

N° Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2019

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :

**ABBAS Noumidia**

**MADAOUI Ouerdia**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02** en :

Filière : **CHIMIE**

Option : **Chimie des matériaux**

**Thème :**

**Elaboration et caractérisation d'un matériau nanocomposite**

**Devant le jury composé de :**

Mme H. LARBI	MCB	UAMOB	Présidente
Mr A. BOUDAA	MAA	UAMOB	Encadreur
Mme N. HAMRI	MAA	UAMOB	Examinatrice
Mme K. LANASRI	MAA	UAMOB	Examinatrice

**Année universitaire 2018-2019**

# Remerciements

On tient tout d'abord à remercier Mr A. BOUDAA, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être l'encadreur de ce mémoire et aussi avec tous ces conseils qu'il a pu nous donner au cours de ces cinq ans d'étude. Nous tenons également à remercier Mme H. LARBI pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme N. HAMRI et Mme L. LANASRI pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail. A la fin, on remercie nos parents qui nous ont soutenus, encouragés et conseillés tout au long de ce travail de fin d'étude sans oublier nos camarades pour les bons moments passés ensemble durant notre parcours universitaire. On en profite pour remercier particulièrement les techniciens du laboratoire pour leurs aides diverses et qui se sont toujours montrés disponibles.

## Sommaire

Liste des figures .....	1
Liste des tableaux .....	4
Liste d'abréviations et symboles .....	5

Introduction.....	1
-------------------	---

### Chapitre I : Nanocomposites: polymère-nanocharge

I-1- Généralités sur les nanocomposites.....	3
I-1-1- Les constituants des nanocomposites.....	4
I-2- Les Argiles lamellaires : Nanocharges.....	5
I-2-1- Morphologie des Argiles.....	6
I-2-2- La Montmorillonite ... ..	8
I-2-2-1- Caractéristiques physiques de la montmorillonite.....	10
I-2-3- Interactions entre les surfaces des feuillets d'argile.....	12
I-2-4- Modification organophile des argiles.....	12
I-3- Les polymères .....	15
I-3-1- Le polyéthylène.....	16
I-3-2- Le polyéthylène à haute densité (PEHD).....	17
I-3-3- Le polyéthylène téréphtalate (PET) .....	17
I-3-3-1- Microstructure du polyéthylène téréphtalate (PET) .....	19
I-3-3-2- Valorisation mécanique des bouteilles du PET en fibres de polyester.....	19
I-3-3-3- Propriétés nécessaires de PET recyclé.....	19
I-3-3-4- Fabrication de fibre de polyester à base de PET recyclé.....	20
I-3-3-5- Diagramme de valorisation de PET .....	21
I-3-4- Traitement de surface des fibres .....	21
I-3-4-1- Modification chimique (traitement avec de la soude) .....	21
I-3-5- Propriétés et applications des fibres de PET .....	22
I-4- Adhésion interfaciale fibre/matrice .....	23
I-5- Dispersion des argiles dans une matrice polymère .....	24
I-5-1- Méthodes de dispersion des montmorillonites dans les systèmes polymères :	
Procédés de réalisation des nanocomposites polymère/argile.....	25
I-6- Les applications de nonocomposites .....	27

### Chapitre II : Etude expérimentale

II-1- Le polyéthylène à haute densité.....	28
II-2- Les fibres de PET .....	28

II-3- L'argile.....	29
II-4- Produits chimiques utilisés .....	29
II-5- l'appairage.....	30
II-6- Préparations des matériaux .....	30
II-6-1- Recyclage mécanique avec décontamination du PEHD et PET.....	30
II-6-2-Traitement de l'argile .....	32
II-6-3- Synthèse de PEHD-g-MA en solution.....	34
II-7- Incorporation des fibres PET et de nanocharges comme renforts pour matériaux nanocomposites .....	35
II-7-1- Préparation de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant.....	35
II-7-2- Préparation de nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org/fibres PET par voie solvant	36
II-7-3- Préparation de nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org /fibres PET à l'état fondu ..	36
II-8- Les caractérisations physico-chimiques de l'argile .....	37
II-8-1- Détermination du pH .....	37
II-8-2- Taux d'humidité .....	37
II-8-3- Indice de gonflement (IG) .....	38
II-8-4- Capacité d'échange cationique (CEC).....	38
II-9- Méthodes de caractérisations .....	38
II-9-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	38
II-9-2- Analyse de diffraction des rayons X (DRX) .....	40
II-9-3- Microscopie optique .....	41

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III-1- Caractérisation physicochimique.....	42
III-2- Caractérisations spectrales des matériaux utilisés .....	43
III-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	43
III-2-2- Analyse par diffraction des rayons X.....	46
III-3- Caractérisations spectrale des nanocomposites élaborés .....	48
III-3-1- Analyses IRTF.....	48
III-3-2- Analyse par microscopie optique .....	52

<b>Conclusion</b> .....	53
-------------------------	----

<b>Perspectives</b> .....	55
---------------------------	----

<b>Références</b> .....	56
-------------------------	----

<b>Annexe</b> .....	61
---------------------	----

<b>Résumé</b> .....	67
---------------------	----

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1</b> : Morphologie d'un nanocomposite.....	3
<b>Figure I-2</b> : Différentes familles de matrice.....	4
<b>Figure I-3</b> : Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.....	5
<b>Figure I-4</b> : Structure des minéraux argileux.....	6
<b>Figure I-5</b> : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	8
<b>Figure I-6</b> : Structure multi échelle de la montmorillonite.....	9
<b>Figure I-7</b> : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.....	10
<b>Figure I-8</b> : Surfaces externe et interne d'une particule argileuse (smectite).....	11
<b>Figure I-9</b> : Argile gonflante après hydratation.....	12
<b>Figure I-10</b> : Différents types de tensioactifs.....	13
<b>Figure I-11</b> : Modification par échange cationique.....	14
<b>Figure I-12</b> : Processus d'échange cationique entre cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et les ions alkylammonium.....	14
<b>Figure I-13</b> : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets.....	15
<b>Figure I-14</b> : Mécanisme de polymérisation de l'éthylène en polyéthylène.....	16
<b>Figure I-15</b> : Réactions de synthèse du PET.....	18
<b>Figure I-16</b> : Motif de répétition du PET.....	18
<b>Figure I-17</b> : Maille triclinique du PET par Daubenay et al.....	19
<b>Figure I-18</b> : Cristallites caractéristiques des polymères semi-cristallins à faible taux de cristallinité.....	20
<b>Figure I-19</b> : Diagramme de valorisation mécanique de PET.....	21
<b>Figure I-20</b> : Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu alcalin.....	22
<b>Figure I-21</b> : Les différentes structures des nanocomposites lamellaires.....	24
<b>Figure I-22</b> : Schéma de la technique de polymérisation in situ.....	25
<b>Figure I-23</b> : Schéma de la technique de l'utilisation de solvant.....	26
<b>Figure I-24</b> : Schéma de la technique du mélange à l'état fondu.....	26

<b>Figure II-1</b> : PEHD recyclé.....	28
<b>Figure II-2</b> : Les fibres de PET recyclée.....	28
<b>Figure II-3</b> : L'argile brute.....	29
<b>Figure II-4</b> : Pied à coulisse.....	31
<b>Figure II-5</b> : Fibres PET traitées.....	32
<b>Figure II-6</b> : Argile organophile.....	33
<b>Figure II-7</b> : Structure moléculaire du PEHD-g-MA.....	34
<b>Figure II-8</b> : Montage de synthèse de PEHD-g-MA.....	34
<b>Figure II-9</b> : PEHD-g-AM broyé.....	35
<b>Figure II-10</b> : Montage de synthèse de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant.....	35
<b>Figure II-11</b> : Nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org.....	36
<b>Figure II-12</b> : Nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org/fibre PET par voie solvant.....	36
<b>Figure II-13</b> : La synthèse de nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org/fibres PET à l'état fondu.....	37
<b>Figure II-14</b> : Nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org/fibres PET .....	37
<b>Figure II-15</b> : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR.....	39
<b>Figure II-16</b> : Schéma du principe de fonctionnement de la DRX.....	41
<b>Figure III-1</b> : Tracé de la conductance en fonction du volume de MgSO <sub>4</sub> .....	42
<b>Figure III-2</b> : Spectres infrarouge de PEHD et PEHD-g-AM.....	44
<b>Figure III-3</b> : Spectre infrarouge de la paillette PET avant traitement thermique.....	44
<b>Figure III-4</b> : Spectres infrarouge de la fibre PET avant et après traitement par NaOH.....	45
<b>Figure III-5</b> : Spectres infrarouge de l'argile brute et MMT-Na, MMT-Org.....	46
<b>Figure III-6</b> : Diffractogrammes RX de PEHD.....	46
<b>Figure III-7</b> : Fibres non traités.....	47
<b>Figure III-8</b> : Fibres PET traités par le NaOH.....	47
<b>Figure III-9</b> : Diffractogrammes RX de l'argile brute.....	48
<b>Figure III-10</b> : Spectre infrarouge de nanocomposite a base de PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant.....	49

<b>Figure III-11</b> : Interactions entre les groupements anhydride maléique de PEHD-g-AM et les groupements hydroxyles de l'argile .....	49
<b>Figure III-12</b> : Spectre infrarouge de nanocomposite a base de PEHD-g-AM/MMT-Org/Fibre PET par voie solvant.....	50
<b>Figure III-13</b> : Spectre infrarouge de nanocompositea base de PEHD-g-AM/MMT-Org/Fibre PET par voie fondu.....	51
<b>Figure III-14</b> : Spectre infrarouge des nanocomposites PEHD-g-AM/MMT-O /Fibre PET par voie fondu et solvant.....	51
<b>Figure III-15</b> : Micrographies optiques des échantillons (agrandissement x40). (a) PEHD-g-AM, (b) PEHD-g-AM/MMT-O /Fibre PET, préparé par voie fondu, (c) PEHD-g-AM/MMT-O /Fibre PET, préparé par voie solvant.....	52

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Classification des phyllosilicates.....	7
<b>Tableau I-2</b> : Comparaison entre une charge classique (fibre de verre) et une charge nanométrique exfoliée (argile).....	9
<b>Tableau I-3</b> : La CEC pour les principales familles argileuses.....	10
<b>Tableau I-4</b> : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileuses.....	11
<b>Tableau I-5</b> : Les principales propriétés du polyéthylène à haute densité.....	17
<b>Tableau II-6</b> : Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé.....	20
<b>Tableau I-7</b> : Propriétés physiques et mécaniques de fibres de PET.....	23
<b>Tableau II-1</b> : Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).	29
<b>Tableau II-2</b> : Le pH mesuré pendant les différents lavages.....	30
<b>Tableau III-1</b> : Propriétés de l'argile utilisée.....	42
<b>Tableau III-2</b> : Propriétés physiques de PEHD et de PET.....	43



## Liste des abréviations et symboles

**A°** : Angström.

**Al** : Aluminium.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Alumine, ou oxyde d'aluminium.

**AM** : Anhydride maléique.

**°C** : Degré Celsius.

**Ca<sup>2+</sup>** : Ion de calcium.

**CaCO<sub>3</sub>** : Carbonate de calcium.

**CaO** : Oxyde de calcium.

**CEC** : Capacité d'échange cationique.

**cm** : Centimètre.

**d** : Distance interlamellaire.

**d001** : La distance interfolière.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**e** : Epaisseur.

**Ech** : Echantillon.

**g** : Gramme.

**h** : Heure.

**IRTF** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**K<sup>+</sup>** : Ion de potassium.

**K<sub>2</sub>O** : Oxyde de potassium.

**L** : Longueur.

**Li<sup>+</sup>** : Ion de lithium.

**M** : Masse molaire.

**m<sup>2</sup>** : Mètre carré.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**meq/100g** : Milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

**Mg<sup>2+</sup>** : Ion de magnésium.

**MgO** : Oxyde de magnésium.

**mL** : Millilitre.

**mm** : Millimètre.

**MMT**: Montmorillonite.  
**MMT-Na** : Montmorillonite sodique.  
**MMT-Org** : Montmorillonite organophile.  
**MPa** : Méga Pascale.  
**Na<sup>+</sup>** : Ion de sodium.  
**Na<sub>2</sub>O** : Oxyde de sodium.  
**nm** : Nanomètre.  
**OH** : Hydroxyde.  
**O** : Oxygène.  
**PA** : Polyamide.  
**PE** : Polyéthylène.  
**PEBD** : Polyéthylène à basse densité.  
**PEHD** : Polyéthylène à haute densité.  
**PEHD-g-AM** : Polyéthylène à haute densité greffé par l'anhydride maléique.  
**PET** : Polyéthylène téréphtalate.  
**PC** : Polycarbonate.  
**pH** : Potentiel hydrogène.  
**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle.  
**PP** : Polypropylène.  
**ppm** : Partie par million.  
**PS** : Polystyrène.  
**PVC** : Polychlorure de vinyle.  
**r** : Rayon.  
**RX** : Rayon X.  
**SiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de silicium.  
**T**: Température.  
**t** : Temps.  
**T<sub>eb</sub>** : Température d'ébullition.  
**T<sub>f</sub>** : Température de fusion.  
**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.  
**TiO<sub>3</sub>** : Trioxyde de titane.  
**TiO<sub>2</sub>** : Oxyde de titane.

**TO** : Tétraédrique, octaédrique.

**TOT** : Tétraédrique, octaédrique Tétraédrique.

**TOTO** : Tétraédrique, octaédrique, Tétraédrique, octaédrique.

**trs/min** : Tours par minute.

**V** : Volume.

**ZnO** : Oxyde de zinc.

**μm** : Micromètre.

**ρ** : Masse volumique.

## **Introduction générale**

Les polymères et leurs composites ont souvent joué, avec succès, un rôle de substitution aux matériaux métalliques et céramiques. Dans certaines applications les matériaux polymères ont pu offrir une alternative au verre et à l'aluminium en aéronautique qui sont de plus en plus remplacés par les matériaux composites à matrice polymère. Du fait de leur légèreté et la facilité de mise en œuvre.

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (talc, fibre de verre ...), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques [1] et physiques de la matrice pour un cout de revient modéré.

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille submicronique, les nanocomposites. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans une vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatique. Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application [2,3] comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire etc...

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à base de polyéthylène renforcé par des charges (montmorillonite). La charge minérale doit être organophile pour permettre sa dispersion dans le polymère [4]. Les propriétés d'échange de l'assemblage organique inorganique jouent ainsi un rôle important dans la compatibilité entre la charge et le polymère.

Dans ce travail, nous présentons un aspect à savoir, une charge dite fonctionnelle, en utilisant comme compatibilisant une molécule organique, ceci dans le but d'obtenir une meilleur immobilisation et dispersion possibles. La caractérisation de la structure et de la morphologie des nanocomposites obtenus est l'objectif principal de ce mémoire. Les résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail sont présentés, l'ensemble s'articule sur trois chapitres.

Dans le premier chapitre, des généralités sont données sur les nanocomposites et les matériaux utilisés à savoir l'argile et les polymères (PET et PEHD).

Nous présentons ensuite, dans le deuxième chapitre, les différentes étapes du procédé de valorisation des bouteilles PET en fibres de polyester, ainsi quelles modifications survenues sur les matériaux utilisés tels que l'argile et le polyéthylène à haute densité (PEHD) et on décrit également les procédés de préparation de nos nanocomposites et les méthodes de caractérisation utilisées.

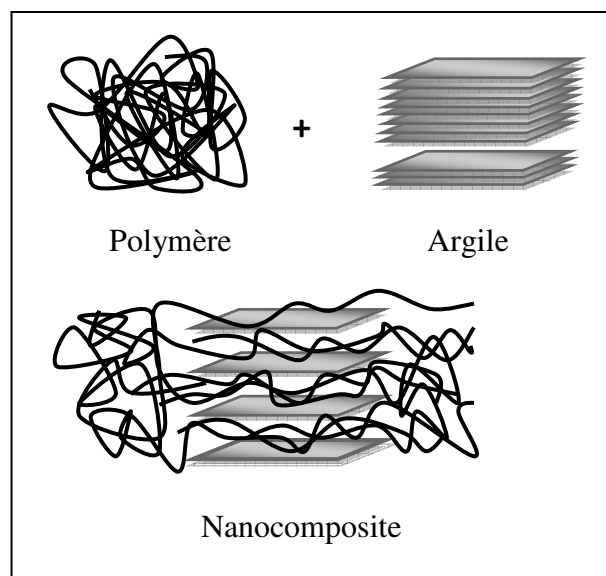
Le troisième chapitre sera consacré aux discussions des résultats obtenus concernant la caractérisation de nos matériaux élaborés.

Enfin, la conclusion générale et les différentes perspectives de ce travail sur les nanocomposites viennent terminer ce mémoire.

### I-1- Généralités sur les nanocomposites

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé ou multiphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être, métallique (aluminium, magnésium ou zinc,...), céramique (oxydes : ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>3</sub>,... carbures ou nitrures...), ou polymère.

Le rôle du renfort est d'améliorer la ténacité du matériau ou d'apporter un renforcement mécanique (charge plus rigide que la matrice). Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur les matériaux composites à matrice polymère, **figure I-1**.



**Figure I-1** : Morphologie d'un nanocomposite [5].

Les premiers nanocomposites, à base d'argile, semblent avoir été réalisés par Blumstein en 1961. Il a réussi à polymériser des monomères vinyliques intercalés dans une argile de type montmorillonite [6]. Des nanocomposites de type nylon6-argile ont été obtenus par polymérisation du caprolactame entre les feuillets d'une argile montmorillonite organophile [7,8]. Le résultat fut une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques du matériau initial.

Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 qu'ont été publiées les premières études consacrées à l'influence de la taille des renforts sur le comportement mécanique de polymère chargé.

Sumita et al. [9], ont ainsi traité l'influence positive de l'introduction ultrafine dans des matrices thermoplastiques. A l'issue de ces travaux, il a été démontré que l'effet de renforcement est d'autant plus important que la taille de la charge est faible et que la tension de surface de la matrice est importante.

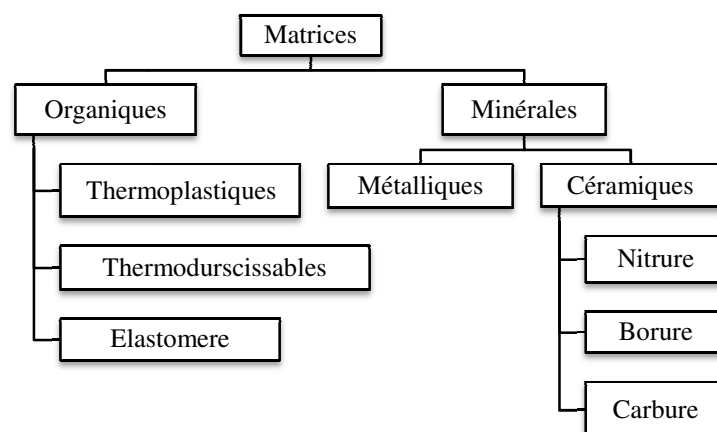
La particularité des nanocomposites comparée aux matériaux composites classiques est leur excellentes propriétés tels que le facteur de forme élevé, la température de déformation à la chaleur, la réduction de la perméabilité aux gaz, retard au feu et l'amélioration des propriétés mécaniques en comparaison avec le polymère pur [10,11].

### I-1-1- Les constituants des nanocomposites

#### ➤ Les matrices

Contrairement aux matériaux composites classiques à dévire matrices **figure I-2**, les nanocomposites peuvent être élaborées à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- **Les thermoplastiques** (PP, PS, PA, PVC, PE, PMMA, PC...) : soient amorphes ou semi-cristallins sont les plus améliorés.
- **Les thermodurcissables** (époxy, polyester insaturé...) : Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois. En effet, après polymérisation en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, les thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les matrices thermoplastiques.
- **Les élastomères** : Sont des polymères amorphes (caoutchouc) présentant des propriétés élastiques, obtenus après réticulation. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture.



**Figure I-2** : Différentes familles de matrice [12].

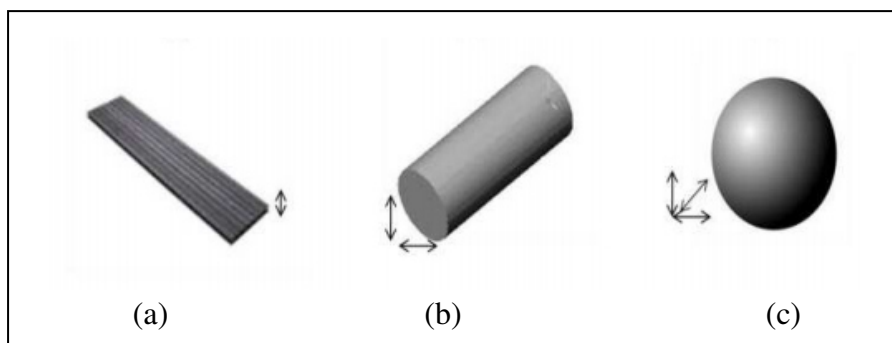
### ➤ Les renforts

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres. Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) lors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites, on trouve principalement :

- La silice.
- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (l'argile).
- Les microfibrilles et Whiskers de cellulose.
- Les nanoparticules de carbones (fibres, tubes, lamelles...).

Dans la définition admise des nanocomposites, les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie. **Figure I-3**. On trouve alors trois classifications qui sont possibles [13].



**Figure I-3** : Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort [13].

(a) Nanocharges à une dimension nanométrique (feuillet). (b) Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanofibres). (c) Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre.

### I-2- Les Argiles lamellaires : Nanocharges

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. Elles se forment le plus souvent par altération de divers minéraux argileux (sable, calcaire.....) et se sont identifiées suite au progrès des techniques de caractérisation telles que l'analyse thermique différentielle, microscopie électronique à balayage(MEB), la diffraction des rayons X(DRX)..., cette dernière permettant de déterminer la structure des minéraux. Celles-ci peuvent effectivement présenter une très grande surface spécifique accessible au polymère. C'est la raison pour laquelle, les principales charges utilisées pour l'élaboration des nanocomposites sont des argiles.

I-2-1- Morphologie des Argiles

Les argiles sont des minéraux aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratées [14], dont les particules élémentaires sont feuillets bidimensionnels, d'où le nom de silicates lamellaire. Généralement, elles peuvent être classées en trois groupes : type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1.

- **Type TO [1:1]** : décrit un empilement où un feuillet octaédrique est juxtaposé sur un feuillet tétraédrique (Kaolinite), **figure I-4 [15]**.
- **Type TOT [2:1]** : décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est prise en sandwich entre deux feuillets tétraédriques (Illite, smectite et chlorite), **figure I-4**.
- Type TOTO [2:1:1]** : ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure [2:1], lorsqu'elle implique une couche additionnelle [16] (soit de bruche soit de gibbsite).

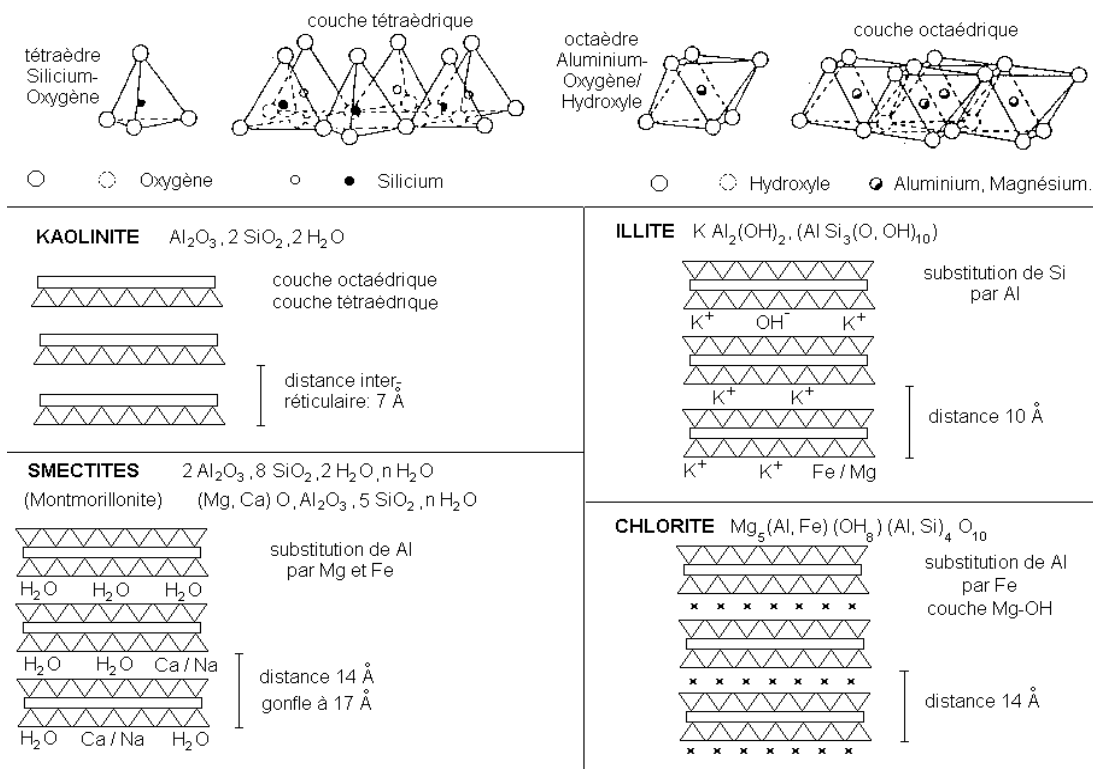


Figure I-4 : Structure des minéraux argileux.

La classification des minéraux [17] est généralement basée sur les deux critères suivants:

➤ **Type de feuillet**

Selon l'épaisseur du feuillet ou sa constitution [18], les argiles sont classées en trois familles:

- Minéraux à 7 Å ou de type 1:1 (TO) comme la kaolinite.
- Minéraux à 10Å ou de type 2:1(TOT) comme l'illite, la smectite (montmorillonite).
- Minéraux à 14 Å de type 2:1:1 (TOTO).

➤ **Charge globale du feuillet**

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [19] :

▪ **La charge permanente**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ou  $Mg^{2+}$ .

▪ **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative, elle est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce chargée positivement est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

**Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates [20].**

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1 : 1	0	Kaolinite (Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Antigorite (Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	≈ 0		Berthierines (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sup>2+</sup> <sub>6-x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	≈ 0	Pyrophyllite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
2 : 1	0.4		Hectorite (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sup>+</sup> <sub>y</sub>
	1.2	Montmorillonite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , M <sup>+</sup> <sub>y</sub> Beidellite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> ) Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , M <sup>+</sup> <sub>x</sub>	Saponite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> , M <sup>+</sup> <sub>x</sub>
2 : 1	1.2		Vermiculites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sup>3+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
	A	Illites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sup>2+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	
	1.8	$k^{+}_{x+y}$	$4K^{+}_{x-y}$
2 : 1	2	Muscovite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> k <sup>+</sup> <sub>2</sub>	Phlogopite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>
	4	Margarite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Clintonite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>

**Diocatédrriques** : un site octaédrique sur trois restes vacant.

**Triocatédrriques** : tous les sites octaédriques sont occupés.

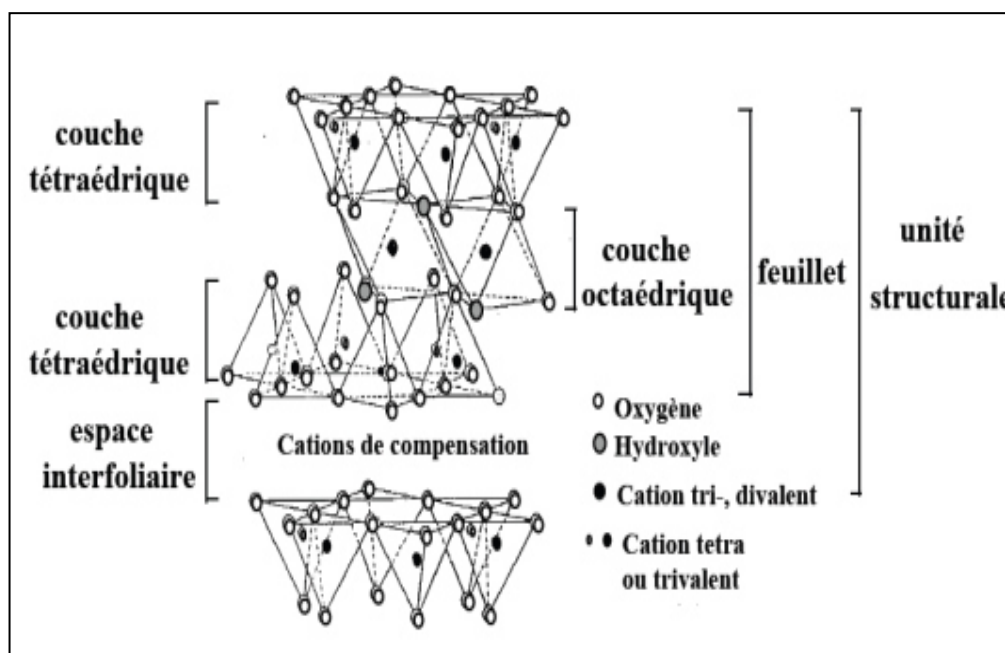
L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de bentonite. Est une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite (famille des smectites). Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux Etats-Unis [21]. Cependant, il convient de souligner qu'une bentonite peut être composée de smectites mélangées ou inter stratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite. Elle est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire...). Elle est aussi utilisée comme une charge afin d'élaborer des nanocomposites [22].

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe, également très utilisée, en raison d'un bon bilan techno-économique.

Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France [23].

### I-2-2- La Montmorillonite

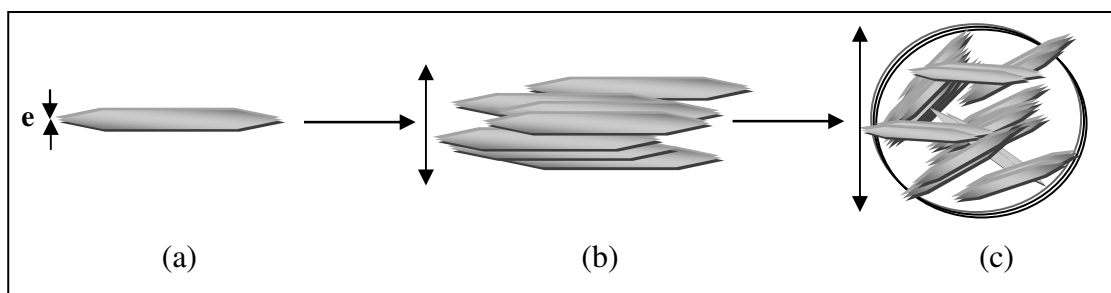
La montmorillonite est une argile lamellaire dioctaédrique de charge superficielle négative qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2:1) **figure I-5** la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire, cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van der Waals. La charpente de chaque feuillet est constituée d'un plan octaédrique intercalé entre deux plans tétraédriques. Les sommets des tétraèdres et octaèdres sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyles. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique.



**Figure I-5 :** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [21].

Les feuilles constituent la montmorillonite se présentes sous trois formes microstructures **figure I-6** :

- Le feuillet élémentaire.
- Le feuillet primaire.
- Le tactoïde ou l'agrégat.

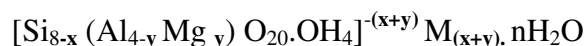


a) Le feuillet élémentaire : e= 1nm      b) particule primaire : e=8 à10 nm      c) Agrégat : e=0.1 à 10 um

**Figure I-6** : Structure multi échelle de la montmorillonite [21].

En réalité une montmorillonite naturelle contient souvent des substitutions tétraédriques en plus des substitutions octaédriques.

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire [25] :



Le complexe entre crochets indique le nombre de tétraèdres et octaèdres dans le feuillet.

$\text{M}_{(x+y)}$  : est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$X$  : est la proportion d'atomes de Si substituée par Al tétraédrique.

$Y$  : est la proportion d'atomes de Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.

Les avantages du choix de la montmorillonite sont résumés dans le **tableau I-2**, en les comparant avec ceux d'une charge classique (fibre de verre) :

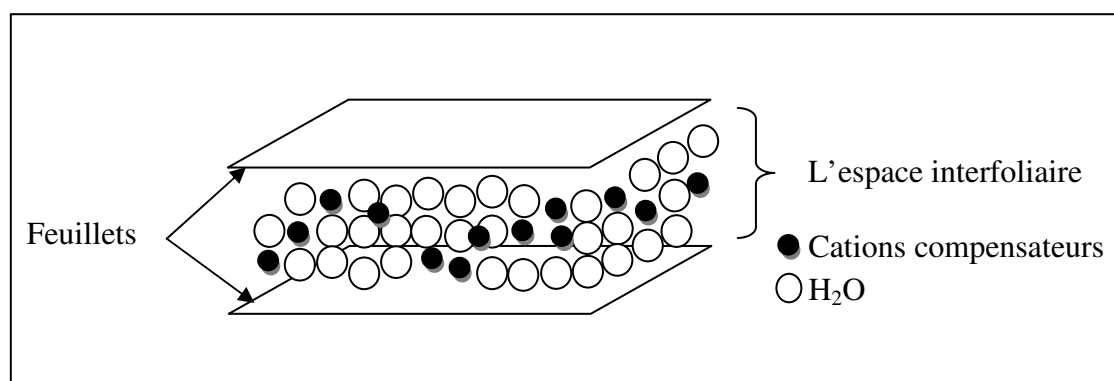
**Tableau I-2** : Comparaison entre une charge classique (fibre de verre) et une charge nanométrique exfoliée (argile).

	Fibre de verre	Argile
<b>Facteur de forme (L/e)</b>	25-40	200-1000
<b>Taux de charge (% en poids)</b>	(30 à 50)%	(2 à 6)%
<b>Attrition</b>	Oui	Non
<b>Abrasion</b>	Oui	Non
<b>Transmission</b>	Opacité	Transparence
<b>Machinerie</b>	Spéciale	Classique

### I-2-2-1- Caractéristiques physiques de la montmorillonite

#### ➤ La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) **figure I-7** afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme  $\text{Na}^+$ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le **tableau I-3**.



**Figure I-7 :** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [25].

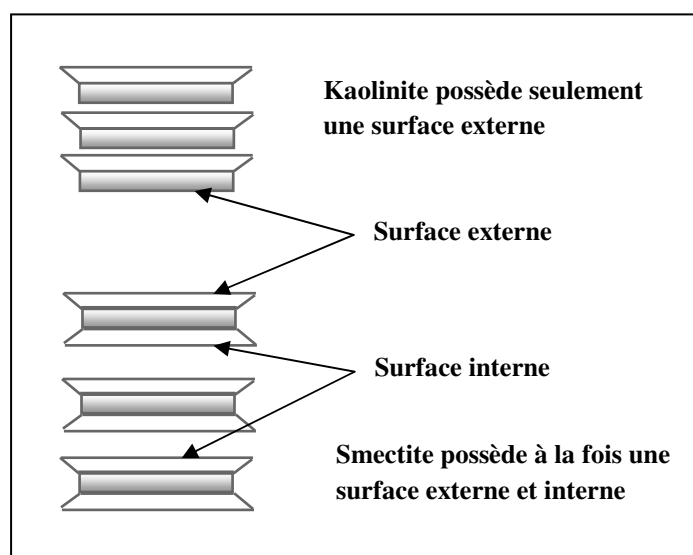
**Tableau I-3 :** La capacité d'échange cationique pour les principales familles argileuses [24].

Minérale	CEC (milliéquiv/100g)
Kaolinite	5-15
Illite	10-40
Smectites	80-150
Vermiculite	100-150
Montmorillonite	50-150
Chlorite	10-40

#### ➤ Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces interne et externe. La surface totale, comprend la surface externe comprise entre les particules argileuses et la surface interne qui elle correspond à l'espace interfoliaire [26].

En plus leur structure multi-échelle, les lamelles d'argiles se caractérisent par une surface spécifique très élevée (de 100 à 900 m<sup>2</sup>/g) par rapport à celle des autres types d'argiles et un facteur de forme L/e important (L : longueur d'une lamelle ; e : son épaisseur) de l'ordre de 100 à 150 dans le cas de la montmorillonite dans le **tableau I-4**, ceci explique qu'il suffit d'ajouter seulement quelques pourcents de charges pour engendrer de grandes interfaces entre la matrice et les feuillets. La figure I-8 représente la surface interne et externe d'une smectite.



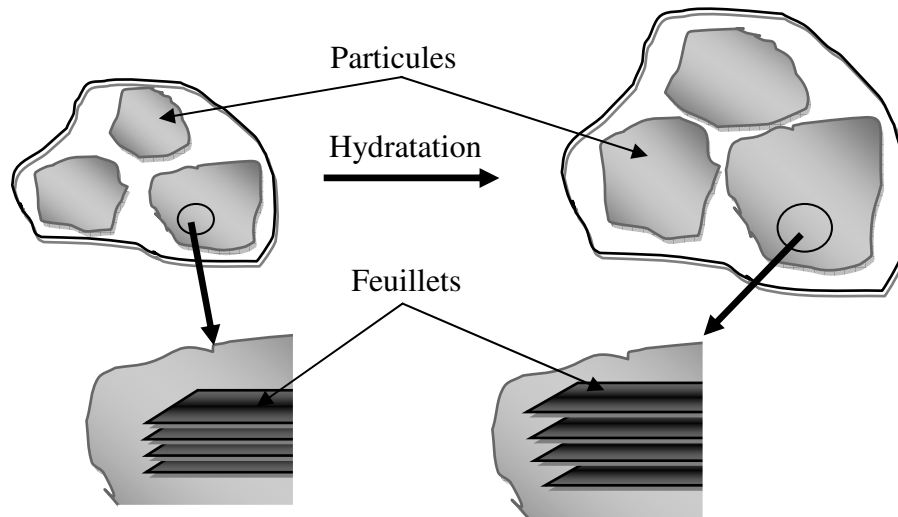
**Figure I-8** : Surfaces externe et interne d'une particule argileuse (smectite)[27].

**Tableau I-4** : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileuses [28].

Argiles \ Surfaces	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface total (m <sup>2</sup> /g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectite	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	0	100-175	100-175
Montmorillonite	750-800	80	880

### ➤ Le gonflement

L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté de se gonfler en présence d'eau **figure I-9**, [25]. Une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement [30] est lié au nombre de couches d'eau absorbées entre les feuillets, ainsi que la sorption d'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite ainsi que l'hydratation des cations échangeables [31].



**Figure I-9 :** Argile gonflante après hydratation.

### I-2-3- Interactions entre les surfaces de feuillets d'argile

Dans cette section, nous présentons les caractéristiques de base des interactions de surface qui rendent les feuillets d'argile attachés les uns aux autres, par des interactions électrostatiques et des forces de Van Der Waals, pour former la structure cristallographique de type [2 :1].

Les forces électrostatiques sont à la fois répulsives et attractives, d'où la complexité du monde des argiles. Deux particules négatives (cas des feuillets d'argile) se repoussent. Mais en présence d'ions positifs, ces particules s'agglomèrent.

Egalement, les forces Van Der Waals contrôlent les phénomènes d'agrégation et de dispersion des particules d'argile dans la matrice polymère. En fait, ces forces sont des forces électromagnétiques résiduelles faibles, d'origine quantique, s'exerçant entre des molécules et même entre des atomes.

L'augmentation d'interlamellaire réduit les interactions solide-solide, entre particules d'argile, favorise l'insertion et la diffusion des chaînes de polymères lors de la préparation des nanocomposites (polymère/argile).

Donc pour éviter la fissuration de la matrice polymère, une première étape à franchir est la modification de la surface d'argile, la rendre organophile, ou proprement dite l'étape d'interaction. Pendant cette opération des tensioactifs organiques, réagissent favorablement avec les matrices polymères, sont greffés sur les surfaces des lamelles argileuses.

### I-2-4- Modification organophile des argiles

La présence de cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile et la dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Cependant, il est nécessaire de compatibiliser les charges avec cette dernière afin d'augmenter leurs affinités donc leurs miscibilités.

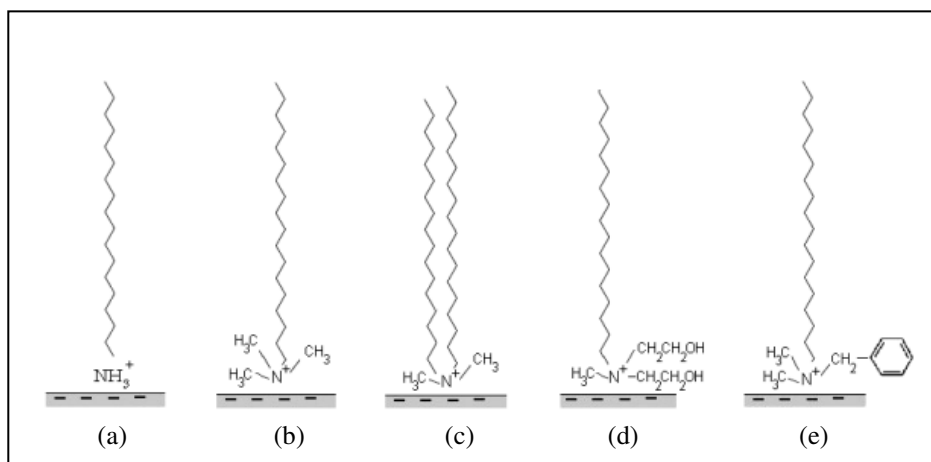
Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes telles que l'échange cationique, greffage d'organosilanes ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à bloc. Toute fois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique.

### ➤ L'échange cationique


L'échange cationique est l'une des méthodes de compatibilisation de la montmorillonite avec la matrice. Elle consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes alkyles les **figure I-10** et **I-11**. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium et les sels de phosphonium qui ont une stabilité thermique plus élevée. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein de l'espace interfoliaire **figure I-12**.

Après la filtration de la suspension et le séchage de la montmorillonite, la présence à la surface des feuillets d'ions alkylammonium, des particules primaires et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire et ce qui facilite l'insertion des chaînes du polymère fondu entre les feuillets.

Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques de Van Der Waals avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une médication organophile de qualité sans encombrer satiriquement les galeries interfoliaires et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux.



**Figure I-10** : Différents types de tensioactifs [32].

- (a) Alkylammonium (b) Alkyltriméthylammonium (c) Dialkyldiméthylammonium (d) Alkylbis(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (e) Alkylbenzyl diméthylammonium.  
 (  ) Représente la chaîne hydrocarbonée aliphatique dont la longueur est variable :  
 [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>] pour (a) et [CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>] pour ((b)-(e)).

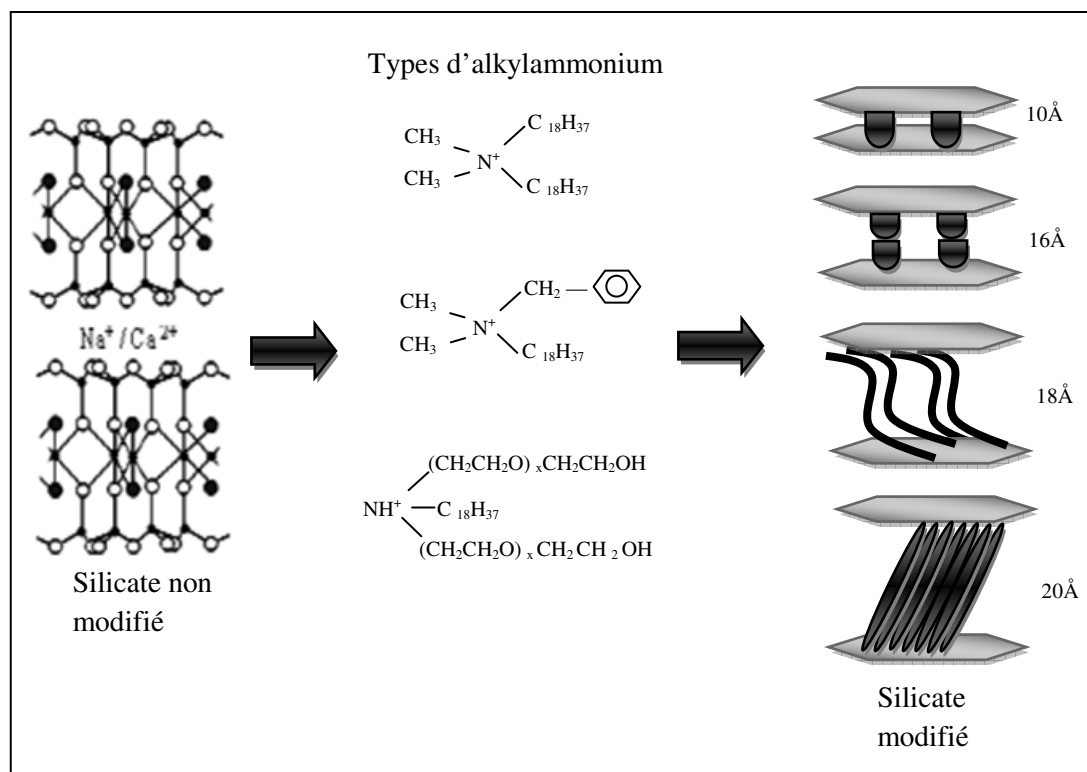


Figure I-11: Modification par échange cationique [33].

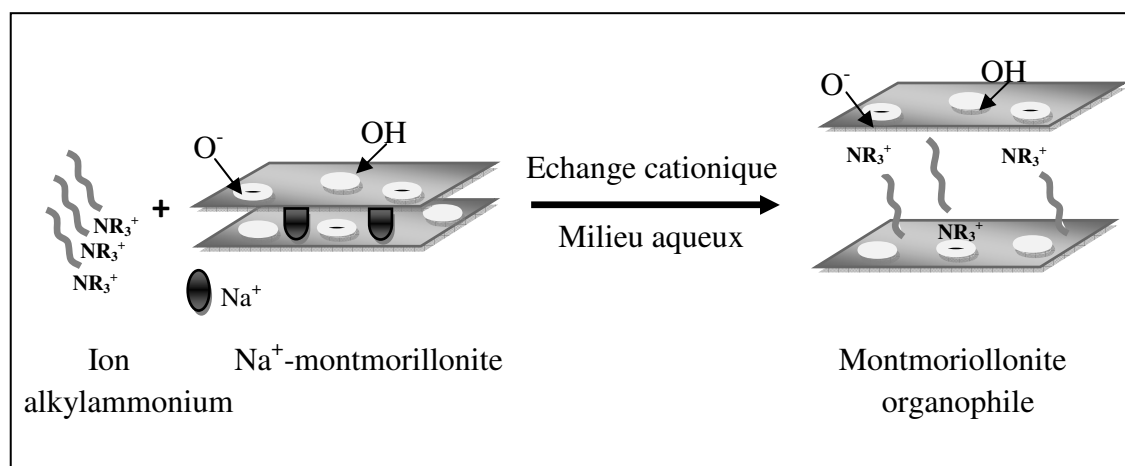
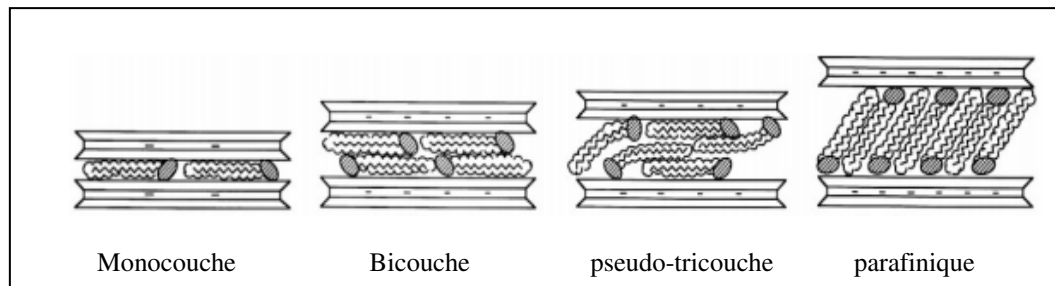


Figure I-12 : Processus d'échange cationique entre cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et les ions alkylammonium.

La relation entre la distance interlamellaire et l'organisation des chaînes hydrocarbonée a été étudiée depuis de nombreuses années par Jordan [34] et Lagaly [35,36]. Ils ont proposé quatre modèles d'organisations des chaînes dans l'espace entre les feuillets, illustrés sur la figure I-13.



**Figure I-13** : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets [36].

- **Monocouche** : Les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette structure est en général observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.
- **Bicouche** : Elle peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet.
- **Pseudo-tricouche** : Cette configuration apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche.
- **Parafinique** : Elle peut apparaître lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Elle dépend en effet du nombre de charges sur la surface permettant l'échange cationique, donc du paramètre de CEC.

### I-3- Les polymères

Les plastiques, appelés polymères en science des matériaux, sont obtenus par polymérisation. Ce processus permet de convertir un monomère ou un ensemble de monomères en une macromolécule dite polymère. Ils sont fréquemment employés comme matrice dans les composites destinés à différentes applications. Ces polymères sont classés selon leurs natures en trois distinctes catégories : les thermodurcissables, les thermoplastiques et les élastomères.

Les polymères les plus populaires sont les thermoplastiques. Grâce à la possibilité du recyclage, ces matériaux sont devenus les matériaux d'intérêt à l'heure actuelle. En effet, le recyclage de ces matériaux offre une préservation des matières premières, une protection de l'environnement contre la pollution ainsi qu'une économie importante pour les fabricants.

Le Polyéthylène téréphtalate (PET), utilisé pour la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses, d'eau minérale, d'emballage alimentaire..., a fait l'objet de notre étude. Ce matériau d'ingénierie a prouvé sa performance et sa fiabilité pour ses applications usuelles [37].



### I-3-2- Le polyéthylène à haute densité (PEHD)

Le polyéthylène à haute densité (PEHD) a été synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler, c'est un polymère thermoplastique de grande diffusion il se présente généralement sous forme de granulés cylindriques. A l'état pur ces granulés sont incolores. Sa structure chimique est :  $-CH_2- (CH_2)_n- CH_2-$

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de :

- Paramètres structuraux : cristallinité, masse volumique et distribution de masses molaires.
- Conditions de mise en œuvre.
- Paramètres d'utilisation : charge ; température.

Les principales propriétés et applications du polyéthylène à haute densité illustrés dans le tableau I-5.

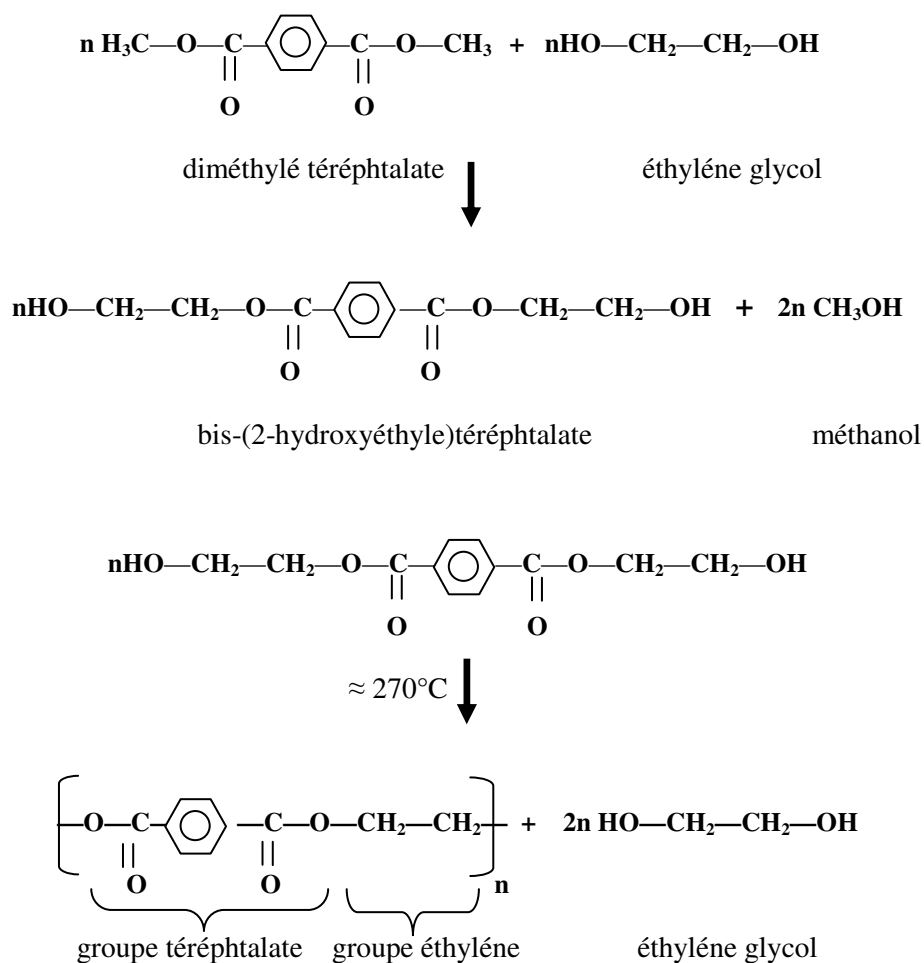
**Tableau I-5** : Les principales propriétés du polyéthylène à haute densité [41,42].

	Propriétés	Valeurs
Physiques et chimiques	-Masse volumique	+0.945-0.960 (g/cm <sup>3</sup> )
	-Taux de cristallinité	65-80%
	-Masse molaire moyenne	Jusqu'à 8 millions (g/mol)
Mécaniques	-Structure	Linéaire
	-Caractéristiques principales	Rigidité
	-Contrainte au seuil (rupture)	24-30 (MPa)
	-Module de traction	800-1200 (MPa)
	-Module de flexion	1150-1500 (MPa)
Thermiques	-température de fusion	128- 135 (°C)
	-transition vitreuse	Environ -110 (°C)
	-Conductivité thermique	Faible

### I-3-3- Polyéthylène téréphtalate (PET)

Le (poly (oxy-ethanediyl-1,2oxycarbonylphenylèncarbonyl)) est un polyester aromatique obtenu par polycondensation de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique avec élimination d'eau. Il est couramment appelé polyéthylène téréphtalate (PET).

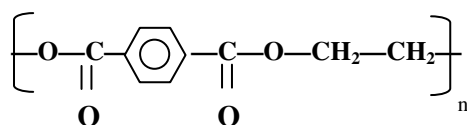
La réaction de synthèse du PET est présentée sur la **figure I-15**.



**Figure I-15 :** Réactions de synthèse du PET.

La masse moléculaire de l'unité monomère du PET est de 192 g/mol [42].

Le motif de répétition du PET est donné par la **figure I-16**.



**Figure I-16 :** Motif de répétition du PET [43].

Le PET possède une température de fusion élevée, d'environ 240-260°C, grâce à la présence d'un noyau benzénique, qui lui confère aussi un aspect semi rigide au PET. Cependant, le noyau benzénique contrairement au polystyrène, ne suffit pas à empêcher le PET de cristalliser dès 80°C (sa température de transition vitreuse à 60-80 °C [43]).

Cependant, sa semi rigidité empêche une cristallisation rapide. De plus, il est facile d'obtenir un PET amorphe en le refroidissant rapidement depuis sa température de fusion. Lors de la cristallisation, le PET devient blanchâtre puis totalement opaque. Ce phénomène est commun à tous les matériaux polymères cristallisants. Il correspond à la diffusion de la lumière au niveau des zones cristallisées.

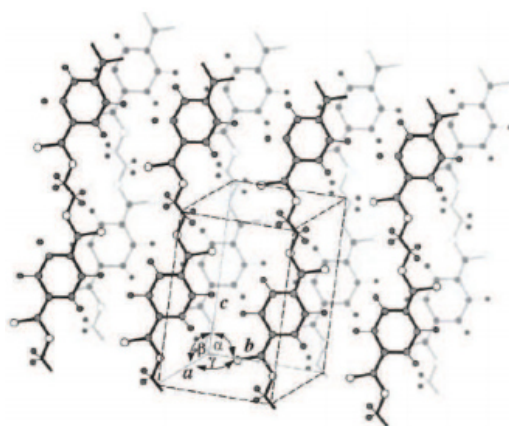
### I-3-3-1- Microstructure du PET

La structure des polyéthylènes téréphtalates peut être amorphe ou partiellement cristalline. Le taux de cristallinité a une forte influence sur les propriétés de ces matériaux. En effet, cet état cristallisé améliore notablement certaines propriétés mécaniques (rigidité, résistance en traction et au déchirement). Trotignon, J.P., et al. [44], ont montré que les caractéristiques mécaniques (module élastique) issues d'un essai de fluage augmentent suivant une courbe sigmoïdale lorsque le taux de cristallinité augmente.

Dans la littérature, il est reporté l'existence d'un seul système cristallin (triclinique) pour le PET **figure I-17**. Ainsi la structure cristalline s'organise selon une maille définie par :

$$a = 0.456 \text{ nm}; b = 0.596 \text{ nm}; c = 1.075 \text{ nm}; \alpha = 98.5^\circ, \beta = 118^\circ, \gamma = 112^\circ \text{ [45]}.$$

La cohésion des chaînes de conformères trans est assurée par les forces intermoléculaires résultant de la polarité des groupes ester et de l'empilement régulier des groupements phényles [46].



**Figure I-17** : Maille triclinique du PET par Daubenay et al [46].

### I-3-3-2- Valorisation mécanique des bouteilles du PET en fibres de polyester

L'objet de cette partie est de décrire le procédé et les différentes étapes de transformation du PET en fibres. Le recyclage de polyester réduirait jusqu'à 80% de l'utilisation d'énergie [47] et environ 70% des émanations du gaz carbonique en comparaison avec fibres faites à partir de matériaux neufs. Les fibres sont souvent beaucoup plus résistantes et plus rigides que le même matériau sous forme massive.

### I-3-3-3-Propriétés nécessaires de PET recyclé

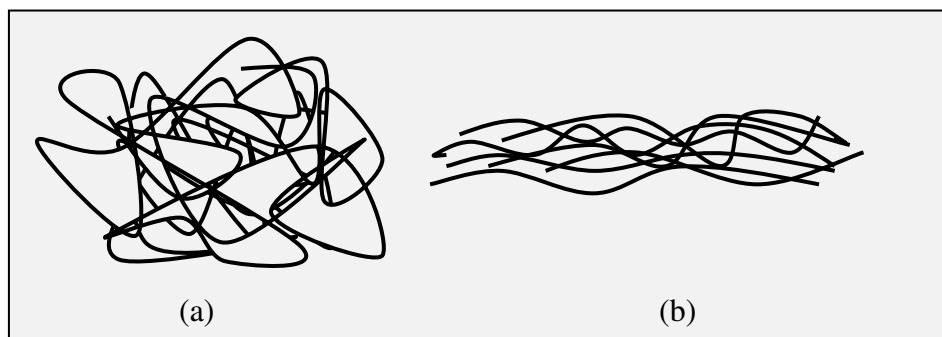
Le recyclage mécanique du PET est limité, parce que la dégradation du polymère pendant la mise en forme n'est pas encore maîtrisée. Plusieurs types de contaminants peuvent entraîner des dégradations du PET lors de sa transformation comme les acides, l'eau, l'acétaldéhyde...etc. Le **tableau I-6** précise les propriétés nécessaires du PET recyclé pour être transformé [48].

**Tableau I-6 :** Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé.

Propriétés	Valeurs
Viscosité intrinsèque	> 0,07 L/g
Température de fusion	(240-260)°C
Taux d'humidité	< 0,02 % en poids
Taille des paillettes	0,4 < D < 8mm
Quantité de colorants	< 10 ppm
Quantité de métaux	< 3 ppm
Quantité de PVC	< 50 ppm
Quantité de polyoléfines	< 10 ppm

#### I-3-3-4-Fabrication de fibre de polyester à base de PET recyclé

Les fibres de polyester sont mises en œuvre par extrusion, puis à des températures proches à leur température de transition vitreuse ( $T_g = 70-90$  °C). L'étirage induit une orientation des chaînes polymères (**figure I-18**) entraînant des modifications des propriétés mécaniques. Plus précisément, Fontanille et Gnanou [49] expliquent que l'étirage entraîne un accroissement très net du module d'Yong selon l'axe des fibres, une diminution toute aussi nette étant observée dans la direction perpendiculaire.



**Figure I-18 :** Cristallites caractéristiques des polymères semi-cristallins à faible taux de cristallinité. (a) sans orientation préférentielle, (b) après orientation par étirage.

### I-3-3-5- Diagramme de valorisation de PET

Le diagramme suivant représente les différentes étapes de procédé de transformation de PET en fibres de polyester.

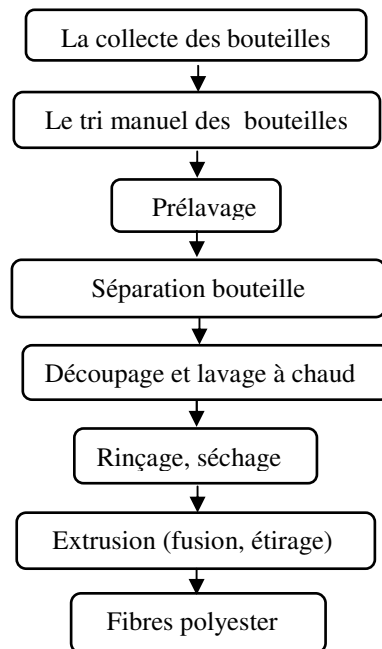


Figure I-19 : Diagramme de valorisation mécanique de PET.

### I-3-4- Traitement de surface des fibres

Les modifications ont pour but de rendre compatibles les composants des matériaux composites : fibres et matrice. Pour qu'une compatibilisation soit effective il faut :

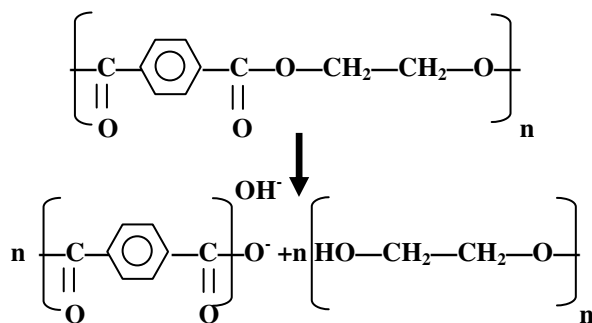
- ajouter un agent compatibilisant actif au cours du procédé de mise en œuvre du matériau.
- Faire réticuler les composants du mélange.
- Modifier chimiquement ou physiquement l'un ou les deux éléments constitutifs.

#### I-3-4-1- Modification chimique (traitement avec de la soude)

La mercerisasson a été découverte par John Mercer, qui a fait un brevet sur le processus en 1850. La mercerisasson est un traitement alcalin. Elle dépend de la concentration de la solution alcaline, de la température et du temps de traitement. Elle a été utilisée pour améliorer des propriétés telles que l'affinité pour les colorants, la réactivité chimique, la stabilité dimensionnelle, la résistance à la traction et la brillance des tissus de coton. Les fibres de polyester sont sensibles aux phénomènes d'hydrolyse.

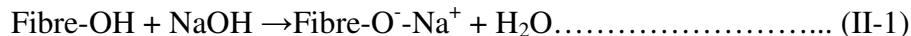
En milieu basique, la réaction d'hydrolyse est catalysée par les ions  $\text{OH}^-$ . Lors de ces réactions, les fonctions esters sont transformées de manière irréversible en fonctions alcool et en ions carboxylates **figure I-20**, puis en sels d'acide carboxylique (sodium, potassium...).

Les différentes études révèlent que l'attaque des fibres par les ions hydroxyde est localisée en surface. Cette localisation est liée à la faible polarité du PET qui limite la diffusion de ces espèces ioniques au cœur du polymère.



**Figure I-20** : Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu alcalin.

Paul et al ont montré que les composites à base de fibre traitées par NaOH à 10% présentent les meilleures propriétés thermophysiques (conductivité et diffusivité thermique) que celles à base des fibres traitées par NaOH à 2%. La réaction qui se produit au cours du traitement alcalin est schématisée par la réaction (II-1) :



### I-3-5- Propriétés et applications des fibres de PET

#### ➤ Propriétés physico-chimiques

Les polyesters ont une très bonne résistance aux acides minéraux faibles, même à leurs températures d'ébullition, à la plupart des acides forts à température ambiante. Mais l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés à chaud dissolvent ou détruisent les fibres PET. Sous l'action d'une solution alcaline concentrée à chaud, la fibre de polyester subit une hydrolyse partielle. L'ammoniaque et d'autres bases organiques telle que, le méthyle amine, pénètrent dans la structure, initialement dans les zones amorphes provoquant une dégradation des liaisons ester et une perte de propriétés physiques. Dans les conditions normales (65% d'humidité relative et 21°C), les fibres de polyester ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, due à leur faible absorption d'eau (taux de reprise de 0.5%) [50]. Les principales propriétés physiques et mécaniques de fibres de PET illustrés dans le **tableau I-7**.

Tableau I-7 : Propriétés physiques et mécaniques de fibres de PET [50].

	Propriétés	Valeurs
Physiques	M (g/mol)	32000
	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1.33-1.40
	T <sub>f</sub> (°C)	242-260
	T <sub>g</sub> (°C)	75-80
Mécaniques	Module d'Young (GPa)	< 18
	Contrainte à rupture (Gpa)	0.8-1.2
	Déformation à rupture (%)	7-30

### ➤ Applications

Plus communément le PET, appelé polyester dans le secteur textile, est une des fibres chimiques les plus répandues dans l'industrie. Elle est utilisée seule ou en mélange avec d'autres fibres en raison de ses propriétés dont les principales sont la ténacité, la résistance à l'abrasion et au froissement et la résistance à la plupart des produits chimiques, sauf aux alcalins qui l'hydrolysent. Pour les produits doux, la résilience et le séchage rapide du polyester en font une fibre idéale pour des produits épais et gonflants. Ainsi, il est souvent utilisé dans les tissus matelassés, couettes, tapis et textiles non-tissés, en filtration et ameublement.

Les fibres PET à haute masse moléculaire sont utilisées dans une large gamme d'applications comme matériaux de renforcement du caoutchouc, où une haute résistance et une excellente durabilité, en combinaison avec un retrait à la chaleur sont nécessaires. Suite à des essais malheureux de câbles en aramide au début des années 80, l'industrie pétrolière a redécouvert les câbles synthétiques en polyester pour l'amarrage de plateformes flottantes. Dans le domaine maritime, les fibres sont recouvertes d'un ensimage permettant d'améliorer la résistance à l'abrasion [51]. Par ailleurs, les fibres PET peuvent aussi entrer dans la conception des géotextiles dont l'utilisation permet de créer une sorte de barrière entre le terrain naturel et les éléments de génie civil afin que ceux-ci ne soient pas soumis à des contraintes dues au terrain. Cette barrière que le matelas textile apporte, a pour mission de pouvoir laisser passer certains éléments comme l'eau et de ne pas en laisser passer d'autres.

### I-4- Adhésion interfaciale fibre-matrice

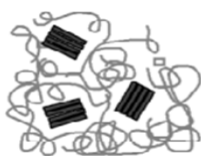
Les polymères étant rarement miscibles, lorsqu'on veut faire un mélange à l'état fondu, on essaye de disperser au mieux une phase dans l'autre. Pour cela, on est parfois amené à utiliser un composé supplémentaire qui permettra d'assurer une bonne interaction et adhésion entre les fibres et la matrice [52]. Ce troisième constituant appelé compatibilisant va induire :

- Une réduction de la tension interfaciale.
- Une meilleure dispersion pendant le mélange.
- Une stabilisation de la morphologie.
- Une amélioration de l'adhésion interfaciale.

Les types de compatibilisant les plus souvent rencontrés sont des copolymères (blocs, statistiques, greffés (anhydride maléique). Les compatibilisant sont non réactifs ou réactifs (création de liaisons chimiques avec une phase ou avec les deux). Une compatibilité chimique des segments du copolymère avec les phases à compatibiliser et une masse molaire du compatibilisant pas trop petite sont nécessaires.

### I-5- Dispersion des argiles dans une 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, on peut obtenir ces nanocomposites dans différents états de dispersion. Giannelis et al. [53] 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 de polymère ont pénétré dans l'espace entre les feuillets. Cela 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. La **figure I-21**, présente les différentes morphologies pour les composites à renfort d'argile.



Immiscible (Microcomposite)

- Composite conventionnel (immiscible) : lorsque les nanocharges sont dispersées sous forme de particules primaires ou d'agrégats, dont la taille est d'un ordre micrométrique.



Intercalé (Nanocomposite)

- Composite intercalé : lorsque les nanocharges sont dispersées sous forme de feuillets intercalés par l'insertion des chaînes polymère ( $d_{001} < 8$  nm). Cependant, les feuillets argileux ne sont pas complètement séparés.



Exfolié (Nanocomposite)

- Composite exfolié : lorsque les nanocharges sont dispersées dans la matrice à l'échelle nanométrique ( $d_{001} > 8$  nm), les feuillets argileux sont individuellement séparés. En pratique, cet état exfolié est difficile à obtenir. IL demande un grand contrôle de plusieurs paramètres et à toutes les échelles.

**Figure I-21** : Les différentes structures des nanocomposites lamellaires [54].

En réalité, la morphologie des nanocomposites est très complexe. Tout d'abord, et comme très souvent, les nanocomposites résultent de la combinaison des structures intercalées et exfoliées, d'où l'apparition d'une notion d'exfoliation partielle. 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, résultant de l'importance de la fraction volumique.

Selon la dispersion des renforts argileux au sein de la matrice du polymère, il existe trois catégories de structures représentées dans la **figure I-21** au dessus.

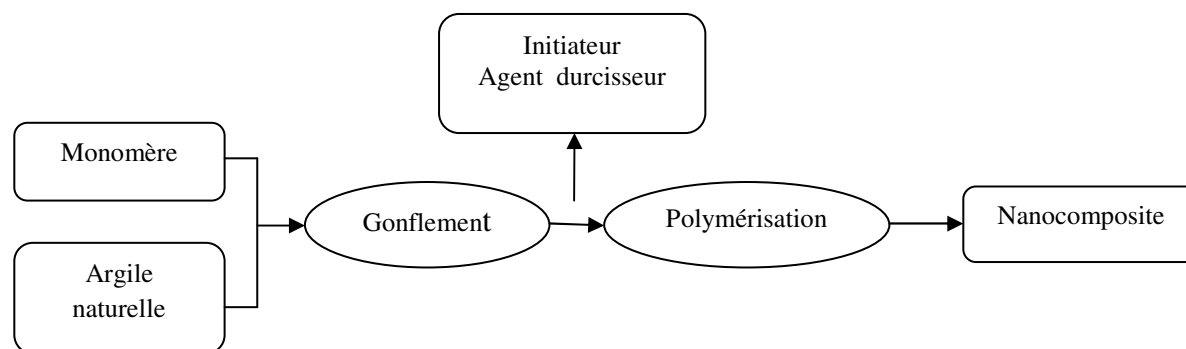
### I-5-1- Méthodes de dispersion des argiles dans les systèmes polymères : procédés de réalisation des nanocomposites polymère-argile

Plusieurs voies mènent à la mise au point des nanocomposites polymère-argile. Toutefois, les modes les plus amplement traités dans la littérature sont :

#### ➤ procédé par voie in situ

Le principe est de faire gonfler l'argile par des monomères avant de déclencher la réaction de polymérisation soit par chauffage, soit par irradiation ou bien par diffusion d'un amorceur préalablement intercalé au sein de l'argile (**figure I-22**).

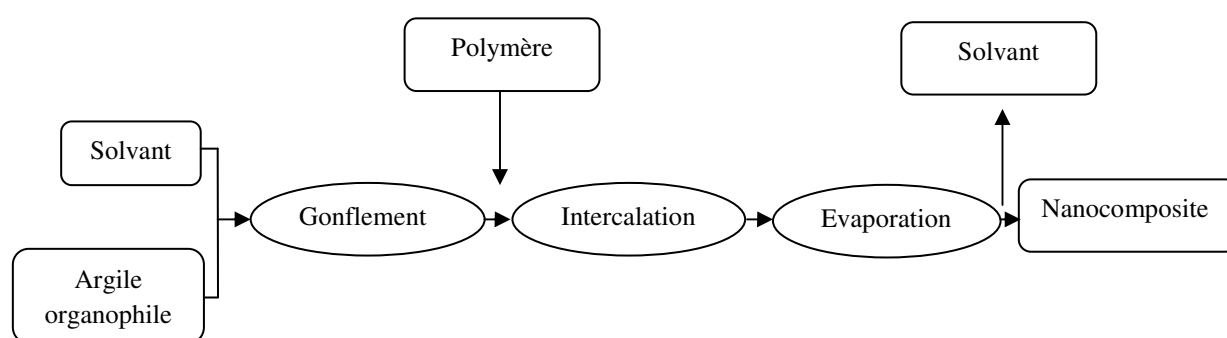
Généralement la voie in situ présente de bons résultats de la dispersion de l'argile surtout dans le cas des polymères dont les chaînes carbonisées ne présentent aucun groupement actif capable d'interagir avec la surface d'argile.



**Figure I-22:** Schéma de la technique de polymérisation in situ.

➤ **procédé par voie solvant**

Cette méthode consiste à utiliser la capacité de gonflement de l'argile. Cette voie vise à introduire la montmorillonite dans un solvant organique du polymère. Ainsi le nanocomposite est obtenu après récupération du solvant par évaporation **figure I-23**. Le solvant doit être donc choisi en fonction de sa capacité à dissoudre la matrice ainsi que sa capacité à faire gonfler l'argile. Le solvant le plus approprié est le mélange eau/méthanol. En revanche la dispersion par voie solvant présente plusieurs inconvénients comme l'emploi de solvants parfois toxiques en plus de la possibilité de perdre l'état de dispersion une fois le solvant est évaporé.

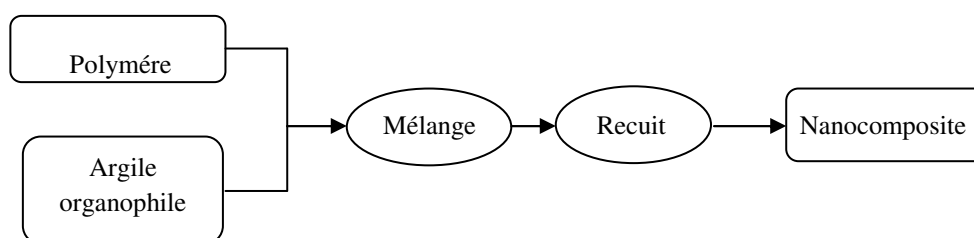


**Figure I-23** : Schéma de la technique de l'utilisation de solvant.

➤ **procédé par voie fondue**

La matrice est amenée à l'état fondu de façon à y incorporer l'argile dedans **figure I-24**. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée par les méthodes classiques de mise en œuvre des polymères. Ainsi, la possibilité d'utilisation de procédé continu telle que l'extrusion qui fait de cette approche la mieux adaptée à la production industrielle. En effet, la voie fondue est très intéressante d'un point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre et l'absence d'utilisation de solvants organiques.

Par ailleurs, dans les micro et les nanocomposites élaborés par cette méthode, l'échauffement du polymère en présence des nanoparticules minérales conduit souvent à une perte de la stabilité thermique du composite.



**Figure I-24** : Schéma de la technique du mélange à l'état fondu.

**I-6- Les applications de nanocomposites**

Les nanocomposites ont une place importante dans divers domaines :

- L'aérospatial : Réalisation des pièces de structure d'avions, d'hélicoptères, des satellites et des missiles.
- L'automobile : Marche-pied [55].
- Outils de sport : Balle de tennis.
- Biotechnologie et médecine : Les emballages des biopolymères comme des sacs en plastique bio, prothèses etc....
- L'emballage alimentaire : L'armée américaine utilise ce type de matériau pour emballage non réfrigéré capable de maintenir la nourriture pendant des années.

L'objectif que nous nous sommes visés dans ce travail est d'élaborer un matériau nano composite à base de polyéthylène à haute densité (PEHD) comme matrice contenant des fibres (renfort) préparées à partir de PET recyclé et une nano charge (argile). On décrit également les techniques d'élaboration utilisées et présenter par la suite les principales techniques de caractérisation des matériaux préparés.

### **II-1- Le polyéthylène à haute densité**

Le PEHD utilisé dans cette étude est fabriqué à partir des bouchons des bouteilles de l'eau minérale de marque IFRI, sa température de fusion mesurée à l'aide de l'appareil point de fusion est égale à  $T_f = 120^\circ\text{C}$ , les principales caractéristiques sont données dans le **tableau I-5**. Le PEHD recycle est présente sur la **figure II-1**.



**Figure II-1 : PEHD recyclé.**

### **II-2- Les fibres de PET**

Les fibres PET utilisées dans ce travail ont été élaborées par recyclage de PET, issu des bouteilles d'eau minérale de marque IFRI. Les fibres de PET recyclés sont présentées sur la **figure II-2**.



**Figure II-2 : Les fibres de PET recyclés.**

### II-3- L'argile

L'argile utilisée est une bentonite extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie). C'est une poudre blanche une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites) dont les agrégats ont une taille moyenne inférieure à 106µm.

**Tableau II-1 :** Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).

Composé	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO
% massique	62.4	17.33	1.2	0.8	0.81	0.2	0.33	3.56

Du point de vue minéralogique, l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence de montmorillonite en grande proportion (85 %). La composition inclut également le quartz (10 %), la cristobalite (40 %) et le beidellite (moins de 1 %) [56].



**Figure II-3 :** L'argile brute.

### II-4- Produits chimiques utilisés

Nom	Formule	Fabricant
Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Biochem-Chemopharma.
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem-Chemopharma.
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Biochem-Chemopharma.
Anhydride maléique	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Biochem-Chemopharma.
Chlorure de baryum	BaCl <sub>2</sub>	Biochem-Chemopharma.
Chlorure de sodium	NaCl	Biochem-Chemopharma.
Diphenylamine	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	Biochem-Chemopharma.
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Biochem-Chemopharma.
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem-Chemopharma.
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	Biochem-Chemopharma.
Sulfate de magnésium	MgSO <sub>4</sub>	Biochem-Chemopharma.
Xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Biochem-Chemopharma.

## II-5- Matériels utilisés

- Bain-marie « memmert ».
- Centrifugeuse « Hettiche ».
- Agitateur mécanique « Nahita ».
- Pied à coulisse « DIGITAE CALIPER, 0-150mm ».
- Appareil de point de fusion « Stuart ».
- Etuve « memmert ».
- pH-mètre « Inolab, pH7310 avec une cendre en verre ».
- Conductimètre « Cond 3110 SET 1 ».
- Balance analytique « Nahita ».
- Les plaques chauffantes avec agitation « Stuart » et « VEAT SCIENTIFICA ».
- Bain ultrason « ULTRASUNS H-D SELECTA ».

## II-6- Préparation des matériaux

### II-6-1- Recyclage mécanique avec décontamination du PEHD et PET

#### ➤ Préparation des paillettes du PEHD et PET

La préparation des paillettes à partir des bouteilles en PET se fait comme suit :

Après la collecte et le tri des bouteilles c'est la séparation des bouchons (PEHD) de leurs corps (PET), puis un découpage en petites paillettes.

#### • Paillettes PEHD

Un lavage des paillettes PEHD avec l'eau et détergent, puis un séchage dans l'étuve à 80°C.

#### • Paillettes PET

Les paillettes subissent un premier lavage avec de l'eau distillée suivi d'un deuxième lavage avec une solution à 2% en poids de NaOH dans un bain marie à T=80°C sous agitation à l'aide d'un mélangeur mécanique (200trs/min) pendant 20 minutes.

- Un lavage avec de l'eau distillée chaude, entre 70°C et 80°C pour éliminer les traces de la soude.
- On mesure le pH jusqu'à avoir une valeur comprise entre 5 et 7.

**Tableau II-2** : Le pH mesuré pendant les différents lavages.

Lavages	Premier	Deuxième	Troisième	Quatrième	Cinquième
pH	6,91	6,78	6,156	6,118	5,825

La dernière mesure de pH confirme que le NaOH est totalement neutralisé car le pH de l'eau distillée qu'on utilise est égal à 5,825.

- Puis un séchage très rigoureux, dans une étuve, à une température de 80°C pendant 2 heures.

### ➤ Préparation des fibres du PET

Les paillètes du PET préparés précédemment sont transformées en fibres PET, selon la procédure suivante :

- Dans un récipient, on introduit une quantité de paillètes qui par la suite ont subi un traitement thermique jusqu'à la fusion totale des paillètes.
- A l'aide d'une spatule, on agite légèrement le liquide puis le PET fondu qui reste collé sur la spatule prend la forme de fils et avec étirement de ces derniers on atteint la taille des fibres désirées.
- Les fibres de PET ont été tout d'abord découpées à une longueur moyenne de 10cm pour une masse de 0,00228g et un diamètre de 60µm, mesuré avec un pied à coulisse.



Figure II-4 : Pied à coulisse.

### ➤ Traitement des fibres

- On fait un traitement par une solution alcaline a été réalisé en plongeant 5g de la fibre PET dans un erlenmayer contenant 500ml d'une solution à 5% en poids de NaOH, la température du mélange est maintenue à 50°C.
- La suspension des fibres est maintenue sous agitation (200trs/min) pendant une heure. Après filtration, les fibres sont rincées avec de l'eau distillée.
- Le séchage de ces dernières est réalisé dans une étuve à 80°C pendant 3 heures.



**Figure II-5 :** Fibres PET traitées.

## II-6-2- Traitement de l'argile

### ➤ Sodification de l'argile

Cette opération a pour but de remplacer tous les cations échangeables par ceux du sodium ( $\text{Na}^+$ ) [57]. Le protocole opératoire suivi est :

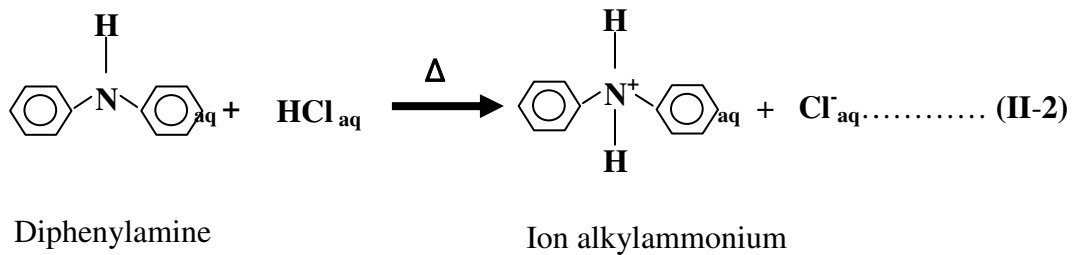
- On introduit une masse d'argile dans un erlenmeyer contenant 1L de solution de NaCl de normalité 1N, pH=4.7. Le pH est ajusté en rajoutant quelques gouttes de HCl.
- La suspension est ensuite agitée pendant 4 heures avec une vitesse de 600 trs/min à température ambiante.
- L'argile récupérée après décantation et centrifugation subit par la suite un lavage avec de l'eau distillée. Le mélange est agité pendant deux heures avec une vitesse de 300trs/min. Cette opération est répétée jusqu'à élimination des ions  $\text{Cl}^-$ , quelques gouttes de  $\text{AgNO}_3$  ont été rajoutées pour vérifier la ou non formation du précipité blanc ( $\text{AgCl}$ ).
- Après élimination des ions  $\text{Cl}^-$ , l'argile centrifugée avec une vitesse de 300 trs/min puis séchée dans une étuve à 105 °C pendant 2 heures.
- L'argile ainsi obtenue est conservée dans un dessiccateur.

### ➤ Modification organophile

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart [58] :

- Nous avons introduit dans une fiole jaugée d'un litre, 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à 1N. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution est versée dans un erlenmeyer et portée sous agitation (300trs/min).
- Cette solution acide est portée à la température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique (80°C) par la suite nous introduisons  $10^{-2}$  moles de diphenylamine ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ). Le temps d'agitation est de trois heures.

Réaction d'ionisation :



- Nous introduisons 10 g de montmorillonite sodique ( $r < 106\mu\text{m}$ ).
- Après trois heures d'échange cationique, la suspension est filtrée.
- La montmorillonite est alors rincée plusieurs fois successivement par addition d'eau distillée chaude ( $T = 80^\circ\text{C}$ ), afin d'éliminer les cations inorganiques.
- L'efficacité du rinçage est vérifiée par addition de quelques gouttes de nitrate d'argent au résidu de rinçage.
- Lorsque nous avons souhaité éliminer les ions alkylammonium physisorbés, la montmorillonite était lavée après l'élimination des ions chlorures avec un mélange eau/éthanol, le rapport en volume est égale à 1, préalablement chauffé à  $60^\circ\text{C}$ . L'élimination de cette couche physisorbée permet d'augmenter la tenue en température des montmorillonites organophiles.
- Lorsque les phases de lavage avec de l'eau distillée sont achevées, la suspension est filtrée puis séchée pendant 36 heures à  $85^\circ\text{C}$  dans une étuve.



**Figure II-6 :** Argile organophile.





**Figure II-9** : PEHD-g-AM broyé.

## **II-7- Incorporation des fibres PET et de nanocharges comme renforts pour matériaux nanocomposites :**

### **II-7-1- Préparation de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant**

- On Introduit 5g de PEHD-g-AM dans 100ml de xylène jusqu'à la dissolution complète pendant 3 heures sous agitation à 140°C.
- on introduit 3 % en masse d'argile modifiée [60] dans 50ml de xylène soumis à des ultrasons pendant 20 minutes. On mélange les deux solutions sous agitation à 140°C pendant 3 heures.
- Les nanocomposites sont centrifugés et lavés avec du xylène, ensuite, séchés à température ambiante pendant 48h, puis à 80°C pendant 24 heures.



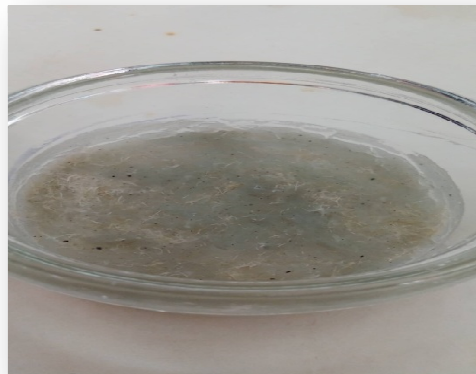
**Figure II-10** : Montage de synthèse de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant.



**Figure II-11 :** Nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org.

### **II-7-2-Préparation de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org/fibre PET par voie solvant**

Pour préparer ce matériau, on suit le même procédé utilisé dans l'élaboration de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org/fibre PET par voie solvant mais avant son séchage on introduit 20% en poids des fibres PET puis on sèche à température ambiante ( $\pm 25$ ) pendant 48h, puis à 80°C pendant 24h.



**Figure II-12 :** Nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org/fibre PET par voie solvant.

### **II-7-3- Préparation de nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org /fibres PET à l'état fondu**

On mélange 3% d'argile avec 5g de PEHD-g-AM, le mélange est chauffé dans une étuve à 200°C. Puis on introduit 20% de fibres PET dans le mélange. L'ensemble polymère fondu-argile et fibres est ensuite refroidi à température ambiante pour obtenir le nanocomposite.



**Figure II-13 :** La synthèse de nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org/fibres PET à l'état fondu.



**Figure II-14 :** Nanocomposite PEHD-g-AM /MMT-Org/fibres PET.

## II-8- Les caractérisations physico-chimiques de l'argile

### II-8-1- Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution. Une masse de 5g d'argile est introduite dans 100 ml d'eau distillée, la solution est agitée d'une manière continue pendant 24 heures à 200 trs/min, puis filtrée. Le pH est mesuré au repos sur le filtrat [61].

### II-8-2- Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité consiste à déterminer la masse d'eau éliminée par le séchage d'un matériau humide jusqu'à l'obtention d'une masse constante à température de 105°C pendant 24 heures, il s'exprime généralement en pourcentage pondéral et donné par la formule suivante:

$$H(\%) = \left[ \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right] \cdot 100 \dots \dots \dots (II-1)$$

Avec : **H** : Taux d'humidité; **m<sub>0</sub>** : masse de l'échantillon après séchage et **m<sub>1</sub>** : masse de l'échantillon avant séchage.

Sécher 1g d'argile de masse ( $m_0$ ) dans une étuve pendant 24 heures à 105 °C, puis peser l'échantillon séché ( $m_1$ ).

### II-8-3- Indice de gonflement (IG)

L'argile peut fixer une quantité notable d'eau, [62] ce qui a pour effet d'écartier les feuillets les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement suivant la formule ci-dessous :

$$IG (\%) = \left[ \frac{V_g \cdot 50}{50 - H} \right] \dots\dots\dots (II-2)$$

Remplir une éprouvette graduée avec 5 ml d'eau distillée et introduire 0,05g d'argile, après une agitation et décantation, on note le volume de gonflement  $V_g$ .

### II-8-4- Capacité d'échange cationique (CEC)

- Le déplacement des cations échangeables est réalisé par le chlorure de baryum. Une masse de 2 g d'argile, est dispersée dans 50 ml d'une solution de chlorure de baryum  $BaCl_2$  (1M).
- la suspension obtenue est agitée (150trs/min) pendant 24h puis centrifugée avec une vitesse de 3000 trs/min pendant 10 minutes. Le culot de centrifugation est ensuite lavé avec de l'eau distillée.

Cette opération de dispersion est répétée deux fois. Le culot de centrifugation est lavé à l'eau distillée jusqu'à test négatif au nitrate d'argent  $AgNO_3$ , puis séché à 80°C pendant 24 heures et broyer finement.

- Une masse de 0.720 g d'argile échangée au baryum est dispersée dans 10 ml d'eau distillée, la suspension obtenue est agité pendant 48 heures pour avoir une dispersion totale, puis le volume est complété à 50 ml avec de l'eau distillée.
- On procède à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium  $MgSO_4$  (0,02M). On trace le graphe conductivité en fonction du volume de la solution titrante.

## II-9- Méthodes de caractérisations

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés des nanocomposites élaborés et des produits avant-après traitement, sont les analyses par la DRX, spectroscopie IRTF, microscopie optique.

### II-9-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements), mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...et non destructive.

Le domaine de l'infrarouge correspond à des longueurs d'onde comprises entre  $0,78 \cdot 10^{-6}$  m et  $10^{-3}$  m, que l'on peut diviser en trois régions : le proche IR ( $15600 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), le moyen IR ( $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'IR lointain ( $400 \text{ cm}^{-1} - 40 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Principe

Quel que soit l'état (solide, liquide ou gazeux), l'absorption de la lumière induit la vibration de certaines liaisons covalentes des molécules (N-H, O-H, C-H, S-H, ...). Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate, pour certaines longueurs d'onde, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Il existe deux types de vibrations moléculaires : les vibrations de valence ou d'élongation et vibration de déformation angulaire.

Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique. Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de  $4000$  à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Une vibration de déformation est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Elles peuvent se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan.

Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle des vibrations de valence. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite « empreinte digitale » ( $1000$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$ ). Elles sont souvent difficiles à attribuer.

L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut provoquer des transitions électroniques.

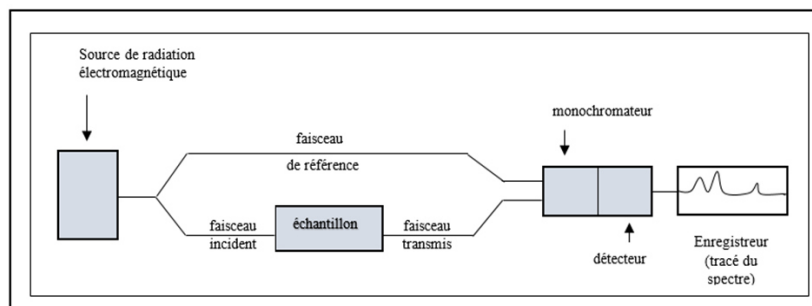


Figure II-15: Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR.

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

$$T = I / (I_0)$$

Avec :

**I** : intensité du faisceau transmis (après passage dans l'échantillon)

**I<sub>0</sub>** : intensité du faisceau incident (faisceau de référence)

**Remarque :**

- La loi de Beer-Lambert est aussi valable en spectroscopie IR :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c$$

Avec :

**ℓ** : la longueur de la cuve (1 cm en général, avec une précision de 1 %).

**C** : la concentration de la solution.

**ε (λ)** : c'est le coefficient d'absorption molaire de la substance considérée. Ce coefficient dépend de : La nature de la substance, la longueur d'onde(λ) de la lumière, la nature du solvant et de la température. ε Varie également en fonction des forces intermoléculaires et donc du solvant utilisé.

### II-9-2-Analyse de diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse permet l'identification des phases cristallines constitutives des échantillons. C'est une technique physico-chimique utilisée pour analyser les matériaux cristallins par diffractions des rayons X. Elle permet de donner des informations comme la cristallinité, la structure, les phases, les tailles des cristaux,...etc. Les pics obtenus lors d'une analyse DRX sont produits par interférence d'un faisceau monochromatique de rayon X.

Ce phénomène se déroule sans perte d'énergie à des angles spécifiques de plans réticulaires dans l'échantillon à analyser. Le domaine de rayonnements des rayons X en longueur d'onde est :

$$0,01 \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$$

#### Principe

Le faisceau des rayonnements X de longueur d'onde λ qui tombe sur le jeu des plans réticulaires sous un angle θ et dont ce faisceau incident se réfléchit sous le même angle pour qu'il y ait diffraction, il faut que les ondes réfléchies par un jeu de plans parallèles d'intervalles de « d » dit distance interréticulaire selon **Figure II-16**.

Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon x monochromatique, déterminé par la loi de Bragg.

La loi de Bragg permet de comprendre qu'étant donné que la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau X ne varie pas, l'ensemble des distances réticulaires  $d$  (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon est accessible en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Avec :

$d$  : distance inter-réticulaire (Å).

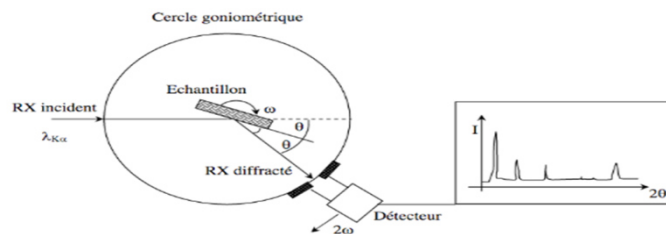
$\theta$  : angle de Bragg (°).

$n$  : ordre de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X (nm).

Lors d'un balayage en angle d'incidence du faisceau, la diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillation. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction  $\theta$ , équivalent à une distance réticulaire  $d$  d'après la loi de Bragg.

Un faisceau de rayons X est axé vers le matériau est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin du matériau.



**Figure II-16 :** Schéma du principe de fonctionnement de la DRX.

### II-9-3- Microscopie optique

Le microscope optique de marque OPTICA Axiom 2000 avec des grossissements allant de 40 jusqu'à 1000.

III-1- Caractérisation physicochimique

➤ Le tableau suivant révèle quelques paramètres de l’argile utilisée pour l’élaboration de nos matériaux.

Tableau III-1 : Propriétés physicochimiques de l’argile utilisée.

Paramètres	pH	H (%)	CEC (meq/100g)	IG (%)
Valeurs	9	14.4	81.9	71.62

H : Taux d’humidité ; CEC : Capacité d’échange cationique ; IG : Indice de gonflement.

L’étude des paramètres physicochimiques illustrés dans le **tableau III-1**, montre que l’argile non traitée a un caractère basique et le taux d’humidité important s’avère que cette dernière est hydrophile. L’indice de gonflement révèle que l’espace interfoliaire est important cela explique la capacité de capter d’autres molécules en échange avec celles de l’eau et l’étude de la capacité d’échange cationique et d’après la valeur obtenue (**figure III-1**) indique que notre argile est majoritairement constituée de la montmorillonite.

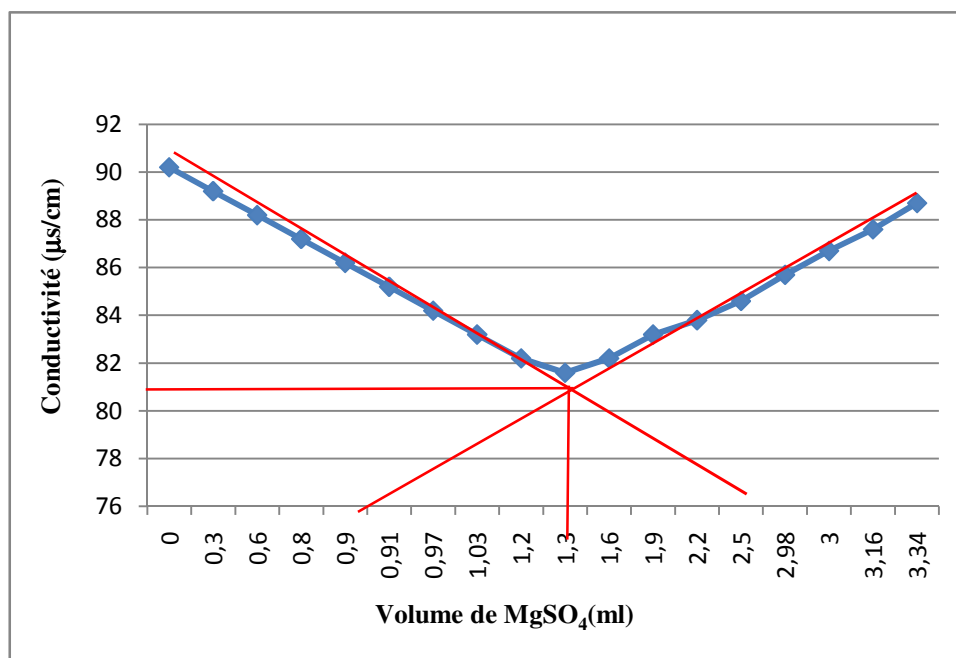


Figure III-1 : Tracé de la conductivité en fonction du volume de MgSO<sub>4</sub>.

Le point équivalent est déterminé au point de concours des deux demi droites du graphe conductivité=f(V<sub>MgSO4</sub>) ; ce point a pour coordonnées V=1,3 mL,C = 81,9 µs/cm.

La valeur de la capacité d’échange cationique obtenue pour l’argile étudiée est dans l’intervalle [50 - 150] meq/100 g donné dans le **tableau I-3** cela confirme que notre argile est une montmorillonite.

De plus, la capacité d'échange cationique des argiles est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de la structure et du pH de la suspension. On constate que la bentonite possède la plus grande capacité d'échange cationique par rapport aux autres types d'argiles.

➤ Les propriétés physiques de PEHD et de PET sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III-2 : Propriétés physiques de PEHD et de PET.**

Matériaux	PEHD	Fibres de PET
<b>Propriétés physiques</b>		
Température de fusion (°C)	120	255
Diamètre (µm)	–	60
Masses linéique (g/cm)	–	0.00021

### III-2- Caractérisations spectrales des matériaux utilisés

#### III-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

##### ➤ PEHD et PEHD-g-AM

Spectre IRTF, **figure III-2**, de PEHD montre principalement les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement  $-\text{CH}_2$  aliphatique dans l'intervalle compris entre 2950 et 2902,22  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour le spectre IRTF, **figure III-2**, de PEHD-g-MA synthétisé, on peut voir clairement l'apparition des mêmes bandes d'absorption enregistrées pour le PEHD avec l'augmentation d'intensité et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui caractérisent :

- Les vibrations d'élongation de liaisons O-H libre située à 3665,72  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les vibrations d'élongation du groupement carbonyle C=O à 2028, 22  $\text{cm}^{-1}$  de l'anhydride maléique, cela signifie que la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le PEHD a bien eu lieu.
- la double liaison (C=C) de l'AM greffé située à 1510, 59  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les vibrations d'élongation de la liaison C-O entre 1353, 65 et 1195,60  $\text{cm}^{-1}$ .

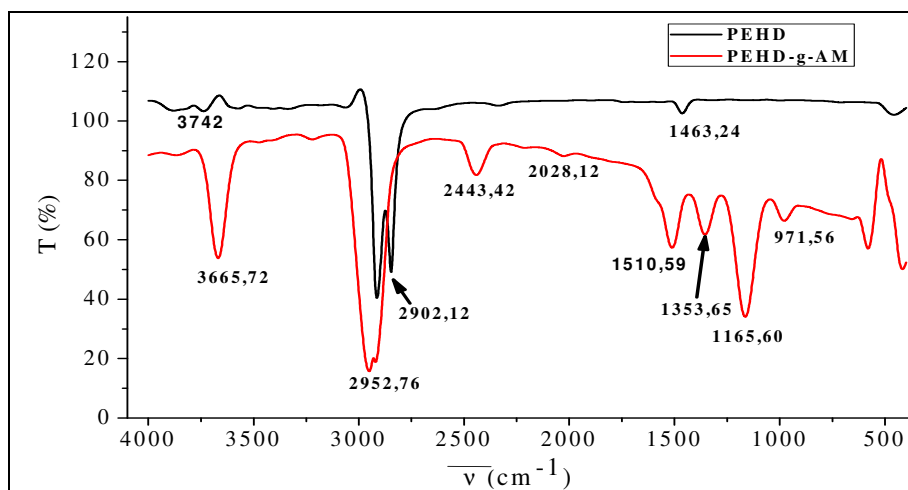


Figure III-2 : Spectres infrarouge de PEHD et PEHD-g-AM.

### ➤ Paillettes de PET

Le spectre IRTF de la paillette PET avant traitement thermique est représenté dans la **figure III-3**, qui montre les vibrations d'élongation, du groupement hydroxyle à  $3436,99 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que celles des liaisons -C-H des noyaux aromatiques à  $3068,2 \text{ cm}^{-1}$ , symétrique et asymétrique et de la liaison C-H du groupement  $-\text{CH}_2$  aliphatique à  $2942,11 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, on remarque aussi une forte bande vers  $1708,89 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement carbonyle du PET et la bande qui se trouve entre  $1250$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison C-O de l'ester.

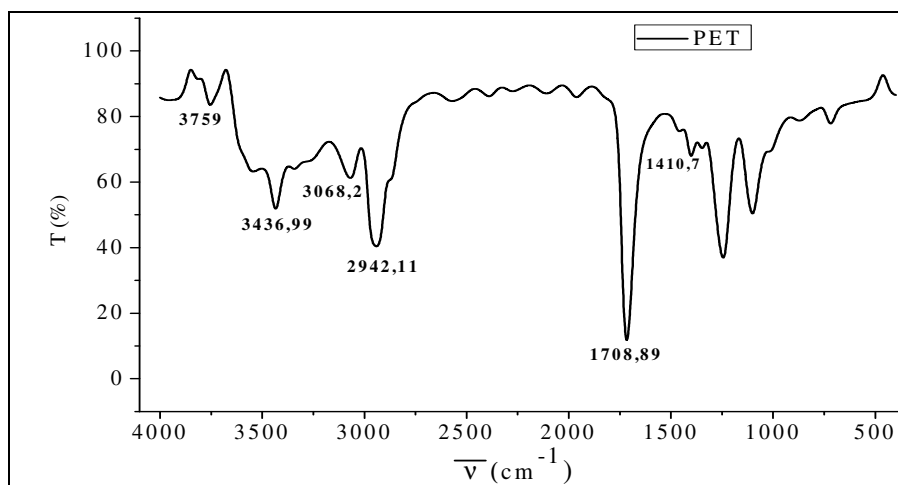


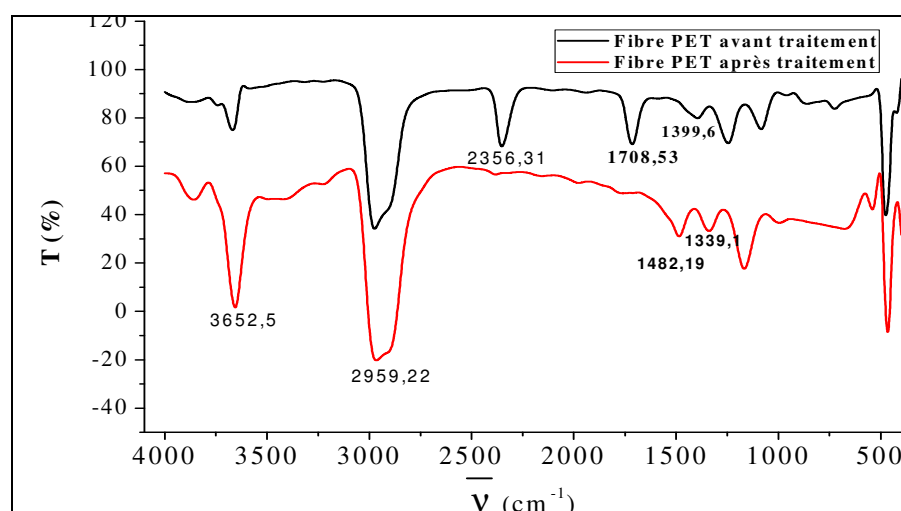
Figure III-3 : Spectre infrarouge de la paillette PET avant traitement thermique.

➤ **Fibres de PET traitées et non traitées**

Les spectres IRTF, de la fibre PET non traitée et traitée par NaOH respectivement, représentés dans la **figure III-4** et **III-5**, montrent :

Les vibrations d'élongation du groupement hydroxyle à  $3652,5 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que celles des liaisons  $\text{-C-H}$  des noyaux aromatiques à  $2959,22 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, on remarque aussi une forte bande vers  $1708,53 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement carbonyle du PET. Les bandes qui se trouvent entre  $1300$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison C-O du polyester.

On constate une forte diminution de la bande qui est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison C-O de l'ester ce qui confirme la transformation des fonctions esters en fonctions alcool (hydrolyse), cette dernière est confirmée par l'augmentation de la bande à  $3652,5 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III-4** : Spectres infrarouge de la fibre PET avant et après traitement par NaOH.

➤ **L'argile brute, MMT-Na et MMT-Org**

La **figure III-5**, regroupe les spectres IRTF de l'argile brute, montmorillonite sodique (MMT-Na) et montmorillonite organophile (MMT-Org). Le spectre IRTF de l'argile brute montre principalement :

- Deux bandes d'absorption caractérisant des vibrations d'élongation des liaisons O-H de la couche octaédrique [63] et les vibrations de déformation des molécules d'eau situées respectivement à  $3621 \text{ cm}^{-1}$  et à  $3447 \text{ cm}^{-1}$ .
- Des autres bandes moyennes s'étalent entre  $1638$ - $1500 \text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison O-H des molécules d'eau sises à la surface externe et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau situées entre les feuillets.
- Une bande d'absorption moyenne à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O [64].

Par ailleurs, les bandes du spectre IRTF de MMT-Na ressemble aux bandes caractéristiques du l'argile brute avec un léger décalage. Ainsi, le spectre de MMT-Org ressemble aux bandes caractéristiques du la MMT-Na mais il y a apparition de nouvelles bandes synonymes de l'insertion de l'ion alkylammonium de diphenylamine dans l'espace inefoliaire de la montmorillonite comprenant :

- Les bandes entre  $3155$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupement alkyle, du l'alkylammonium utilisé pour la modification de la montmorillonite sodique. Les bandes situées entre  $500\text{ cm}^{-1}$   $1000\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux différentes vibrations de déformation des liaisons Al-OH de surface interne (torsion, translation).

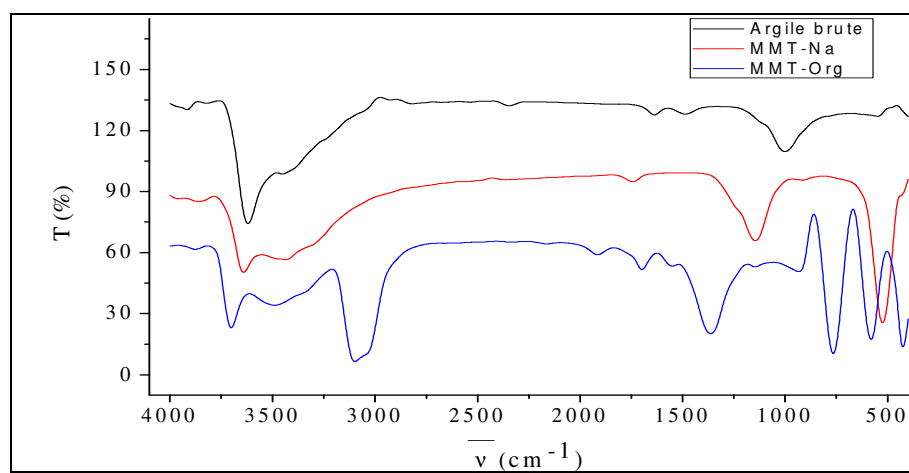


Figure III-5 : Spectres infrarouge de l'argile brute, MMT-Na et MMT-Org.

### III-2-2- Analyse par diffraction des rayons X

#### ➤ Diffractogramme RX de PEHD

Le diffractogramme RX, **figure III-6**, de PEHD révèle une maille cristalline orthorhombique en exhibant les pics de diffraction caractéristiques aux valeurs de  $2\theta$  suivantes :  $22,50^\circ$  et  $25^\circ$  [65].

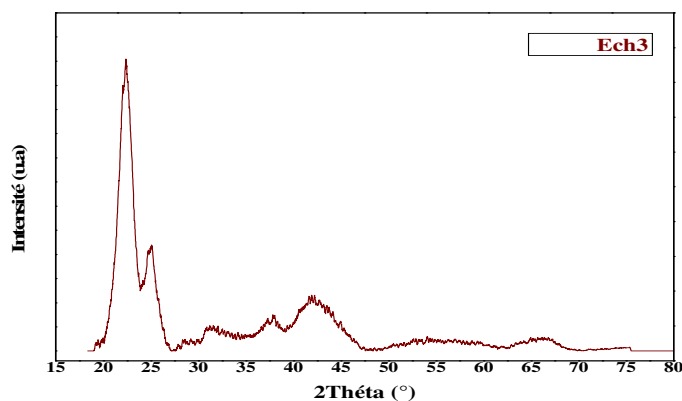
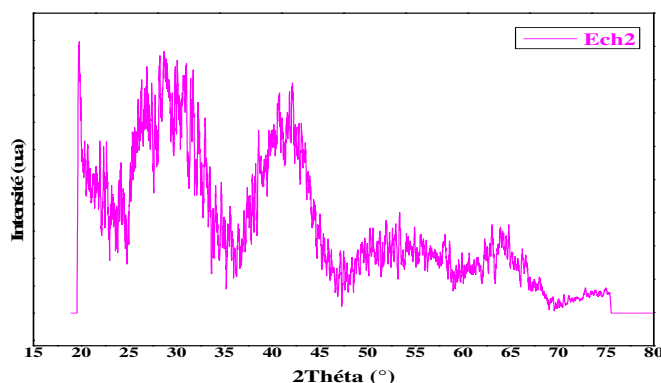


Figure III-6 : Diffractogramme RX de PEHD.

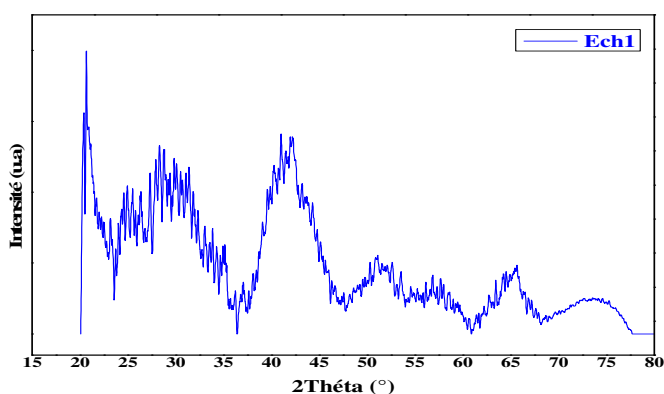
➤ **Diffractogrammes des fibres**

L'analyse par DRX des fibres PET non traitées et traitées NaOH a donné les diffractogrammes représentés dans les **figures III-7, III-8** respectivement. Le diffractogramme de la fibre non traitée exhibe trois raies principales aux valeurs de  $2\theta$  égales à 20, 30,42 et 25°, caractéristiques de la structure cristalline du PET qui s'organise selon une maille triclinique [65].

La comparaison des spectres DRX des fibres traitées par NaOH avec celui de la fibre non traitée ne révèle aucune différence car le traitement effectué est superficiel et par conséquent il ne peut affecter ni la forme, ni la taille des cristaux de la fibre PET.



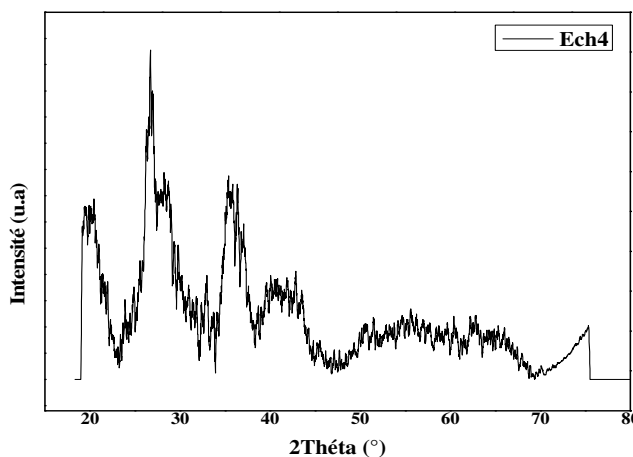
**Figure III-7** : Diffractogramme RX des fibres non traitées.



**Figure III-8** : Diffractogramme des fibres PET traitées par NaOH.

### ➤ Diffractogrammes de l'argile brute

L'analyse spectrale, **figure III-9**, indique que cette argile est composée majoritairement de  $\text{SiO}_2$  à une intensité de (100 ; 16 et 13) % correspondant respectivement à  $2\theta = (26.64 ; 20.86 \text{ et } 50.13)^\circ$  suivie par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $2\theta = (43.36 ; 35.13 ; 25.58 ; 57.51 ; 68.19 \text{ et } 66.54)^\circ$  à une intensité de (100 ; 90 ; 80 ; 75 ; 50 ; 45 et 30) %. Cette analyse prouve que notre argile, s'agit bien d'une montmorillonite [66].



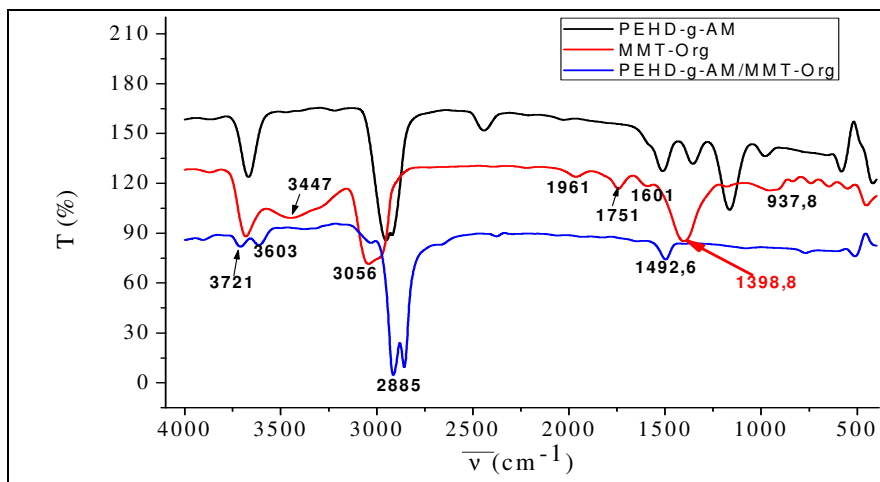
**Figure III-9** : Diffractogramme RX de l'argile brute.

## III-3-caracterisation spectrale des nanocomposites élaborés

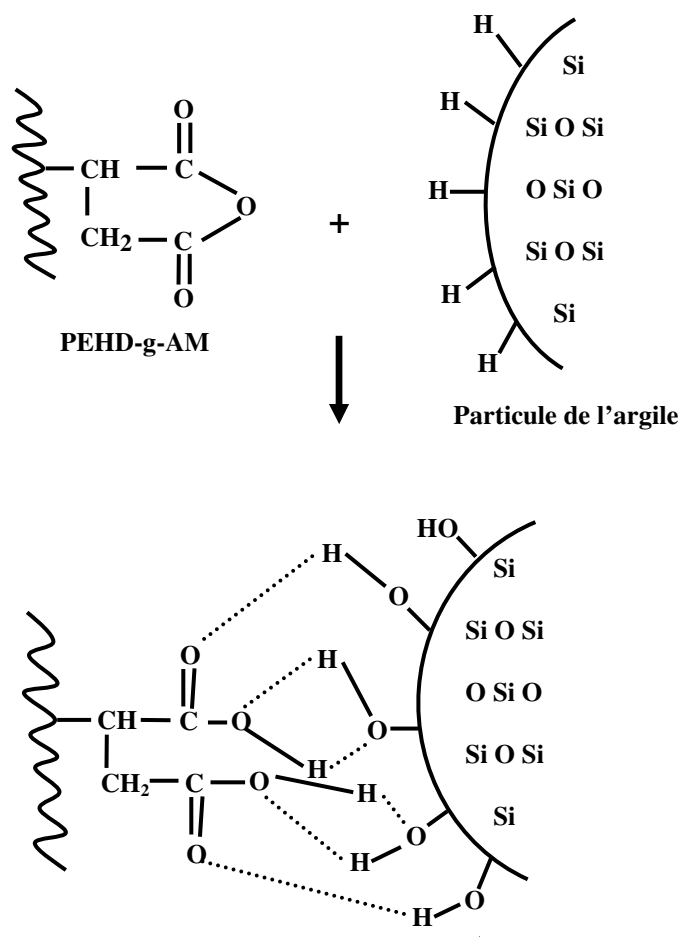
### III-3-1-Analyses IRTF

#### ➤ Nanocomposites PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant

Le spectre IRTF représenté dans la **figure III-10**, rassemble les bandes caractéristiques de PEHD-g-AM, montmorillonite organophile et le nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org. Le spectre de ce dernier marque la disparition des bandes caractéristique des deux groupements carboxylates ( $-\text{COO}-$ ) à  $1353,65-$   $1195,60 \text{ cm}^{-1}$  et  $2028,22 \text{ cm}^{-1}$  du L'anhydride maléique avec celle qui caractérise le groupement hydroxyle de l'argile, synonyme des interactions entre les deux matériaux durant la préparation de nanocomposite, les groupements hydroxyles sur la surface de l'argile réagissent avec les groupements de l'anhydride maléiques, résultant une réaction ou une forte adhésion à l'interface **figure III-11**. D'après Y. Xu et col. [67], le PEHD-g-AM peut réduire la taille des agrégats, ceci mène à une meilleure dispersion des nanoparticules de l'argile.



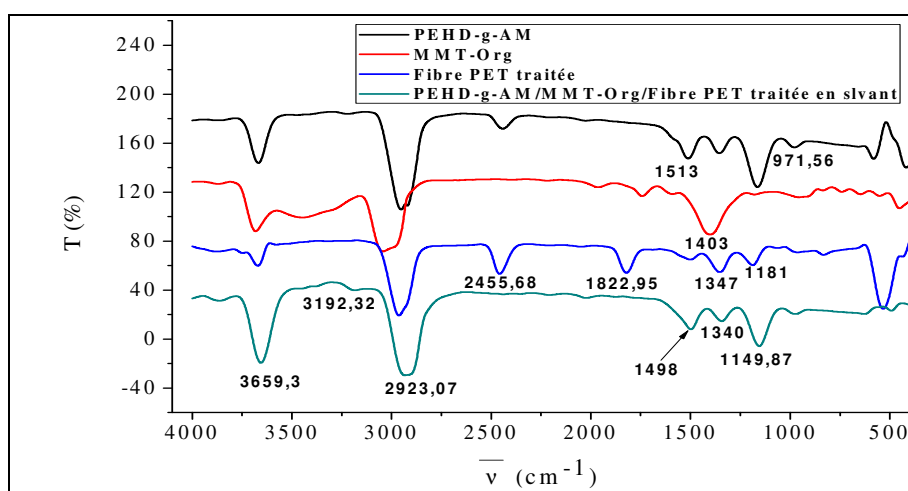
**Figure III-10 :** Spectres infrarouge PEHD-g-AM, MMT-Org et du nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org par voie solvant.



**Figure III-11 :** Interactions entre les groupements d’anhydride maléique de PEHD-g-AM et les groupements hydroxyyles de l’argile [68].

➤ **Nanocomposites PEHD-g-AM/MMT-Org/fibres PET par voie solvant**

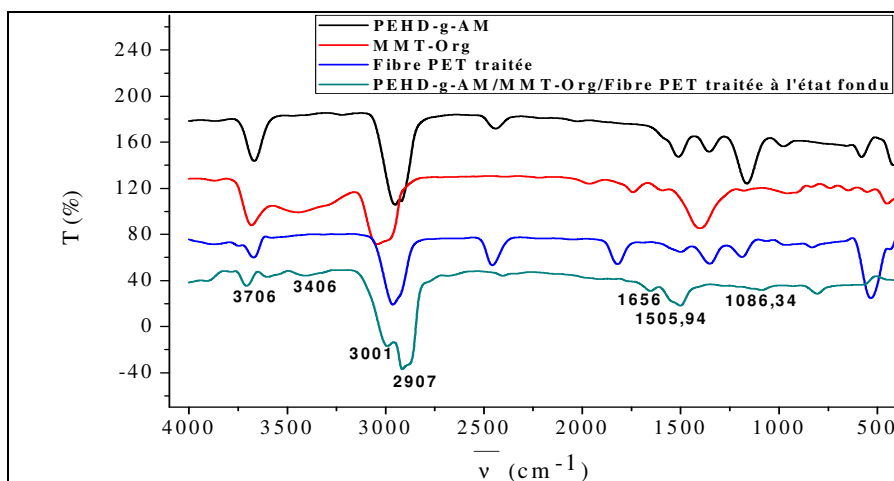
Les spectres IRTF représentés dans la **figure III-12**, rassemblent seulement les bandes caractéristiques de PEHD-g-AM, de la fibre PET, la montmorillonite et le nanocomposite, PEHD-g-AM / MMT-Org/fibres PET, élaboré par voie solvant. Il a été remarqué que la bande caractéristique du groupement anhydride (-COO-) à 1353,65- 1195,60  $\text{cm}^{-1}$  est toujours présente ce qui montre qu'il n'a pas réagi avec les hydroxyles de la fibre et de la MMT-Org qui sont à leurs tour présents, situés respectivement à 3652,5  $\text{cm}^{-1}$  et 3447  $\text{cm}^{-1}$ , comme le présente la **figure III-12**.



**Figure III-12** : Spectres infrarouge de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org/fibres PET élaboré par voie solvant.

➤ **Nanocomposites PEHD-g-AM/MMT-Org/fibre PET par voie fondue**

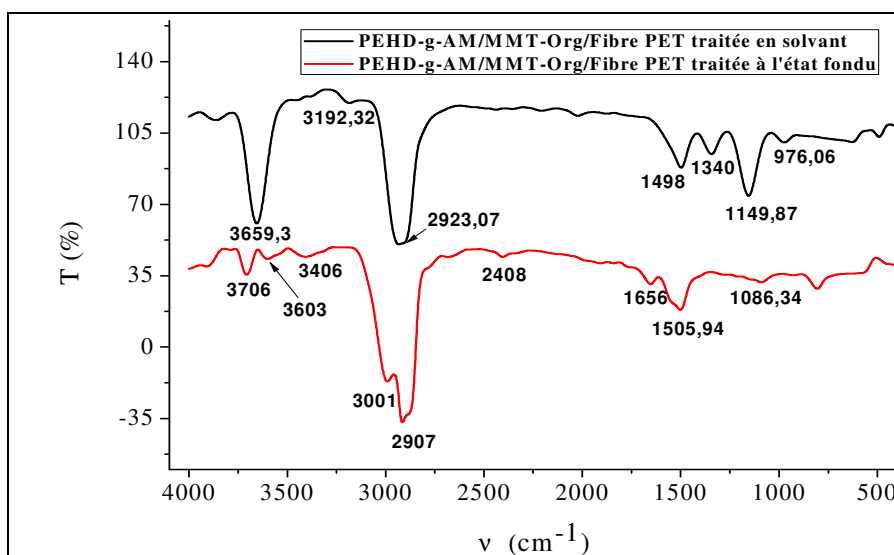
Les spectres IRTF représentés par la **figure III-13**, rassemblent seulement les bandes caractéristiques du PEHD-g-AM, de la fibre PET et de la montmorillonite. Il a été remarqué que la bande caractéristique du groupement anhydride (-COO-) à 1353,65- 1195,60  $\text{cm}^{-1}$  disparaît par suite à son éventuelle réaction avec les hydroxyles de la fibre et de la MMT-Org qui sont à leurs tour disparus, situés respectivement à 3652,5- 3447  $\text{cm}^{-1}$ , comme le montre la **figure III-13**.



**Figure III-13 :** Spectre infrarouge de nanocomposite PEHD-g-AM/MMT-Org/fibres PET élaboré par voie fondu.

➤ **Analyse infrarouge de PEHD-g-AM / MMT-Org/fibres PET préparé par voie fondu et par voie solvant**

D'après l'analyse par spectroscopie IRTF des deux matériaux préparés par différentes voies révèle que l'adhésion des composés du matériau préparé par voie fondu est plus forte que celui préparé par voie solvant.



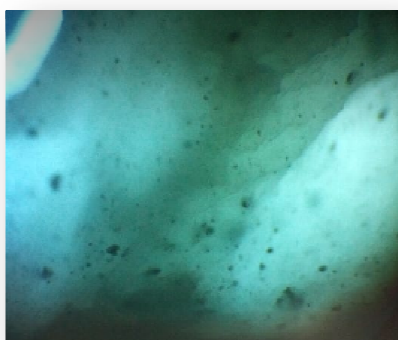
**Figure III-14 :** Spectres infrarouge des nanocomposites PEHD-g-AM/MMT-Org /fibres PET par voie fondu et voie solvant.

**III-3-2-Analyse par microscopie optique**

La **figure III-15**, illustrent les micrographies optiques des deux nanocomposites PEHD-g-AM / MMT-Org/fibres PET préparé par voie fondu et PEHD-g-AM / MMT-Org préparé par voie solvant

Cette étude nous a permis d'observer la présence ou l'absence des agglomérats sur la surface du matériau.

La surface du nanocomposite (b) présente moins d'agglomérats comparée à la surface de (a), on peut dire par là que l'argile est mieux dispersée dans le premier.



(a)



(b)

**Figure III-15 :** Micrographies optiques des échantillons (grossissement G= 40).  
(a) PEHD-g-AM/MMT-Org, préparé par voie solvant. (b) PEHD-g-AM/MMT-Org /fibres PET, préparé par voie fondu.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est d'élaborer et de caractériser un matériau nanocomposite. Il a été atteint grâce d'une part, à l'application du procédé voie solvant et d'autre part, à l'application du procédé voie fondu.

Dans un premier temps, on a synthétisé des fibres de PET recyclé, à leur tour ont subi un traitement avec une solution alcaline à 5 % en poids de NaOH. L'argile utilisée a été modifiée par incorporation de l'ion alkylammonium afin qu'elle soit compatible avec la matrice polymérique qui est elle même modifiée avec un agent compatibilisant.

- Les résultats de l'analyse infrarouge à transformée de Fourier et de la diffraction des rayons X de la fibre avant et après traitements n'ont pas mis en évidence des variations notables sur la structure de la fibre du fait qu'elle concerne essentiellement sa surface.
- L'analyse IRTF de l'argile modifiée par une amine secondaire a montré la présence des bandes qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupement alkyle de l'alkylammonium utilisé pour la modification de la montmorillonite sodique. L'analyse par DRX a montré que notre argile est une montmorillonite.
- La modification du PEHD par greffage de l'anhydride maléique a été confirmée par l'analyse IRTF avec l'apparition des bandes d'élongation du groupement carbonyle C=O caractéristiques de ce dernier.

Dans un second temps, nous avons appliqué les procédés cités ci-dessus pour mettre en œuvre les nanocomposites désirés.

L'analyse par IRTF de PEHD-g-AM/MMT-Org a montré la disparition des bandes caractéristiques des deux groupements carboxylates (-COO-) de l'anhydride maléique avec celle qui caractérise le groupement hydroxyle de l'argile, synonyme des interactions entre les deux matériaux durant la préparation de nanocomposite.

Pour le second matériau PEHD-g-AM/MMT-Org/fibres PET par voie solvant, il a été remarqué que la bande caractéristique du groupement anhydride (-COO) est toujours présente ce qui montre qu'il n'a pas réagi avec les hydroxyles de la fibre et de la MMT-Org qui sont à leurs tour présents.

L'élaboration de nanocomposite par voie fondue et l'analyse IR a montré que la bande caractéristique du groupement anhydride (-COO-) disparaît par suite à son éventuelle réaction avec les hydroxyles de la fibre et de la MMT-Org qui sont à leurs tour disparus.

La microscopie optique illustre que les deux nanocomposites, (PEHD-g-AM/MMT-Org) (PEHD-g-AM / MMT-Org/fibres), élaborés ont une morphologie différente et cela est due à la dispersion de l'argile dans les deux matériaux. Le deuxième matériau (PEHD-g-AM / MMT-Org/fibres) on trouve l'argile mieux dispersée que l'autre.

## **PERSPECTIVES**

En complément de ce travail, il serait intéressant de réaliser :

- ✓ Les observations de l'état de dispersion et des morphologies des deux types de nanocomposites par microscopies électronique à balayage (MEB), ainsi que les essais mécaniques (résistance à la traction, au choc...).
- ✓ Faire une étude comparative avec d'autres types de nanocharges (nanotube de carbone).
- ✓ Incorporation de la fibre PET à d'autres types de matrices.
- ✓ L'étude de l'influence de taux des fibres PET et de l'argile sur les propriétés mécaniques, thermiques.
- ✓ Faire l'analyse par MET afin de pouvoir analyser la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique et de confirmer à titre d'exemple l'exfoliation de la nanocharge dans les nanocomposites binaires et ternaires.

## Références bibliographiques

- [1] S. Mall, T. Fecke and M.A Foringer, Titanium matrix composites-Mechanical behavior, Edited by Lancaster Basel, 1-22.
- [2] C. Ruffles, Applications of advanced composites in gas turbine aero engines, ICCM 9, 123-130, 1993.
- [3] R. Leucht, K. Weber, H.J. Dudek and W.A .Kaysser, Processing of SiC-fibre reinforced titanium parts, ECCM 7, I, 361-366, 1996.
- [4] N. Ballav, M. Biswas, A conducting nanocomposite via intercalative polymerisation of thiophene in montmorillonite cla, synthetic metals 142 ,309-315, 2004.
- [5] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. Composites: Part B 45 2013.exchanged for  $\omega$ -aminoacids by  $\epsilon$ -caprolactam", Journal of Materials Research, 1993.
- [6] M .SUMITA, T .SHIZUMA, K.MIYASAKA, K .ISHIKAWA, "Reducible properties of draw temperature, rate of strain and filler content in tensile yield stress of polymethylmethacrylate filled with ultrafine particle", Rheol. Acta, 1984, vol 23.
- [7] N. Jouault, Thèse doctorat, "nanocomposite silice/polymère", université de Bretagnesud, 2011.
- [8] E.J .JULES, "Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites therm durcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis Diélectrique ", Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2001.
- [9] M.Erdemoglu, S.Erdemoglu, F.Sayilkan, M.Akarsud, S.Sener, H.Sayilkan, App. Clay Sci. 27 .2004.
- [10] N.Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A.Usuki et A. Okada, Journal of Applied Polymer Science, 1998.
- [11] J. Cuppoletti. " Nanocomposites and polymers with analytical methods". Rijeka, Croatia, InTech, 2011.
- [12] G.W .Brindley, "Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates ". Clay and clay Minerals, 1966.
- [13] <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>.
- [14] C.BENBAYER, " nanocomposites a base d'argile et de surfactants polymerisables(surfmers) synthese et proprietes ", thèse, 2014.

- [15] S .Caillere, S .Henin, M .Rautureau, " Minéralogie des argiles : 1. Structures et propriétés physico-chimiques. Classification et nomenclatures ", Masson, Paris, 1982.
- [16] S.Caillér , "Minéralogie des argiles,classification et nomenclature ". Actualitésscientifiques et agronomiques 1982.
- [17] E. Eslinger, D. Peaver, "Clay minerals for petroleum geologists and engineers ", SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA,1988.
- [18] G.BESSON, A.DECARREAU, A.MANCEAU, J. SANZ ET H. SUQUET (1990A) : Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet. In : " Matériaux argileux : Structure, propriétés et application ", Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau,Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris.
- [19] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} <[http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY\\_f.pdf](http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY_f.pdf)>>,2003.
- [20] G. Besson, A. Decarreau, A.Manceau, J. Sanz ET H. Suquet (1990A).
- [21] M. Alexandre, P. Dubois, " Polymer-layered silicate nanocomposites:peparation, properties and uses of a new class of materials ", Materials Science and Engineering,2000.
- [22] P. Duaufour," Pédologie. Pédogénèse et classification ". Masson, Paris, 1977.
- [23] E. Marshall. Zéolit. Krist. 91A. 1937.
- [24] C .BENBAYER ; Nanocomposites a base d'argile et de surfactants polymerisables (surfmers) synthèses et proprieties ; these, 2014
- [25] J. M. Watts, L. M. Schenk. , U.S. Patent US23, 1967.
- [26] N. Marmier, " Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ", Thèse, 2016.
- [27] M. Yardakoc, M. Akcay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yardakoc," Microporous and Mesoporous Materiials ", 2008.
- [28] S. Sakrane.," Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile ", Thèse de Magister Université de Ferhat Abbas Stif-1 ALGERIE, 2014.
- [29] M. EI-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, "Colloid and Interface Science", 2003.
- [30] B. Velde., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer,1995.

- [31] E. Eslinger, D. Peaver., " Clay minerals for petroleum geologists and engineers ", SEPM. Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [32] Lertwimolnun, Wiboon. " Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis". École Nationale Supérieure, 2006.
- [33] ANDRA, (2001). Référentiel Matériaux, Tome 2, Les matériaux argileux. Rapport ANDRA/ C.RP.AMAT Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [34] J.W. Jordan, " Alteration of the properties of bentonite by reaction with amine ", Mineralogy Magazine, 1949.
- [35] G. Lagaly, " Interaction of alkylamines with different type of layered compounds, Solid State Ionics ", 1986.
- [36] G. Lagaly, " Characterization of clays by organic compounds, Clay Minerals ", 1981.
- [37] M.Sulyman, , J.Haponiuk, & K.Formela, " Utilization of Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) in Engineering Materials " : A Review. International Journal of Environmental Science and Development, (2016).
- [38] M. FONTANILLE., Y. GNANOU., " Chimie et Physico-chimie des Polymères (cours) ", 2e et 3e cycles ., Ecoles d'ingénieurs., Nouvelle présentation 2005.
- [39] J .Trotignon, P. Verdu, J. Dobraczynski, A., & Piperaud, M. " Précis des Matières Plastiques ", Paris : Nathan. (2002).
- [40] " Le compromis rigidité/durabilité du Polyéthylène haute densité en relation avec la Structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation ", thèse de doctorat, Institut National Appliqué de Lyon, France ,2005.
- [41] N. SCHULTZ: " Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEHD et PEBD," Cours de 2ème Année DUT Chimie, Mars 2000.
- [42] J. Cazenave, thèse doctorat : " Le compromis rigidité/ durabilité du PEHD en relation avec la structure, la microstructure et la topologie moléculaire issue de la cristallisation". Lyon 2005.
- [43] C. Dutriez, " Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères : Influence de la température ". Thèse de Doctorat, Ecole doctorale des Matériaux de Lyon, 2004.
- [44] J.P .Trotignon, et al, " Précis - Matières Plastiques - Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation ", ed.AFNOR. 1996.

- [45] M. BORDIVAL. « Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection- soufflage ». Thèse de doctorat. Paris:Ecole Doctorale 364: Sciences Fondamentales et Appliquées. 2009, 196 p.
- [46] J.P .Trotignon, et al, " Précis - Matières Plastiques - Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation ", ed.AFNOR. 1996.
- [47] L.LADOUCE, J.PEREZ, R.VASSOILLE, G .VIGIER, " Non-linearcreepbehaviour of PET ", Journal of Materials Science, 1994.
- [48] C. Dutriez, " Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères : Influence de la température ".Thèse de Doctorat, Ecole doctorale des Matériaux de Lyon, 2004.
- [49] R. de P. Daubenay, C.W.B., " The crystal structure of poly (ethyleneterephthalate) ", 1954.
- [50] Fletcher, 2014; Hayes, 2011; Niniimäki, 2013.
- [51] <https://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/chimie-et-physico-chimie-des-polymeres-9782100494934/>.
- [52] F.Awaja, D. Pavel. "Recycling of PET". EuropeanPolymer Journal, Vol. 41, 2005.
- [53] H. Kim, J. Biswas, S.Choe. "Effects of stearicacidcoating on zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE composites". South KoreaPolymer, vol. 47, 2006.
- [54] P. Dubois, et M. Alexandre," Polymère-layered silicate nanocomposites: préparation, propretés and uses of a new class of materials ". Matériels Science and Engineering, 2000.
- [55] Les nanocomposites aux Etats-Unis: vers une émergence des premières applications, ETATS-UNIS SCIENCES PHYSIQUES N°11. Mai 2004.
- [56] I .BELBACHIR,"Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds", THÈSE LMD, p46,2018.
- [57] MULHERJEE et COLL.1948.MEHRA et JACKSON.OTH et COLI.1969. "préparation de la Montmorillonite". Appleid Clay Science, 1960
- [58] N.C.Amin, Y.Y.J. Andji, M.Ake, S.F.Yolou, A.Toure Abba, J. Kra Gabrielle, J. Sci. Pharm. Biol.2009.
- [59] J.M.Garcia Martinez, O.Laguna, et E.P.Collar, J poly.Sci, vol.68, 483-495, 1998.
- [60]A.RACHINI a , J. MIEHE-BRENDLE b , D. BURGET,Nanocompositesargile/polymère par photopolymérisation : Synthèse et Caractérisation,2006.

- [61] P.Rollet, R.Bouaziz, " L'analysethermique- les changements de phase",Gautier-Villard Tome1, Paris,1972.
- [62] F. Ke , X. Jiang, H. Xu, J. Ji, Y. Su. "Ternary nano- CaCO<sub>3</sub>/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism". Composites Science and Technology, Vol. 72, 2012, pp. 574-579.
- [63] X. D. LIU, D. K. SHENG, X. M. GAO, T. B. LI, Y. M. YANG. UV-assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement. Applied Surface Science, 2013, Vol.264.
- [64] J.M.Garcia Martinez, O.Laguna, et E.P.Collar, J poly.Sci, vol.68, 1998.
- [65] F. Ke , X. Jiang, H. Xu, J. Ji, Y. Su. "Ternary nano- CaCO<sub>3</sub>/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism". Composites Science and Technology, Vol. 72, pp. 574-579, , 2012.
- [66] C. Saujanya, S. Radhakrishnan. "Structure development and properties of PET fiber filled PP composites". Polymer, Vol. 42, pp. 4537-4548 , 2001.
- [67] I BELBACHIR, "Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds", THÈSE LMD, 2018.
- [68] C. Saujanya, S. Radhakrishnan. "Structure development and properties of PET fiber filled PP composites". Polymer, Vol. 42, 2001.

## Annexe

Fiche ASTM de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Name and formula

Reference code:	00-010-0173
Mineral name:	Corundum, syn
Compound name:	Aluminum Oxide
Common name:	diamonite
PDF index name:	Aluminum Oxide
Empirical formula:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chemical formula:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4.7580
b (Å):	4.7580
c (Å):	12.9910
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	3.99
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	4.05
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	254.70
Z:	6.00
RIR:	1.00

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Cement and Hydration Product Common Phase Corrosion Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern Superconducting Material
Quality:	Indexed (I)

Comments

Color:	Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Optical Data:	A=1.7604, B=1.7686, Sign=-
Melting Point:	2050°
Color:	Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red
Sample Preparation:	Sample annealed at 1400 C for four hours in an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible
Analysis:	Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B.

Cr, Li, Mn, Ni  
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 26 C  
 Common Name: Also called: ruby. Common Name: Also called: sapphire. Additional Patterns: See ICSD 60419 (PDF 77-2135). Additional Patterns: To replace 43-1484.

## References

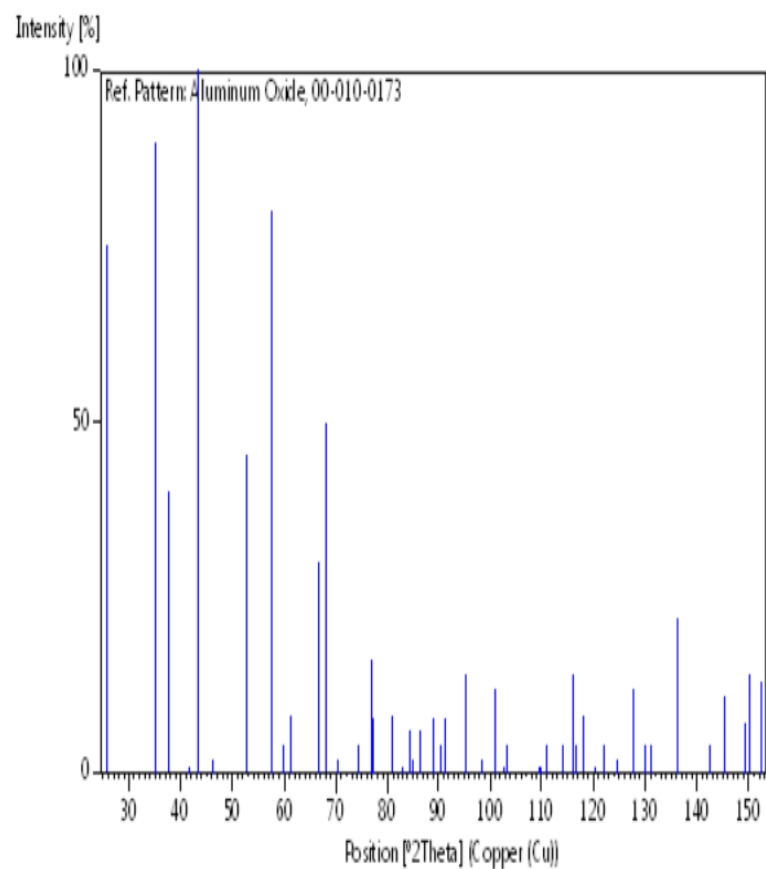
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 3, (1960)*  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 520*

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.47900	25.584	75.0
2	1	0	4	2.55200	35.137	90.0
3	1	1	0	2.37900	37.785	40.0
4	0	0	6	2.16500	41.685	1.0
5	1	1	3	2.08500	43.363	100.0
6	2	0	2	1.96400	46.184	2.0
7	0	2	4	1.74000	52.553	45.0
8	1	1	6	1.60100	57.519	80.0
9	2	1	1	1.54600	59.769	4.0
10	1	2	2	1.51400	61.166	6.0
11	0	1	8	1.51000	61.345	8.0
12	2	1	4	1.40400	66.548	30.0
13	3	0	0	1.37400	68.198	50.0
14	1	2	5	1.33700	70.359	2.0
15	2	0	8	1.27600	74.268	4.0
16	1	0	10	1.23900	76.882	16.0
17	1	1	9	1.23430	77.229	8.0
18	2	2	0	1.18980	80.695	8.0
19	3	0	6	1.16000	83.219	1.0
20	2	2	3	1.14700	84.378	6.0
21	1	3	1	1.13820	85.184	2.0
22	3	1	2	1.12550	86.378	6.0
23	1	2	8	1.12460	86.464	4.0
24	0	2	10	1.09880	89.021	8.0
25	0	0	12	1.08310	90.665	4.0
26	1	3	4	1.07810	91.204	8.0
27	2	2	6	1.04260	95.263	14.0
28	0	4	2	1.01750	98.410	2.0
29	2	1	10	0.99760	101.095	12.0
30	1	1	12	0.98570	102.792	1.0
31	4	0	4	0.98190	103.349	4.0
32	3	2	1	0.94310	109.526	1.0
33	1	2	11	0.94130	109.837	1.0
34	3	1	8	0.93450	111.033	4.0
35	2	2	9	0.91780	114.130	4.0
36	3	2	4	0.90760	116.146	14.0
37	0	1	14	0.90520	116.635	4.0
38	4	1	0	0.89910	117.906	8.0
39	2	3	5	0.88840	120.239	1.0
40	4	1	3	0.88040	122.077	4.0
41	0	4	8	0.86980	124.652	2.0
42	1	3	10	0.85800	127.737	12.0
43	3	0	12	0.85020	129.923	4.0
44	2	0	14	0.84600	131.155	4.0

45	1	4	6	0.83030	136.170	22.0
46	1	1	15	0.81370	142.405	4.0
47	4	0	10	0.80720	145.218	11.0
48	0	5	4	0.79880	149.298	7.0
49	1	0	16	0.79700	150.255	14.0
50	3	3	0	0.79310	152.457	13.0

### Stick Pattern



**Fiche ASTM de SiO<sub>3</sub>****Name and formula**

Reference code:	00-046-1045
Mineral name:	Quartz, syn
Compound name:	Silicon Oxide
PDF index name:	Silicon Oxide
Empirical formula:	O <sub>2</sub> Si
Chemical formula:	SiO <sub>2</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P3221
Space group number:	154
a (Å):	4.9134
b (Å):	4.9134
c (Å):	5.4052
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.65
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.66
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	113.01
Z:	3.00
RIR:	3.41

**Subfiles and quality**

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Cement and Hydration Product Common Phase Forensic Inorganic Mineral
Quality:	Star (S)

**Comments**

Color:	White
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Color:	White
Temperature of Data Collection:	Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2 $\theta$ determination based on profile fit method
Optical Data:	B=1.544, Q=1.553, Sign=+
Additional Patterns:	To replace 33-1161.

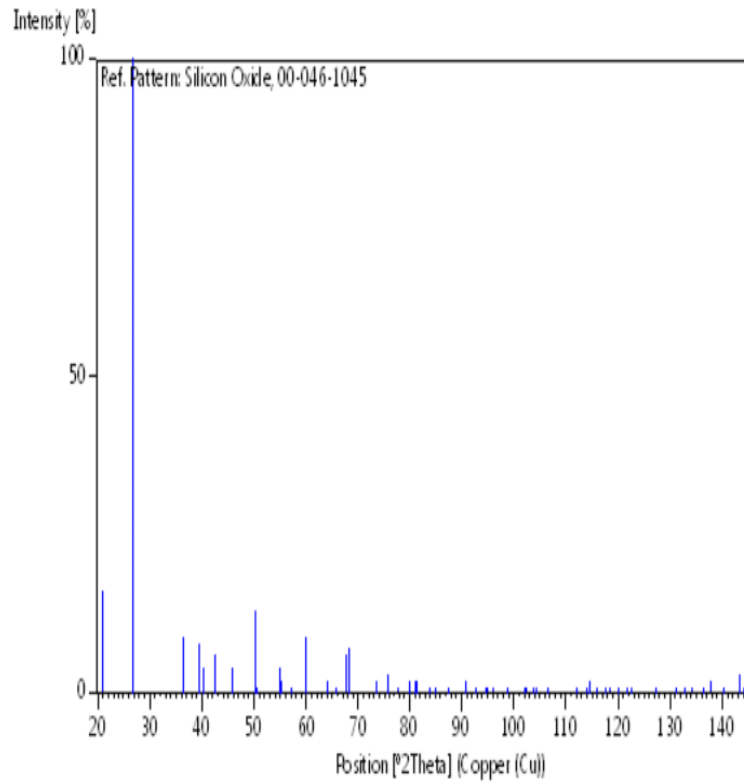
Primary reference: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., *JCDD Grant-in-Aid*, (1993)  
 Structure: *Z. Kristallogr.*, **198**, 177, (1992)  
 Optical data: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, 3, 24, (1954)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.25499	20.860	16.0
2	1	0	1	3.34347	26.640	100.0
3	1	1	0	2.45687	36.544	9.0
4	1	0	2	2.28149	39.465	8.0
5	1	1	1	2.23613	40.300	4.0
6	2	0	0	2.12771	42.450	6.0
7	2	0	1	1.97986	45.793	4.0
8	1	1	2	1.81796	50.139	13.0
9	0	0	3	1.80174	50.622	1.0
10	2	0	2	1.67173	54.875	4.0
11	1	0	3	1.65919	55.325	2.0
12	2	1	0	1.60827	57.235	1.0
13	2	1	1	1.54153	59.960	9.0
14	1	1	3	1.45289	64.036	2.0
15	3	0	0	1.41841	65.786	1.0
16	2	1	2	1.38210	67.744	6.0
17	2	0	3	1.37496	68.144	7.0
18	3	0	1	1.37188	68.318	5.0
19	1	0	4	1.28791	73.468	2.0
20	3	0	2	1.25595	75.660	3.0
21	2	2	0	1.22832	77.675	1.0
22	2	1	3	1.19982	79.884	2.0
23	2	2	1	1.19779	80.047	1.0
24	1	1	4	1.18399	81.173	2.0
25	3	1	0	1.18017	81.491	2.0
26	3	1	1	1.15298	83.840	1.0
27	2	0	4	1.14065	84.957	1.0
28	3	0	3	1.11455	87.439	1.0
29	3	1	2	1.08155	90.831	2.0
30	4	0	0	1.06380	92.788	1.0
31	1	0	5	1.04772	94.651	1.0
32	4	0	1	1.04380	95.119	1.0
33	2	1	4	1.03461	96.238	1.0
34	2	2	3	1.01490	98.751	1.0
35	1	1	5	0.98958	102.231	1.0
36	3	1	3	0.98725	102.567	1.0
37	3	0	4	0.97834	103.877	1.0
38	3	2	0	0.97617	104.203	1.0
39	3	2	1	0.96078	106.593	1.0
40	4	1	0	0.92853	112.114	1.0
41	3	2	2	0.91816	114.061	1.0
42	4	0	3	0.91606	114.467	2.0
43	4	1	1	0.91518	114.639	2.0
44	2	2	4	0.90889	115.885	1.0
45	0	0	6	0.90085	117.537	1.0
46	2	1	5	0.89719	118.313	1.0
47	3	1	4	0.88891	120.124	1.0
48	1	0	6	0.88135	121.853	1.0
49	4	1	2	0.87817	122.605	1.0
50	3	0	5	0.85980	127.251	1.0
51	1	1	6	0.84584	131.203	1.0

52	5	0	1	0.84075	132.756	1.0
53	4	0	4	0.83592	134.293	1.0
54	2	0	6	0.82956	136.424	1.0
55	4	1	3	0.82539	137.895	2.0
56	3	3	0	0.81891	140.318	1.0
57	5	0	2	0.81168	143.251	3.0
58	3	3	1	0.80967	144.119	1.0

### Stick Pattern



**Résumé :**

L'objectif de cette étude a porté sur la préparation et la caractérisation de systèmes composites à matrice PEHD chargée de fibres PET et de montmorillonite organophile (MMT-Org), élaborés à l'état fondu et par voie solvant. A cause du manque d'affinité entre ces divers composants, les fibres PET ont subi un traitement physique par alcalinisation en utilisant comme réactif de la soude, ainsi que l'argile a subi une modification organophile par l'ion alkylammonium. Les interfaces PEHD/fibre PET et PEHD/MMT-Org ont également été renforcées par du polyéthylène à basse densité greffé par l'anhydride maléique (PEHD-g-AM).

Les différents échantillons ont été caractérisés par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie optique.

**Mots clés :** Polyéthylène à haute densité, Fibre PET, Traitement de surface, Montmorillonite organophile, Agent compatibilisant.

**Abstract :**

The aim of this study concerns the preparation and the characterization of composites systems consisting of HDPE as a matrix reinforced by PET fibers and organophilic montmorillonite (MMT-Org), prepared in the molten state and by solvent, Because of the lack of affinity between the different components, PET fibers were submitted a treatment by using soda, as well as the clay has undergone an organophilic modification by the alkylammonium ion. HDPE/PET fiber and HDPE/MMT-Org interfaces have also been reinforced by maleic anhydride grafted polyethylene (DHPE-g-AM). The various samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analysis (X-RD).

**Keywords:** High density polyethylene, PET fiber, Surface treatment, Organophilic montmorillonite, compatibilizing agent.