durée de vie en fluage", Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, (2002).
- [53] H. Ben Romdhane, journées sur les polymères et leurs applications, "Utilisation des films en polymères dans l'emballage". URSAM – FST, INRAP, (2002).
- [54] F. Geradi, "Emballage plastique et réglementation environnementale", Chambre syndicales des emballages en matières plastiques (CSEMP), (2007).
- [55] J.P. Arlie, "Les thermoplastiques de grand tonnage, caractéristiques techniques et économiques". 2^{ème} Edition TECHNIP, (1987).
- [56] N. Temimi-Maaref, "Comportement thermomécanique et rupture de polypropylènes. Etude expérimentale et modélisation". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [57] C. Duval, "Le polypropylène". *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. AM 3320.
- [58] S. Fuzessery, *Monographies*, "Le polypropylène". *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. A3320.
- [59] N. Khelidj, "Vieillessement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire". Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2006).

- [60] S. Rouif, "Modifications physico-chimiques des plastiques par ionisation", Technique de l'ingénieur. Ref, AM3039.
- [61] R. Arnaud, J.L. Gardette, J. Lacoste, A. Rivaton, « Photoprotection des matériaux polymères synthétiques, Actualité chimique : Supplément: la photochimie », (1994).
- [62] C. Angelloz, L. Caramaro, P. Laine, J. Vaija, "Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées". NS 258, (2005).
- [63] T. Devanne, "Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde". Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2003).
- [64] N.S .Allen, M. Edge, "Fundamentals of polymer degradation and stabilization", Elsevier Applied Science, London- New York, 75, (1992).
- [65] J. Verdu, " Vieillissement des plastiques", Edition AFNOR Technique, Paris (1984).
- [66] A. Tidjani, Y. Watanabe, "Study of the Effect of γ -Dose Rate on the Oxidation of Polypropylene", Journal of Applied Polymer Science, 60, 1839-1845, (1996).
- [67] J.P. Mercier, E. Maréchal, "Chimie des polymères, Synthèses, Réactions, Dégradations". Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, (1996).
- [68] N. Touati, M. Kaci, H. Ahouari, S. Bruzaud, Y. Grohens, "The Effect of γ -irradiation on the structure and properties of poly(propylene)/clay nanocomposites", Macromolecular Materials Engineering, 292, 1271-1279, (2007).
- [69] H. Lu, Y. Hu, Q.Kong, Y.Cai, Z.Chen, W.Fan, "Influence of gamma irradiation on high density polyethylene/ethylene-vinyl acetate/clay nanocomposites", Polymers for Advanced Technologies, 15, 601-605, (2004).
- [70] M. L. Cerrada, V. Rodriguez-Amor, E. Perez j, "Effects of clay nanoparticles and electron irradiation in the crystallization rate of syndiotactic polypropylene", Polymer Science Part B: Polymer Physics, 45, 1068-1076, (2007).
- [71] B. Mailhot, S. Morlat, J.L. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, J.F.Gérard, "Photodegradation of polypropylene nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, 82, 163-167, (2003).

- [72] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, J.L.Gardette, "Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Influence of nanoclay and compatibilizing agent", *Chemical Materiel*, 16, 377-383, (2004).
- [73] H. Qin, S. Zhang, H. Liu, S. Xie, M. Yang, D. Shen, "Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites", *Polymer*, 46, 3149-3156, (2005).
- [74] H. Qin, C. Zhao, S. Zhang, G. Chen, M. Yang, "Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, 81, 497-500, (2003).
- [75] Y. Xu, J. Yang, Y. Xu, "Thermooxidation effects on the structuring of molten polypropylene-clay nanocomposites", *Polymer International*, 55, 681-687, (2006).
- [76] F. Bertini, M. Canetti, G. Audisio, G. Costa, L. Falqui, "Characterization and thermal degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 600-605, (2006).
- [77] S. Adjabi, "Méthodes statistiques de la prévision», *Laboratoire de Modélisation et d'Optimisation des Systèmes (LAMOS)*, Université de Bejaia, (2003).
- [78] M. Kaci, T. Sadoun, K. Moussaceb, N. Akroune, "Modeling of degradation of unstabilized and HALS stabilized LDPE films under thermo-oxidation and natural weathering conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 3284-3292 (2001).
- [79] V.Kafarov, "Méthodes cybernétiques et technologie chimique", *Editions Mir*, Moscou, (1974).
- [80] M.Kaci, S.Ymmel, N.Djama, H.Djidjeli, F.Rezgui, T.Sadoun, "Application du modèle de Barr-Kumarakulasinghe à l'étude de la cinétique de dégradation de films PEBD", *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 9, 185-192, (1999).
- [81] S.H.Hamid, W.H.Prichard, "Mathematical modeling of weather-induced degradation of polymer properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 651-678, (1991).
- [82] C. Albano, J. Reyes, M.N. Ichazo, J. González, M. Rodríguez, "Effects of the high doses of irradiation on the mechanical properties of PS/PP blends", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, 485-488, (2003).
- [83] M. Kaci, H. Djidjelli, T. Boukedami, "Study of the effect of gamma irradiation on the structure and properties of metallocene linear low density polyethylene containing hundred amines», *Polymer bulletin*, 60, 387-395, (2007).

- [84] Z. Amalou, "Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides". Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, (2006).
- [85] J. Li, C. Zhou, G. Wang, D. Zhao, "Study on Rheological Behavior of Polypropylene/Clay Nanocomposite", *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3609-3617, (2003).
- [86] X. Buch, "Dégradation thermique et fluage d'un Adhésif structural époxyde". Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, (2000).
- [87] M. Bastard, "Etude de la durabilité de pièces thermoplastiques. Application au polyoxyméthylène » Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2006).
- [88] M. Kaci, C. Remili, R. Khima, T. Sadoun, "Study of the effects of gamma irradiation on the structure and physical properties of low density polyethylene films containing hindered amine stabilizers", *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 724-729, (2003).
- [89] M.Kaci, " Etude de vieillissement naturel à Bejaia et du photovieillissement accéléré de films de PEBD stabilisé par le Tinuvin 783". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Sétif (2002).
- [90] M. Délqué, "Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma ", Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Paris, (2007).
- [91] A. Perriot, "Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice", Thèse de doctorat. Université de Paris VI, (2005).
- [92] Z. Stojanovic, Z. K. Popovic, S. Galovic, D. Milicevic, E. Suljovrujic, "Crystallinity changes and melting behavior of the uniaxially oriented iPP exposed to high doses of gamma radiation", *Polymer Degradation and Stability*, 87, 5279-286, (2005).
- [93] A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee, "Review, polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement", *Thermochimica Acta*, 453, 75-96, (2007).
- [94] M. Diagne, M. Gueye, L. Vidal, A. Tidjani, "Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay ", *Polymer Degradation and Stability*, 89, 418-426, (2005).

- [95] S. Ray, M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progress Polymer science*, 28, 1539-1641, (2003).
- [96] R. Wagener, T.J.G. Reisinger, "A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites", *Polymer*, 44, 7513-7518, (2003).
- [97] J. W. Lee, M. H. Kim, W. M. Choi, O. O. Park, "Effects of organoclay modification on microstructure and properties of polypropylene-organoclay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1752-1759,(2006).
- [98] S.Y. Gu, J. Ren, Q. F. Wang, "Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 91,2427-2434, (2004).
- [99] K. Wang, S. Liang, J. Deng, H. Yang, Q. Zhang, Q. Fu, X. Dong, D. Wang, C. C. Han, "The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites", *Polymer*, 47, 7131-7144, (2006).
- [100] W.Y. Wang, F.B. Chen, K.C. Wu, J.C. Wang, "Shear rheology and melt compounding of compatibilized-polypropylene nanocomposites: effect of compatibilizer molecular weight", *Polymer Engineering and Science*, 46, 289-302,(2006).
- [101] Y. Wang, F.B. Chen, K.C. Wu, "Effect of the molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites", , *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1667-1680, (2005).
- [102] S. H. Lee, E. N. Cho, J. R. Youn, "Rheological behavior of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding in shear and elongational flows", *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3506-3515, (2007).
- [103] J.C.M.Suarez, E. E. C. Monteiro, E.B. Mano, "Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins-low density polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, 75, 143-151, (2002).
- [104] E. Deenadayalan, S. Vidhate, A. Lele, "Nanocomposites of polypropylene impact copolymer and organoclays: role of compatibilizers", *Polymer International*, 55, 1270-1276, (2006).
- [105] X. C. Zhang, R. E. Cameron, "The Morphology of irradiated isotactic polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2234-2242, (1999).

- [106] H.B. Thorat, C.S.Prabhu, K. Suresh Kumar,, M.V. Pandya, “ γ - Ray induced degradation : a comparative study for homo-and copolymers of polypropylene”, *Journal of applied polymer science*, 65, 2715-2720, (1997).
- [107] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, “Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering”, *Polymer Degradation and Stability*, 79, 385-397, (2003).
- [108] A. Rivaton, D. Lalande, J.L. Gardette, “Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 222, 187-200, (2004).
- [109] F. G. Ramos Filho, T. J. A. Milo, Marcelo S. Rabello, S. M.L. Silva, “Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite”, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 383-392, (2005).
- [110] J. L. Phylippart, C. Sinturel, R.Arnaud, J.L.Gardette, “Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene”, *Polymer degradation and Stability*, 64, 213-225, (1999).
- [111] Inderjeet Kaur, Neena Gautam, N. Deepika Khanna, “Modification of polypropylene through intercrosslinking graft copolymerization of poly(vinyl alcohol): synthesis and characterization”, *Journal Applied Polymer Science*, 107, 2238-2245, (2008).
- [112] Ayako Torikai, “Photo and radiation induced degradation of synthetic polymers: polymer structure and stability”, *Die Angewandte Makromolekulare chimie*, 216, (3878), 225-241 (1994).
- [113] M.J. Solomon, A. Somwangthanaroj, “Intercalated polypropylene nanocomposites”, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 1483-1490, (2004).
- [114] C. Albano, J. Reyes, M.N. Ichazo, J. González, M. Rodríguez, “Effects of the high doses of irradiation on the mechanical properties of PS/PP blends”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, 485-488, (2003).
- [115] J.C.M.Suarez, E.B. Mano, M.I.B. Tavares, “Tensile behavior of irradiated recycled polyolefin plastics”, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 899-909, (2000).

- [116] W.Gianelli, G.Ferrara, G.Camini, G.Pellegatti, J.Rosenthal, R.C.Trombini, "Effect of matrix feature on polypropylene layered silicate nanocomposites", *Polymer*, 46, 7037-7046, (2005).
- [117] P.Kodgire, R. Kalgaonkar, S. Hambir, N. Bulakh, j. P. Jog, "PP/clay nanocomposites: effect of clay treatment on morphology and dynamic mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1786-1792, (2001).
- [118] D. H. Kim, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, D. R. Paul, "Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio", *Polymer*, 48, 5308-5323, (2007).
- [119] C. Albano, J. Reyes, J. Gonzalez, M. Ichazo, R. Poleo, E. Davidson, "Mathematical analysis of the mechanical behavior of ⁶⁰Co-irradiated polyolefin blends with and without woodflour", *Polymer Degradation and Stability*, 73, 39-45, (2001).
- [120] S. Bruzaud, A. Bourmaud, "Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites", *Material Properties, Polymer Testing*, 26, 652-659, (2007).
- [121] L. Shen, L. Wang, Ti. Liu, C. He, "Nanoindentation and morphological studies of epoxy nanocomposites", *Macromolecular Materials Engineering*, 291, 1358-1366, (2006).
- [122] A. C. Tavares, J. V. Gulmine, C. M. Lepienski, L. Akcelrud, "The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene," *Polymer Degradation and Stability*, 81, 367-373, (2003).
- [123] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, "Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)", *Polymer Degradation and Stability*, 93, 321-328, (2008).
- [124] M.S. Rabello, J.R.White, "Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene-II. Re-crystallization of degraded molecules", *Polymer*, 6389-6399, (1997).
- [125] M. Denac, V. Musil, I. Smit, F. Ranogajec, "Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/talc composites", *Polymer Degradation and Stability*, 82, 263-270, (2003).

- [126] I. Krupa, A.S. Luyt, "Thermal and mechanical properties of LLDPE cross-linked with gamma radiation", *Polymer Degradation and Stability*, 71, 361-366, (2001).
- [127] C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. González, M. Hernández, M. Rodriguez, "Mechanical, thermal and morphological behaviour of the polystyrene/polypropylene (80/20) blend, irradiated with g-rays at low doses (0-70 kGy)", *Polymer Degradation and Stability*, 80, 251-261, (2003).
- [128] Zhang XC, Butler MF, Cameron RR, "The ductile-brittle transition of irradiated isotactic polypropylene studied using simultaneous small angle X-ray scattering and tensile deformations", *Polymer*, 41, 3797-807(2000).
- [129] A. T. Fintzou, M. G. Kontominas, A. V. Badeka, M. R. Stahl, K. A. Riganakos, "Effect of electron-beam and gamma-irradiation on physicochemical and mechanical properties of polypropylene syringes as a function of irradiation dose: Study under vacuum", *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1147-1155, (2007).
- [130] N. Yagoubi, R. Peron, B. Legendre, J.L. Grossiord, D. Ferrier, "Gamma and electron beam radiation induced physico-chemical modifications of poly(propylene)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 151, 247-254, (1999).
- [131] M. L. Lopez-Quintanilla, S. Sánchez-Valdès, L. F. Ramos de Valle, F. J. Medellín-Rodríguez, "Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4748-4756, (2006).
- [132] S. Parija, S. K. Nayak, S. K. Verma, S. S. Tripathy, "Studies on physico-mechanical properties and thermal Characteristics of polypropylene/layered silicate nanocomposites", *Polymer Composite*, 25, 646-652, (2004).
- [133] K. Saminathan, P. Selvakumar, N. Bhatnagar, "Fracture studies of polypropylene/nanoclay composite. Part II: Failure mechanism under fracture loads".¹
- [134] S.Aydın, H.Yazıcı, B. Baradan, "High temperature resistance of normal strength and autoclaved high strength mortars incorporated polypropylene and steel fibers", *Construction and Building Materials*, 22, 504-512, (2008).

¹ In Press doi:10.1016/j.polymertesting.2008.01.011

Annexe

Débit de radiation (rad/s)		Hydroperoxydes tertiaires	Hydroperoxydes secondaires	Hydroperoxydes libres
2	PP faible cristallinité	37,0 ±1,5	15,4±1,5	11,0±1,5
	PP haute cristallinité	27,0±0,7	11,4±0,7	9,6±0,7
4	PP faible cristallinité	27,6±1,6	11,9±1,6	8,9±1,6
	PP haute cristallinité	25,7±0,7	12±0,7	9,1±0,7
10	PP faible cristallinité	23,7±1,5	8,7±1,5	8,7±1,5
	PP haute cristallinité	20,7±0,7	9,1±0,7	9,1±0,7
20	PP faible cristallinité	21,8±1,5	7,5±1,5	7,5±1,5
	PP haute cristallinité	20,7±0,7	9,8±0,7	7,8±0,7
10	PP faible cristallinité	18,0±0,4	8,9±0,4	4,6±0,4
	PP haute cristallinité	15,3±0,3	7,0±0,3	3,5±0,3

Acides	Cétones	Alcools tertiaires	Esters	γ Lactones	Per-esters
6,3±1,5	41,5±1,5	2,1±1,5	22,0±1,5	2,0±1,5	6,5±1,5
5,3±0,7	35,0±0,5	3,0±0,7	15,5±0,7	1,1±0,7	5,5±0,7
4,0±1,6	27,6±1,6	1,2±1,6	12,6±1,6	1,2±1,6	4,1±1,6
3,9±0,7	24,8±0,7	1,1±0,7	11,4±0,7	1,1±0,7	3,9±0,7
3,5±1,5	21,6±1,5	0,9±1,5	10,5±1,5	0,8±1,5	3,5±1,5
3,7±0,7	21,4±0,4	1,3±0,7	10,0±0,7	1,3±0,7	3,7±0,7
2,3±1,5	19,0±1,5	0,7±,5	9,6±1,5	1,9±1,5	4±1,5
1,8±0,7	19,1±0,7	1,0±0,7	7,8±0,7	1,1±0,7	2,3±0,7
2,0±0,4	8,4±0,4	2,0±0,4	3,1±0,4	0,4±0,4	1,2±0,4
1,7±0,3	7,6±0,3	1,6±0,3	2,7±0,3	0,4±0,3	1,0±0,3

Tableau 8 : Concentration en mmole/l des produits d'oxydation issus de l'irradiation gamma du polypropylène avec une dose de 25 kGy.

Dose de radiation (kGy)	PP	PP/PP-g-MA	PP/OMMT	PP/OMMT/PP-g-MA
0	0,005477	-0,0000274	-0,002696	-0,005451
2,5	0,00066647	0,00099545	-0,0002963	-0,0013250
5	-0,0025197	0,00341036	0,00298178	0,00359265
7,5	-0,0041486	0,00715192	0,00710274	0,00926432
10	-0,0042871	0,0121547	0,0120312	0,0156522
12,5	-0,0030021	0,01835326	0,01773173	0,02271853
15	-0,0003606	0,02568219	0,02416893	0,03042555
17,5	0,0035705	0,03407604	0,03130735	0,03873549
20	0,0087242	0,0434694	0,0391116	0,0476106
22,5	0,01503358	0,05379683	0,04754625	0,05701311
25	0,02243169	0,06499291	0,05657588	0,06690525
27,5	0,03085158	0,07699221	0,06616507	0,07724927
30	0,0402263	0,0897293	0,0762784	0,0880074
32,5	0,05048891	0,10313875	0,08688046	0,09914188
35	0,06157246	0,11715514	0,09793583	0,11061495
37,5	0,07341001	0,13171303	0,10940908	0,12238884
40	0,0859346	0,146747	0,1212648	0,1344258
42,5	0,09907929	0,16219162	0,13346757	0,14668806
45	0,11277714	0,17798146	0,14598198	0,15913785
47,5	0,12696119	0,1940511	0,15877259	0,17173742
50	0,1415645	0,2103351	0,171804	0,184449
52,5	0,15652012	0,22676804	0,18504078	0,19723483
55	0,17176111	0,24328449	0,19844753	0,21005715
57,5	0,18722052	0,25981902	0,2119888	0,22287819
60	0,2028314	0,2763062	0,2256292	0,2356602
62,5	0,2185268	0,29268061	0,2393333	0,24836541
65	0,23423979	0,30887681	0,25306568	0,26095605
67,5	0,2499034	0,32482939	0,26679092	0,27339437
70	0,2654507	0,3404729	0,2804736	0,2856426
72,5	0,28081474	0,35574193	0,29407831	0,29766298
75	0,29592856	0,37057104	0,30756963	0,30941775
77,5	0,31072523	0,3848948	0,32091213	0,32086914
80	0,3251378	0,3986478	0,3340704	0,3319794
82,5	0,33909932	0,4117646	0,34700902	0,34271076
85	0,35254284	0,42417976	0,35969258	0,35302545
87,5	0,36540141	0,43582787	0,37208564	0,36288572
90	0,3776081	0,4466435	0,3841528	0,3722538
92,5	0,38909595	0,45656121	0,39585863	0,38109193
95	0,39979801	0,46551559	0,40716773	0,38936235
97,5	0,40964735	0,47344119	0,41804465	0,39702729
100	0,418577	0,4802726	0,428454	0,404049

Tableau 19 : valeurs estimées par le modèle de l'indice des carbonyles du PP vierge, PP/PP-g-MA et des nanocomposites PP/OMMT et du PP/OMMT/PP-g-MA en fonction de la dose de radiation gamma.

