REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-

THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département de Génie des Procédés Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR en SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

Melle ZOUKRAMI FOUZIA

THEME

Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules.

> Soutenue le:15 Mars 2009 Devant la Commission d'Examen

Président:

Pr. DJAFER BENACHOUR Université Ferhat Abbas, Sétif

Rapporteur:

Pr. NACERDDINE HADDAOUI Université Ferhat Abbas, Sétif

Co-Rapporteur:

Pr. ROGER LEGRAS Université catholique de Louvain- la -Neuve,

Belgique

Examinateurs:

Pr. BRAHIM DJELLOULI Université Ferhat Abbas, Sétif

Pr. MUSTAPHA KACI Université Abderrahmane Mira, Béjaia **Pr. HOCINE DJIDJELLI** Université Abderrahmane Mira, Béjaia

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude et la réalisation de composites polypropylène /silice non traitée (PP/SiO₂) par mélange à l'état du PP fondu. Une nouvelle technique de transformation développée a été ainsi utilisée dans le but de réduire la taille des agrégats de la silice de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Cette méthode est basée sur l'injection de l'eau dans l'extrudeuse double vis avec l'incorporation d'une seconde phase polaire le polyamide (PA6). Les effets des différents types de compatibilisants classiques et des procédés et conditions de transformations ont été aussi évalués pour mieux comprendre les mécanismes de dispersion et la qualité d'interface polymère/charge. En parallèle, des études de morphologie, du comportement rhéologique et des propriétés mécaniques et thermiques des composites PP/SiO₂ sont menées afin de déterminer les paramètres permettant d'obtenir un matériau présentant des propriétés optimales. Les études morphologiques ont montré la présence des particules individuelles et des agrégats de taille de 200 nm dans les nodules de la phase polaire du polyamide (PA6). Une amélioration de la dispersion et de la résistance au choc ont été aussi observées en présence du compatibilisant de type glycérol monostéarate (GMS), tandis que la présence du compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA a entraîné une augmentation de la résistance à la traction et du module. Toutes les propriétés mécaniques ont été améliorées avec l'incorporation du PA6, bien que l'évolution du comportement rhéologique et thermique est directement reliée à la dispersion. Les propriétés thermiques ont confirmé que la silice dans cette étude se comporte comme un agent de nucléation pour la matrice PP. Dans la deuxième partie de ce travail, des composites PP/argile ont été aussi préparés par solution et à l'état fondu, les mélanges sont caractérisés par infra rouge à transformée de Fourrier (IRTF) et par la microscopie optique. Les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques sont évaluées afin d'étudier l'effet de l'agent compatibilisant PP-g-MA, le traitement de surface par l'acide stéarique, et aussi la nature de l'argile (montmorillonite et kaolin) sur les interactions interfaciales et la qualité de dispersion des particules de la charge dans la matrice PP. Une amélioration de la dispersion a été observée par la présence des groupements polaires de l'agent compatibilisant et l'argile se comporte aussi comme un agent de nucléation pour la matrice PP.

Mot clés: silice, montmorillonite, kaolin, polypropylène, dispersion, interface, transformation, nanocomposites.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Physico Chimie des Haut Polymères (LPCHP), à l'Université Ferhat ABBAS, Sétif, en collaboration avec l'Unité de Physique et de Chimie des Hauts Polymères (Unité Poly) à l'Université Catholique de Louvain la Neuve (UCL). Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur HADDAOUI Nacerddine, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS, Sétif, mon co-directeur de thèse Monsieur LEGRAS Roger, Professeur à l'Université Catholique de Louvain - la- Neuve d'avoir dirigé ma thèse, je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour l'aide précieuse, leur suivi, leur conseils attentifs ainsi que leur soutien tout le long de ce travail.

Je remercie également, le Professeur Jaques DEVAUX et Monsieur Michel SCLAVONS de l'Unité Poly (UCL), pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur équipe. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour leur disponibilité, leurs conseils qui m'ont permis d'approfondir ce sujet et surtout pour leur aide et assistance.

Mes remerciements vont aussi à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) qui m'a offert une bourse de formation à la recherche durant l'année académique 2004-2005 à l'Unité Poly, ce qui m'a permis d'entamer ce travail de thèse et de le mettre sur rails.

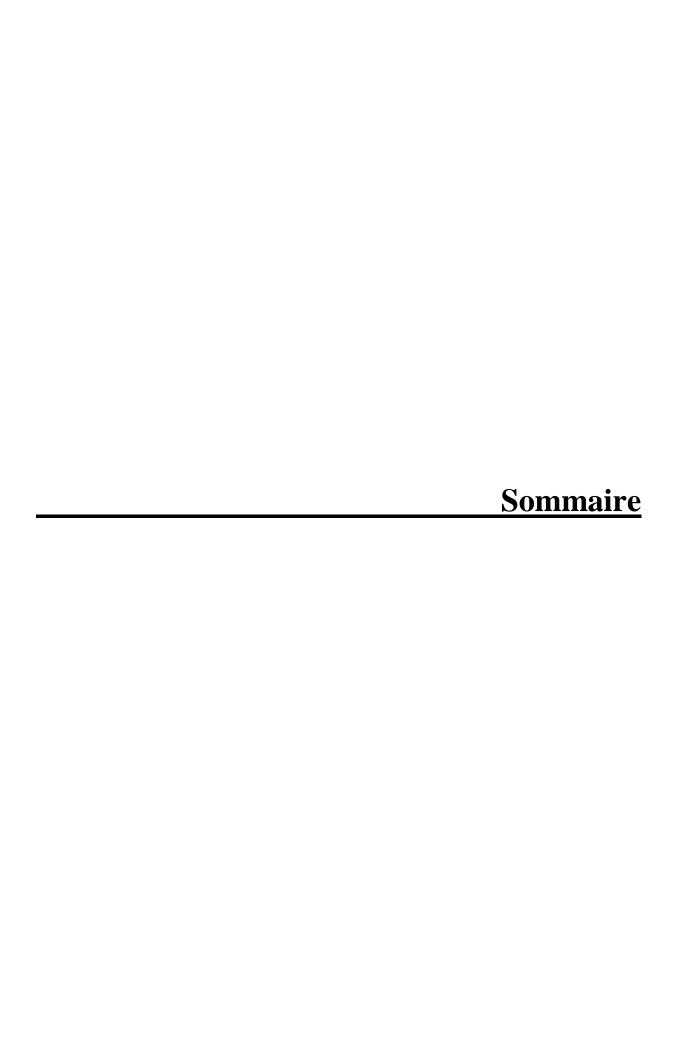
Je remercie très sincèrement Monsieur Antoine GUIO de la firme Rhodia pour les résultas du MET, Pascal LIPNIC et Pascal VAN VELTHEM de l'Unité Poly (UCL) de m'avoir appris le principe de la microscopie optique ainsi que le traitement d'image, sans oublier Monsieur Jean Jaques BIEBUYCK, Dr Daniel DAOUST, Pr Pierre GODARD, Aurore BEQUEVORT, Colette DOUCHAMPS, ainsi que Christine DEVEALSVER pour leur aide.

Que l'ensemble du personnel du laboratoire de l'Unité Poly (UCL) et toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant mon séjour en Belgique ainsi que tout le personnel du département de Génie des Procédés de l'Université de Sétif, soient chaleureusement remerciés de m'avoir soutenue pour mener à bien ce projet, sans oublier tous mes enseignants qui m'ont orientée pendant mon cycle d'études.

Je remercie l'ensemble des membres de jury. Mes sincères remerciements vont au Pr BENACHOUR Djafer de m'avoir fait l'honneur d'assurer la présidence de jury. Je suis aussi extrêmement reconnaissante envers le Professeur DJELLOULI Brahim, de l'Université de Sétif, le Professeur KACI Mustapha et le Professeur DJIDJELLI Hocine, de l'Université de Bejaia pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de cette thèse.

Enfin, je remercie du fond du cœur, toute ma famille, en particulier mes très chers parents pour leur confiance, amour et leur aide, ainsi que mes frères, ma sœur, mes neveux, mes nièces et mes amis pour leur soutien.

Fouzia ZOUKRAMI



Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	ii
Liste des Tableaux	vii
Liste des Figures	ix
Introduction	1
Chapitre I. Bibliographie	
I.1 Charges utilisées dans les thermoplastiques	4
I.1.1 Généralités	4
I.1.2 Caractéristiques physico –chimiques des charges et leurs effets	5
I.1.3 Effets de la taille des particules et leur distribution sur les propriétés	9
I.1.4 Généralités sur la silice	14
I.2 Interface polymère - charge	20
I.2.1 Facteurs affectant les propriétés de l'interface	
I.2.2 Types de liaisons à l'interface.	25
I.2.3 Liaison interfaciale optimale.	26
I.3 Mécanismes de dispersion de la charge dans le polymère	27
I.3.1 Mécanismes d'érosion et de rupture	27
I.3.2 Mécanismes de dispersion dans le mélangeur interne et l'extrudeuse	29
I.3.2.1 Calcul du taux et de la vitesse de dispersion	30
I.3.2.2 Quantification de l'état de dispersion.	31
I.4 Amélioration des interactions interfaciales et de la dispersion	32
I.4.1 Traitement de surface des charges	33
I.4.2 Dispersion de la charge par injection de l'eau	42
I 4 3 Dispersion de la charge à travers le système hiphasique	45

I.5	Nanocomposites polypropylène/silice	49
I.6	Nanocomposites polypropylène/Argile	50
Ch	napitre II. Matériaux et Techniques Expérimentales	
		~ 0
11.	1 Matériaux utilisés pour la préparation des mélanges PP/SiO ₂	
	II.1.1 Charge utilisée	
	II.2.2 Polymères.	
	II.1.3 Compatibilsants	56
II.2	2 Préparation des mélanges PP/SiO ₂	61
	1 Sur mélangeur interne	61
	2 Par extrusion.	62
	3 Par extrusion suivie d'injection.	63
11 2	3 Caractérisation des mélanges PP/SiO ₂	64
11.0	II.3.1 Caractérisation morphologique	
	II.3.2 Propriétés thermiques	
	II.3.3 Propriétés mécaniques	
	II.3.3 Propriétés rhéologiques en régime dynamique	08
II.4	4 Matériaux utilisés pour la préparation des mélanges PP/argile	69
	II. 4.1 Argiles utilisées	69
	II.4.2 Polymère	73
	II.4.3 Agents de traitements de surface	73
JT.5	5 Préparation de l'argile et caractérisation	74
-110	II .5.1 Broyage et tamisage	
	II.5.2 Traitement de surface par l'acide	

II.6 Préparation des mélanges PP/argile	75
II.6.1 En solution.	75
II.6.2 A l'état fondu	76
II.7 Caractérisation des mélanges PP/Argile	77
II.7.1 Caractérisation par Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF)	77
II.7.2 Propriétés rhéologiques en régime statique.	78
II.7.3 Indice de fluidité (IF)	80
II.7.4 Etude morphologique par microscopie optique	80
Chapitre III. Etude Morphologique des Composites PP/SiO ₂	
III.1 Etude par microscopie optique	81
III.1.1 Effet de cisaillement	
III.1.2 Distribution de la taille des particules	
III.1.3 Effet des compatibilisants	
III.1.3.1 Mélanges préparés sur mélangeur interne	
III.1.3.2 Mélanges préparés par extrusion et par extrusion suivie d'inje	
III.1.4 Technique de dispersion développée	
III.2 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)	104
III.3 Etude par microscopie électronique à Transmission (MET)	106
Chapitre IV. Propriétés Thermophysiques, Rhéologiques et Méca	niques
des Composites PP/SiO ₂	
IV.1 Propriétés thermophysiques	
IV.1.1 Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)	111
IV.1.2 Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	114

IV.2 Propriétés mécaniques	120
IV.3 Propriétés rhéologiques en régime dynamique	123
Chapitre V. Dispersion de l'Argile dans la Matrice Polypropylène	
V.1 Mélanges PP/Argile préparés en solution	128
V.1.1 Caractérisation par Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF)	128
V.1.2 Etude morphologique.	134
V.1.3 Propriétés thermiques par calorimétrie différentielle	136
V.2 Mélanges préparés à l'état fondu sur extrudeuse monovis	138
V.2.1 Effet de l'agent compatibilisant de type PP-g-MA.	138
V.2.1.1 Etude morphologique par microscopie optique	138
V.2.1.2 Propriétés rhéologiques	139
V.2.1.3 Caractérisation par Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF)	142
V.2.2 Effet de l'agent traitant de type acide stéarique	144
V.2.2.1 Morphologie obtenue par microscopie optique	144
V.2.2.2 Indice de fluidité (IF)	145
V.2.2.3 Propriétés rhéologiques des composites à base de PP	146
Conclusion	149
Références bibliographiques	153
Annexe	

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II-1. Caractéristiques du polypropylène utilisé 55
Tableau II-2. Caractéristiques du polyamide utilisé 56
Tableau II-3. Caractéristiques du PP-g-MA 58
Tableau II-4. Caractéristiques de l'ionomère (EAA) utilisé 60
Tableau II-5. Caractéristiques de l'antioxydant utilisé 61
Tableau II-6 . Différentes formulations PP/SiO ₂ préparées
Tableau II-7. Composition chimique de la montmorillonite Algérienne lin2
traité et PP/MMT traitée71
Tableau I1-8. Compositions chimiques des kaolins utilisés. 73
Tableau II-9. Caractéristiques principales de l'acide stéarique 73
Tableau II-10. Différentes formulations PP/argile préparées en solution. 75
Tableau II-11. Différentes formulations PP/argile préparées en solution. 77
Chapitre III
Tableau III-1 . Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons
préparés sur mélangeur interne, par extrusion et par extrusion suivi d'injection
Tableau III-2 . Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons
En présence des différents compatibilisants préparés sur mélangeur interne91
Tableau III-3. Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons
en présence des différents compatibilisants préparés par extrusion97

Tableau III-4. Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons
en présence des différents compatibilisants préparés par extrusion suivi de l'injection103
Chapitre IV
Tableau IV-1 . Propriétés thermiques des composites PP/SiO ₂ préparés
par extrusion suivie d'injection
Tableau IV-2 . Propriétés mécaniques de la matrice PP et des composites PP/SiO ₂ 123
Chapitre V
Tableau V-1 . Valeurs de l'indice d'écoulement des différents échantillons

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I-1. Formation des vides des particules de la charge de différentes tailles	
(a) 1- décollement particule-matrice, 2- formation du vide, 3- combinaison	
(b) déformation (c) vides autours des particules larges (d) agglomérats	12
Figure I-2. Représentation du processus de déformation suggéré	
pour le systèmePA6/SiO ₂ avec d=50nm (a) et d=12nm (b)	.13
Figure I-3. Procédé de synthèse de la silice DHS	.17
Figure I-5. Structure de l'état superficiel de la silice précipitée	
Figure I-6. Différents types de silanols selon le type d'association	.19
Figure I-7. Etat de la dispersion de la silice dans le SBR en	
relation avec le diamètre moyen	.19
Figure I-8. Interface polymère/charge dans les composites	
polymériques (Modèle de Lipatov)	.21
Figure I-9. Mouillage d'un solide par un liquide : (a) mouillage parfait (θ =0°)	
(b) mouillage partiel (e=180°) et (c) mouillage nul (0 <e<180°)< td=""><td>.22</td></e<180°)<>	.22
Figure I-10. Propagation de la fissure dans un composite à charge particulaire	.24
Figure I-11. Distinction entre une chaîne liée et chaîne libre dans un composite chargé	.24
Figure I-12. (a) Liaison mécanique forte (mouillage parfait) (b) Absence	
d'interaction et formation de vides	.25
Figure I-13. Mécanismes de dispersion de la charge.	.28
Figure I-14. Effet du traitement par greffage sur la dispersion	
des nanonarticules de silice	35

Figure I-15. Propriétés mécaniques des nanocomposites PP/SiO ₂
(Effet de traitement par greffage de la slice
Figure I-16. Modification de la surface de la silice
par l'agent de couplage à base de silane
Figure I-17. Traitement de surface de la silice nanométrique par le
silane de type A-101039
Figure I-18. Interactions entre les groupements maléique anhydride de PP-g-MA et
les groupements hydroxyles de la surface des nanoparticules de silice
Figure I-19. Mécanisme de la dispersion de l'argile dans
la matrice PP durant l'extrusion par injection de l'eau
Figure I-20. Mécanisme de la dispersion de l'argile
dans le PA6 durant l'extrusion par injection de l'eau
Figure I-21. Micrographies MEB des composites, (a) PP/EPR/SiO ₂ (80/20),
(b) PP/EPR/SiO ₂ /EBA/MAH(70/2010)
Figure I-22. Micrographies MET des composites thermoplastiques
(PP/PP-g-MA)/POE 80/20,(a) 5wt% SiO ₂ , (b) 5wt% SiO ₂ (échelle de 1μm)
Figure I-23. Greffage à l'interface par réaction entre les groupements carboxyles
de maléique anhydride et les groupements terminaux d'amine du PA649
Figure I-24. Schéma représentatif du mécanisme de dispersion de l'argile au sein du PP
à l'aide de PP-g-MA, (a) faible concentration en PP-g-MA
et (b) forte concentration en PP-g-MA52

Chapitre II

Figure II-1. Micrographies optiques de la silice utilisée avec différentes échelles54
Figure II-2. Synthèse du polypropylène
Figure II-3. Synthèse du polyamide (PA6)
Figure II-4. Structure du polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA)57
Figure II-5. Structure du glycérol monostéarate ester (GMS)
Figure II-7. Ionomère éthylène acide acrylique à base de Zinc
Figure II-8. (a) Schéma du principe du mélangeur interne
et géométrie du rotor , (b) Extraction de l'échantillon
Figure II-9. Configuration de Vis de l'extrudeuse avec le système d'injection d'eau63
Figure II-10. Principe de la microscopie optique.
Figure II-11. Principe de la microscopie électronique à transmission
Figure II-12. Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile
Figure II-13. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1
Figure II-14. Représentation cristallographique des minéraux argileux
de type kaolinite (Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈)
Figure II-15. Schéma de traitement de surface des différents
types d'argile par l'acide stéarique
Figure II-16. Montage de la préparation des mélanges PP/argile en solution
Chapitre III
Figure III-1. Micrographie optique de PP/SiO ₂ ^b préparé sur mélangeur interne82
Figure III-2. Micrographie optique de PP/SiO ₂ ^{ext} préparé par extrusion82

Figure III-3. Micrographie optique du composite PP/SiO ₂ ^{inj} préparé	
par extrusion suivie d'injection.	83
Figure III-4. Analyse de la distribution de la taille des particules	
du composite PP/SiO ₂ ^b préparé sur mélange interne	84
Figure III-5. Analyse de la distribution de la taille des particules	
du composite PP/SiO ₂ ^{ext} préparé par extrusion	84
Figure III-6. Analyse de la distribution de la taille des particules	
du composite PP/SiO ₂ ^{inj} préparé par extrusion suivie d'injection	84
Figure III-7. Distribution de la taille des particules des composites, (a) PP/SiO ₂ ^b	
préparé sur mélange interne, (b) PP/SiO ₂ ext préparé par extrusion et (c) PP/SiO ₂ inj	
préparé par extrusion suivie d'injection échelle (0-10µm)	85
Figure III-8. Micrographies optiques des composites	
(a) PP/SiO ₂ ^b , (b) PP/SiO ₂ /PP-g-MA ^b	87
Figure III-9. Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO ₂ ^b ,	
(b) PP/SiO ₂ /PP-g-MA ^b , (c) PP/SiO ₂ /GMS ^b et (d) PP/SiO ₂ /EAA ^b analysés	88
Figure III-10 . Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO ₂ ^b ,	
(b) $PP/SiO_2/PP-g-MA^b$, (c) $PP/SiO_2/GMS^b$ et (d) $PP/SiO_2/EAA^b$ (échelle 0-15 μ m)	89
Figure III-11 . Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO ₂ ^b ,	
(b) $PP/SiO_2/PP-g-MA^b$, (c) $PP/SiO_2/GMS^b$ et (d) $PP/SiO_2/EAA^b$ (échelle $0-10\mu m$)	90
Figure III-12 . Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO ₂ ext,	
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{ext} , (c) PP/SiO ₂ /EAA ^{ext} et (d) PP/Mast(PA/SiO ₂) ^{ext}	92
Figure III-13 . Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO ₂ ^{inj} ,	
(b) $PP/SiO_2/PP-g-MA^{inj}$, (c) $PP/SiO_2/GMS^{inj}$ et (d) $PP/SiO_2/EAA^{inj}$	93
Figure III-14. Processus de rupture des agglomérats de	
silice en présence du compatibilisant PP-o-MA	94

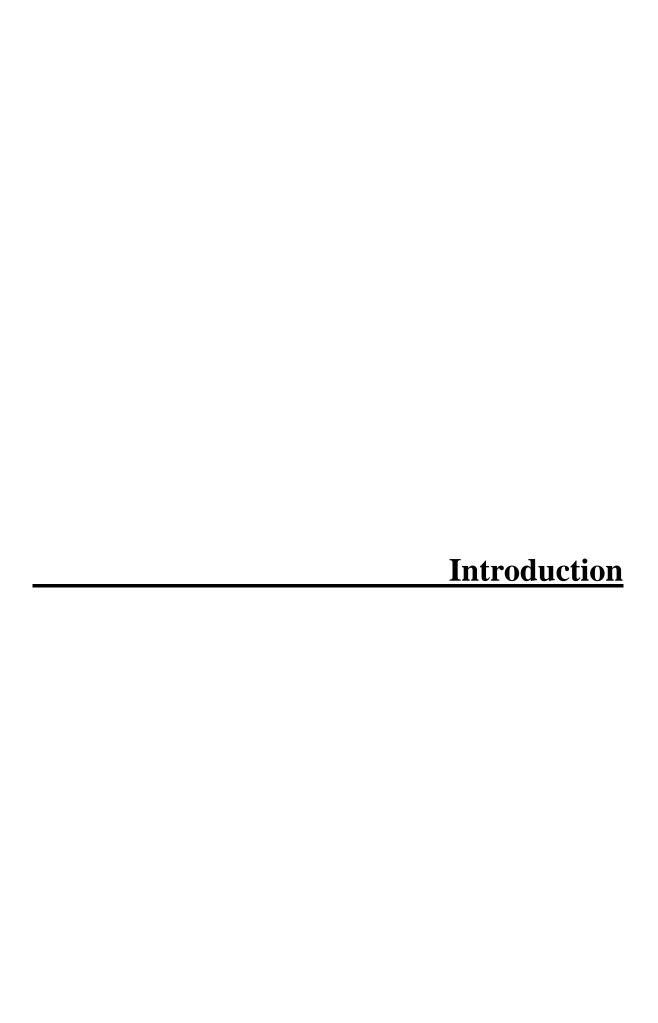
Figure III-15. Micrographies optiques des composites analysés (a) PP/SiO ₂ ext ,
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{ext} ,(c) PP/SiO ₂ /EAA ^{ext} et (d) PP/mast(PA/SiO ₂) ^{ext} 95
Figure III-16 . Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO_2^{ext} ,
$\text{(b) PP/SiO}_2/\text{GMS} \overset{ext}{\sim} \text{,(c) PP/SiO}_2/\text{EAA} \overset{ext}{\sim} \text{et (d) PP/mast(PA/SiO}_2)} \overset{ext}{\sim} \text{(\'echelle0-15} \mu\text{m})96$
Figure III-17 . Micrographies optiques des composites analysés (a) PP/SiO ₂ ^{inj} ,
(b) $PP/SiO_2/PP-g-MA^{inj}$, (c) $PP/SiO_2/GMS^{inj}$ et (d) $PP/SiO_2/EAA^{inj}$ 98
Figure III-18 . Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO_2^{inj} ,
(b) $PP/SiO_2/PP-g-MA^{inj}$, (c) $PP/SiO_2/GMS^{inj}$ et (d) $PP/SiO_2/EAA^{inj}$
Figure III-19. Micrographie optique du mélange PP/PP-g-MA/PA6
Figure III-20 . Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO ₂ ^{inj} ,
(b) PP/SiO ₂ ^{nj} analysé, (c) PP/mast(PA/SiO ₂), (d) PP/ mast (PA/SiO ₂)analysée ^{inj} 101
Figure III-21 . Micrographies optiques montrant la distribution des particules de la silice dans les nodules du PA6.
Figure III-22. Distribution de la taille des particules des composites
(a) PP/SiO ₂ ^{inj} et (b) PP/mast (PA/SiO ₂) ^{inj}
Figure III-23 . Micrographies MEB des composites (a) PP/SiO ₂ ^{inj} ,
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{inj} et (c) PP/ mast (PA/SiO ₂) ^{inj} , (échelle 100μm)
Figure III-24 . Micrographies MEB des composites (a) PP/SiO ₂ ^{inj} ,
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{inj} et (c) PP/mast (PA/SiO ₂) ^{inj} (échelle 10μm)105
Figure III-25. Micrographies MET des composites (a) PP/SiO ₂ ,
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{inj} et (c) PP/ mast (PA/SiO ₂) ^{inj} (échelle 2μm)
Figure III-26. Micrographies MET des composites (a) PP/SiO ₂ ,
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{inj} et (c) PP/mast (PA/SiO ₂) ^{inj} (échelle 1μm)
Figure III-27. Micrographies MET des composites (a) PP/SiO ₂ ,
(b) PP/SiO ₂ /GMS ^{inj} et (c) PP/ mast (PA/SiO ₂) ^{inj} (échelle 500nm)

Chapitre IV

Figure IV-1. Thermogramme ATG du composite PP/SiO ₂ /GMS préparé	
par extrusion suivi d'injection.	112
Figure IV-2. Thermogrammes ATG des différents composites préparés	
par extrusion, (1) PP/SiO ₂ , (2) PP/SiO ₂ /PP-g-MA, (3) PP/SiO ₂ /GMS,	
(4) PP/SiO ₂ /mast PA, et (5) PP/SiO ₂ /EAA	113
Figure IV-3. Thermogrammes ATG des différents composites PP/SiO ₂ /GMS	
préparés, (1) sur mélangeur interne, (2) par extrusion et	
(3) par extrusion suivi d'injection.	114
Figure IV-4. Thermogrammes DSC des différents composites préparés sur	
mélangeur interne (1) PP ^b , (2) PP/SiO ₂ ^b et (3) PP/mast (PA/SiO ₂) ^b	116
Figure IV-5(a). Thermogrammes DSC des différents composites	
préparés par extrusion, (1) PP ^{ext} , (2) PP/SiO ₂ /GMS ^{ext} et (3) PP/SiO ₂ ^{ext}	116
Figure IV-5(b). Thermogrammes DSC des différents composites	
préparés par extrusion (1) PP ^{ext} , (2) PP/SiO ₂ /EAA ^{ext} , et (3) PP/SiO ₂ ^{ext}	117
Figure IV-5(c). Thermogrammes DSC des différents composites	
préparés par extrusion (1) PP ^{ext} , (2) PP/SiO ₂ ext, et (3) PP/mast (PA/SiO ₂) ext	117
Figure IV-6(a). Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion suivi d'injection (1) PP ^{inj} , (2) PP/SiO ₂ /GMS ^{inj} , (3) PP/SiO ₂ ^{inj} , et (4) PP/SiO ₂ /EAA ^{inj}	118
Figure IV-6 (b). Thermogrammes DSC des différents composites préparés	
par extrusion suivi d'injection (1) PP ^{inj} , (2) PP/mast (PA/SiO ₂) ^{inj} , (3) PP/SiO ₂ ^{inj}	
et (4) PP/SiO ₂ /PP-g-MA ^{inj}	119
Figure IV-7. Module de Young des différents échantillons (A) PP, (B) PP/SiO ₂ ,	
(C) PP/SiO ₂ /PP ₂ g ₂ MA (D)PP/SiO ₂ /GMS (F)PP/SiO ₂ /FAA et (F) PP/mast(PA)	122

Figure IV-8. Résistance au choc des différents échantillons (A) PP,(B) PP/SiO ₂ ,
(C) PP/SiO ₂ /PP-g-MA, (D)PP/SiO ₂ /GMS, (E)PP/SiO ₂ /EAA et (F) PP/mast(PA/SiO ₂)122
Figure IV-9. Variation du module de Stock (G') en fonction
de la fréquence des différents composites PP/SiO ₂
Figure IV-10. Variation du module de perte (G'') en fonction
de la fréquence des différents composites PP/SiO ₂ 126
Figure IV-11. Variation du module de la viscosité en fonction
de la fréquence des différents composites PP/SiO ₂
Chapitre V
Figure V-1. Spectres IRTF de (a) kaolin1, (b) kaolin2, (c) kaolin3,
et (d) montmorillonite brutes
Figure V-2. Projection (100) de la structure du kaolin
Figure V-3. Spectres IRTF de (a) kaolin1 traité et (b) kaolin2 traité et(c) kaolin 3traité
et (d) montmorillonite traitée
Figure V-4. Spectre IRTF de PP. 132
Figure V-5. Spectres IRTF de, (a) PP/Kaolin1, (b) PP/kaolin1/PP-g-MA,
(c) PP/kaolin3, (d)PP/kaolin3/PP-g-MA, (e) PP/MMT, et (f) PP/MMT/PP-g-MA133
Figure V-6. Micrographies optiques des composites (a) PP/kaolin1 et
(b) PP/kaolin1//PP-g-MA
Figure V-7. Micrographies optiques des systèmes PP/kaolin3 et
(b) PP/kaolin3/PP-g-MA
Figure V-8. Micrographies optiques des systèmes (a) PP/MMT
et (b) PP/MMT/PP-g-MA
Figure IV-9. Thermogrammes DSC des différents échantillons préparés en solution,
(a) PP, (b) PP/MMT, (c) PP/kaolin3/PP-g-MA et (d) PP/MMT/PP-g-MA137

Figure V-10.	Micrographies optiques des différents échantillons
préparés à l'éta	at fondu avec ou sans le compatibilisant PP-g-MA
Figure V-11.	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de
cisaillement de	s composites PP/MMT avec différents pourcentages en PP-g-MA140
Figure V-12.	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de
cisaillement de	s composites PP/kaolin1, PP/kaolin1/2.5PP-g-MA
et PP/MMT/2.:	5PP-g-MA140
Figure V-13.	Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de
cisaillement ap	parente des composites PP/MMT avec différents
pourcentages e	n PP-g-MA141
Figure V-14.	Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement
apparente des r	nanocomposites PP/Kaolin1, PP/Kaolin1/2.5PP-g-MA
et PP/MMT/2.	5PP-g-MA141
Figure V-15.	Spectres IRTF des différents composites PP/MMT et PP/kaolin1
avec différents	pourcentages en PP-g-MA
FigureV-16. M	Aicrographies optiques du (a) PP/ kaolin1, (b)PP/ kaolin 1 traité,
(c) PP/ kaolin2	traité, et (d) PP/MMT traitée préparés à l'état fondu
FigureV-17. I	ndice de fluidité des différents échantillons PP,
PP/kaolin1, PP	/kaolin1 traité, PP/kaolin2 traité, et PP/MMT traitée
FigureV-18. V	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de
cisaillement de	s échantillons PP, PP/kaolin1, PP/kaolin1traité147
FigureV-19. V	ariation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de
cisaillement de	s échantillons PP/Kaolin1traité, PP/Kaolin2 traité et PP/MMT traitée147
FigureV-20. V	ariation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de
cisaillement de	s échantillons PP, PP/kaolin1, et PP/kaolin1 traité
FigureV-21.	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de
cisaillement de	s échantillons PP/kaolin1traité, PP/kaolin2 traité et PP/MMT traitée148



Introduction

Dans le domaine des matériaux, le développement des nanocomposites à base de polymères est une activité de recherche multidisciplinaire en pleine émergence. L'introduction de charges de taille nanométriques dans une matrice polymère comparativement à des particules conventionnelles, permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés améliorées ou nouvelles comme les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques, ou de retardateur de feu ou à effet barrière, et ceci avec un taux de charge qui ne dépasse pas 5%. Cette amélioration est due à la taille fine des particules, à la quantité d'interface importante dans le composite et aux faibles distances interparticulaires.

En effet l'efficacité du renforcement des polymères par des charges inorganiques est basée sur la qualité d'interaction matrice-charge à l'interface et sur la qualité de la dispersion des particules dans la matrice polymère. Cette dernière est un facteur important à considérer, d'une part pour obtenir une homogénéité du composite et d'autre part pour désigner et optimiser les équipements de malaxage. Le rôle de la dispersion est donc de réduire la taille des agrégats et des agglomérats des particules de la charge formé durant le malaxage, cette réduction est reliée aux caractéristiques de la charge telle que la taille et la forme des particules, ainsi que l'intensité de la force de cisaillement fournie par les techniques de malaxage.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour améliorer la dispersion, l'interaction et en particulier l'adhésion entre la charge polaire et la matrice apolaire comme le polypropylène. Parmi ces méthodes, on cite le prétraitement de la surface de la charge avec des agents hydrophobiques actives, ou en ajoutant des agents de couplage hydrophilique dans l'ordre d'améliorer la compatibilité de la matrice avec la charge. Dans ce contexte l'efficacité des groupements polaires du polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA a été largement prouvée pour l'amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice polypropylène.

Comme la silice est une charge nanométrique qui est très utilisée surtout pour améliorer la résistance des pneus et vue l'importance industrielle des composites PP/SiO₂,

l'objectif de cette étude dans un premier temps vise à disperser les particules de la silice précipitée non traitée à l'échelle nanométrique dans la matrice polypropylène. Pour cela, la technique développée qui a été utilisée est basée sur l'incorporation d'une seconde phase polaire polyamide (PA6) contenant les particules de la silice dans la matrice apolaire de polypropylène (PP). En pratique, un mélange maître (masterbatch) de silice et de PA6 est obtenu dans une première étape de transformation en utilisant le processus d'injection d'eau qui est de plus mélangé au polypropylène en utilisant le polypropylène greffé par le maléique anhydride. Afin de diminuer la taille de la seconde phase de PA6 et par suite la taille des agrégats et des agglomérats de la silice précipitée, des conditions de transformation importantes ont été exploitées en utilisant une force de cisaillement assez élevée développée par l'extrudeuse double vis et aussi par le processus d'injection d'eau.

Par comparaison, d'autres types de compatibilisants tels que l'ionomére éthylène acide acrylique (EAA), le glycérol monostéarate (GMS) et le compatibilisant classique le polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA sont testés sous les mêmes conditions pour le système PP/SiO₂.

Dans la deuxième partie de ce travail et vue aussi l'importance industrielle du système polypropylène/argile, notre objectif vise la dispersion des particules d'argile non modifiée de type montmorillonite et kaolin dans la matrice polypropylène. Etant donné, l'incompatibilité de l'argile avec les polyoléfines, l'idée est d'utiliser l'agent compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride et l'acide stéarique comme agent de traitement de surface. Ainsi plusieurs types d'échantillons ont été réalisés selon ce principe, en utilisant différentes méthodes d'élaborations.

En effet, la plupart des travaux en cours sur les systèmes polypropylène/silice et polypropylène/ argile portent sur des mélanges à base de charges modifiées, l'originalité de ce travail est d'utiliser de la silice précipitée non traité et de l'argile brute non purifiée et non modifiée.

Le premier chapitre dans cette étude est consacrée à une synthèse bibliographique qui présente en premier volet les caractéristiques physico chimiques des charges utilisées dans les thermoplastiques et leurs effets sur les propriétés des polymères tels que la taille des particules et leur distribution avec des généralités sur la silice et en particulier la silice précipitée, le deuxième volet traite les facteurs affectant l'interface polymère/ charge et les mécanismes de dispersion (érosion et rupture), alors que le dernier volet porte sur les différentes méthodes utilisées pour l'amélioration des interactions interfaciales avec un aperçu sur les nanocomposites polypropylène/ silice et polypropylène/argile.

Dans le second chapitre, nous présentons les caractéristiques des matériaux utilisés au cours de ces travaux, les processus de transformations ainsi que les techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion et déterminer les propriétés macroscopiques des échantillons en relation avec l'interface et la taille des particules.

Le troisième chapitre est consacré aux études de la morphologie des composites PP/SiO₂ par la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et par la microscopie électronique à transmission (MET). La dispersion s'est faite sur un mélangeur interne qui permet de travailler en faible quantité de matière et avec un temps de mélangeage important. En considérant aussi la dispersion obtenue lors de la transformation par extrusion avec injection de l'eau et avec une vitesse de cisaillement importante. Les mélanges PP/SiO₂ préparés par extrusion sont suivis d'un processus d'injection. L'objectif est d'analyser l'effet des différentes formulations contenant les différents types de compatibilisants ainsi que les différents paramètres opératoires sur les modèles et les mécanismes de dispersion (érosion ou rupture).

Nous présentons ensuite, dans le quatrième chapitre, les propriétés thermiques obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrie (ATG) des composites PP/SiO₂. Les propriétés mécaniques telles que le module et la résistance aux chocs et enfin le comportement rhéologique en régime dynamique (viscosité et modules élastiques) des mêmes composites en corrélation avec les conditions opératoires et l'évolution de la morphologie.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la dispersion de l'argile dans la matrice polypropylène préparée en solution et à l'état fondue en utilisant une extrudeuse monovis. Des analyses par infra rouge à transformé de fourrier (IRTF), de la morphologie sont corrélées aux propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques afin de caractériser l'état de dispersion.

Chapitre I

Bibliographie

I. Bibliographie

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique qui présente les principaux résultats concernant les polymères chargés et les nanocomposites à matrice thermoplastique publiés dans la littérature. Dans la première partie, nous avons voulu présenter les caractéristiques physico chimiques des charges utilisées dans les thermoplastiques et leurs effets sur les propriétés des polymères telles que la taille des particules et leur distribution avec des généralités sur la silice et en particulier la silice précipitée. La deuxième partie est consacrée aux facteurs affectant l'interface polymère/charge ainsi que les mécanismes de dispersion de la charge dans le polymère (érosion et rupture) pour mieux comprendre le phénomène de la dispersion de la charge dans le polymère. Dans la dernière partie, Les différentes méthodes utilisées pour l'amélioration des interactions interfaciales, à savoir la dispersion de la charge par injection de l'eau ou à travers le système biphasique ont été ainsi détaillées avec un aperçu sur les nanocomposites polypropylène/silice et polypropylène/argile.

I.1 Les charges utilisées dans les thermoplastiques

I.1.1 Généralités

Les charges sont généralement des substances utilisées dans les résines thermoplastiques sous forme de poudre ou de fibres, destinés à modifier les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques et éventuellement, à diminuer le prix de revient du mélange final ^[1,2]. Elles varient beaucoup selon leur prix, leur composition et leurs caractéristiques physiques et chimiques. Alors que le choix d'une charge dans une composition est normalement déterminé par l'application du produit fini, il doit être fait en fonction :

- De la compatibilité avec la résine de base, non toxicité, absence de coloration, neutralité et inertie chimique, stabilité à la chaleur, à la lumière et au feu ;
- De la mouillabilité, c'est-à-dire la bonne répartition des poudres dans la matrice polymère ;
- De l'uniformité de qualité, de granulométrie et du bas prix de revient.

Les charges se distinguent des autres adjuvants par un taux d'incorporation beaucoup plus élevé et par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique au sein de la matrice. Ces charges existent sous deux formes :

- Soit des charges organiques, qui ont une résistance exceptionnelle à l'humidité et aux chocs, elles peuvent améliorer dans une certaine mesure la régularité de surface et la brillance du produit fini, comme exemple, la farine de bois et la cellulose.
- Soit des charges minérales (inorganiques) qui sont ajoutées aux résines thermoplastiques et thermodurcissables pour des raisons économiques. Elles modifient favorablement certaines propriétés telles que la rigidité et la transformabilité, dans cette classe on trouve les craies et carbonates, les silices, les talcs et les argiles comme exemple le kaolin et le mica [2, 3, 4]. Les charges inorganiques de type ZnO, mica, CaCO₃ précipitée et différents types de la silice naturelle ont été utilisées en premier lieu dans les caoutchoucs naturels pour obtenir des couleurs claires et pour diminuer le prix des produits finis, ces charges inertes ou faiblement renforçante ont été satisfaisante jusqu'au début des années 1940, du fait qu'à cette époque l'industrie des caoutchoucs n'utilisaient que les charges naturelles. L'introduction des caoutchoucs synthétiques au début des années 1950 et leur utilisation croissante ont nécessité le développement et la production des charges inorganiques renforçantes. Certains types de charges inorganiques donnent des améliorations techniques importantes, elles ont une action presque sur toutes les propriétés telle que: la dureté, la résistance à la traction, au choc, la transformabilité et même l'apparence des produits finis ^[5]. Les principaux avantages des charges inorganiques par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité, elles possèdent dans certains cas une plus grande résistance aux produits chimiques [2].

I.1.2 Caractéristiques physico-chimiques des charges et leurs effets

Parmi les paramètres les plus important qui déterminent le comportement des charges dans les polymères et qui peuvent modifier la structure et les propriétés de la matrice, on peut citer, la composition chimique et la forme des particules, ainsi que les propriétés de surface tel que la surface spécifique, la porosité et le type de liaison qui peut être formé avec la matrice [6,7]. En se basant sur le diamètre moyen des particules, certains auteurs [8], ont classés les charges inorganiques en deux groupes : renforçantes et non renforçantes.

 Les charges avec une taille de particules inférieure à 0.1μm améliorent quelques propriétés mécaniques des polymères, ce sont des charges renforçantes, ce groupe comprend les très fines particules de CaCO₃, silicates de calcium et la silice hydratée;

- Les charges avec une taille de particule inférieure à 1μm sont des charges semirenforçantes exemple : Le Carbonate de Calcium (CaCO₃ précipitée), Oxyde de Zinc (ZnO) et l'oxyde de Titane (TiO₂);
- Les charges avec une taille de particule comprise entre 1 et 5 µm n'augmentent pas la résistance mécanique, cette classe comprend le calcaire, la chaux, etc....

Selon les mêmes auteurs ^[8], et en se basant sur l'interaction entre la charge et le polymère, il est possible de classer ces charges en deux groupes les charges actives et les charges inactives. L'activité de la charge est basée sur l'adhésion entre la charge et le polymère, elle correspond au caractère physico chimique de l'interface. Les charges actives développent des interactions avec le polymère de type Van der Waals principalement, mais ces forces fonctionnent à des courtes distances, elles s'établissent quand la surface des particules de la charge présente une bonne mouillabilité ^[5]. Les charges inactives fonctionnent comme des agents conduisant à des concentrations de contraintes, elles initient la fracture dans la masse polymérique et diminue l'énergie nécessaire pour la destruction physique du composite.

I.1.2.1 Taille des particules de la charge et leur distribution

La finesse d'une charge est définie par la taille de la particule et sa distribution ^[9], ce terme recouvre trois notions distinctes :

- La coupe granulométrique (diamètre de particule au delà duquel, on trouve 99% en poids de l'ensemble des grains constituant la poudre);
- Le diamètre statistique moyen (valeur pour laquelle, il existe autant de particules fines que de particules plus grossières) ;
- L'étalement granulométrique (diamètre des particules extrêmes entre lesquels est compris par exemple 80% de la distribution granulaire centré sur le point moyen50%).

La taille de la particule ou la surface spécifique de la particule est le caractère le plus important de la charge qui décide de son effet renforçant, l'effet renforçant signifie la capacité de la charge d'augmenter les propriétés ultimes (résistance à la traction et à l'abrasion). Seules les charges ayant des dimensions de particules inférieures à $0.1 \mu m$ ont un effet

renforçant, bien que les charges ayant un diamètre moins de 1 µm ont une grande tendance à l'agglomération et à la formation d'un réseau résistant ^[10]. En général, plus la particule est fine mieux sont les propriétés mécaniques mais le processus de transformation est difficile ^[11-13]. Les études microscopiques ont montré que la distribution étroite des particules fines mène à une bonne dispersion ^[14].

Dans le cas des charges de grosses particules (des agrégats), où l'adhésion charge - polymère est faible, la fracture qui se produit sous l'effet d'une charge imposée peut se développer en traversant la matrice polymérique ou en passant autour de la particule, dans ce cas, les forces de cohésion jouent un rôle important. Si ces forces dans l'agrégats ou l'interface charge- polymère sont inférieures aux forces intermoléculaires du polymère, la charge diminue l'énergie nécessaire à la formation d'une nouvelle surface, en même temps, elle diminue la résistance au choc du composite. Si ces forces de cohésion sont suffisamment grandes, la fracture va se diviser en deux et l'énergie nécessaire pour former une nouvelle surface sera plus grande [5]. En général, La taille et la forme des particules dépendent principalement du mode de préparation de la charge, la plus part des charges amorphes ayant des formes sphériques sont produites par un processus rapide, tel que la silice précipitée et la silice fumée, les charges produites par un processus long ont généralement une structure cristalline.

Pour les charges de taille nanométriques utilisées dans les thermoplastiques, ces dernières peuvent être généralement une charge quelconque ou une combinaison de charges ayant au moins une dimension (longueur, largeur, épaisseur) varie de 1 à 30 nm.

- Dans le cas, où une dimension est à l'échelle nanométrique, la charge se présente sous forme de feuillets avec une épaisseur de quelques nanomètres et une longueur varie de 100 à 1000nm comme les argiles et les silicates;
- Dans le cas, où les deux dimensions sont à l'échelle nanométrique et la troisième est de taille plus grande, la charge est sous forme d'une structure allongée comme les noirs de carbone ou la cellulose;
- Lorsque les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, les nanoparticules de la charge sont sous forme sphériques tel que les silices et les zéolites.

L'incorporation de ces matériaux nano structurés dans les polymères a montré une combinaison des propriétés mécaniques et physiques qui ne sont pas présentés par les matériaux composites classiques. Par exemple, par la diminution de la taille des particules de la silice de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique, un changement dans la résistance mécanique (contrainte), l'allongement à la rupture, le module, la contrainte au seuil d'écoulement a été observé pour le polyuréthane et le nylon [15,16].

L'amélioration des propriétés des matériaux composites (polymères/particule nanométrique) est due en fait à la dimension fine des particules, à la surface spécifique et l'énergie de surface importantes [17,18], bien que la surface spécifique assez élevée dans ce cas peut entraîner une énergie fonctionnelle élevée entre les particules, une forte tendance à l'agglomération et une faible distribution des nanoparticules. Par conséquent, il est difficile de disperser les nanoparticules de silice dans les matériaux composites sous forme de particules individuelles car ces dernières tendent à former des agrégats liés qui affectent ainsi les propriétés des composites [19-21].

I.1.2.2 Facteurs dépendant de la taille des particules

1-Surface spécifique

La surface spécifique d'une charge est un paramètre qui détermine le nombre de points d'adhésion qui sont possible entre les chaînes de polymères et la matrice de la charge [22]. Elle détermine la surface de contact entre les deux phases et affecte remarquablement les propriétés mécaniques du composite [22], cette propriété est reliée au diamètre moyen de la particule, plus la taille est petite et plus est la surface spécifique [14]. Une large surface de la matière de la charge entraîne beaucoup de points d'adhésion et ainsi des caractéristiques mécaniques améliorées. Cependant une surface de la matière de charge trop large peut entraîner des problèmes de dispersion ou des viscosités non contrôlables en présence des effets de cisaillement insuffisants. La surface spécifique des charges inorganiques peut aller de $1 \text{m}^2/\text{g}$ pour les charges minérales à $400 \text{m}^2/\text{g}$ pour la silice fumée [8].

A cause de la surface spécifique élevée, les nanoparticules de la silice sont utilisées pour le renforcement des caoutchoucs synthétiques ^[23] et peuvent ainsi améliorés la performance mécanique et la dureté du polypropylène ^[24-26].

2- Taux de la charge

Le taux de la charge dépend de l'application désignée du composite , des propriétés désirées du produit final , de la transformation , de la taille des particules et aussi du type de traitement de surface^[5]. L'augmentation du taux de la charge augmente la viscosité et la tension nécessaire à initier la rupture à l'état fondu ^[27]. Selon plusieurs auteurs ^[28-30], l'addition des nanoparticules de silice dans la matrice polypropylène (PP) peut mener à une amélioration dans les propriétés mécaniques et à des effets de durcissement et de renforcement avec un taux de charge inférieur ou égale à 0.5wt%. De Telles améliorations dans le module, la résistance et l'allongement à la rupture sont difficiles à obtenir avec les composites classiques pour le même taux de charge.

Aussi, il a été constaté ^[25, 26, 31-33] que l'augmentation du taux de la silice SiO₂ entraîne une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement et du module de Young dans la matrice polypropylène. Les diminutions dans les propriétés mécaniques des composites pour des taux élevés de la silice (SiO₂) sont attribuées à la présence des nanoparticules agglomérées ayant une tendance d'augmenter la rupture et la décomposition. La distribution des particules dans ce cas n'est pas homogène comme résultat de l'augmentation de la viscosité du composite ^[34].

D'autre part, **G.Z. Papageorgiou et col** [33] ont noté que la taille des agrégats de la silice dans la matrice de Polypropylène dépend du taux de la silice (SiO₂) et augmente comme le taux de la silice augmente, dans les nanocomposites contenant 10wt% de SiO₂, la taille des agrégats peut atteindre 500nm, ce comportement caractéristique de la silice fumée est attribuée aux interactions fortes des groupements hydroxyles de la surface [35].

I.1.3 Effet de la taille des particules et leur distribution sur les propriétés des polymères chargés

1- Propriétés rhéologiques

En général la présence des particules de la charge augmente la viscosité de la phase fondue, l'augmentation du taux de la viscosité croit avec le taux de la charge et en diminuant la taille des particules. Théoriquement, les changements dans la viscosité avec l'incorporation

de la charge pour une bonne dispersion (particules fines) de ce dernier sont déterminés par la relation type [36,37].

$$\eta_r = \exp \left[\alpha \Phi / \left(1/f - kf\Phi\right)\right] \tag{I.1}$$

$$\mathbf{f} = (1 + \delta/r^3) \tag{I.2}$$

 η_r : La viscosité relative d'un matériau chargé,

α: Facteur géométrique (détermine la forme de la particule),

K: Coefficient de Mooney,

R: Rayon moyen de la particule de la charge,

δ: L'épaisseur de la couche de l'interface,

Φ: Taux de la charge.

Alors que pour une faible dispersion de la charge, ces changements sont déterminés par la relation suivante :

$$\eta_r = 1 + \alpha \Phi + \beta \Phi^2 + \gamma \Phi^3 \tag{I.3}$$

Avec α, β et γ, des constantes qui sont liées principalement à la composition et la taille des grains de la charge ^[38]. Ces équations confirment les résultats qui ont été obtenu par les chercheurs dans ce domaine. **M. Arina et A. Homkane** ^[39] ont montré que les charges fines diminuent d'une façon remarquable l'indice de fluidité du polyéthylène. L'effet est beaucoup plus prononcé avec les concentrations élevées. **E. Reynaud et col** ^[30] ont constaté que le comportement du composite PA6/SiO₂ devient non Newtonien quand le taux de la charge augmente ou quand la taille des particules diminue. La déviation du comportement Newtonien a été attribuée aux interactions fortes particule- particule due à l'augmentation de la surface spécifique et la tendance des particules de la silice à l'agrégation ^[40].

2- Propriétés mécaniques

Le diamètre moyen ainsi que la surface spécifique des particules ont un effet remarquable sur les caractéristiques mécaniques des polymères. Les plus grosses particules

sont le lieu où la concentration des contraintes est plus grande, ce qui provoque une fragilisation du matériau polymérique. Cependant, des charges caractérisées par des particules de faible taille peuvent développer une adhésion élevée avec les chaînes, ce qui peut bien entraîner un effet de renforcement [41]. L'effet des paramètres tels que : la composition, la surface spécifique et l'interaction peut être exprimé quantitativement par les équations modèles suivantes. Pour la contrainte au seuil d'écoulement, la corrélation ci-dessous a été développée [42,43].

$$\sigma_{y} = \sigma_{yo}(1-\Phi/1+2.5\Phi) \exp B \Phi$$
 (I.4)

 σ_y et σ_{yo} sont les contraintes au seuil d'écoulement du composite et de la matrice polymérique respectivement, Φ est la fraction du volume de la phase dispersée et B est un paramètre relié à l'interaction.

$$\mathbf{B} = (\mathbf{1} + \mathbf{L}\mathbf{A}_{\mathbf{f}}\,\mathbf{\rho}_{\mathbf{f}})\,\mathbf{ln}(\mathbf{\sigma}_{yi}/\mathbf{\sigma}_{yo}) \tag{I.5}$$

A_f: La surface spécifique de la charge

ρ_f : La densité de la charge

Alors que, L et σ_{yi} sont l'épaisseur et la contrainte à l'interface. La corrélation est appliquée successivement dans le cas du polypropylène chargé et aussi pour les blend de PP.En admettant qu'il y'a une bonne adhésion entre la matrice et la charge, donc il peut être supposé que le composite se casse pour une déformation ε_{cb} quand la matrice atteint la déformation finale ε_{mb} [7,43].

$$\epsilon_{cb} = \epsilon_{mb} \left(1-3(3/\pi)^{1/2} \Phi^{1/3} \right) \tag{I.6}$$

La résistance à la rupture est donc dérivée en multipliant ε_{cb} par E_c . Dans la plupart des composites σ_{cb} diminue avec l'augmentation du taux de la charge et le diamètre moyen de la particule. **L. Dubnikova et col** [44] ont montré que l'augmentation de la taille de la particule mène à une diminution de l'allongement à la rupture pour un taux de la charge inférieure à 15% et à une augmentation de cette dernière pour une fraction de l'ordre de 30%, ceci pour le système PP/AlOH₃.

Dans le cas des composites contenant des particules de grande taille, une force externe plus faible peut causer le décollement matrice/charge conduisant à un affaiblissement rapide des propriétés des composites [22]. Les vides qui sont créés par ces grosses particules (FigureI-1) provoquent des fissures critiques qui peuvent initier la rupture fragile et c'est l'une des raisons qui fait que la distribution de la taille des particules doit être contrôlée. Les mêmes problèmes ont été observés en présence d'un taux élevé et des agrégats pour le système PP/SiO₂ (Figure I-1 (d)) [7].

Les particules de faibles tailles sont aussi désavantageuses puisque la tendance des charges à s'agglomérer augmente avec la diminution de la taille des particules ^[44]. Un taux élevé d'agglomération peut entraîner une hétérogénéité dans la dispersion, une augmentation dans la rigidité et une diminution dans la résistance au choc ^[22].

M. Sumita et col ^[16] ont noté l'intérêt de remplacer les particules de la silice micrométrique par les particules nanométriques, ils ont trouvés que ces dernières emportent une augmentation de la rigidité pour plusieurs composites. Une amélioration significative de la dureté et de la rigidité avec un taux de la charge plus petite que celui qui peut être atteint avec les composites classiques a été confirmé par M.Z. Rong et col^[25] pour le système PP/SiO₂.

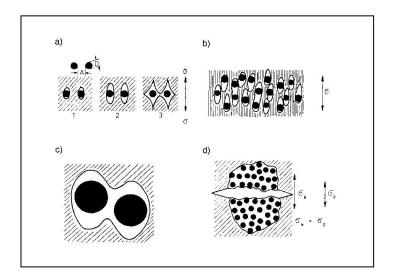


Figure I-1. Formation des vides des particules de la charge de différentes tailles :

a) 1- décollement particule-matrice, 2- formation du vide, 3- combinaison b) déformation
 c) vides autours des particules larges d) agglomérats ^[7].

D'autre part certains auteurs ^[45] ont noté, en étudiant le même système PP/SiO₂ nanométrique que dans le cas de grosses particules de silice (100nm) la non mouillabilité de la matrice PP entraînera des vides qui commencent à s'agrandir détruisant ainsi l'intégrité du composite .La taille de ces vides est déterminée par la taille des particules de la charge, plus les particules sont petites et plus les vides résultants sont plus petits. Ces auteurs ont indiqué aussi que le moment à laquelle la matrice se sépare exactement des particules dépend de la taille des particules à cause du décollement qui se produit (formation des vides), le décollement est plus difficile à se produire dans le cas des particules de taille fine.

R. Uotila et col ^[46] ont montré que l'introduction de la silice micrométrique dans le système PP/EPR mène à une résistance au choc plus faible en comparaison avec la valeur obtenue lorsque la taille de la silice précipitée utilisée est plus grande.

Pour le système PA6/SiO₂ et selon **E. Reynaud et col** ^[30], l'introduction de la silice a entraîné une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et la contrainte à la rupture par rapport à celle obtenue pour le PA6 pur. Les particules de grosse taille (50nm) entraînent un processus de décollement simple alors qu'un processus de décollement double a été observé avec la diminution de la taille des particules de la charge. Les auteurs suggèrent que le processus de décollement multiple se produit à travers les agrégats (Figure I-2).

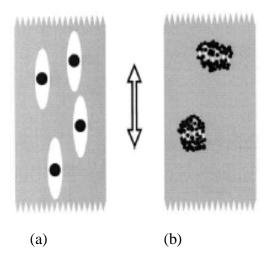


Figure I-2. Représentation du processus de déformation suggéré pour le systèmePA6/SiO₂ avec (a) d=50nm et (b) d=12nm [30].

I.1.3 Généralité sur la silice

La silice, ou dioxyde de silicium, de formule générale SiO₂ est composée de l'enchaînement de tétraèdre SiO₄ liées entre eux, elle est très répandue dans la nature. Elle représente plus de 70% de la croûte terrestre. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline. La silice sous toutes ses formes présente de nombreuses propriétés (granulométrie, absorption d'humidité, température de fusion très élevée environ 1700°C, viscosité, dureté, etc...) qui lui confèrent des domaines d'applications industrielles très diverses.

I.1.3.1 Silices cristallines naturelles

La silice se trouve à l'état naturelle dans les minéraux tel que le quartz, le tridymite ou la cristobalite sous une forme cristalline. La structure cristalline implique une structure ordonnée et dense, ainsi la surface active qui participe aux interactions chimiques ou physiques avec d'autres composites est limitée à la surface externe des particules. Les industries les plus importantes qui consomment la silice naturelle sont celles de la verrerie par son aptitude à la vitrification. La silice naturelle est utilisée aussi pour la fabrication des moules de fours, comme charge minérale dans les enduits, les mortiers, les bétons, ou encore les peintures, dans l'industrie des céramiques et alimentaire comme agent de filtration [47].

I.1.3.2 Silices amorphes synthétiques

Les silices amorphes synthétiques présentent des surfaces spécifiques plus importantes en raison de leur géométrie (arrangement aléatoire des tétraèdres SiO₄) et de leur porosité, ceci leur confère des propriétés de surface intéressantes en termes de réactivité ou d'interaction physico chimiques. Il existe un large éventail de silices amorphes de synthèse dont les principaux types sont :

Les gels de silices: Leurs caractéristiques physico chimiques essentielles est de présenter une surface spécifique élevée (300 à 1000m²/g), la façon la plus courante de les préparer est de faire réagir un acide sur du silicate de sodium liquide. Les gels de silice sont utilisés en raison de leur pouvoir absorbant dans un large éventail d'applications, dont les catalyseurs, les cosmétiques, les plastiques, le papier et les revêtements spéciaux.

Les silices colloïdales: Ce sont des suspensions aqueuses stables de particules quasi sphériques de silice (diamètre de 10 à 100nm). La concentration en silice de ces suspensions ne dépasse pas en général 50% en masse. Des procédés plus simples et moins coûteux permettent d'obtenir des silices colloïdales à partir de silicate et d'acide minéraux. A l'état stable, ces suspensions de silice constituent du fait de leur granulométrie, des agents de polissage pour les plaquettes de silicium destinées aux applications électroniques. Après coagulation, elles sont aussi utilisées comme liants pour réfractaire ou comme précurseur pour la fabrication de fibres minérales de silice. Ce type de silice peut être aussi utilisé pour l'amélioration du filage des textiles et des revêtements de sol et aussi comme support de catalyseurs.

Les silices de pyrohydrolyse (*silice fumée*) : elles sont préparées par hydrolyse de tétrachlorure de silice à 1000°C selon la réaction suivante :

$$SiCl_4+2H_2+O_2 \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$
 (I.7)

L'acide chlorhydrique formé est séparé par centrifiguation et filtration, le solide séparé est ensuite traité par de l'air chaud humide afin de réduire la teneur en HCl au moins de 0.025%. Ces silices présentent une haute pureté et un faible caractère hydrophile et sont utilisées comme des agents de renforcement pour les élastomères silicones.

Les silices de l'arc: Elles résultent de la fusion de sable de très grande pureté (>99.5%) dans un arc électrique. La fusion a lieu à une température comprise entre 1800 et 2100°C en fonction de la qualité du sable pendant 15h. Les silices obtenues subissent un broyage. En raison de leur pureté élevée, leur résistance importante aux chocs thermiques et leur faible conductivité thermique, elles sont utilisées pour l'encapsulation des composés électroniques [47-49].

Les silices précipités: Les particules de la silice précipitée sont obtenues par voie humide à basse température, en général, ces silices sont bon marché, et 75% de la production est destinée au renforcement des caoutchoucs ^[50]. Elles ont une taille de particules supérieure à $10\mu m$ ^[51]. Cependant elles peuvent être obtenues à l'échelle nanométrique sous des circonstances spécifiques ^[52].

Etant donné que la silice utilisée dans le cadre d'une partie de ce travail est une silice précipitée, le point suivant est consacré au mode de synthèse, à la caractérisation ainsi qu'aux domaines d'applications de cette silice.

I.1.3.3 Mode de préparation et caractérisation de la silice précipitée

1- Mode de préparation

La silice précipitée résulte souvent de l'action d'un acide (H₂SO₄, CO₂, HCl, etc.) sur une solution liquide de silicate de sodium (de rapport molaire SiO₂/Na₂O compris entre 2 et 3.5). Dans le cas le plus courant oŭ l'on utilise l'acide sulfurique, la réaction en milieu aqueux s'écrit :

$$(SiO_2)_x (Na_2O)_y . (H_2O)_n + yH_2SO_4 \\ \hline \qquad \qquad xSiO_2 + yNa_2SO_4 + (y+n) H_2O \qquad (I.8)$$

La bouillie de la silice obtenue est filtrée, lavée pour enlever le sulfate de sodium, puis séché. Le silicate de sodium liquide est préparé, soit par dilution de silicate vitreux obtenu par fusion alcaline à 1200°C de sable naturel, soit par attaque directe à 1400°C de sable naturel avec de la soude selon les réactions suivantes :

$$xSiO_2 + yNa_2O + yCO_2$$
 $xSiO_2, yNa_2O + yCO_2$ (I.9)

$$xSiO_2 + 2y NaOH$$
 \longrightarrow $xSiO_2, yNa_2O + y H_2O$ (I.10)

Au cours de la précipitation, la réaction et les conditions de séchage déterminent la porosité, la surface spécifique, la chimie de surface et le degré des impuretés dans les silices précipités [34]. La silice précipitée de cette étude a été produite par la société Rhodia par un Procédé de synthèse de la silice « Highly Dispersible Silica » (HDS) (Figure I-3). Au début des années 1990, Rhodia a mis au point des silices « de nouvelle génération » qui améliorent les performances des pneumatiques en utilisant ce procédé [53]. Elles ont permis, de par leur bonne dispersibilité, le développement du pneu vert à base de matrice SBR. Ces silices précipitées sont préparées par un procédé de précipitation en milieu aqueux. Elles sont

obtenues par l'action d'un acide, le plus souvent l'acide sulfurique (H₂SO₄) sur une solution de silicate de sodium. Cette réaction chimique (Eq. I.8) a lieu dans un réacteur agité. Le silicate de sodium est souvent préparé par fusion alcaline du sable naturel à 1400°C à l'aide du carbonate de sodium. Le sulfate de sodium est éliminé lors des étapes de lavage et de filtration (Figure I-3). La silice est ensuite séchée et mise en forme pour lui conférer la forme d'utilisation souhaitée.

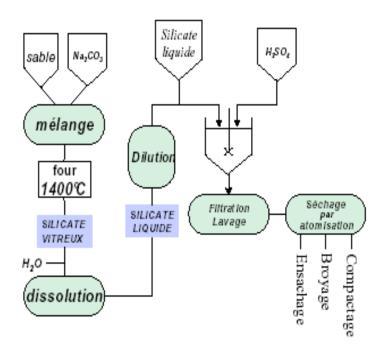


Figure I-3. Procédé de synthèse de la silice DHS [53].

2- Morphologie et propriétés physico-chimiques de la silice précipitée

Les propriétés et la structure des silices dépendent directement de leur voie de synthèse. Les différentes formes rencontrées sont les suivantes (Figure I-4)

- les particules élémentaires, dont la taille est comprise entre 10 et 40 nm;
- les agrégats, ou amas, constitués de particules élémentaires ;
- les agglomérats, de taille importante, correspondant à des associations d'agrégats, pouvant être fractionnés lors du malaxage.

Dans le cas de la silice de précipitation ^[54], la plus petite entité que l'on peut disperser est appelé agrégat dans lequel les particules élémentaires sont reliées par condensation des silanols de surface. La taille des particules sous forme d'agrégats détermine la surface

spécifique qui varie de 25 à 400m²/g. Les agrégats de silice se rassemblent pour former des agglomérats de taille variant de quelques centaines nanomètres à quelques microns. Les liaisons au sein de ces agglomérats sont des liaisons physiques (liaisons hydrogènes). La microporosité de ces silices est fonction des conditions de précipitation (température, concentration en silice, durée de la réaction, pH), l'adsorption d'huile peut atteindre 400g d'huile pour 100g de silice.

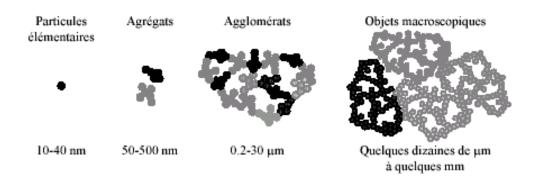


Figure I-4. Les différentes échelles de taille de la silice [54].

La réactivité de la surface de la silice précipitée est aussi de grande importance, cette silice présente en surface différents groupements silanols (Figure I-5), ces derniers lui confèrent à la silice son caractère hydrophile à travers l'adsorption d'eau à la surface par liaison hydrogène. Cette eau physisorbée peut être désorbée totalement par chauffage à 180°C (réaction réversible). Au delà de 180°C, la réaction de déshychloruration a lieu, elle est totale à 1000°C. Une mesure de perte de masse après calcination à 1000°C permet de mesurer la quantité d'eau physisorbée et la quantité d'eau de constitution [48,49].

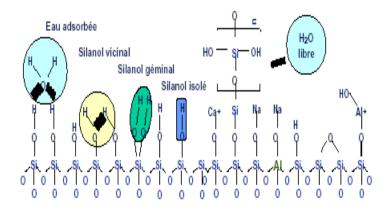


Figure I-5. Structure de l'état superficiel de la silice précipitée [47].

Les silanols peuvent être simples ou isolés, ou encore des silanols géminaux composés de deux silanols voisins pas encore associés pour former des silanols vicinaux (Figure I-6). Les silanols vicinaux sont liés par des liaisons hydrogène et sont moins réactifs que les autres formes de silanols car ils peuvent former des liaisons siloxanes [55].

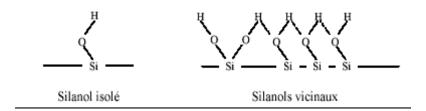


Figure I-6. Différents types de silanols selon le type d'association.

Afin de caractériser la granulométrie de la silice précipitée, **Y. Bomal et col** $^{[56,57]}$ ont mesuré la répartition granulométrique et le diamètre moyen D_{50} de deux types de silice (silice préparée par HDS et la silice standard) par Granulométrie Laser, et ils ont relié les résultats obtenus de la distribution de la taille à l'état de dispersion de la silice dans le caoutchouc synthétique SBR (Figure I-7). Ces auteurs ont noté que la silice DHS présente un diamètre moyen D_{50} de $2.5\mu m$, alors que le diamètre D_{50} de la silice standard est de $9.4\mu m$. La dispersion des deux types de silice dans le SBR observée par microscopie a montré bien l'intérêt de la mesure du diamètre moyen D_{50} , pour prédire la dispersibilité de la silice.

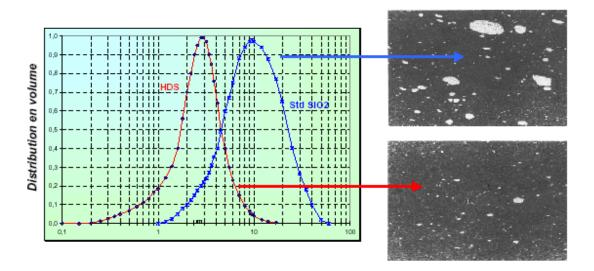


Figure I-7. Etat de la dispersion de la silice dans le SBR en relation avec le diamètre moyen $D_{50}^{[57]}$.

3- Domaines d'applications

Le renforcement des caoutchoucs est l'application qui absorbe les deux tiers de la production mondiale de la silice précipitée. Elle est liée aux caractéristiques physico – chimiques de la charge utilisée telle que, la surface spécifique, la structure, la granulométrie et la chimie de surface. Dès leur apparition, les silices précipitées se sont imposées comme seules charges renforçantes dans le domaine de la chaussure en raison de leur caractère non tachant, contrairement aux noirs de carbone. En outre, les propriétés particulières apportées par les silices précipitées (allongement, résistance au déchirement, adhérence) ont suscité leur développement, en association avec le noir de carbone dans la production de pièces techniques et de pneumatiques, en améliorant la résistance au déchirement et en minimisant l'échauffement interne des pièces en caoutchouc. Depuis quelques années, le champ d'utilisation de la silice précipitée s'est élargi aux bandes de roulement des pneumatiques pour véhicules légers grâce à la mise sur le marché d'une silice à haute dispersibilité.

La silice précipitée peut également être utilisée dans d'autres applications comme supports pour les liquides, agent anticoagulant pour les poudres, agent d'épaississement (colle, peinture industrielle, dentifrice, vernis), elle peut être utilisée aussi dans les applications optiques pour améliorer la blancheur et comme matière de charge dans les peintures et les encres.

I.2 Interface polymère/charge

Le comportement des composites à matrice polymérique dépend fortement des propriétés de l'interface entre la matrice et la phase dispersée. Ce comportement est généralement la résultante du comportement d'un système triphasique formé d'une phase continue qui est la matrice polymérique, d'une couche d'une certaine épaisseur, qui est une interface et d'une phase dispersée qui est la particule de la charge [58] (Figure I-8). La grande importance de l'interface résulte du fait qu'elle occupe une grande partie de la superficie interne. Elle peut facilement disperser 3000cm²/cm³ dans un composite contenant une fraction volumique modérée en charge.

Ainsi, une interface, ou mieux encore une interphase entre un agent de renforcement et une matrice peut être définie comme étant la surface de liaison entre ces deux composants , du point de vue mathématique, l'interface est une région interfaciale qui possède une épaisseur bien déterminée et dans tous les cas, c'est la région à travers laquelle les paramètres

du matériau, tels que la concentration d'un constituant, la morphologie, le module d'élasticité, le coefficient d'expansion thermique, la densité etc..., changent d'une phase à une autre [59].

Comme l'interface se forme au cours du procédé de l'élaboration du composite, le contrôle de ce procédé est d'importance majeure pour l'industriel : contamination des surfaces, phénomènes de diffusion, gradient thermique etc...., sont autant de paramètres qui influent sur la construction de l'interface. Celle-ci peut être le lien où se concentrent des défauts de toute sorte de constituants tels que la porosité, l'humidité, la couche de réaction formées de produits fragiles, le gradient de contrainte ou de composition, la modification de la texture cristalline etc.... La meilleure résistance mécanique de l'interface, résultant des interactions mécaniques, physiques et chimiques accrues donne une résine thermoplastique renforcée à haute caractéristiques [60].

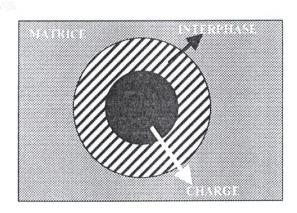


Figure I-8. Interface polymère/charge dans les composites polymériques (Modèle de Lipatov) [64].

Dans le cas des nanocomposites polymère /charge nanométrique, l'interface entre les particules de la charge et la matrice constitue une surface plus grande à l'intérieure du matériau par rapport à la surface obtenue dans le cas des composites classiques [34]. Une interface d'épaisseur de 1nm représente à peu prés 0.3% du volume total dans le cas des composites chargés par des microparticules, alors qu'elle peut atteindre 30% du volume total dans le cas des nanocomposites .Cette contribution non négligeable faite par l'interface fournit plusieurs possibilités de l'adaptation de la performance et elle est capable d'influencer les propriétés de la matrice avec un taux de nanocharges plus faible [26].

Il a été suggéré que dans le cas du renforcement à l'échelle nanométrique, la structure moléculaire de la matrice polymère est considérablement perturbée à l'interface matrice-charge et la longueur de cette région perturbée est similaire à celle de la phase dispersée. En conséquences les matériaux nanocharges offrent une amélioration significative des propriétés puisque la nature et le comportement de l'interface polymère/charge exercera un effet majeur sur la réponse macroscopique [61]. Souvent la possibilité de l'interface du composite pour transférer la déformation élastique dépend du taux important de la rigidité et de la force d'adhésion interfaciale [62,63]. La présence d'une couche interfaciale entre le polymère et la surface de la charge a été bien établit par plusieurs techniques telles que la DSC et les mesures de relaxations NMR [64-66].

I.2.1 Facteurs affectant les propriétés de l'interface

Les propriétés de l'interface sont gouvernées par plusieurs interactions complexes d'adhésion, d'absorption, de mouillage, de friction, etc. Cependant, les facteurs les plus importants dans la détermination des caractéristiques de l'interphase sont :

I.2.1.1 La mouillabilité

La mouillabilité est un paramètre qui décrit la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. Elle peut être estimée en mesurant l'angle de contact (Θ) à l'interface solide/liquide. Cet angle a deux valeurs extrêmes qui sont 0° et 180° correspondant respectivement à un mouillage parfait et un mouillage nul. Ainsi, une faible valeur de Θ implique un bon mouillage (Figure I-9).

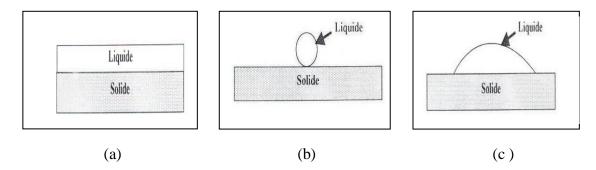


Figure I-9. Mouillage d'un solide par un liquide : (a) mouillage parfait (Θ =0°) (b) mouillage partiel (Θ =180°) et (c) mouillage nul (0< Θ <180°) [59].

Il est important de noter que la mouillabilité n'est pas synonyme de liaison. La mouillabilité, qui fournit des renseignements sur le degré d'intimité du contact entre le liquide et le solide n'implique pas, nécessairement, une forte liaison à l'interface, on peut avoir une excellente mouillabilité et de faibles liaisons de Van der Waals. Cependant, un faible angle de contact est une condition nécessaire mais pas suffisante pour avoir de forte liaison.

Dans le cas des composites à matrice polymérique, la mouillabilité est très importante puisque au cours de la transformation, la matrice fondue doit pénétrer et mouiller la charge. Pour les matrices thermodurcissables, la viscosité varie entre 1Pa.s et 10Pa.s, alors que pour les matrices thermoplastiques fondues, elle est de 2 à 3 fois plus élevée. Par comparaison, les résines thermoplastiques montrent un faible mouillage du renfort, ce qui conduit à des composites fragiles [59]. Toutefois, il faut signaler que l'angle de contact, et par conséquent la mouillabilité, dépend de plusieurs facteurs tels que le temps et la température de contact, les réactions interfaciales, la stoechiométrie, la rugosité et la géométrie de la surface solide, etc...

I.2.1.2 Les propriétés des constituants

Généralement, les composants d'un composite sont initialement choisis en fonction de leurs caractéristiques mécaniques et physiques. Certaines de ces caractéristiques, si non toutes peuvent présenter une discontinuité, qui peut être brusque ou graduelle, à travers l'interface.

D'autre part les conditions de fabrication d'un composite peuvent entraîner des interactions interfaciales qui peuvent à leur tour, causer des changements dans les propriétés des constituants et par conséquent de la structure de l'interface. Par exemple si le processus de fabrication du composite nécessite un refroidissement d'une température élevée à la température ambiante. La différence entre les coefficients d'expansion des deux constituants entraîne des contraintes thermiques qui font que le constituant le plus souple, généralement la matrice, subisse une déformation plastique. Ceci peut conduire à l'apparition de certaines irrégularités géométriques à l'interface telles que les aspérités et les vides qui peuvent être des concentrations de contraintes [59].

I.2.1.3 Polymère lié

Dans les composites polymériques, l'interaction entre le polymère et la charge conduit à la formation d'une couche de polymère attaché à la surface externe de la charge. Cette fraction de polymère, qui est insoluble même après une extraction prolongée dans un solvant adéquat, est définie comme le polymère lié (Figure I-10) [67]. La formation de cette couche de polymère lié ne conduit pas nécessairement à un bon renforcement du composite. En effet le polymère lié peut dégrader la résistance mécanique du matériau en affaiblissant la seconde interface entre le polymère lié et le polymère libre. L'affaiblissement de cette seconde interface est essentiellement du à l'immiscibilité entre les chaînes liées et les chaînes libres (Figure I-11) [67]. Cette immiscibilité peut être due à l'entropie défavorable du système [68] ainsi qu'à la différence de conformation entre les différentes chaînes qui diminuent leur enchevêtrement au voisinage de la surface de la charge. Pour minimiser l'ampleur de ce problème, il faut que les chaînes liées et les chaînes libres soient chimiquement longues (poids moléculaires élevés) pour pouvoir s'étendre et s'éloigner de la surface de la charge et interpénétrer les chaînes libres [69].

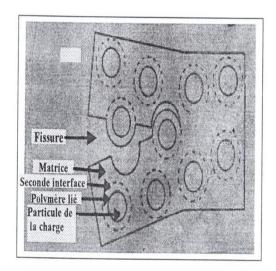


Figure I-10. Propagation de la fissure dans un composite à charge particulaire [67].

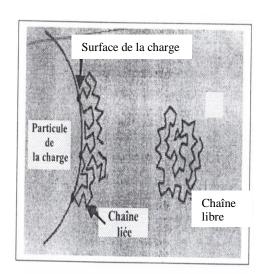


Figure I-11. Distinction entre une chaîne liée et chaîne libre dans un composite chargé ^[69].

I.2.2 Types de liaisons à l'interface

Les liaisons interfaciales, qui contrôlent le degré d'intimité de contact entre la matrice et l'agent de renforcement peuvent être de type mécanique, physique ou chimique :

Liaisons mécaniques: Dans le cas d'une liaison mécanique, la matrice doit parfaitement remplir les pores et les aspérités à la surface du renfort. Ainsi la rugosité de la surface peut contribuer à une forte liaison seulement si la matrice fondue mouille parfaitement cette surface (Figure I-12), conduisant à une très bonne adhérence, même en absence de toute liaison chimique. Par contre si la matrice fondue ne peut pénétrer à travers les aspérités et les pores à la surface du renfort ou de la charge, alors elle va se solidifier et laisser les vides à l'interface qui seront les points faibles du composites. En général, une liaison mécanique entre la matrice et la charge est plus faible qu'une liaison chimique [59]. Selon R. Uotila et col [46], la probabilité de former une combinaison forte entre les deux phases le Polypropène et la silice nanométrique peut être importante à cause de la réaction interfaciale qui se produit pendant la transformation à haute température. Les résultats macroscopiques sont visiblement observés par l'amélioration des propriétés mécaniques [70].

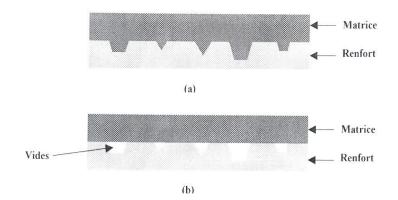


Figure I-12. (a) Liaison mécanique forte (mouillage parfait)

(b) Absence d'interaction et formation de vides [59].

Liaisons physiques: Toute liaison impliquant des forces secondaires, telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes etc..., ou des interactions dipolaires peuvent être considérées comme des liaisons physiques. L'énergie de liaison dans ce type de liaison est de l'ordre de 8-16 KJ/mole ^[59].

Liaisons chimiques: L'établissement d'une liaison chimique entre la matrice et la charge implique une diffusion atomique ou moléculaire des deux constituants vers une zone de réaction interfaciale. Une liaison chimique, qui peut être covalente, ionique ou métallique, implique des forces primaires et une énergie allant de 40 à 400KJ/mol. Deux principaux types de liaison chimique peuvent être rencontrés ^[59].

- Liaison de dissolution: Dans ce cas l'interaction entre les constituants se produit à l'échelle électronique, Ces interactions exigent que les constituants soient en contact très intime à l'échelle atomique. D'autre part pour avoir un contact efficace, les surfaces doivent être soigneusement traités pour éliminer toute impureté ou bulle d'air [63].
- Liaisons de réaction: Dans ce type de liaison, un transport d'atomes, de molécules ou d'ions de l'un ou des deux constituants se fait vers le site de réaction qui est l'interface. Ce transport est gouverné par des processus de diffusion. Ainsi, deux surfaces de la matrice peuvent s'interagir au niveau de l'interface, suite à la diffusion des chaînes polymériques à l'intérieur du réseau moléculaire de l'agent de renfort, et forment des liaisons moléculaires enchevêtrées. Le produit de la réaction, qui est l'interface, ainsi que les vitesses de réaction dépendent de la composition chimique des constituants, du temps et de la température [59].

I.2.3 Liaison interfaciale optimale

Il doit être noter que l'établissement de liaisons très fortes à l'interface n'est pas toujours bénéfique. De même, des liaisons interfaciales très faibles sont à éviter .Lorsqu'une interface est plus rigide que le renfort ou la charge, elle présentera la plus faible déformation à la rupture. De ce fait, n'importe qu'elle petite fissuration, produite à n'importe quel point faible le long de l'interface, affaiblit le composite et le rend très fragile. Ainsi une interface caractérisée par une liaison interfaciale optimale améliore la rigidité du composite sans qu'elle le fragilise. Un tel composite peut posséder plusieurs sites faibles éparpillés dans la matrice ce qui conduit à une dispersion de la contrainte appliquée au lieu de sa concentration dans une seule zone [59].

I.3 Mécanismes de dispersion de la charge dans le polymère

I.3.1 Mécanisme d'érosion et de rupture

Il est bien connu que la qualité de la dispersion de la charge affecte les propriétés des produits finis étant donné que les agglomérats (grosses particules) tendent à former des fissures qui causent la fatigue du matériau. Par conséquent, la dispersion de la charge est un paramètre important à considérer dans l'ordre d'obtenir un mélange fini homogène et pour maintenir aussi la performance améliorée.

L'objective de la dispersion est de réduire la taille des agrégats et des agglomérats à une dimension acceptable avec un prix raisonnable. La réduction de la taille des particules de ces agglomérats dépend de la nature des charges (exemple la taille, la forme, la structure etc...) avec l'intensité des forces hydrodynamiques appliquées.

Les études de mécanisme de la dispersion des agglomérats peuvent être aussi utile pour la sélection, l'optimisation et l'amélioration des équipements de mélangeage [71,72]. Dans ce contexte, **D.S.Parker et col** [71] ont proposé l'existence de deux mécanismes par laquelle la réduction de la taille des agglomérats peut se produire :

- Mécanisme de rupture, qui consiste en une rupture de grosses particules en fragments plus petite ;
- Mécanisme d'érosion qui signifie l'arrachement de fines particules de la surface des agglomérats (grosses particules) (Figure I-13).

D'après ces auteurs, les agglomérats sphériques vont subir seulement le mécanisme d'érosion des microparticules à leur extrémité sans rupture alors que les agglomérats non sphériques vont subir une rupture globale et l'arrachement de fines particules à travers l'érosion. S.V.Kao et S.G. Mason^[74], R.L.Powell et S.G.Mason^[75] ont observé le mécanisme d'érosion sur un appareil à quatre cylindre, alors que d'autres auteurs ^[76] ont confirmés , en cisaillant les agglomérats de noir de carbone contenant dans le PS et le PP (polymère à viscosité élevée) les mêmes mécanismes de rupture et d'érosion. Ces auteurs ont noté que le mécanisme de rupture débute avec des vitesses de cisaillements beaucoup plus élevés par rapport au mécanisme d'érosion.

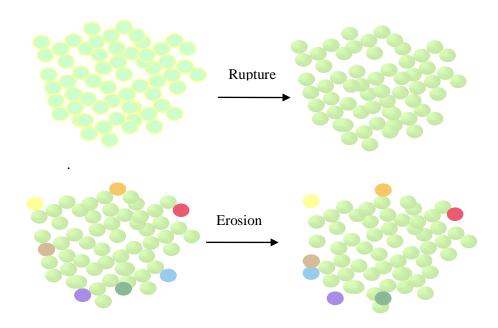


Figure I-13. Mécanismes de dispersion de la charge [73].

Le transfert d'énergie du polymère vers la particule doit être plus efficace pour l'érosion que pour la rupture car il ne peut s'exercer que sur une surface plus faible. Nous en concluons donc que le cisaillement est un paramètre plus important pour initier la rupture et que l'interaction polymère charge (adhésion interfaciale) est plus importante pour initier l'érosion. Ces modèles correspondent bien à l'approche empirique de la dispersion qui a toujours mis en jeu des forces mécaniques (agitation, cisaillement) et physico chimiques (adhésion, traitement de surface). Que ce soit dans le mécanisme de rupture ou d'érosion, les forces de cisaillements développées dans le polymère doivent être beaucoup plus élevées et dépassent les forces interparticules des agglomérats [76].

En fait, comme la distribution de la taille affecte fortement les propriétés physiques et mécaniques des polymères chargés, on doit mettre en point la prévision de la distribution de la taille en considérant les procédés d'érosion et de rupture en même temps.

I.3.2 Mécanisme de dispersion dans le mélangeur interne et dans l'extrudeuse double vis

D'après **M.Y.Boluk et H.P. Schreiber** ^[77], La dispersion des particules de la charge dans la matrice polymère à l'état fondue dans le cas d'érosion et de rupture comprend trois principales étapes :

- la mouillabilité des particules avec le polymère fondu ;
- La rupture des agglomérats des particules par le cisaillement ;
- La distribution des particules à travers la matrice.

Les interactions à l'interface polymère /charge sont importantes dans la première étape et peuvent exercer des contributions dans les dernières étapes de ce processus ^[.96]. Selon **T.Lozano et col** ^[78], l'agglomération devient importante avant la fusion complète du polymère, la mouillabilité augmente l'agglomération des particules de la charge dans la première minute pendant la transformation sur le mélangeur interne ou dans la première zone de l'extrudeuse à double vis, la fusion du polymère peut réduire les interactions entre les particules de la charge, cependant des pressions très élevées engendrent un entassement des particules de la charge. D'après ces mêmes auteurs, la réduction de la taille des agglomérats de CaCO₃ est très faible dans le mélangeur interne, même avec des temps de mélangeage très longs. Des agglomérats de grandes tailles ont été observés dans les échantillons PP/CaCO₃ et donc il a été supposé que le seul mécanisme qui prend place dans cet appareil est le procédé d'érosion.

Aussi, **certains auteurs** [76, 79] ont obtenu des résultats similaires. Ils ont trouvés que les agglomérats du noir de carbone sont restés dans la matrice caoutchoutique, même après un temps de mélangeage assez long. L'augmentation de la vitesse d'érosion avec la vitesse de cisaillement a été ainsi notée par ces chercheurs.

D'autre part **T. Lozano et col** ^[78] ont prouvé l'existence des mécanismes d'érosion et de rupture simultanément pour le mélange réalisé sur une extrudeuse double vis des agglomérats de CaCO₃ contenant dans la matrice PP. Ils ont noté qu'en plus des vitesses de cisaillement imposées, le temps de mélangeage (forces appliquées) doit être important pour la rupture des agglomérats.

1.3.2.1 Calcul du taux et de la vitesse de dispersion dans le mélangeur interne

Le taux et la vitesse de dispersion dans le mélangeur interne a été développé par **J.R.Campanelli et col** ^[80], **H.Potente et col** ^[81] comme suit : Dans le cas où une charge inerte comme le noir de carbone est mélangée avec le polymère dans un mélangeur interne, les cinétiques de dispersion peuvent être décrites en terme de la superposition des processus de la réduction de la taille (érosion et rupture) et les processus d'agglomérations.

Dans ce modèle, on suppose que le processus de la réduction peut être représenté par une équation de la vitesse du premier ordre introduisant une distribution équilibrée des agglomérats polymère—charge après un temps de malaxage long. L'équation de vitesse basée sur cette hypothèse peut représenter la concentration d'une fraction d'agglomérat (de grande taille) définie à un temps t.

$$\mathbf{r_d} = -\mathbf{dC_A}/\mathbf{dt} = \mathbf{K_d}(\mathbf{C_A} - \mathbf{C_{A\infty}}) \tag{I.11}$$

 C_A – La concentration des agglomérats avec une taille plus grande que la taille spécifique à n'importe quel temps de malaxage

 $C_{A\infty}$ -La concentration de la même fraction d'agglomérat après un temps de malaxage long K_d - La constante de la vitesse de dispersion qui est en fonction de la viscosité.

La vitesse de la dispersion r_d de la fraction d'agglomérat de grande taille représentée par le suffixe A est donné par $-dC_A/dt$. Les agglomérats dans ce cas sont les agrégats de la charge principale et quelques polymères associés. L'équation (I.11) est sujette aux conditions suivantes :

- à un temps de malaxage t=0, C_A = C_{A0} , en pratique, ce temps correspond au temps quand la charge a été suffisamment mouillée par le caoutchouc dans le mélangeur. L'intégration de l'équation (I.11) au temps zéro à n'importe quel moment ultérieur donne l'équation de vitesse générale de forme :

$$\mathbf{C}_{\mathbf{A}} - \mathbf{C}_{\mathbf{A}\infty} / \mathbf{C}_{\mathbf{A}\mathbf{o}} - \mathbf{C}_{\mathbf{A}\infty} = \mathbf{e}^{-\mathbf{k}\mathbf{d}\mathbf{t}}$$
 (I.12)

A partir de l'équation (I.12), le temps nécessaire pour atteindre un taux de dispersion sera calculé à partir de la concentration de l'agglomérat.

I.3.2.2 Quantification de l'état de la dispersion dans l'extrudeuse double vis

En étudiant le mécanisme de la dispersion dans l'extrudeuse double vis et la distribution de la taille des agglomérats dans les différentes zones, **M.H.Mack** [82,83] et **P.G.Andersan** [84] ont respectivement observé une agglomération des particules de la charge dans la zone de transport des solides de l'extrudeuse double vis, lorsque la charge est introduite simultanément avec le polymère dans la trémie. Ils ont noté qu'avec des taux de charge et des vitesses d'écoulements élevés, les agglomérats ne sont pas incorporés dans la matrice et peuvent être observés dans la zone de malaxage.

Les mêmes résultats ont été publiés par **T.Lozano et col** ^[72] pour les agglomérats de CaCO₃ contenu dans la matrice polypropylène. **J.W.Ess**^[85] a aussi observé une augmentation dans la taille des agglomérats le long de la zone de transport des solides dans l'extrudeuse et il a noté que l'étape de fusion est efficace pour la réduction de la taille des agglomérats.

D'autre part, les mêmes auteurs ^[82, 84] ont recommandé l'addition de la charge au polymère à l'état fondu. Ceci présente d'après eux plusieurs avantages, tels que l'usure de vis, basse énergie spécifique, élimination de l'agglomération secondaire durant le transport des solides et aptitude d'augmenter la vitesse d'alimentation. **J.W. Ess**^[85] a trouvé que la dispersion sera encore plus mauvaise lorsque la charge est introduite dans le polymère à l'état fondu par rapport au premier cas lorsqu'elle est introduite simultanément avec le polymère dans la trémie, il a attribué ce comportement au faible viscosité de la matrice au centre de la machine et la conséquence c'est la floculation de la charge.

La distribution de la taille des agglomérats et l'indice de dispersion développés par **Y.Suetsugu** [86] pour évaluer la dispersion de la charge dans ce cas est définie par l'équation suivante comme suit :

Indice de dispersion=
$$(1-\pi/4A\phi) d_i^2 n_i$$
 (I.13)

A- La surface d'observation

φ- La fraction du volume de la charge

d_i et n_i – le diamètre et le nombre des agglomérats respectivement

Cet indice est en bonne corrélation avec les propriétés de choc et il a été utilisé par **Y.Wang** et **J.S.Hung** ^[87], ainsi que par **M. Bories** ^[88] pour évaluer la dispersion des agglomérats de la charge ayant un diamètre de 10µm au plus. Selon **R.Gordon et D.Biret** ^[89], une différence dans l'indice de dispersion supérieur à 0.1 entre deux échantillons affecte significativement l'état de dispersion. Par exemple, l'obtention pour une pression élevée d'un indice de 0.01montre un degré de dispersion faible par rapport à la valeur de l'indice zéro qui indique que toutes les particules de la charge sont sous forme d'agglomérats ^[86].

En effet, le mécanisme de la dispersion de la charge est ainsi compliqué, l'agglomération peut être déterminée à travers la balance entre l'intensité des forces d'attraction et de séparation et certains autres facteurs tels que la taille des particules, la tension de surface, la concentration et les forces de cisaillements [7,90].

I.4 Amélioration des interactions interfaciales et de la dispersion

Les interactions interfaciales entre la matrice et la charge, peuvent être améliorées en modifiant la surface de ce dernier, il existe plusieurs traitements de surface dont la sélection dépend de la nature chimique de la matrice ainsi que l'application finale du composite. Les traitements de surface sont généralement effectués par deux méthodes, soit par revêtement ou par utilisation des agents de couplage. La différence entre ces deux méthodes est que l'agent de couplage entraîne une liaison chimique entre le polymère et la charge, alors que le traitement de surface par un acide assure la compatibilité, mais pas la réactivité, avec la matrice [7, 67,89]. D'autres méthodes de modification de la surface de la charge, telles que le greffage des polymères à la surface de la particule de la charge, peuvent ainsi être utilisées [27,91].

Dans cette étude l'amélioration des interactions interfaciales et de la dispersion des particules de la silice dans la matrice polypropylène a été effectuée par l'utilisation de plusieurs types de comptabilisant (agents de couplage), suivi par l'injection de l'eau dans l'extrudeuse double vis ou encore par l'utilisation d'un système biphasique le PP/PA6/SiO₂ compatibilisé par le PP-g-MA (polypropylène greffé par le maléique anhydride). Alors que pour l'amélioration des interactions interfaciales de l'argile dans la matrice polypropylène, on a utilisé l'acide stéarique et le PP-g-MA.

I.4.1 Traitement de surface des charges

I.4.1.1 Traitement par les acides gras

Différentes solutions ont été déjà proposées pour augmenter l'adhérence et pallier le manque d'affinité des charges chimiquement inertes vis-à-vis des matériaux comme les polymères, donc un traitement de surface a été effectué pour améliorer la qualité des interfaces polymères –charges et pour réduire l'adsorption de lubrifiants et des additifs dans les polymères.

Des procédés simples font appel à des agents de dispersion tels que les acides gras, les oligomères et d'autres produits organométalliques pour améliorer les propriétés de surface de la charge ainsi que les propriétés d'adhésion à l'interface polymère -charge. L'excellent exemple est fournit par l'acide stéarique qui est probablement l'agent de traitement de surface le plus utilisé pour les charges minérales particulières. Son effet peut être décrit tout simplement par l'accroissement de la mouillabilité des particules de la charge au sein du polymère, il assume la compatibilité et adhère fortement à la surface de la charge.

Dans le système PP/CaCO₃, le traitement de surface par cet agent réduit l'attraction et l'agglomération des particules, ce qui mène à une bonne dispersion de la charge ^[72]. L'acide stéarique et autres acides gras qui ont un seul groupe polaire avec une chaîne aliphatique longue, peuvent réduire la tension de surface entre le polymère non polaire comme le HDPE et les particules de CaCO₃ polaires et améliorent ainsi la dispersion de la charge ^[92]. Il a été montré aussi que par l'utilisation de l'acide stéarique, la tension de surface des particules de CaCO₃ précipitée a été réduite de 210mJ/m² à 40-60mJ/m² ^[93], bien que la longueur de cette chaîne aliphatique est assez courte pour former des enchevêtrements ^[92].

Récemment, des travaux sur la résistance mécanique du PP chargé par de fines particules de CaCO₃ traitées avec l'acide stéarique ^[94-96] ont été publiés. L'addition de l'acide stéarique dans les nanocomposites PEHD/CaCO₃ a montré que ce traitement n'empêche pas l'agrégation des particules mais il peut réduire la taille des agglomérats. Pour le même système, l'acide stéarique a un effet remarquable dans l'augmentation de la résistance au choc en comparaison avec les composites contenant10 vol% de CaCO₃ précipité non traité mais en même temps, il diminue le module de Young, la contrainte au seuil d'écoulement ainsi que la viscosité, bien qu'il n'a pas un effet sur la température de fusion ^[92].

Il a été montré aussi que dans le cas des nanocomposites PP /CaCO₃, la distribution de la charge dans la matrice polymère a été améliorée par un traitement de surface avec un dispersant comme l'acide stéarique, ce dernier empêche les particules de former un réseau^[120,121]. Les analyses rhéologiques ont prouvé aussi que l'addition de l'acide stéarique n'influence pas la viscosité de cisaillement apparente de la matrice PP chargée par des nanoparticules de CaCO₃ ^[92].

I.4.1.2 Traitement par greffage de polymère à la surface de la particule

Ce type de traitement est beaucoup plus utilisé pour les nanocharges de type silice. Etant donné que les nanoparticules de cette charge commercialement disponibles prend généralement la forme des agglomérats, il est très difficile de réduire la taille de ces agglomérats durant la transformation à cause des fortes interactions entre les nanoparticules et les forces de cisaillements fourni par la machine de transformation et aussi par la viscosité élevée des polymères fondus. Par conséquent, les composites contenants ces nanoparticules de silice peuvent présenter des propriétés plus mauvaises que celles des microcomposites.

Pour pallier à ce problème, la polymérisation greffée par irradiation sur la surface des particules a été développée par certains chercheurs comme une technique de prétraitement efficace ^[97-99]. Le bas poids moléculaire des monomères greffés lui permet de pénétrer à l'intérieur et à l'extérieur des agglomérats, **W.Wu et col**, **C.L.Wu et col**^[28,34] ont étudiés les nanocomposites PP/SiO₂ en réalisant un greffage de la surface de la silice par différents polymères et comme résultats, les effets suivants ont été notés :

- L'hydrophobicité des nanoparticules est améliorée, facilitant la miscibilité matrice/charge ;
- L'interaction matrice/charge est améliorée à travers les enchevêtrements entre le polymère greffé et la matrice du polymère ;
- Les agglomérats des nanoparticules se transforment dans la microstructure des nanocomposites comprenant: les nanoparticules, le polymère greffé et le homopolymère;
- Les caractéristiques interfaciales entre les nanoparticules traitées et la matrice polymère peuvent être adaptées en changeant les espèces de monomères greffés et les conditions de greffage ^[25,34] (Figure I-14).

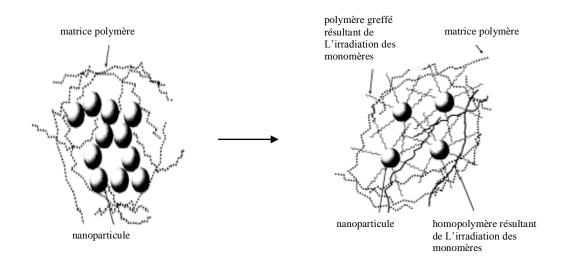


Figure I-14. Effet du traitement par greffage sur la dispersion des nanoparticules de silice ^[25].

Après le traitement par greffage, il a été prouvé aussi que le volume des pores des nanoparticules de silice est à peu près dix fois plus petites que les nanoparticules de silice non traitées. Ces dernières sont agglomérées au sein de la matrice, alors que les particules traitées sont séparées en agrégats de plus petites tailles [34].

Les propriétés du polypropylène chargé avec des nanoparticules de SiO₂^[100] et des nanoparticules de CaCO₃^[101] ont démontré l'utilité de cette approche, seulement moins de 3% par volume des nanoparticules modifiés améliorent le module, la contrainte, la dureté et la température de déformation thermique de la matrice polymère (Figure I-15) ^[25]. De telles améliorations dans toutes les propriétés sont à peine observées dans les composites chargés par des microparticules due au faible liaison à l'interface ^[28, 102, 103].

Dans le cas des composites PP/SiO₂ greffés par le polystyrène (PS) et le polybutyl acrylate (PBA), la résistance mécanique (contrainte maximale) de ce système est plus élevée due aux interactions interfaciales améliorés et à l'enchevêtrement des chaînes entre le polymère greffant PS ou PBA et la matrice polypropylène qui garantie une liaison interfaciale. La résistance au choc des composites contenant des nanoparticules de silice greffées par le PBA est trois fois plus élevée que celle du PP non chargé. En effet, en appliquant une force, la

déformation plastique de la matrice polymère au voisinage de nanoparticules greffées est entraînée menant à un allongement à la rupture significativement élevée ^[34]. L'introduction de la silice greffée par le polystyrène (PS) et le polyméthyl méthacrylate (PMMA) augmente ainsi l'allongement à la rupture (Figure I-15) ^[25].

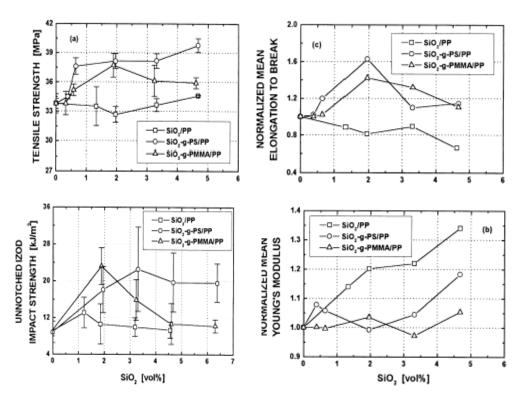


Figure I-15. Propriétés mécaniques des nanocomposites PP/SiO₂ (Effet de traitement par greffage de la slice)^[25].

Dans le cas des particules non traitées, les vides et le décollement des agglomérats de la silice dans le polypropylène sont les principales causes de la dissipation d'énergie due aux faibles allongements. D'autre part, il a été montré que dans le cas du système PP/SiO₂ greffés par le PBA (polybutyle acrylate), PVA (polyvinyle acrylate) et le PEA (polyéthylène acrylate), la formation d'une couche à l'interface tend à gêner le transfert des contraintes et masque la rigidité des particules de la charge. Le module des composites chargés avec la silice greffée diminue l'effet de la rigidité de la silice alors que, les composites contenant la silice non traitée augmente le module.

I.4.1.3 Traitement de surface par des agents de couplage

Les agents de couplages sont des composés d'adhérence entre la charge et la matrice, ils créent une liaison forte à leur interface. Historiquement, ils ont été considérés comme des ponts moléculaires se situant à l'interface de deux matériaux dissemblables, l'un de ces matériaux étant couramment une charge. Ils peuvent être fixés à la charge avant leur addition aux polymères, comme ils peuvent être ajoutés directement aux polymères.

L'addition de l'agent de couplage augmente le degré de dispersion d'une phase dans l'autre et améliore l'adhérence à l'interface des deux phases, ce qui assure un meilleur transfert de contrainte. Comme il améliore la compatibilité entre la matrice et la charge, il peut modifier les propriétés telles que l'allongement à la rupture, la flexibilité et la mouillabilité .Son rôle réside aussi dans la diminution de la tension interfaciale entre les différentes phases, ce qui favorise une meilleure dispersion. La quantité de l'agent comptabilisant nécessaire dépend de plusieurs facteurs tels que [104]:

- La concentration de l'agent de couplage ;
- L'affinité pour les deux phases ;
- Le degré et le type de malaxage (conditions de malaxage) ;
- Les dimensions de la phase dispersée.

Parmi les agents de couplage utilisés pour les charges de type silice, on a les agents de couplage à base de silane et à base de maléique anhydride, ce dernier est aussi utilisé dans le cas de la dispersion de l'argile.

1- Les agents de couplage à base de silane

En général, l'agent de couplage à base de silane est utilisé dans l'intention d'améliorer la dispersion et de prévoir l'adsorption sur la surface de la silice [105--107], il réagit avec le silanol sur la surface de la silice en formant la liaison siloxane. Cette modification est souvent à la base d'une condensation des alkoxy silanes en milieu aqueux ou organique (Figure I-16) et peut entraîner plusieurs couches (chemin1) ou une seule couche (chemin2). Les propriétés de surface après modification par un tel agent de couplage dépendent de la nature du groupement R, plus particulièrement s'il est capable de se lier d'une façon covalente à la matrice organique du composite [108].

Figure I-16. Modification de la surface de la silice par l'agent de couplage à base de silane [108].

W.Wu et col ^[28] ont étudié le mécanisme de traitement de surface des nanoparticules de SiO₂ par différents agents de couplage (Figure I-17), ainsi que les propriétés des composites PP/nanoparticules SiO₂, ils ont conclu que l'utilisation de l'agent de couplage à base de silane de type A1010 a permis de réduire la tendance des particules de SiO₂ à s'agglomérer, ce qui améliore la dispersion dans la matrice polypropylène et entraîne une forte liaison avec la matrice de PP.

D'autre part, **N.D. Bikiaris et col** ^[109] ont préparé et caractérisé des nanocomposites PP/SiO₂ contenant des nanoparticules de silice non traitées et traitées avec le dimethyl dichlorosilane, ils ont montré que les particules traitées en surface entraînent des agrégats de taille plus grande par rapport aux agrégats des particules non traitées malgré que l'adhésion de la charge avec la matrice polypropylène est améliorée. A travers, les mesures de DSC, il a été montré que les nanoparticules de silice réagissent comme des agents de nucléation efficace en augmentant la vitesse de cristallisation et le degré de cristallinité du polypropylène. isotactique.

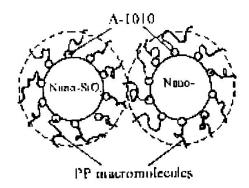


Figure I-17. Traitement de surface de la silice nanométrique par le silane de type A-1010^[28].

Selon les auteurs **Y.Liu et col** ^[32], le traitement de la surface de la silice par le triméthoxy silane a causé une diminution de la viscosité des composites PP/SiO₂, ceci a été expliqué par la probabilité de ces particules de lubrifier la surface de la charge et donc favoriser un glissement entre le polymère et la charge ^[110].

Dans la matrice caoutchoutique, **K.Zhang et col** [1111], **H.Ismail et col** [1112] ont aussi montré que l'utilisation de la silice traitée par un agent de couplage à base de silane entraîne une bonne amélioration des propriétés mécaniques. La liaison chimique de la phase élastomère à la surface de la charge par l'agent silane et la mouillabilité physique améliore la dispersion et prévoit la formation de la structure secondaire. Pour le système SBR/SiO₂, **S.SChoi et col** [1113] ont observé que la molécule de silane liée à la surface de la silice réagit avec la molécule de caoutchouc pour former un réseau entre la charge de silice et le polymère. Le taux de caoutchouc lié augmente avec le taux de silane.

2- Les agents de couplage à base de maléique anhydride et autres groupements fonctionnels

Comme, il a été cité précédemment, les efforts ont été conjugués par plusieurs chercheurs afin d'améliorer la dispersion et les interactions interfaciales des nanoparticules de silice dans la matrice polypropylène PP par modification de la charge par greffage par irradiation, en utilisant des nanoparticules de silice traités en surface ou encore, en ajoutant le polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA comme compatibilisant [31]. Ces études ont revelé que le renforcement peut être atteint avec un taux de charge relativement faible entre 2.5w% et 5w%. En fait, l'introduction des différents compatibilisants

polymériques affecte la dispersion des particules de la charge dans laquelle la microstructure est modifiée. Il est probable que le groupement maléique anhydride (MMA) contient des groupements qui réagissent avec les groupements fonctionnels OH sur la surface de la silice micrométrique selon la figure suivante (Figure I-18) [46].

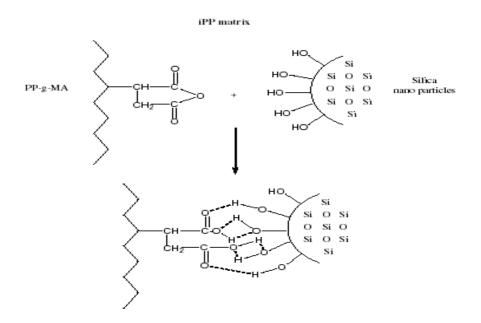


Figure I-18. Interactions entre les groupements maléique anhydride de PP-g-MA et les groupements hydroxyles de la surface des nanoparticules de silice [46].

Y.Liu et col ^[32], ont observés par microscopie électronique à transmission (MET) que l'introduction de 10w% de PP-g-MA améliore la dispersion de la silice dans la matrice polypropylène (PP) néanmoins, les particules de SiO₂ restent encore sous forme de petits agrégats contenant des particules individuelles primaires. Ils ont aussi noté que la silice modifiée par le silane est mieux dispersée par rapport à la silice non modifiée, indiquant que la modification de la surface augmente l'efficacité de cette charge dans la matrice PP/PP-g-MA.

Par ailleurs, selon les mêmes auteurs, tous les composites PP/PP-g-MA chargés par les particules de SiO₂ non modifiées entraînent des améliorations plus importantes dans le module, l'allongement à la rupture, la résistance au choc, la viscosité complexe ainsi que le module élastique par rapport aux échantillons contenant seulement le PP. Ceci est en fait dû à l'amélioration de la dispersion de la silice en présence de l'agent de couplage PP-g-MA. Du point de vue pratique les taux élevés de PP-g-MA sont indésirables d'après les auteurs **Y.Liu**

et col ^[32]. Une quantité de 10wt% de PP-g-MA entraîne une bonne dispersion et de bonnes propriétés mécaniques de la matrice polypropylène ^[32].

Dans les nanocomposites PP/MMT, il a été observé par plusieurs auteurs [114-116] que l'agent de couplage PP-g-MA augmente le degré d'interaction et d'exfoliation de l'argile. Cet agent de couplage introduit des segments de PP non polaires et des segments maléique anhydride (MAH) polaires et réagit comme comptabilisant entre le PP non polaire et la montmorillonite (MMT) organique. Le PP-g-MA et la MMT organique réagissent comme des agents de nucléation hétérogènes durant la cristallisation du PP car ils ont tendance à adsorber les segments macromoléculaires à cause des groupements carbonyles inclus dans le PP-g-MA, ce dernier entraîne une forte polarité entre les couches de MMT organique [1177].

Les améliorations significatives dans la résistance à la traction, à la flexion, la résistance au choc et les modules sont obtenues pour l'agent de couplage PP-g-MA caractérisé par un poids moléculaire élevé et un taux de greffage faible et avec des conditions de transformation qui entraîne une force de cisaillement importante avec des vitesses de vis assez élevées lorsque la température du profile diminue [115]. L'interaction, dans ce cas entre la charge et le polymère est améliorée par une liaison hydrogène forte entre les groupes OH ou COOH et les groupes d'oxygène de l'argile [116]. D'autre part **X.Lu et Q.Wu** [118], ont noté pour le même système PP/MMT, que l'introduction du PP-g-MA réduit la taille des agrégats et améliore le degré de dispersion et que l'augmentation de la force de cisaillement, le temps de mélangeage et la diminution des températures de mélangeage augmentent l'exfoliation des couches d'argile.

M.C.Lopez et col [119] ont étudié des nanocomposites polypropylène/argile en utilisant trois types d'agents de couplage tels que le méthacrylate glycidyl (GMA), l'acide acrylique (AA) et l'anhydride maléique (MA). Ils ont montré que la dispersion de l'argile et l'adhésion interfaciale sont largement affectées par la nature de la modification de la matrice. La polarité et la réactivité des groupements polaires donnent de bonne adhésion interfaciale et une grande performance mécanique. D'après ces auteurs, le PP-g-MA et le PP-g-GMA sont des agents compatibilisant plus efficace que le PP-g-AA. La bonne dispersion a été obtenue par l'utilisation de deux étapes de mélangeage.

I.4.2 Dispersion de la charge par injection de l'eau

L'incorporation de l'eau lors du processus de mise en œuvre est un procédé original utilisé dans le cadre de cette étude et qui a fait l'objet de quelques recherches. Ces dernières portent sur la préparation des nanocomposites polyamide/argile et décrivent une méthode pour la dispersion de l'argile dans le polyamide par l'intervention d'un liquide, généralement de l'eau. Sur la base de ces recherches, il semble acqui que l'eau peut être utilisée pour faciliter la dispersion des particules inorganiques dans certaines matrices polymères fondues [73].

Un brevet déposé par DSM ^[120] décrit seulement l'injection de liquides (de préférence de l'eau sous pression) en cours d'extrusion du polyamide pour améliorer la dispersion d'argile sans indiquer le mécanisme d'action de ce(s) liquide(s). D'autre part **N. Hasuguwa et col** ^[121] décrit l'injection d'un slurry (dispersion d'argile dans l'eau) dans le nylon 6 fondu au cours d'une extrusion dans une extrudeuse double vis. Ces auteurs ont noté deux problèmes lorsque la concentration d'argile dépasse 5%. Une grande viscosité a été observée et donc il faut une quantité énorme d'eau pour réduire cette viscosité. Dans les deux cas, l'eau (le liquide) est ensuite éliminée par vaporisation.

Récemment **M.Kato et col** [122] ont développé une nouvelle méthode de préparation des nanocomposites PP/argile en utilisant de l'argile non traitée et aussi sans l'exigence d'une grande quantité de l'eau. La base de cette méthode est que la dispersion de l'argile est obtenue dans l'extrudeuse en ajoutant l'argile et l'eau séparément dans l'extrudeuse. Selon cette méthode, le PP et le PP-g-MA sont introduit à 10kg/h, la montmorillonite sodique (MMT) et l'ammonium trimethyl octadecyl (OTM) sont introduits en quantités correspondantes, en considérant les pertes en poids dans la trémie, l'eau est injectée dans l'extrudeuse avec une vitesse de 2kg/h, la vitesse de rotation du vis est de 300rpm et la température d'extrusion est de 180-200°C.

1- Mécanisme de dispersion de l'argile dans le polypropylène

La Figure I-19 montre le mécanisme schématique de la dispersion d'argile composée de feuillets de montmorillonite dans le polypropylène pendant le mélangeage dans l'extrudeuse, tel que proposé par **M.Kato et col** [122]. L'argile est malaxée dans le polypropylène (PP) dans la première section de l'extrudeuse, dans la deuxième section, l'eau injectée est prise par l'argile hydrophilique plutôt que par le PP hydrophobique, l'eau gonfle

l'argile et la dispersion d'argile est atteinte dans l'extrudeuse. Les feuillets de la MMT sont dispersés dans la matrice PP, sous un champ de cisaillement fort. En même temps la réaction d'échange d'un cation se produit entre ammonium trimethyl octadecyl (OTM) et le cation Na en liaison avec les feuillets de l'argile, ces feuillets sont stabilisés par l'OTM et sont dispersés d'une façon très fine par le PP-g-MA. Les feuillets d'argile exfoliés dans l'eau sont fixés dans la matrice polymère sans agrégation de ces dernières (Figure I-19(d)).

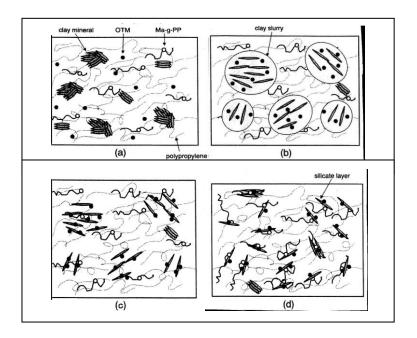


Figure I-19. Mécanisme de la dispersion de l'argile dans la matrice PP durant l'extrusion par injection de l'eau [122].

2- Mécanisme de dispersion de l'argile dans le polyamide

Des recherches sont menées aussi au laboratoire de Physico –Chimie des Hauts polymères (Université Catholique de Louvain), dans le cadre d'une thèse et d'un projet de recherche Européen [123], en vue de proposer une explication plus cohérente à l'action de l'eau dans le mécanisme de la dispersion d'argile au milieu du Nylon 6 fondu. Le projet a pour objectif de réduire le prix de la technologie des nanocomposites, en supprimant l'étape d'organo modification sur la montmorillonite. Pour cela, **N.Fedullo et col** [124] ont développé une technique pour la dispersion de l'argile non traitée dans le polyamide (PA6), la différence majeure avec les techniques décrites précédemment est que dans ce cas, l'extrudeuse du laboratoire a été réglée dans des conditions importantes et avec une technologie de

transformation réactive (cisaillement importante, débit très élevé) afin d'améliorer la dispersion et les propriétés mécaniques des nanocomposites PA6/ MMTNa+.

Le PA6 et la MMT sont introduits à travers la trémie dans la zone de fusion de 10 à 50Kg/h, la vitesse de la vis est assez élevée et varie de 200 à 1200rpm. L'eau est pompée dans l'extrudeuse de 0 à 20w% du débit total, elle est mélangée avec le PA6 et l'argile dans la zone de compression à 240°C et elle est évaporée dans la zone de transport. Lorsque l'eau est ajoutée durant la transformation, les chaînes de PA sont capables de se diffuser entre les feuillets de l'argile à cause de l'interaction polaire entre le PA6 et la surface de l'argile. La taille et le nombre de structures intercalés sont réduits. Il semble que l'injection de l'eau durant la transformation a un grand effet sur le taux d'exfoliation qui peut être atteint.

Le modèle décrivant l'intercalation /exfoliation dans le polyamide (PA6) par extrusion et par un système d'injection d'eau est décrit par **N.Fedullo et col** (Figure I-20) comme suit : Durant la transformation, l'eau est injectée dans le polymère à l'état fondu à haute pression et à haute température, l'eau joue deux rôles :

- D'une part, l'addition de l'eau modifie la fluidité et la polarité du PA6, effectivement à des conditions de transformation de température et de pression, l'eau est complètement miscible avec le PA6, il forme un système d'une seule phase de haute polarité et de basse viscosité;
- D'autre part, l'eau diffuse entre les feuillets de l'argile et elle est adsorbée sur la surface, les distances entre les feuillets augmentent car l'eau gonfle la montmorillonite (MMT), c'est la première étape de l'adsorption entre les couches de l'eau.

La combinaison de ces deux effets donne des conditions très favorables à la diffusion et à l'adsorption des chaînes de PA6 sur la surface de l'argile. Les chaînes de PA6 peuvent diffuser entre les feuillets car l'espace est agrandie et car il est augmenté par la miscibilité du polyamide avec l'eau injectée et par conséquent, ces chaînes augmentent donc leur aptitude à être adsorbées sur la surface de l'argile.

Par analogie, avec ce modèle et cette méthode, on a essayer dans la première partie de ce travail de disperser la silice précipitée non traitée dans la matrice de polypropylène, en utilisant la technique de l'injection d'eau selon la même méthode décrite par **N.Fedullo et col**^[124] pour le système PA6/MMT.

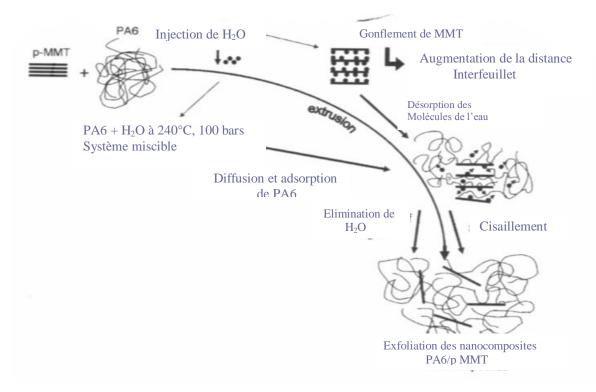


Figure I-20. Mécanisme de la dispersion de l'argile dans le PA6 durant l'extrusion par injection de l'eau [124].

I.4.3 Dispersion de la charge à travers un système biphasique

Dans le cadre de ce travail, nous avons aussi travaillé dans la ligne d'un projet Européen [123], nous avons tenté de disperser de la silice non traitée dans une matrice de polypropylène en jouant sur les paramètres de mise en œuvre et en utilisant un blend compatibilisé polypropylène/Nylon (PP/PA6) dans lequel les particules de silice sont elles même dispersées dans le nylon.

Dans les mélanges polyamides/polyoléfines fonctionnalisés par l'anhydride maléique, le copolymère est issu d'une réaction d'imidisation [125]. Théoriquement, plusieurs systèmes ternaires (PP/élastomères/charge) contenant des charges telles que le CaCO₃, le talc et la silice ont été étudiées au passé ^[126-129]. La phase la plus importante de ces systèmes est la matrice de polypropylène. La phase de l'élastomère dispersée sert à améliorer la dureté et la résistance au choc à basse température du PP ^[32]. Lorsque, les charges sont ajoutées aux blend PP/élastomère et suivant la localisation de la charge, trois types de microstructures peuvent se former selon plusieurs auteurs ^[126-129]:

• Une structure de dispersion séparée, dans laquelle la charge se localise dans la matrice ;

• Une structure (Core Shell), dans laquelle les particules de charges sont localisées préférentiellement dans la phase dispersée de l'élastomère ;

• Une microstructure séparée, où les particules de la charge sont favorablement dans la matrice de PP, dans ce cas la phase d'élastomère n'est pas affectée, c'est la microstructure préférée pour un renforcement optimal des blend thermoplastiques oléfines [32].

Le taux, dans lequel ces structures se développent dépend de plusieurs facteurs y compris les énergies de surface des composants, les conditions de transformation et la géométrie des particules de la charge rigide. La taille de la particule est un autre facteur important, les composites qui ont souvent des particules de charges fines sont encapsulées par l'élastomère alors que les grosses particules ne le sont pas [93].

R.Uotila et col ^[46], ont étudié la dispersion de la silice dans le système PP/élastomère EPR (caoutchouc éthylène propylène) et ils ont conclu que cette dispersion est plus au moins uniforme et que l'introduction des différents compatibilisants polymériques dans le système PP/EPR a un effet sur la localisation des particules de la charge dans laquelle la microstructure est changée. Il est plus probable que le groupement maléique anhydride (MAH) réagit avec les groupements fonctionnels OH sur la surface de la silice micrométrique

et entraîne ainsi une localisation de la charge avec la phase caoutchoutique EPR (microstructure CoreShell). L'augmentation de la surface spécifique des inclusions du caoutchouc et la diminution de la distance entre les particules du caoutchouc indiquent bien cette présentation (Figure I-21).

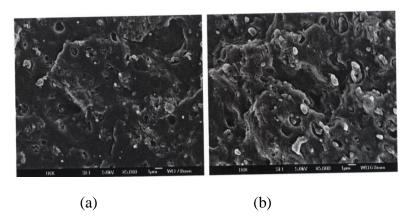


Figure I-21. Micrographies MEB des composites, (a) PP/EPR/SiO₂ (80/20), (b) PP/EPR/SiO₂/EBA/MAH(70/2010) [46].

D'après ces mêmes auteurs, la silice précipitée qui possède une taille plus grande que la silice micrométrique (PGMS) n'est pas encapsulée par la phase EPR à un taux assez élevé et la microstructure n'est pas essentiellement Core shell. L'addition de PP-g-MA comme compatibilisant augmente la dureté et la rigidité des composites PP/EPR/ SiO₂ (PGMS), la résistance au choc augmente significativement par rapport à celle du système PP/EPG [46].

Y.Liu et col ^[32], ont étudié aussi la dispersion des nanoparticules de silice dans les composites thermoplastiques oléfine/silice. Ils ont conclut que les nanoparticules de silice se localisent exclusivement dans la matrice PP/PP-g-MA et forme une microstructure séparée désirable pour un bon renforcement (Figure I-22). La taille de la phase dispersée a été réduite en présence de ces nanocharges ^[130,131]. Par l'introduction de l'élastomère, l'allongement à la rupture des échantillons augmente considérablement et le matériau devient très ductile.

L'augmentation dans la résistance au choc des thermoplastiques oléfines (système biphasique) chargés en comparaison avec les matériaux non chargés est possible due à la réduction dans la taille des particules de la phase d'élastomère dispersée en présence de ces nanocharges qui réagissent favorablement vers une amélioration de la dureté [132-134].

La cristallinité de la matrice PP n'est pas affectée, seulement un effet de nucléation faible dans la phase PP représenté par une augmentation dans les températures de cristallisation des composites est observé en présence des particules de SiO₂^[32].

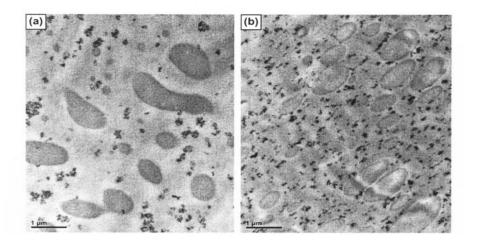


Figure I-22. Micrographies MET des composites thermoplastiques (PP/PP-g-MA)/POE 80/20,(a) 5wt% SiO₂, (b) 5wt% SiO₂ (échelle de 1μm) ^[32].

Des études récentes sur les effets des nanocharges de type argile organique dans les TPO (thermoplastique oléfine qui contient la matrice PP et un élastomère oléfinique)^[135-139], ont révélé que l'introduction de l'argile dans les TPO améliore leur module de flexion et de tension, ceci est généralement contrebalancé par une diminution de l'allongement. Les nanocomposites thermoplastiques à base de mélanges de polymères semble être une nouvelle approche dans les études de ces systèmes. Dans le système nanocomposites PP/PA6 ^[140], il a été observé que le taux de 4% d'argile modifiée est considéré comme un taux optimal pour ces blends. Une amélioration significative dans la résistance et la rigidité a été reporté lorsque le PP-g-MA a été utilisé comme compatibilisant pour les blends PP/PA6 ^[141]. Les nanocomposites à base de PP-g-MA montre une morphologie plus homogène et une meilleure dispersion de l'argile que dans les mélanges non compatibilisés ^[142].

Il a été aussi montré que le polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA est l'un des compatibilisants réactifs et efficaces pour le mélange PP et PA6 dans ces systèmes. Les polyoléfines greffés avec des fragments de MA très électrophiles peuvent réagir facilement avec les groupements terminaux d'amines nucléophiles des polyamides pour former l'acide amique suivit par cyclisation pour former l'imide théoriquement stable à des températures élevées pour une transformation à l'état fondu normal [143] (Figure I-23). La comptabilisation résultante facilite l'interaction de phase avec le polyamide à travers des liaisons hydrogène multiples qui peuvent améliorer la miscibilité des mélanges PP et PA6.

La réaction interfaciale qui se produit entre le PP-g-MA et le PA6 modifie les interfaces, en passant des interfaces faibles aux interfaces occupées ^[143]. La tension interfaciale diminue quand les interactions physiques et chimiques entre les constituants augmentent avec l'augmentation de la réaction interfaciale ^[39,141]. La stabilité structurale et la morphologie des blends PP/PA6 sont beaucoup plus améliorées par les copolymères greffés PP-g-PA6 qui se forment par une réaction in situ des groupements anhydride avec les groupements terminaux d'amine du PA6.

Figure I-23. Greffage à l'interface par réaction entre les groupements carboxyles de maléique anhydride et les groupements terminaux d'amine du PA6 [143].

I.5 Les Nanocomposites polypropylène /silice

I.5.1 Dispersion de la silice par voie chimique

Plusieurs effets sur les propriétés des polymères par l'addition des nanoparticules de silice telles que, le changement dans les propriétés mécaniques dues à la réduction de la mobilité des polymères a été reporté [30], en remplaçant la silice micrométrique par la silice nanométrique [15,16]. Cependant, l'une des difficultés observées lors de l'utilisation des nanoparticules de silice dans le polypropylène est la qualité de la dispersion. En effet, la nature hydrophobique du PP entraîne un problème d'adhésion entre la charge hydrophilique et la matrice [144] donnant ainsi une faible résistance entre le polymère et la charge. Ce problème a été surmonté par l'adaptation de l'affinité entre le matériau inorganique et le polymère organique en utilisant par exemple, la polymérisation in situ, ou en introduisant des agents de couplage silane [127,145] et autres méthodes [146,147]. Les études ont montré une amélioration dans les propriétés des thermoplastiques quand la silice a été chimiquement modifiée en comparaison avec la silice non modifiée [148,149].

M.Z Rong et col ^[25]ont étudié les effets interfaciales dans les nanocomposites PP/Silice avec des nanoparticules greffées chimiquement avec différent polymères, ils ont montré que tous les composites incorporés avec les particules greffées possèdent une grande résistance au choc. Ces particules traitées ont entraîné aussi pour la matrice de PP des effets de rigidité, de dureté et de résistance avec un taux de charge faible à cause de l'amélioration de l'adhésion interfaciale résultant des enchevêtrements moléculaires et de la diffusion interne entre les polymère greffés sur les nanoparticules et les molécules de la matrice. La performance mécanique de ces composites dépend de la nature des polymères greffés. En fait, une interface

dure est importante pour le transfert des contraintes alors qu'une interface rigide gène le développement des cavités dans la matrice.

De même M.Z Rong et col ^[99] ont indiqué que les nanoparticules de silice traitée par polymérisation par greffage améliorent la résistance et la dureté du polymère thermoplastique : le polypropylène, avec un faible taux. D'après les résultats de ces auteurs, les agglomérats de la silice non traitée sont détachés et séparés et deviennent plus compactes à cause de la liaison entre les nanoparticules par la présence du polymère greffé. Par ailleurs, les molécules de la matrice polypropylène sont capables de diffuser dans les agglomérats des nanoparticules modifiées durant la transformation à l'état fondue. L'enchevêtrement entre les molécules du polymère greffé et la matrice facilite l'interaction interfaciale forte entre matrice / particule.

I.5.2 Dispersion de la silice par voie mécanique

En examinant les techniques courantes et l'utilité des techniques de transformation disponibles, il peut être conclu que les techniques de mélangeage largement utilisées pour la préparation des polymères chargés classiques sont les méthodes les plus convenables lorsque les nanoparticules remplacent les charges micrométriques en vue de l'amélioration de la performance et ceci sans variation de la densité ou de la transformation des composites résultants. Le problème qui se pose est que les agglomérats des nanoparticules sont ainsi plus difficile à séparer par une force de cisaillement limitée dans le polymère fondue, qui est caractérisé par une viscosité élevée durant la transformation. Ce problème reste posé même en cas d'utilisation d'agent de couplage [150]. Comme, ces derniers peuvent réagir avec les nanoparticules extérieurs, les agglomérats maintiennent leur structure dans le composite et par conséquent, ni les effets de renforcement, ni les effets de durcissements sont entraînés [151]. Donc, en ce qui concerne l'état de dispersion de la silice dans le polymère, la voie industrielle, qui entraîne un fort cisaillement dans un milieu relativement visqueux, permet de réduire la structure de la silice à l'état des agrégats [152].

I.6 Les Nanocomposites polypropylène/argile

Les nanocomposites polymère/argile connaissent un très fort développement depuis une vingtaine d'années, les argiles lamellaires de type montmorillonite sont les plus utilisées comme renforts dans la matrice polymère. En les dispersant à l'échelle nanométrique, ces matériaux augmentent de façon considérable les propriétés mécaniques et la résistance au feu sans augmentation significative de la densité du polymère [153]. Ces améliorations de propriétés sont néanmoins liées à la morphologie du nanocomposite, qui va de la morphologie intercalée (pénétration de chaînes de polymères entre les feuillets des particules primaires) à la morphologie exfoliée (dissociation totale des feuillets).

L'idée d'incorporer l'argile dans les polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de la montmorillonite dans la matrice polyamide 6 au centre de recherche Toyota pour la fabrication des pièces de l'automobile, mais cette application a été arrêté après à cause de coût élevé causé par l'intensité du processus de transformation et le prix assez élevé du nylon 6. Pour cette raison, les chercheurs ont visé après à développer des nanocomposites à matrice polypropylène, bien que pour ce système, le problème d'affinité chimique entre le polypropylène apolaire et l'argile polaire a entraîné une diminution des propriétés mécaniques.

D'après Via et al ^[154], les nanocomposites à renfort d'argile peuvent être obtenus directement par mélange des argiles dans un polymère à l'état fondu. La majeure difficulté réside cependant dans la compatibilité entre les argiles et les polymères. Pour remédier à ce problème, les argiles utilisées sont, en général modifiées par des surfactants cationiques, tels que l'alkyl amonium. Dans le cas du polypropylène, **M.Kawasumi et col** ^[155], ont montré qu'il est nécessaire d'ajouter un compatibilisant comme le polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA), afin d'améliorer la compatibilité entre le polypropylène et l'argile. Les caractéristiques nécessaires du PP-g-MA ne sont toutefois pas encore bien définies, ils ont montré que le taux de greffage doit être suffisamment élevé, tout en conservant la miscibilité entre le PP-g-MA et la matrice. **C.M.Koo et col** ^[156], ont observé une meilleure dispersion en utilisant un PP-g-MA de basse masse moléculaire, alors que **W.Lertwmolnum et col** ^[157] ont prouvé que le niveau d'intercalation du système PP/argile est

CHAPITRE I Bibliographie

uniquement lié à la concentration du PP-g-MA. Par contre, le niveau d'exfoliation dépend à la fois de la teneur en PP-g-MA et des conditions opératoires (Figure I-24).

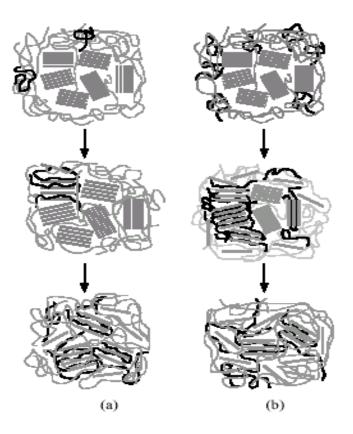


Figure I-24. Schéma représentatif du mécanisme de dispersion de l'argile au sein du PP à l'aide de PP-g-MA, (a) faible concentration en PP-g-MA et (b) forte concentration en PP-g-MA^[157].

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

II. Matériaux et Techniques Expérimentales

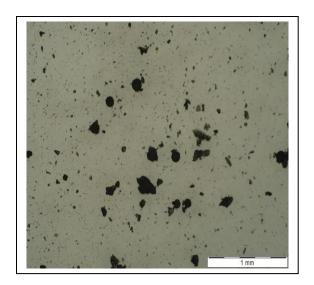
Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude et d'autre part les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion et étudier les propriétés des mélanges PP/SiO₂ et PP/argile. Le but principal est de comprendre les effets et le principe de l'extrusion par injection de l'eau ainsi que le système biphasique sur la dispersion de la silice précipitée dans la matrice polypropylène. Le processus de transformation dans ce cas est réalisé par deux méthodes : par mélange direct et par un mélange maître (masterbatch), en utilisant une extrudeuse double vis et le mélangeur interne. Pour la préparation des mélanges PP/argile, on a procédé à la fois soit par un mélange en solution soit par un mélange à l'état fondu dans une extrudeuse. Tous les matériaux utilisés dans cette étude sont des matériaux commercialisés.

II.1 Matériaux utilisés pour la préparation des compositesPP/SiO₂

II.1.1 La charge utilisée

La silice utilisée dans le cadre de cette étude est une silice précipitée amorphe dite hautement dispersible (décrite en chapitre I), elle est commercialisée par Rhodia, sous le nom ZMP1165. Elle possède une surface spécifique (BET) (mesurée par technique d'adsorption en phase gazeuse) de $160 \text{m}^2/\text{g}$ et CTAB (bromure de cethyl trimethyl ammonium mesuré en phase liquide) de $155 \text{m}^2/\text{g}$. Les valeurs obtenues par ces deux techniques très proches traduisent une faible microporosité [158]

Les particules sous forme de poudre de la silice précipitée utilisée ont été observées en microscopie optique afin de déduire la forme des particules et pour faire une mesure de leur taille à l'échelle microscopique (Figure II-1), on remarque que les particules de la silice précipitée utilisée sont sphériques, néanmoins on observe la présence de quelques agrégats et parfois même des agglomérats.



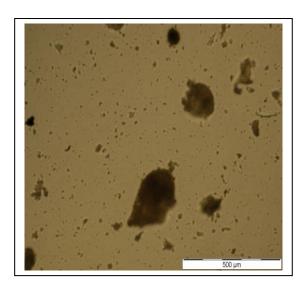


Figure II-1. Micrographies optiques de la silice utilisée avec différentes échelles.

II.1.2 Polymères

II.1.2.1 Polypropylène (matrice polymère)

La matrice polymère utilisée dans le cadre de ce travail est le polypropylène, ce dernier est un thermoplastique blanc semi cristallin appartient à la famille des polyoléfines, ses propriétés spécifiques, telles que son bas prix, son excellente résistance chimique, sa bonne transformabilité, la grande possibilité de modifier les propriétés mécaniques par l'addition des charges ou des polymères secondaires et sa grande capacité de s'accommoder avec plusieurs types de charges , lui ont ouvert des domaines d'applications très vaste et très variées surtout dans les industries de l'automobile , de l'emballage, des articles ménagers et du transport sous terrain [4].

Le polypropylène est synthétisé à partir du monomère propylène par polymérisation Zieglar Natta , sous une pression modérée de 1 à 5 MPa et avec une température de 50°C à 110°C ou par polymérisation catalysée par le métalocéne (Figure II-2). Cette synthèse peut conduire à des tacticités différentes, suivant que les groupes méthyle (CH₃) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du polymère. La forme isotactique, dans laquelle les groupes méthyles sont tous

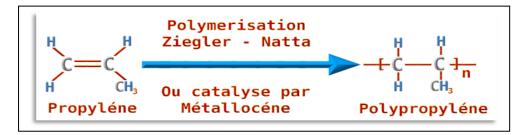


Figure II-2. Synthèse du polypropylène.

répartis du même coté de la chaîne du polymère qui lui confère une bonne rigidité, est la forme la plus utilisée dans les applications industrielles du polypropylène. Cette forme isotactique cristalline est chimiquement inerte et résistante à la chaleur, elle présente une température de fusion entre 160°C et 175° (175°C Lorsque l'isotacticité vaut 100%) et une densité de $0.91g/cm^3$, la température de transition vitreuse se situe entre -15°C et 0°C.

Dans la première partie de cette étude, le choix de la matière s'est porté sur le polypropylène de type (HV001PF) (Solvay) dont les caractéristiques sont reprises au Tableau II-1.

Propriétés	Forme	Indice de fluidité (g/10min)	Masse volumique (g/cm ³)	T _f (°C)	M_n	M_{m}	Fournisseur
Valeurs	Poudre	10	0.905	161	28000	309000	Solvay
Méthodes de tests		Iso1133	Iso 1183	ASTM D3418	Chromat ographie	Chromat ographie	

Tableau II-1. Caractéristiques du polypropylène utilisé.

II.1.2.2 Polyamide

Les raisons pour lesquelles, les polyoléfines sont mélangés avec les matériaux techniques tels que le polyamide (PA), peuvent se résumer comme suit :

- L'amélioration des performances des polyoléfines tels que la rigidité, la stabilité thermique et la diminution de la perméabilité à l'oxygène et aux solvants organiques ;
- L'amélioration de l'interphase entre la charge polaire et la matrice de polyoléfine apolaire.

Cependant l'utilisation des polyamides est limitée à cause de leur faible stabilité dimensionnelle due à la grande sensibilité à l'humidité et à la transformation difficile. Le polyamide (PA) utilisé dans cette étude comme seconde phase et comme un compatibilisant ou agent de couplage entre le polypropylène et la charge de silice est le polyamide 6 (PA6) (Akulon K122 commercialisé par DSM). Il est synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle du monomère caprolactame (Figure II-3).

Figure II-3. Synthèse du polyamide (PA6).

Il est généralement hautement cristallin, Sa température de transition vitreuse se situe à peu prés à 40°C et sa température de fusion a lieu à 220°C. La masse moléculaire moyenne en nombre est voisine de 40000 g/mole. Quelques caractéristiques de l'Akulon K127 sont reprises au Tableau II-2.

Tableau II-2. Caractéristiques du polyamide utilisé.

Propriétés	Indice de	Indice de Masse volumique T		Absorption	
	viscosité (ml/g)	(g/cm^3)	fusion (°C)	d'eau (%)	
Valeurs	124	1.13	220	9.5	
Méthodes de test	ISO307	ISO1183	ISO3146	ISO62	

II.1.3 Compatibilisants

L'addition de l'agent compatibilisant aux mélanges joue un grand rôle dans la diminution de la tension interfaciale, dans l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases des polymères et dans la stabilisation de la morphologie du mélange. La manière d'introduire cet agent dans la matrice et la procédure du mélangeage des polymères avec le compatibilisant présente un effet considérable sur la morphologie et les différentes propriétés

du mélange. Trois types de matériaux ont été utilisés dans cette étude comme compatibilisant afin de favoriser la dispersion de la silice dans le polypropylène, il s'agit de:

- Un polypropylène modifié à base de maléique anhydride (PP-g-MA) ;
- Un agent antistatique de type glycérol monostéarate (GMS);
- Un Ionomère à base d'éthylène acrylate (EAA).

II.1.3.1 Polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA)

Selon la littérature [125], le choix de l'agent compatibilisant approprié pour l'obtention d'un nanocomposite polypropylène est restreint et le polypropylène greffé par le maléique anhydride (Figure II-4) semble être le seul retenu par l'ensemble des chercheurs. De nombreuses questions concernent le rôle de cet agent et les mécanismes mises en jeu. L'utilisation de tous les polypropylènes modifiés par le maléique anhydride (PP-g-MA), quelque soit le taux de greffage et leur masse molaire permet la dispersion de la charge au sein de la matrice polypropylène. Dans les mélanges polyamide/polyoléfines fonctionnalisés par l'anhydride maléique, Le PP-g-MA réagit avec le polyamide par une réaction d'imidisation très rapide, comme il peut former des interactions physiques en présence de la silice (Figure I-8).

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CO CO

Figure II-4. Structure du polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA).

Outre la polarité de cet agent, deux autres paramètres doivent être représentés afin d'obtenir l'homogénéité de phase entre la matrice et le compatibilisant PP-g-MA :

• La viscosité de la matrice et de l'agent compatibilisant doit être similaire à l'état fondu. Lors du procédé d'extrusion, afin de s'affranchir des problèmes liés au processus du mélange du fluide de viscosité très différente;

• Le mélange doit pouvoir cocristalliser lors du retour à la température ambiante afin de favoriser la création d'un lien entre la surface de la nanocharge et la matrice en masse.

Dans cette étude, le PP-g-MA utilisé est le polybond 3200 (Figure II-4), c'est un polypropylène greffé à l'anhydride maléique, il est commercialisé par Cromptan (Unioroyal Chemical). Le polybond est souvent recommandé pour le couplage de fibre de verres et d'autres charges dans les composites polypropylènes. Il est utilisé aussi comme compatibilisant pour les mélanges de polypropylène avec les polymères polaires tels que le nylon et comme promoteur d'adhésion pour le système PP/métal. Les caractéristiques de ce type de compatibilisant sont portées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3. Caractéristiques du PP-g-MA utilisé.

Propriétés	Propriétés Forme		Masse volumique	T fusion (°C)
	physique	fluidité (g/min)	(g/cm^3)	
Valeurs	granulé	115	0.91	160-170
Méthodes de tests	visuelle	ASTMD1238	ASTMD792	DSC

II.1.3.2 Monostéarate glycérol (GMS)

Le monostéarate glycérol utilisé dans cette étude comme compatibilisant est de type Atmer 129 (Figure II-5) fournit par Clairant, c'est un agent antistatique sous forme de micro perles qui contient au minimum 90% de mono ester, sa température de fusion est de l'ordre de 69°C. Le monostéarate glycérol peut être synthétisé par deux voies :

- Soit par estérification direct entre la glycérine et l'acide stéarique (Figure II-6), c'est une réaction de condensation commune dans laquelle l'eau est formée durant la réaction et elle est évacuée sous vide :
- Soit par transestérification, dans laquelle les acides aliphatiques réagissent avec plusieurs quantités stechiométriques de glycérine, en contrôlant la température de la réaction (intervalle de 200°C à 250°C) et en présence d'un catalyseur (oxalate d'étain), plusieurs produits se forment, parmi lesquelles le monostéarate glycérol.

Figure II-5. Structure du glycérol monostéarate ester (GMS).

Souvent les agents antistatiques se comportent dans les polymères comme des lubrifiants externes. Ils sont partiellement compatibles avec les polymères, ils contiennent des groupements polaires et apolaires, les groupements polaires sont moins actifs. Avec cette configuration, l'additive à tendance à migrer à la surface plutôt qu'il reforme intérieurement une liaison avec le polymère ou avec les particules de la charge polaire.

Comme l'absorption de l'eau est une propriété que la technologie des polymères tend à optimiser, les groupements polaires de cet agent antistatique sont choisis aussi pour leur affinité avec de l'eau. Les agents antistatiques de type glycérol monostéarate sont les agents qui offrent plusieurs avantages, ils sont non toxiques, ils ont une bonne stabilité à la lumière et à la chaleur et ne contribuent pas à la dégradation des polymères. Dans les polyoléfines et les composites à base de styrène, ces composés se comportent comme des lubrifiants externes et sont ajoutés pour améliorer la transformation.

Figure II-6. Synthèse du glycérol monostéarate ester (GMS).

II.1.3.3 Ionomère éthylène acide Acrylique (EAA)

L'ionomère éthylène acide acrylique zinc (EAA) est un ionomère à bas poids moléculaire, à base d'éthylène et d'acrylate (Figure II-7). Ce type d'Ionomère a été utilisé dans cette étude afin de favoriser des interactions physico chimiques entre les groupements polaires de cette Ionomère et les groupements OH fonctionnels sur la surface de la silice. Quelques caractéristiques de ce type d'Ionomère sont portées dans le Tableau II-4.

Figure II-7. Ionomère éthylène acide acrylique à base de Zinc.

Tableau II-4. Caractéristiques de l'ionomère (EAA) uti	lisé.
---	-------

Propriétés	Apparence	Viscosité Brookfield	Taux d'humidité (%)	Température de fusion (°C)
		(190°C), cps	(%)	rusion (C)
Valeurs	Granulé blanc à	2400-6000	Max 0.2	99
V 312 0 15	blanc cassé	2.00 0000	171011 012	
Méthode de test		304-0R1	316-0R1	DSC

II.1.3.4 Antioxydant (Sandostab PEPG)

L'antioxydant utilisé dans cette étude est de type Sandostab PEPG, c'est un antioxydant très efficace qui empêche la dégradation oxydative et le jaunissement des polymères lors de la fusion des polymères, ce produit de formule tétra cis (2,4-ditétrabutylphényl-4,4' biphényl décine) est commercialisé par Clairant, ses caractéristiques sont portés dans le Tableau II-5.

Propriétés Nbr d'acide Phénol (%) Matières Apparence volatiles (%) (%) Valeurs Blanc légèrement Max 5 Max 3.5 Max 05(2h, jaune 105°C) Méthodes de Visuelle 3RAA148/0 3RAA146/0 **Tests**

Tableau II-5. Caractéristiques de l'antioxydant utilisé.

II.2 Préparation des mélanges PP/SiO₂

Les différentes formulations PP/SiO₂ réalisées au cours de la première partie de cette étude sont référenciées et décrites dans le tableau suivant (Tableau II-6)

Tableau II-6. Différentes formulations PP/SiO₂ préparées.

Références	Echantillons
PP PP/SiO ₂ PP/SiO ₂ /PP-g-MA	PPHV001 PP-5% SiO ₂ PP-5%SiO ₂ - PP-g-MA(polypropylène greffé par le maléique
PP/SiO ₂ / GMS PP/SiO ₂ /EAA PP/mast PA6	anhydride) PP-5%SiO ₂ - GMS (glycerol monostéarate) PP-5%SiO ₂ - EAA (Ionomére éthylène acide acrylique) PP/masterbatchPA6/ PP-g-MA/SiO ₂

Afin de vérifier l'effet des procédés de transformation et de cisaillement sur la dispersion de la silice dans la matrice polypropylène, les mélanges cités dans le Tableau II-6 ont été préparés sur un mélangeur interne et en utilisant une extrudeuse double vis.

1- Mélangeur Interne

Dans ce cas, le mélangeur interne utilisé était de type Haake Rheomix 600, la température de transformation était de 200°C pour les mélanges en absence de polyamide et à une température de 240°C pour les mélanges contenant le polyamide, la vitesse de rotation des rotors RPM est de 100 et le temps choisit était de 30 minutes (Figure II-8).

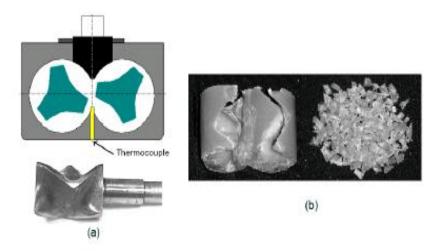
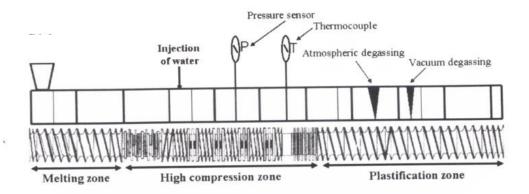


Figure II-8. (a) Schéma du principe du mélangeur interne et géométrie du rotor, (b) Extraction de l'échantillon [159].

2- Extrusion

Les mélanges de polypropylène, silice et les additifs ont été aussi réalisés par extrusion en utilisant une extrudeuse double vis de marque « Krapp Werner », ZSK25WLE avec (un diamètre de vis de 25 mm et une longueur de 1000mm), cette dernière est équipée de deux doseurs gravimétriques de marque Brabender, la vis est chauffée par onze colliers (Figure II-9). Le premier reste inactif afin d'éviter la fusion du polymère à la sortie des trémies d'alimentations, les autres colliers sont chauffés différemment selon la nature des échantillons. L'ensemble extrudeuse, doseur est piloté par un système informatique permettant un suivi et un contrôle des paramètres d'extrusion. L'extrusion a été réalisée selon deux procédés :

- Un mélange direct qui consiste à extruder tous les composés (polymère et additifs) en une seule étape avec un profil de température de 180/180/180/200/200/200 avec une vitesse de rotation de vis de 1200tour /min et sous un débit de 50Kg;
- Un mélange maître (Masterbatch), qui comprend deux étapes, dans un premier temps, le mélange à base de polyamide concentré en silice est extrudé avec un profil de température de 220/220/240/240/240, avec une vitesse de rotation de 1200tours/min sous un débit de 50kg/h.



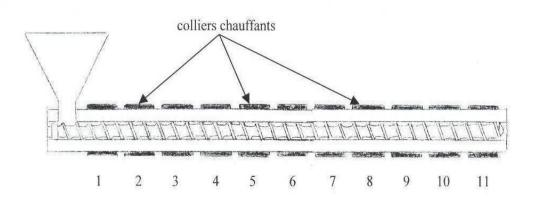


Figure II-9. Configuration de vis de l'extrudeuse avec le système d'injection d'eau [124].

Une seconde extrusion permet d'obtenir le mélange final par dilution dans le polypropylène. Dans les deux procédés, l'eau est injectée dans l'extrudeuse de 0 à 20wt% du débit total et elle est mélangée avec le polymère dans la zone de compression, l'eau est maintenue dans son état liquide malgré les températures élevées, elle est évacuée sous forme de vapeur par un orifice de dégazage. Les mélanges à base de polypropylène ont été extrudés en présence de 0.3% de l'antioxydant P-EPQ. La matière obtenue sous forme de jonc est trempée dans un bain d'eau de refroidissement avant de les faire passer dans un broyeur.

3- Injection

Les échantillons destinés aux différents tests mécaniques, rhéologiques et thermiques ont été préparés par injection des mélanges extrudés en utilisant une presse à injection de marque « Buhler Rover »de type 63B, piloté par un logiciel informatique. Avant l'injection, les échantillons sont étuvés sous vide à 80°C. La température d'injection était de 200°C pour les échantillons en absence de polyamide et à 240°C pour les échantillons contenant le polyamide. La pression est maintenue à 5 bars pendant une seconde, le refroidissement dure 10 secondes à température ambiante.

II.3 Caractérisation des mélanges PP/SiO₂

II.3.1 Caractérisation morphologique

II.3.1.1 Microscopie optique

Dans cette étude, tous les échantillons ont été observés en mode de transmission en contraste de phase en utilisant la microscopie optique de type Olympus provisx70 avec un objectif x10. L'échantillon doit être aussi transparent pour pouvoir être analysé. La méthode de contraste de phase transforme la différence de phase introduite par l'objectif en intensité de gris permettant ainsi de voir les objectifs autrement invisibles (Figure II-10). Les analyses sont réalisés sur des films préparés par moulage par compression de quelques granulés d'échantillons (extrudés et préparés sur mélangeur interne) dans une presse chauffée à une température de 200°C pour les mélanges en absence du polyamide et à 240°C avec le polyamide. La pression appliquée est de 10 tonnes pendant une minute. L'échantillon sous forme de film est placé après sur une lamelle en verre et on y dépose une goutte d'huile afin d'analyser une surface plane.

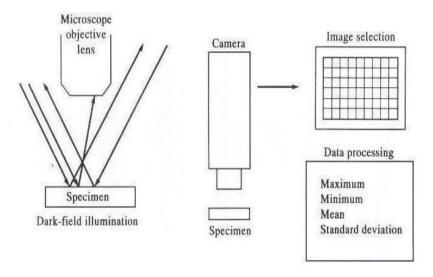


Figure II-10. Principe de la microscopie optique [112].

II.3.1.2 Analyse d'image

Dans cette étude, l'analyse des images obtenues en Microscopie Optique a été effectuée à l'aide d'un logiciel KS400 Z4SS qui permet notamment d'obtenir une distribution de la taille de particules. Ces distributions mettent en évidence le nombre de particules de la silice en fonction du diamètre équivalent de particules. Elles sont constituées de différentes classes parmi lesquelles, on peut sélectionner celles représentant le plus grand nombre de particules. Cependant cette technique de microscopie optique couplée par l'analyse d'image présente une certaine limite de détection. Toutes les particules inférieures à 1µm ou supérieures à 200µm ne sont pas prises en compte. Le traitement d'image se fait comme suit :

- Une augmentation de contraste de manière à accentuer les particules
- Séparation des couleurs par l'intermédiaire du système RGB
- Sélection des particules pour l'analyse
- Une fois les particules inutiles sont supprimées, le logiciel commence à calculer les différentes caractéristiques demandées

II.3.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de caractériser la micro dispersion de la silice au sein de nos mélanges. Le protocole de préparation et de caractérisation a été mis au point au CRA (centre de recherche d'Auberveillier) de la société Rhodia. Afin de détecter les agglomérats de la charge, une procédure de traitement de l'échantillon a été effectuée, les échantillons traités sont coupés par ultra microtomie puis observés en électron rétro diffusé avec un grossissement de 200 et de 1000. Ces conditions permettent de détecter les agglomérats de silice de l'ordre de micromètre.

II.3.1.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Compte tenu de la distribution de la taille des particules de la silice à observer, c'est-à-dire de la centaine de nanomètre à la dizaine de microns, suivant la dispersion, la microscopie électronique à transmission a été utilisée pour compléter l'analyse morphologique. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames minces d'environ 72nm d'épaisseur, par ultra microtomie à température ambiante (ULTRACUT, Reichert-

Jung). Les observations ont été réalisées au (laboratoire tribologie et dynamique des systèmes de l'école centrale de Lyon). Le principe de la microscopie électronique à transmission MET est le suivant :Un canon à électron fournit un faisceau nanochromatique d'électron localisé grâce à une série de lentilles et un diaphragme (Figure II-11), le faisceau transmis à travers l'échantillon est agrandie par une nouvelle série de lentilles pour former l'image sur un écran fluorescent. Les parties sombres de l'image correspondent aux zones de l'échantillon les plus épaisses, et les parties les plus claires correspondent aux zones fines ou peu denses de l'échantillon.

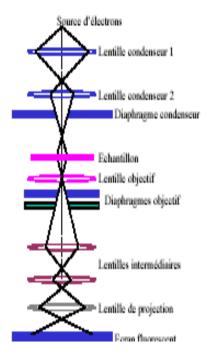


Figure II-11. Principe de la microscopie électronique à transmission ^[54].

II.3.2 Propriétés Thermiques

II.3.2.1 Analyse par calorimétrie différentielle à balavage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement

d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer la variation de chaleur spécifique qui lui est associé (ΔCp). Les mesures ont été effectuées au moyen d'un Calorimètre (DSC) de type Perkin Elmer DSC7 à l'Unité de Physico Chimie des Hauts Polymères (Université Catholique de Louvain-la-Neuve) sur une gamme de température allant de -20°C à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous une atmosphère inerte. L'histoire thermique de polymère est éliminée lors du premier cycle. Ensuite, après un refroidissement allant de 220°C jusqu'au -20°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min , la différence de chaleur fournie à l'échantillon par rapport à la référence est enregistrée pendant la remontée. Le thermo gramme propre de l'échantillon est alors obtenu par soustraction de la ligne de base au signal précédent. Tous les essais dans cette étude ont été réalisés sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 20 mg, et pour une vitesse de balayage égale à 10°C/min. Par ailleurs, la variation reportée de la capacité calorifique est toujours ramenée à la masse des particules inorganiques dans le cas des polymères chargés.

II.3.2.2 Analyse thermogravimétrie (ATG)

Les températures de la dégradation des différents composites dues au changement de masse ont été contrôlées par l'analyse thermogravimétrie (ATG) sur un appareil (Perkin Elmer, modèle TGA7) associé à un logiciel de traitement de données (programme pyris). Des échantillons de 30mg environ ont été analysés sur un balayage de température allant de 20 à 600°C sous une atmosphère inerte afin d'éviter les réactions secondaires.

II.3.3 Propriétés mécaniques

II.3.3.1 Essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction (Schenk Universal Testing machine), selon la norme ISO 527. La déformation ε de l'éprouvette est contrôlée par un extensiométre. Les éprouvettes sont maintenues durant l'essai par des mors pneumatiques prévenant tout glissement de l'éprouvette durant la traction. Pour les composites PP/SiO2, les essais ont été réalisés sur des éprouvettes altérées de 80mm de longueur utile, la vitesse de déformation initiale a été fixé à 0.1% . Pour la famille des PA6/SiO2, des éprouvettes ont été découpées et testées avec une vitesse de déformation initiale de 0.5%. La contrainte à la rupture (δ), l'allongement à la rupture (δ) et le module d'élasticité (E) ont été déterminés .

II.3.3.2 Essai de choc

La méthode d'essai a pour objet de déterminer le comportement des éprouvettes dans les limites imposées par les conditions de l'essai. Elle permet de chercher l'effort maximal supporté par une éprouvette au cours d'un choc. L'essai réalisé est de type IZOD, selon la norme (ISO 179).

II.3.4 Propriétés rhéologiques en régime dynamique

Lorsqu'une déformation de cisaillement sinusoïdale est appliquée à un matériau présentant un comportement viscoélastique linéaire, la contrainte correspondante est également sinusoïdale, mais présente un déphasage δ , on peut définir la déformation γ (t) et la contrainte τ (t) par les relations suivantes [160,161]:

$$\gamma(t) = \gamma_0(t) e^{i \omega t}$$
 (II.1)

$$\tau(t) = \tau_0(t) e^{i(\omega t + \delta)} \qquad . \tag{II.2}$$

Avec γ_0 et τ_0 sont les amplitudes maximales de la déformation et de la contrainte respectivement, et t est le temps. Le module complexe G^* est définie à tout instant comme le rapport de la contrainte sur la déformation, soit

$$G^* = \tau (t) / \gamma (t) = \tau_0 / \gamma_0 e^{i\delta}$$
 (II.3)

Ce module de cisaillement peut se décomposer en une partie réelle G' appelé module de conservation et une partie imaginaire G'' appelé module de perte :

$$G^* = G' + i G'' \tag{II.4}$$

Avec
$$G' = \tau_0 / \gamma_0 \cos \delta$$
 (II.5)

G''=
$$\tau_0/\gamma_0 \sin \delta$$

Le facteur de perte se définie comme le rapport du module de perte sur le module de conservation (stock). La viscosité complexe η^* , qui peut se décomposer en une partie réelle η 'et une partie imaginaire η ' peut également être définie à partir des modules complexes selon les équations suivantes :

$$\eta^* = \eta' + i \eta''$$
(II.6)

Avec
$$\eta' = G'/\omega \qquad (II.7)$$

$$\eta'' = G''/\omega$$

Dans cette étude, les propriétés rhéologiques en régime dynamique ont été mesurées au moyen d'un rhéomètre de type (ARES) (Haake modèle Rhéo stress 300) composé de deux disques parallèles de 20mm de diamètre, l'échantillon est déposé sur le plan inférieur fixe, le plan supérieur est mis en contact avec la surface de l'échantillon fondu. On impose une déformation oscillante avec une amplitude maximum de 5% (déplacement relatif), et la gamme de fréquence balayée est comprise entre 0.1 et 100 Hertz. Le rhéomètre est relié à un contrôleur de température de marque Haake, modèle TC501, la température est égale à 200°C pour les mélanges en absence de PA6 et à 240°C pour les mélanges contenant le PA6. Le traitement des données est réalisé par le logiciel informatique Rhéomix qui donne accès aux module G' (module d'accumulation) et G'' (module de perte).

II.4 Matériaux utilisés pour la préparation des composites PP/argile

II.4.1 Les argiles utilisées

Les argiles sont des minéraux du feuillet de phyllosilicate. Leurs cristaux sont constitués par des empilements des feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène auquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins (sodium, calcium, potassium). L'argile se présente sous forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement <4µm) [162]. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus au moins rectangulaire, appelée ''particules primaires'', ces particules primaires sont elle mêmes assemblées en cristallites, chaque

cristallite est constitué d'un empilement de feuillets, d'une épaisseur ≤ 1 nanomètre et de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérales. La Figure II-12 présente schématiquement les différentes échelles de la taille des particules de l'argile [154].

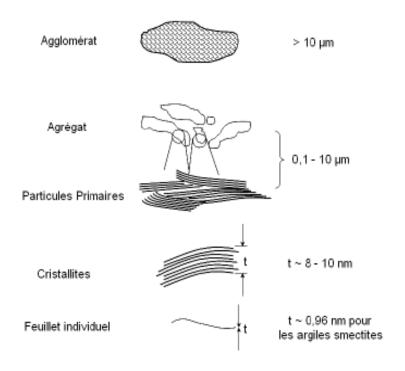


Figure II-12. Schéma de différentes échelles d'une particule d'argile (d'après Vaia et al. [154]).

II.4.1.1 Montmorillonite

Dans une première étape, l'argile qui a fait l'objectif d'une partie de notre travail est connue sous le nom de montmorillonite. La montmorillonite appartient à la famille des phyllosilicates ou des groupements argileux T-O-T (2/1) constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure II-13). Elle est composée de particules plates de grandes extensions latérales avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de micron. En effet le choix de l'argile de type montmorillonite pour préparer des nanocomposites est judicieux, car elle se situe dans le groupe smectite, l'un des groupements d'argile ayant la capacité de gonflement la plus élevée [163].

En les comparant aux autres argiles smectites, la montmorillonite présente la surface spécifique la plus importante et une force électrostatique assez faible, rendant la modification par échange cationique facile. L'épaisseur de l'ensemble des couches (tétraédrique et octaédrique) est de 9.6Å et l'association d'un espace interfoliaire avec ces couches donne la distance réticulaire (d-spacing) calculée à partir de la fraction des rayons X (DRX).

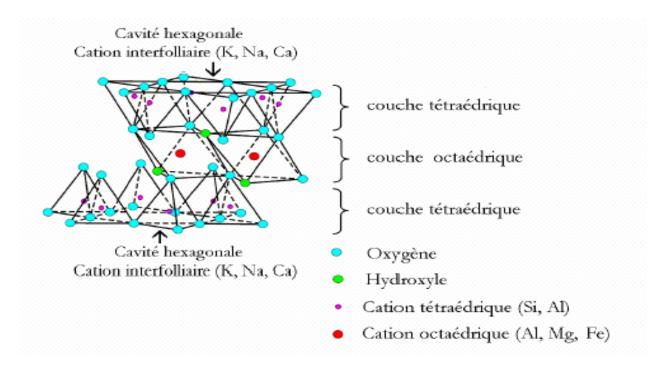


Figure II-13. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [164].

La montmorillonite utilisée dans cette étude est extraite des gisements Roussel de Maghnia, la composition chimique de cette argile est donnée dans le Tableau II.7.

Tableau II-7. Composition chimique de la montmorillonite Algérienne [187].

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.A.F
%	49.6	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	11

P.A.F: perte au feu à 900°C.

II.4.1.2 Kaolinite

La kaolinite appartient aux minéraux argileux T-O (1/1). Dans ce groupe, les feuillets élémentaires sont constituées d'un empilement d'une couche tétraédrique de silice (SiO₄) et d'une couche octaédrique d'aluminium (Al(OH)₆) (Figure II-14). Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O présents sur la surface supérieure et les atomes H de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte. Ceci confère une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des atomes de l'eau. A noter qu'il n'ya aucun espace libre accessible entre les feuillets. Dans ce groupement, la kaolinite est l'argile la plus connue comme renfort dans les polymères. Typiquement, la cristallinité de kaolinite est constituée de plusieurs centaines de feuillets, pour former des plaquettes d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, regroupées ensuite en agrégats de quelques microns.

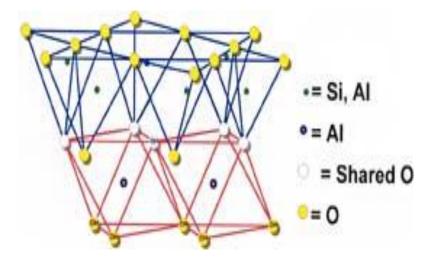


Figure II-14. Représentation cristallographique des minéraux argileux de type kaolinite $(Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8)^{[165]}$.

Trois types de kaolinites locales sont utilisés dans cette étude. Elles sont extraites de trois sites différents (Est de l'Algérie) dont les compositions chimiques sont donnés dans le Tableau II-8.

/

0.12

16.80

Types de SiO_2 MgO KNO₂O TiO₂ SO_2 PF Al_2O_3 CaO Fe_2O_3 Kaolin % % % % % % % % % Kaolin1 44.43 38.00 0.13 0.77 0.13 0.04 0.53 0.50 16.13 Kaolin2 46.27 25.21 1.26 / 0.25 0.10 / 0.32 14.31

/

/

0.78

Tableau I1-8. Compositions chimiques des kaolins utilisés.

0.20

II.4.2 Polypropylène utilisé

41.97

38.00

C'est un produit de qualité commercialisé sous la référence fabriqué par "Appry-France" avec les caractéristiques suivantes :

- Densité: 0.90g/cm³

- Indice de fluidité: 7,68g/10min

- T_f:160C°

Kaolin3

II.4.3 Agents de traitements de surface

1- Acide stéarique

L'acide stéarique utilisé est un agent qui est soluble dans le tétrachlorure de carbone **CCl₄**, le toluène et le benzène, sa composition chimique est **C₁₇H₃₅COOH.** Les caractéristiques principales de l'acide stéarique sont portées dans le Tableau II-9.

Tableau II-9. Caractéristiques principales de l'acide stéarique.

Caractéristiques	Forme	Point de fusion	T°de décomposition
Valeur	Poudre	56-63°C	300°C

2- Compatibilisant

Le compatibilisant utilisé pour la préparation des composites PP/argile était le polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA) dont les caractéristiques sont citées précédemment.

II.5 Préparation de l'argile et caractérisation

II.5.1 Broyage et tamisage

Il faut noter qu'avant de faire le tamisage des argiles utilisées, et afin de réduire la taille des particules des trois nuances de kaolin et de la montmorillonite, un broyage à sec manuel en utilisant un mortier a été effectué.

II.5.2 Traitement de surface par l'aide stéarique

L'agent traitant utilisé est l'acide stéarique, la charge traitée est le kaolin et la montmorillonite tamisée. Etant donné que le toluène est un bon solvant pour l'acide stéarique, il est utilisé pour dissoudre totalement l'agent traitant à une température ambiante, le protocole expérimental de traitement est schématisé comme suit dans la Figure II-15.

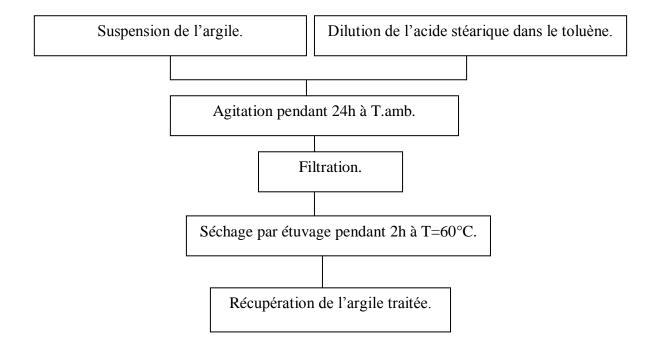


Figure II-15. Schéma de traitement de surface des différents types d'argile par l'acide stéarique.

II.6 Préparation des composites PP/argile

L'état de dispersion et les morphologies sont étroitement liés aux procédés d'élaboration et aux conditions de mise en œuvre. Le choix du mode d'élaboration est guidé par la nature de polymère, la nature de la charge, l'affinité polymère/charge et les applications finales du matériau. En général, l'élaboration des nanocomposites PP/argile se fait par trois procédés :

- Par polymérisation in situ
- En solution par l'utilisation d'un solvant polaire
- Par intercalation à l'état fondu

Afin de vérifier l'effet des procédés d'élaboration sur la dispersion de l'argile dans la matrice polypropylène, les mélanges ont été préparés en solution et en utilisant une extrudeuse monovis.

1- En Solution

Les différentes formulations PP/argile préparées en solution au cours de la deuxième partie de cette étude sont référenciées et décrites dans le Tableau II-10.

Tableau II-10. Différentes formulations PP/argile préparées en solution.

Références	Echantillons
PP	PP appry
PP/Ka1	PP-5% Kaolin1
PP/Ka2	PP-5% Kaolin2
PP/Ka3	PP-5% Kaolin3
PP/MMT	PP-5% Montmorillonite
PP/Ka1/PP-g-MA	PP-5% Kaolin1-PP-g-MA
PP/Ka2/PP-g- MA	PP-5% Kaolin2-PP-g-MA
PP/Ka3/PP-g-MA	PP-5% Kaolin3- PP-g-MA
PP/MMT/PP-g-MA	PP-5% Montmorillonite- PP-g-MA

Les composites polypropylène/ argile sont préparés en dissolvant le polymère et l'agent compatibilisant dans le solvant avec une agitation intense et un chauffage jusqu'à la dissolution du polymère, en même temps, l'argile est suspendue dans le même solvant pendant quelques heures. La solution de l'argile est ensuite ajoutée à la solution de polypropylène. Le mélange obtenu est agité sous des conditions de reflux pendant 3heure à une température de 120°C (Figure II-16). Le mélange polymère/argile ainsi obtenu est ensuite versé sur une plaque de verre et est laissé séché dans une étuve à une température de 60°C pendant 24heures, puis broyé dans un mortier.

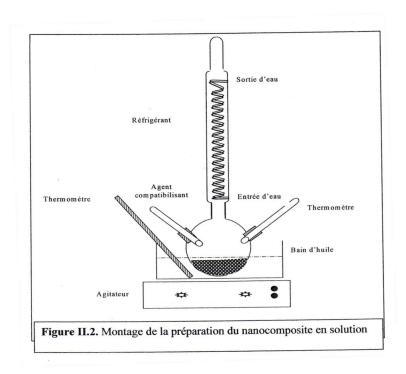


Figure II-16. Montage de la préparation des mélanges PP/argile en solution.

2 – A l'état fondu (Par extrusion)

Les différentes formulations PP/argile réalisées au cours de la deuxième partie de cette étude sont préparées à l'état fondu, en utilisant une extrudeuse monovis. Ils sont référenciées et décrites dans le Tableau II-11.

Références **Echantillons** PP PP appry PP/Ka1 PP-5% Kaolin1 PP/Ka1/AS PP-5% Kaolin1-acide stéarique PP-5% Kaolin2-acide stéarique PP/Ka2/AS PP/MMT/AS PP-5% Montmorillonite-acide stéarique PP-5% Montmorillonite PP/MMT PP-5% Kaolin1-2.5% PP-g-MA PP/Ka1/2.5% comp PP-5% Montmorillonite- 2.5% PP-g-MA PP/MMT/2.5% comp PP/MMT/5% comp PP-5% Montmorillonite- 5% PP-g-MA PP-5% Montmorillonite-10% PP-g-MA PP/MMT/10% comp

Tableau II-11. Différentes formulations PP/argile préparées en solution.

Les échantillons sont préparés dans une extrudeuse mono vis de Marque CONTROLAB, type 20D, Norme SD 70050588 avec une vitesse maximale de 65m/s (Figure II-17). Sous l'effet de cisaillement, le polypropylène entre dans un état de fusion homogène et passe à travers une filière. A la sortie de la filière, on obtient un profilé qui est coupé en petits morceaux à l'aide d'une lame, Les températures de transformation dans l'extrudeuse monovis sont 180°C/190°C/200°C. Le débit de l'extrudeuse dépend essentiellement de la matière extrudée, il est de l'ordre de 1.5 à 2.5 kg pour le vis de diamètre de 20 mm et de 5 à 8 kg pour la vis de diamètre 25 mm. Les mélanges ainsi extrudés sont soumis à un broyage en utilisant un broyeur avant de préparer les échantillons pour caractérisation.

II.7 Caractérisation des composites PP/argile

II.7.1 Caractérisation par IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit : lorsqu'une radiation infra rouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon. Dans cette étude, Les films destinés au test IRTF ont été préparés à l'aide d'une presse manuelle de marque

POLYLAB. Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type Perkin Elmer (Spectrum 1000) couplée à un microordinateur, en réalisant des pastilles avec le KBr (2% du mélange et 98% de KBr).

II.7.2 Propriétés rhéologiques en régime statique

En mode statique, la viscosité η est définie par la loi de Newton comme le rapport de la contrainte de cisaillement σ sur la vitesse de déformation γ tel que :

$$\eta = \tau / \gamma$$
(II.8)

Pour un fluide newtonien, la viscosité ne dépend pas de la vitesse de déformation. Ce qui signifie qu'en représentant la contrainte en fonction de la vitesse de déformation, on obtient une droite, dont la valeur de la pente est la viscosité notée η_0 . Lorsque la viscosité évolue en fonction de la vitesse de déformation, le comportement de fluide est dit pseudo-plastique. Dans ces deux cas, ces fluides se déforment dés qu'une contrainte de cisaillement leur est appliquée. Si le matériau ne se déforme pas (ou peu), en dessous d'une certaine contrainte, celle-ci est appelé contrainte au seuil (yield stress). La contrainte au seuil peut donc se définir par la relation suivante [166]

$$\tau_{y} = \lim \tau(\gamma)$$

$$\gamma \longrightarrow 0$$
(II.9)

Les fluides qui présentent un comportement pseudo-plastique possèdent une contrainte au seuil. Pour des contraintes supérieures à la contrainte au seuil, la viscosité ne dépend plus de la vitesse de déformation. Dans cette étude, les mesures des propriétés rhéologiques en régime statique ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à capillaire type Controlab 102 (modèle L02CoP10), la température choisit est de 200°C. Pour des vitesses linéaires du piston comprises entre 10 et 90mm/min, les vitesses de cisaillement apparentes à la paroi varient de 130.2 à 1171.8 S⁻¹. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à capillaire de longueur L=40mm et de diamètre D=1.6mm (rapport L/D=25). Dans ces conditions ou L/D>20, la correction de Bagley est négligeable pour le calcul de la tension de cisaillement réel [37].

Les tracés des mélanges étudiés sont obtenus à partir des paramètres expérimentaux suivants : la vitesse et la tension de cisaillement à la paroi ainsi que la viscosité apparente qui sont respectivement données par les expressions suivantes.

$$\gamma = 4V_p R_p^2 / R_p^3 \tag{II.10}$$

R_p – le rayon de piston (mm)

V_p_ la vitesse de déplacement du piston (mm/min)

Rc- le rayon du capillaire

$$\tau_a = \Delta P R_c / 2L_c \tag{II.11}$$

Lc- la longueur du capillaire

ΔP- la pression appliquée (Pa)

La viscosité apparente à la paroi est donnée par l'expression de l'équation :

$$\eta_a = \tau_a / \gamma_a$$
(II.12)

Dans le domaine non newtonien, le gradient de vitesse de cisaillement subit la correction de Rabinowitch, cette dernière est exprimée par la relation suivante

$$\gamma_c = 3n + 1/4n \tag{II.13}$$

Les courbes d'écoulements sont déterminées à partir de la loi de puissance donnée par l'équation suivante

$$\tau = K\gamma^n$$
 (II.14)

n- l'indice d'écoulement

$$Log \tau = Log K + n Log \gamma$$
 (II.15)

$$\mathbf{n} = \mathbf{dLog} \, \mathbf{\tau} / \, \mathbf{dLog} \, \mathbf{\gamma} \tag{II.16}$$

.

II.7.3 Indice de fluidité

L'objectif de cet essai est de déterminer l'indice de fluidité des échantillons dans des conditions définies de température et de pression. Le principe de ce test consiste à mesurer la masse de la matière thermoplastique traversant une filière de diamètre 120mm et de longueur de 8mm, sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston. L'essai a été réalisé à une température de 230°C sous une charge de 2.16kg selon la norme ASTMD1238-82 pour les mélanges préparés à l'état fondu. Cet essai a été réalisé aussi à une température de 190°C et sous une charge de 2.16kg selon la norme NFT51-016 à l'aide d'un melt –indexer modèle 5 pour les mélanges préparés en solution. Les échantillons doivent être d'une forme appropriée pour pouvoir être introduit dans la cavité du cylindre (petit morceau). L'indice de fluidité à chaud en masse (IF) est obtenu en gramme par 10mn selon la formule suivante :

$$IF=600.M/t (II.17)$$

Avec

M- L a masse moyen des extrudats, en grammes

t : L'intervalle de temps , en secondes , entre les deux coupes de l'extrudât.

II.7.4 Etude morphologique par microscopie optique

L'observation par microscopie optique des différents échantillons PP/argile a été réalisée à l'aide d'un microscope optique de type AXIOSKOP-40, des micrographes ont été obtenus par un appareil photographique de type KAPPA DX10.

Chapitre III

Etude morphologique des composites PP/SiO_2

III. Etude Morphologique des Composites PP/SiO₂

Ce chapitre présente les résultats de l'étude morphologique des composites PP/SiO₂ dans laquelle l'intérêt principal était d'envisager la structure et la morphologie ainsi que la distribution de la taille des particules des différents composites compatibilisés, afin de mettre en évidence l'effet de la formulation ainsi que le cisaillement fournit par les procédés de transformation tel que le mélangeur interne, l'extrusion bivis et l'extrusion suivie de l'injection sur les mécanismes de dispersion (érosion et rupture) et sur la taille des particules. La morphologie est ainsi déterminée en utilisant la microscopie optique (MO) relié à l'analyse d'image, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET).

III.1 Etude par microscopie optique

Toutes les analyses par microscopie optique dans cette étude sont réalisées sur des films obtenus par moulage par compression de quelques granulés d'échantillons. Cette technique ne modifie pas l'état de dispersion de la charge, l'épaisseur des coupes dans ce cas est plus importante. Les coupes sont observées au grossissement (x10) avec un objectif en contraste de phase. On peut ainsi observer la répartition des nodules du polyamide PA6 dans la matrice de polypropylène et ainsi vérifier la présence des nodules à proximité de la surface de l'échantillon.

III.1.1 Effet du cisaillement

Dans les Figures III-1, III-2 et III-3 représentant respectivement les micrographes optiques des composites PP/SiO₂ préparés sur mélangeur interne, par extrusion et par extrusion suivi d'injection, on observe la présence des agglomérats de grande taille dans les mélanges PP/SiO₂ contenant un taux de silice de 5% préparés sur mélanger interne (RPM100 et t=10min) (Figure III-1) indiquant ainsi une faible interaction entre la charge polaire et la matrice polyoléfine non polaire. La réduction de la taille des agglomérats de la silice est très faible dans le mélangeur interne due aux faibles cisaillements. Le seul mécanisme de dispersion observé ici est l'érosion, c'est-à-dire l'arrachement de fines particules de la

périphérie de grosses particules. Les mêmes résultats ont été observés par **T.Lozano et col** pour les composites PP/CaCO₃ cisaillés sur mélangeur interne.

L'extrusion des composites PP/SiO_2 avec l'injection de l'eau (Figure III-2) montre une certaine amélioration de la dispersion et une diminution de la concentration des agglomérats de taille située entre (1-200 μ m). Dans le cas d'extrusion, les agglomérats subissent une rupture en donnant des fragments de taille réduite, le processus de rupture n'est pas observé dans le cas du mélangeur interne due aux faibles cisaillements.

En effet, malgré l'effet du cisaillement important correspondant à une vitesse de rotation de 1200tour/min, il existe toujours des agglomérats dont la taille peut atteindre 200µm. On peut donc conclure que le cisaillement élevée permet de rompre les agglomérats en fragments, d'où l'apparition d'une amélioration de la dispersion, mais ce cisaillement n'est pas suffisant pour atteindre une fine dispersion. Ceci peut résulter du fait que la silice présente en surface des groupements Si-OH interagissant ensemble par ponts hydrogènes forts et étant donné que ce nombre de groupement n'est pas négligeable , le cisaillement ne parvient pas , à lui seul , à rompre tous les liens. De même l'injection d'eau lors de l'extrusion, d'après la littérature [121,123] devrait améliorer la dispersion mais on observe que dans le polypropylène, on n'améliore pas la dispersion de la charge car l'eau est polaire et le polypropylène est apolaire. Les deux constituants sont donc immiscibles.

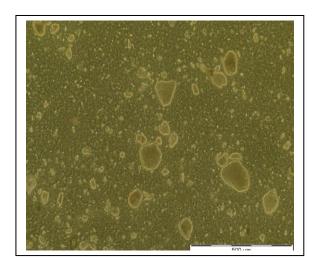


Figure III-1. Micrographie optique de PP/SiO₂^b préparé sur mélangeur interne.

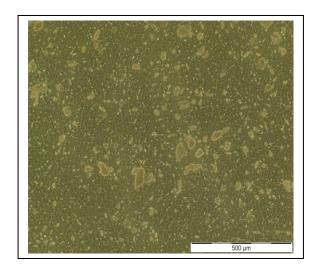


Figure III-2. Micrographie optique de PP/SiO₂ ^{ext} préparé par extrusion.

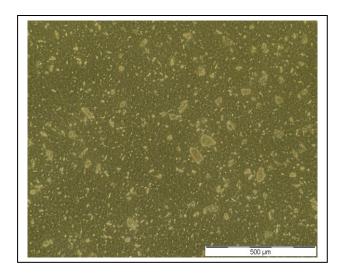
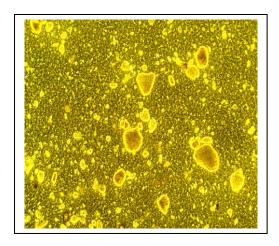


Figure III-3. Micrographie optique du composite PP/SiO₂ ^{inj} préparé par extrusion suivie d'injection.

Concernant, l'effet de la mise en œuvre de l'injection (Figure III-3), qui implique souvent un cisaillement très important (vitesse élevée , température réduite, viscosité élevée) surtout au niveau de l'entrée dans l'empreinte, on remarque que l'injection n'entraîne pas une amélioration de la dispersion par rapport aux composites extrudés. Cette technique ne semble pas donc améliorer la dispersion, contrairement à ce qu'on pourrait croire , ceci peut être due à la géométrie de la vis d'injection qui est une vis piston alors que la vis de l'extrudeuse est dans notre cas une double vis .

III.1.2 Distribution de la taille des particules

L'analyse de la distribution de la taille des particules des différents échantillons a été évalué par un logiciel d'analyse d'image couplé au microscopie optique (Figure III-4, III-5, III-6, et III-7), afin d'assurer une certaine reproductibilité. Quatre images de microscopie optique ont été analysées pour chaque échantillon. Les distributions sont déterminées pour mettre en évidence le nombre de particules de la silice en fonction du diamètre équivalent de la particule. Ces dernières sont constituées de différentes classes parmi lesquelles, on peut sélectionner celles présentant le plus grand nombre de particules. Cependant, cette technique présente une certaine limitation puisqu'elle permet uniquement la détection des particules situées de (1-200 μ m). Toutes les particules en dehors de cet intervalle ne sont pas prises en considération, ceci entraîne que dans ce travail les particules détectées entre 1 et 200 μ m représentent 100%.



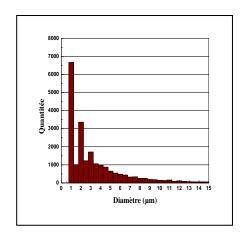
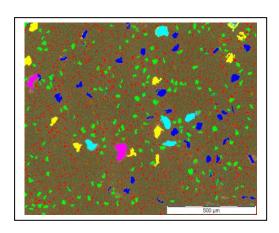


Figure III-4. Analyse de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂^b préparé sur mélange interne.



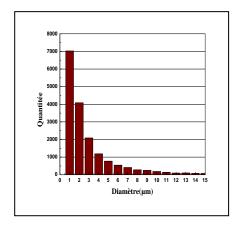
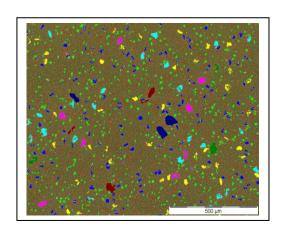


Figure III-5. Analyse de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO_2 est préparé par extrusion.



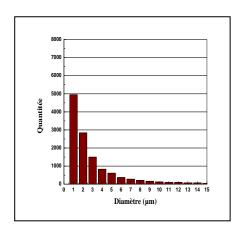


Figure III-6. Analyse de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂ ^{inj} préparé par extrusion suivie d'injection.

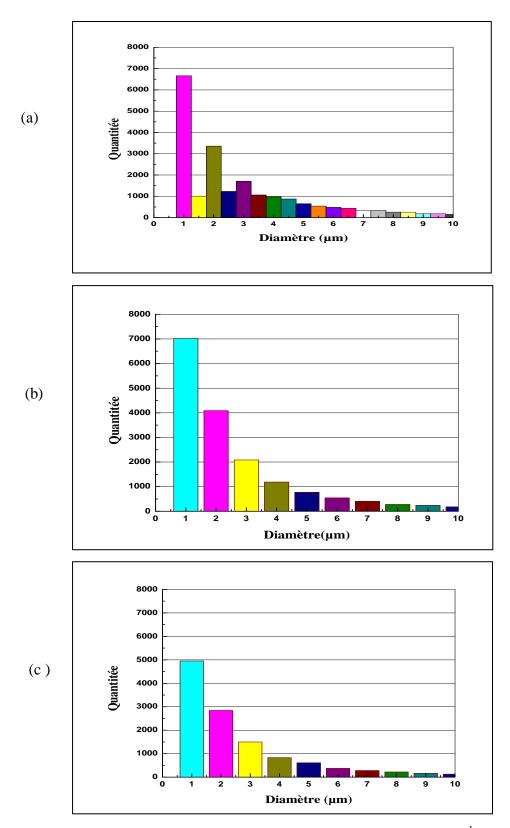


Figure III-7. Distribution de la taille des particules des composites, (a) PP/SiO₂^b préparé sur mélange interne, (b) PP/SiO₂ ^{ext} préparé par extrusion et (c) PP/SiO₂ ^{inj} préparé par extrusion suivie d'injection échelle (0-10μm).

Le Tableau III-1 reprend les différentes caractéristiques obtenues par cette analyse d'image ainsi que les deux classes les plus probables c'est-à-dire celles représentant le plus grand nombre de particules et le pourcentage des particules présentes dans ces deux classes qui sont situés entre (1-5µm) et (5-10µm). Cependant il est difficile de tirer des conclusions de ces distributions car l'analyse n'est pas réalisée sur le même nombre de particules. On remarque que le composite PP/SiO_2^b préparé sur mélangeur interne présente un diamètre moyen de particules de 4.46 µm , alors que le composite PP/SiO_2 préparé par extrusion et par extrusion suivi d'injection présente des diamètres de 3.95 µm .

Tableau III-1. Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons préparés sur mélangeur interne, par extrusion et par extrusion suivie d'injection.

Echantillons	Nombre de particules	Nombre de	% de particules	Diamètre
	(1-200µm)	particules>10µm	>10µm	moyen
				d_{moy} (μm)
PP/SiO ₂ b	22274	1906	8.6	4.5
PP/SiO ₂ ext	17742	1130	6.4	3.9
PP/SiO ₂ inj	12577	805	6.4	3.8

III.1.3 Effet des compatibilisants

III.1.3.1 Mélanges préparés sur mélangeur interne

L'introduction des additifs considérés comme des compatibilisants de type glycérol monostéarate (GMS) et d'éthylène acrylate ainsi que le polypropylène greffé par le maléique anhydride a entraîné une légère amélioration de la dispersion des particules de la silice au sein de la matrice polypropylène préparée sur mélangeur interne (Figures III-8), on observe une légère réduction de la taille des grosses particules surtout pour le composite contenant le glycérol monostéarate (GMS). Ceci peut être expliqué par l'interaction faible entre les différents groupements polaires de ces compatibilisants avec les groupements hydroxyles polaires existants à la surface de la silice sous l'effort de cisaillement réduit, ce qui favorise le processus d'érosion et par conséquent l'arrachement de fine particules de la périphérie de grosses particules sera activée et doublée par le cisaillement faible des rotors du mélangeur interne et par l'effet de l'interaction. Le composite à base de compatibilisant de type GMS montre une meilleure dispersion et une faible quantité des agglomérats de grande taille située

de $(1-200\mu m)$ par rapport aux composites PP/SiO₂/EAA et PP/SiO₂/ PP-g-MA, bien que le compatibilisant de type PP-g-MA n'a pas entraîné une amélioration de la dispersion (Figures III-9 - III-11). Ce composite présente un diamètre moyen des particules de $4.4\mu m$ et un pourcentage de particules >10 μm de 8.9% (Tableau III-2).

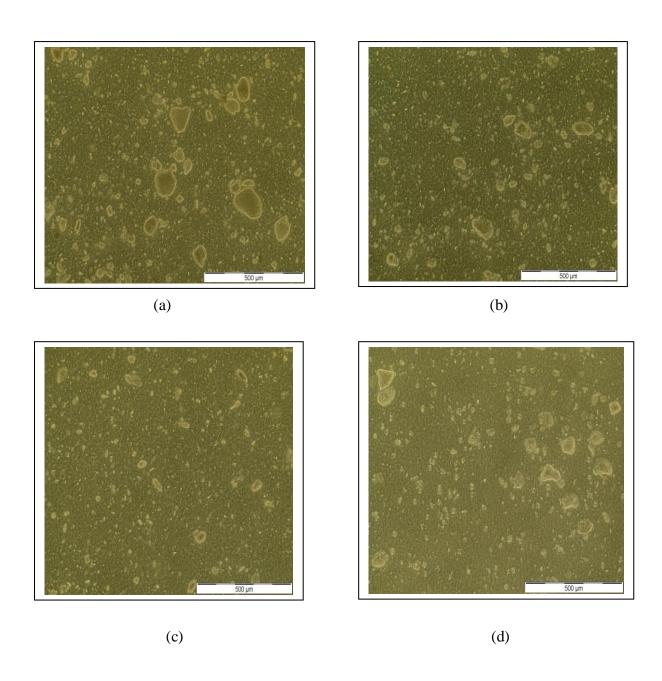


Figure III-8. Micrographies optiques des composites

(a) PP/SiO₂^b, (b) PP/SiO₂/PP-g-MA^b, (c) PP/SiO₂/GMS^b, et (d) PP/SiO₂/EAA^b.

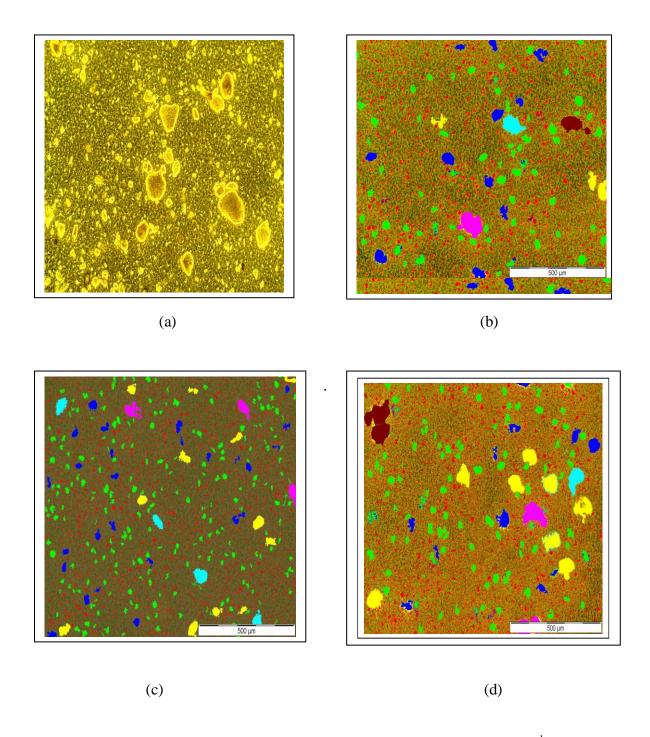


Figure III-9. Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO₂^b, (b) PP/SiO₂/PP-g-MA^b, (c) PP/SiO₂/GMS^b et (d) PP/SiO₂/EAA^b analysés ,

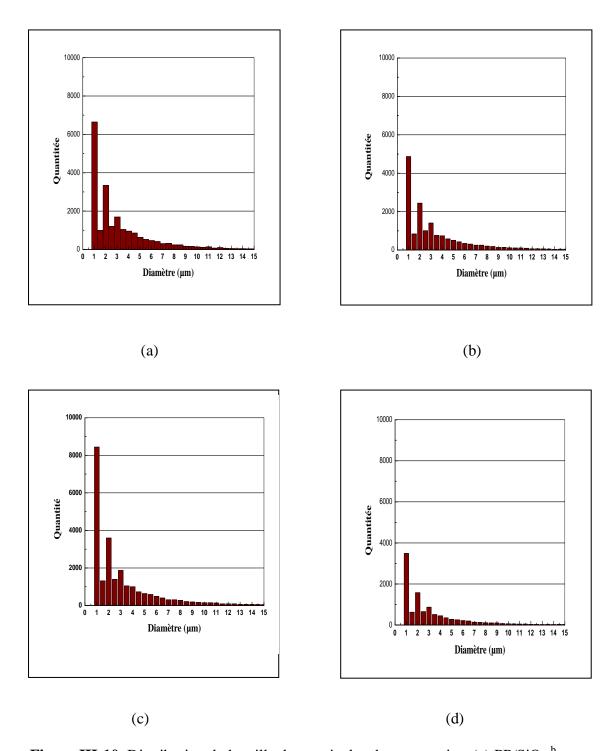


Figure III-10. Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO₂ ^b, (b) PP/SiO₂/PP-g-MA^b, (c) PP/SiO₂/ GMS ^b et (d) PP/SiO₂/EAA^b (échelle 0-15μm).

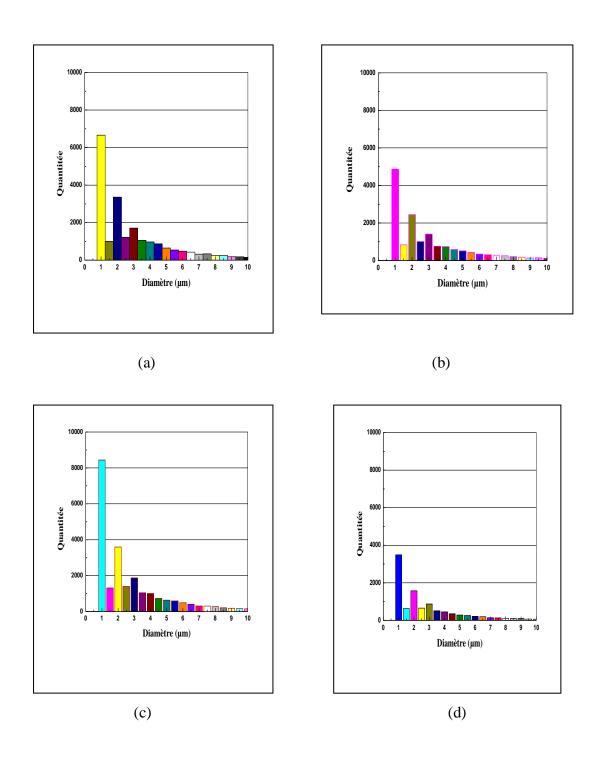


Figure III-11. Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO $_2$ ^b, (b) PP/SiO $_2$ /PP-g-MA^b , (c) PP/SiO $_2$ / GMS ^b et (d) PP/SiO $_2$ /EAA^b (échelle 0-10 μ m).

Le Tableau III.2 récapitule les résultats de la distribution de la taille des particules des différents échantillons préparés sur mélangeur interne en considérant l'effet du compatibilisant

Tableau III-2. Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons En présence des différents compatibilisants préparés sur mélangeur interne.

Echantillons	Nombre de particules (1-200µm)	Nombre de particules>10µm	% de particules >10μm	Diamètre moyen d _{moy} (µm)
	(1 200 1000)			этоу (р)
PP/SiO ₂ b	22274	1906	8.6	4.5
PP/SiO ₂ /PP-g-MA ^b	16746	1501	8.9	4.4
PP/SiO ₂ /GMS ^b	24674	1898	6.9	3.9
PP/SiO ₂ / EAA ^b	10752	745	7.7	4.1

III.1.3.2 Mélanges préparés par extrusion et par extrusion suivie d'injection1- Etude par Microscopie optique

Contrairement aux mélanges préparés sur mélangeur interne, l'effet du compatibilisant lors de l'extrusion et de l'extrusion suivi de l'injection des différents composites est assez remarquable. Les Figures (III-12 et III-13) montrent une amélioration de la dispersion de la silice surtout pour le mélange contenant l'agent antistatique, le glycérol monostéarate (GMS) et l'ionomère éthylène acrylate (EAA). Cependant on n'observe pas une différence considérable de la dispersion des particules entre les mélanges préparés par extrusion et les mélanges préparés par extrusion suivi d'injection

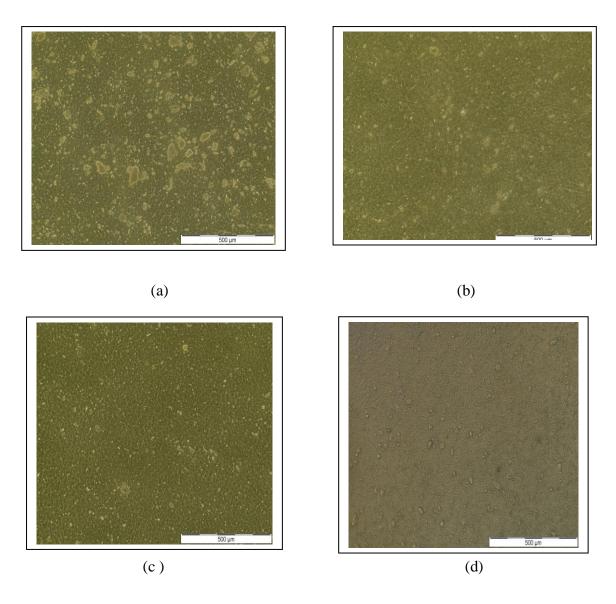


Figure III-12. Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO₂ ^{ext}, (b) PP/SiO₂/GMS ^{ext}, (c) PP/SiO₂/EAA ^{ext} et (d) PP/Mast(PA/SiO₂) ^{ext}.

En effet l'agent antistatique (GMS) incorporé dans la matrice polymère lors de l'extrusion est un agent qui réduit la résistance de surface de la matrice polyoléfine, il devrait permettre ainsi la dissipation des charges électrostatiques avec la silice, il joue le rôle d'un agent interfacial. La présence de ces additifs considérés comme des compatibilisants a permis donc d'améliorer les interactions entre les groupements polaires de ces agents et les groupements hydroxyles existant à la surface de la silice et a favorisé aussi le processus d'érosion à coté du processus de rupture due au cisaillement fournie par l'extrudeuse double vis (Figure III-14)

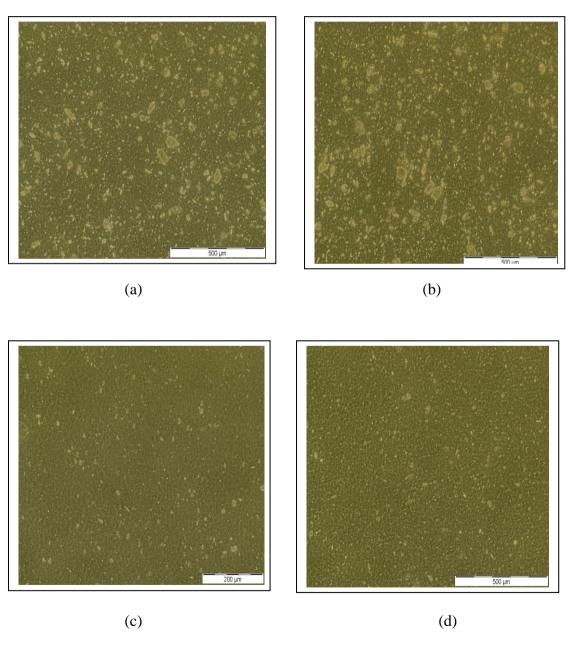


Figure III-13. Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO₂ ^{inj}, (b) PP/SiO₂/PP-g-MA ^{inj}, (c) PP/SiO₂/GMS ^{inj} et (d) PP/SiO₂/EAA ^{inj}.

De faibles quantités des agglomérats sont détectées pour les diamètres supérieurs à 5μm dans le cas du composite en présence de l'agent antistatique (GMS). Les Figures (III-16, III-18) montrent aussi les différentes distributions de la taille des particules des échantillons avec les différents compatibilisants préparés par extrusion et par extrusion suivi d'injection. Les Tableaux (III-3 et III-4) présentent l'analyse d'image correspondant, avec le nombre et le pourcentage des particules présentes dans les classes les plus probables ainsi que le diamètre moyen des particules dans chaque cas. Pour les composites PP/SiO₂/GMS et le PP/mast PA/SiO₂, le taux des particules qui dépassent 10μm observées par microscopie optique est plus faible en comparaison avec les composites PP/SiO₂/PP-g-MA et PP/SiO₂.

Il a été supposé que les diamètres moyens des particules observées dans l'intervalle (1-200μm), dans les composites PP/SiO₂/PP-g-MA et PP/SiO₂ sont presque identiques, alors que le diamètre moyen des particules du PP/mastPA/SiO₂ est plus faible. Ces observations microstructurales semi quantitative indiquent que la distribution de la taille des particules fines est observée, en utilisant la phase du polyamide PA6, ou en introduisant le glycérol monostéarate (GMS) et l'ionomère acide acrylique (EAA). Le masterbatch PA6 est plus efficace que le compatibilisant GMS, ce dernier est plus efficace que le compatibilisant EAA pour une distribution de taille des particules uniforme. Le compatibilisant PP-g-MA n'a pas entraîné un effet sur l'amélioration de la distribution de la taille des particules. Ces résultats sont en accord avec les travaux de **E.Konton et col** [167] qui reportent que pour un taux de silice de 4%. Le composite à base de polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) présente un certain nombre des agglomérats de grande taille, dont la taille est comprise entre (5-10μm), alors que certains même de ces agglomérats dépassent 10μm avec le taux de silice de 8%.

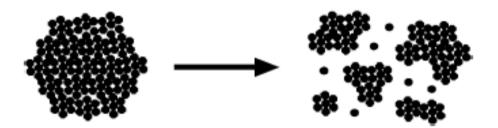


Figure III-14. Processus de rupture des agglomérats de silice en présence du compatibilisant PP-g-MA ^[31].

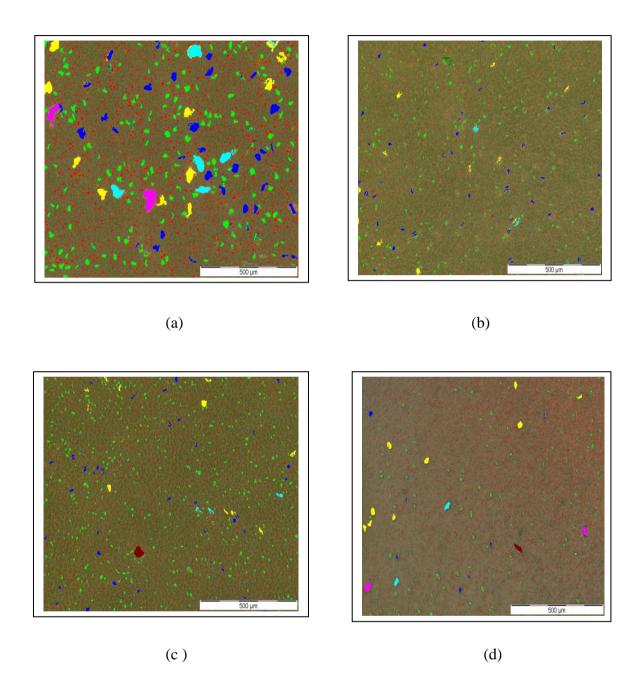


Figure III-15. Micrographies optiques des composites analysés (a) PP/SiO_2^{ext} , (b) $PP/SiO_2/GMS^{ext}$, (c) $PP/SiO_2/EAA^{ext}$ et (d) $PP/mast(PA/SiO_2)^{ext}$.

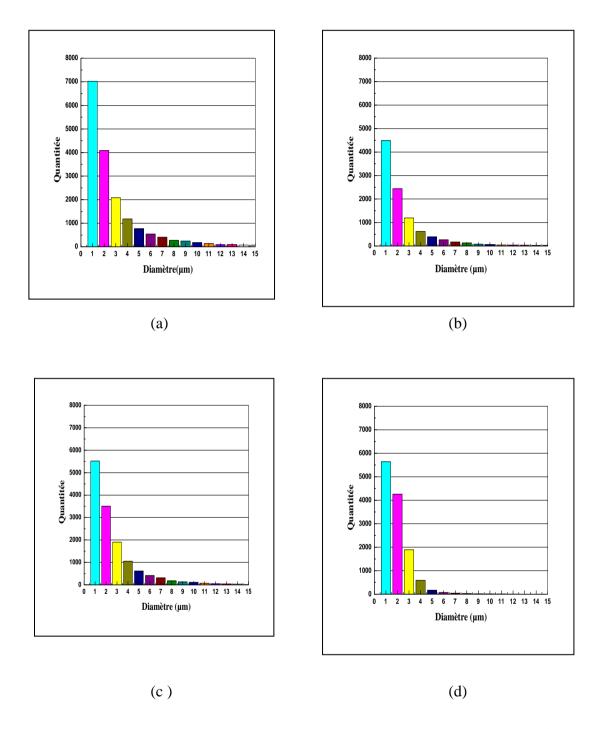


Figure III-16. Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO_2^{ext} , (b) $PP/SiO_2/GMS^{ext}$,(c) $PP/SiO_2/EAA^{ext}$ et (d) $PP/mast(PA/SiO_2)^{ext}$ (échelle0-15µm).

Tableau III-3. Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons en présence des différents compatibilisants préparés par extrusion.

	Nombre de	Nombre de	% de particules	Diamètre
Echantillons	particules (1-200µm)	particules>10µm	>10µm	moyen $d_{moy}(\mu m)$
	· · · · /			
PP/SiO ₂ ext	17742	1130	6.4	3.9
PP/SiO ₂ /GMS ^{ext}	10108	343	3.4	3.1
PP/SiO ₂ / EAA ^{ext}	14042	415	2.9	3.2
PP/mast PA/SiO ₂) ^{ext}	12751	48	0.4	2.4

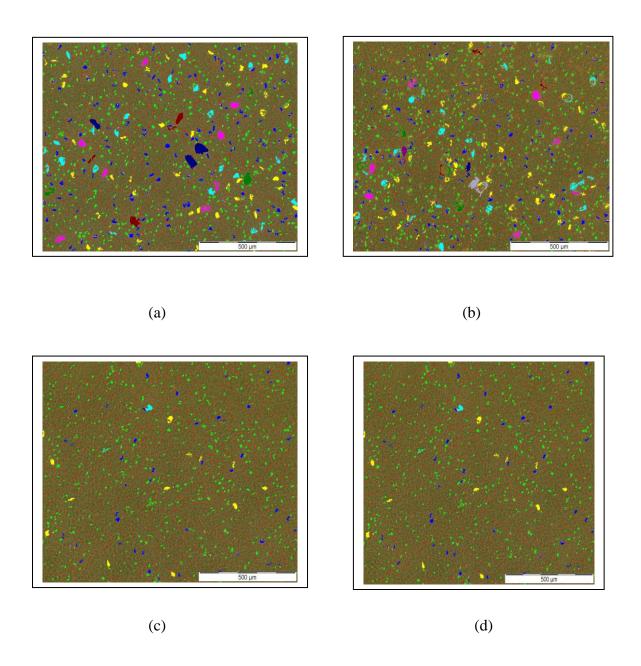


Figure III-17. Micrographies optiques des composites analysés (a) PP/SiO₂ ^{inj}, (b) PP/SiO₂/PP-g-MA ^{inj}, (c) PP/SiO₂/GMS ^{inj} et (d) PP/SiO₂/EAA ^{inj}.

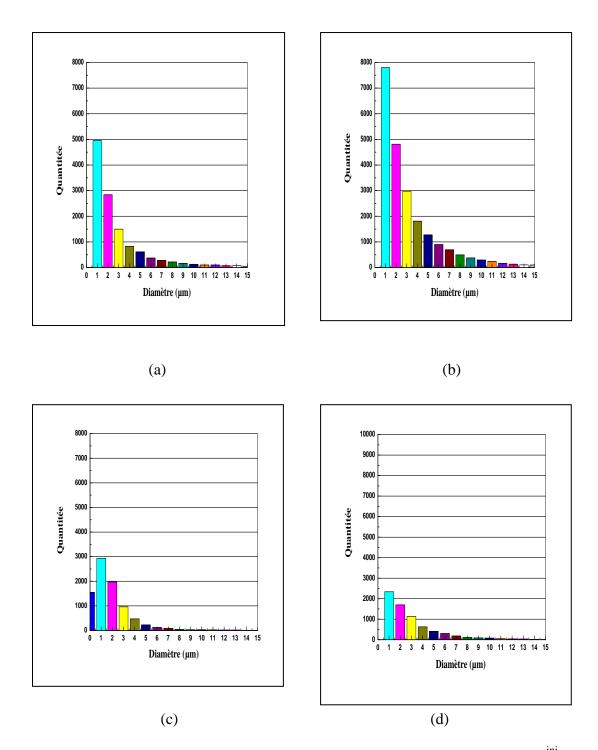


Figure III-18. Distribution de la taille des particules des composites (a)PP/SiO $_2$ ^{inj}, (b) PP/SiO $_2$ /PP-g-MA ^{inj}, (c) PP/SiO $_2$ /GMS ^{inj} et (d) PP/SiO $_2$ /EAA ^{inj}.

III.1.4 Technique de dispersion développée

La technique qui a été développée dans cette étude au laboratoire de Physico Chimie des Hauts Polymères à l'UCL (Université Catholique de Louvain –La –Neuve) [123], pour améliorer la dispersion de la silice dans la matrice polypropylène consiste à introduire la phase polaire du polyamide PA6 avec la silice dans le système. L'adhésion interfaciale entre le polypropylène apolaire et le polyamide (PA6) polaire est assurée par le copolymère polypropylène greffé par le maléique anhydride, ce dernier diminue la tension interfaciale ainsi que la taille de la phase dispersée (Figure III-19).

La Figure III-20 représente les images des échantillons observés en microscopie optique correspondants aux mélanges PP/SiO₂ ^{inj} de référence et PP/mast (PA/SiO₂). On observe une amélioration de la dispersion dans le cas de l'échantillon contenant le polyamide. En effet, le Polyamide entraîne une amélioration de la dispersion de la silice car celui-ci favorise les interactions polymère-charge par rapport aux interactions charge-charge qui mène à l'agrégation et même à l'agglomération. Dans ces conditions, la charge est répartie dans tous les nodules (Figure III-21).D'autre part, L'analyse d'image portée dans la Figure III-22 confirme cette effet favorable de la dispersion. On obtient pour la référence PP/SiO₂ un pourcentage de 6.4% des particules dont le diamètre est supérieur à 10μm contre seulement 0.8% pour le système PP/mast(PA/SiO₂).

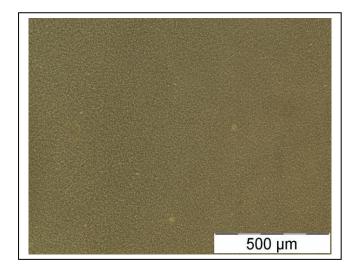
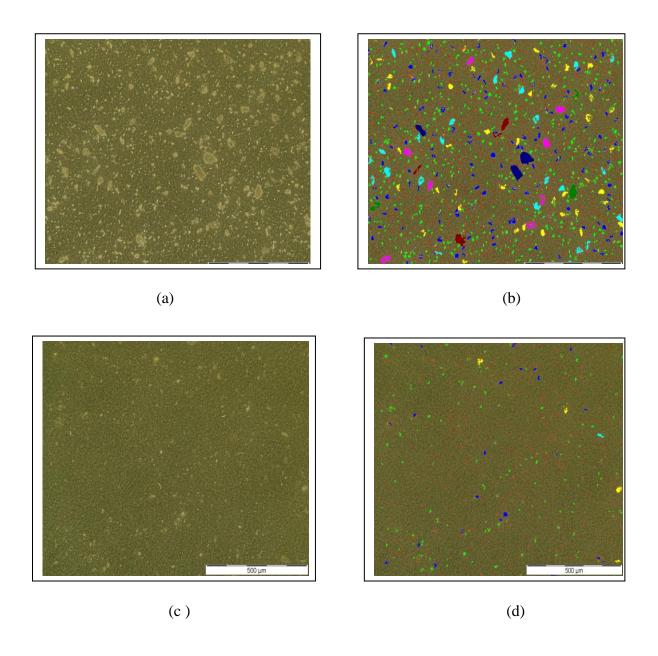
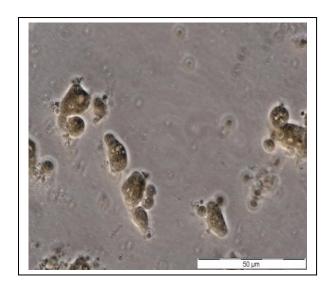


Figure III-19. Micrographie optique du mélange PP/PP-g-MA/PA6.



 $\label{eq:Figure III-20} \textbf{Figure III-20}. \ \ \text{Micrographies optiques des composites (a) PP/SiO_2$}^{inj}, (b) \ \ \text{PP/SiO_2$}^{nj} \ \ \text{analysée}, \\ (c) \ \ \ \text{PP/mast(PA/SiO_2)}, \ \ (d) \ \ \ \text{PP/ mast (PA/SiO_2)} \ \ \text{analysée}$$$^{inj}.$



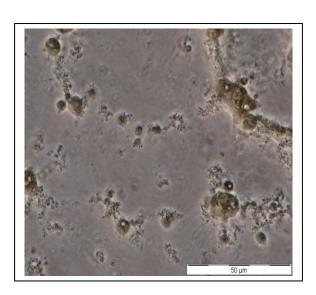
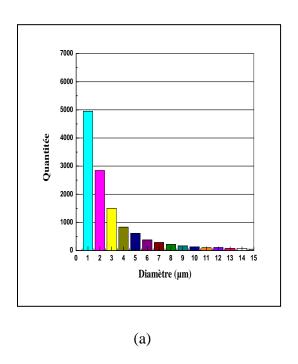


Figure III-21. Micrographies optiques montrant la distribution des particules de la silice dans les nodules du PA6.



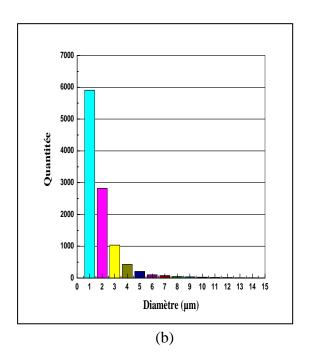


Figure III-22. Distribution de la taille des particules des composites (a) PP/SiO_2^{inj} et (b) $PP/mast (PA/SiO_2)^{inj}$.

Comme, mentionné précédemment, le polyamide en présence de polypropylène greffé par le maléique anhydride favorise les interactions polymère- charge et donc ceci est important pour l'érosion. La présence d'un masterbatch du polyamide contribue de plus à la dispersion à cause d'une première étape où la dispersion (par érosion) est effectuée en milieu polyamide par cette technique mise en jeu, outre la bonne dispersibilité de la silice dans le polyamide, la compatibilité est induite par réaction in situ du polypropylène greffé anhydride avec le polyamide. Cette dernière, c'est-à-dire la compatibilisation entraîne une bonne capacité de dilution dans le polypropylène.

Dans ce cas, on peut confirmer que l'addition du polyamide par la méthode de (masterbatch) compatibilisé et en présence de l'eau injectée améliore la dispersion, malgré que l'étude par microscopie optique ne permette pas une estimation qualitative de la dispersion comme la majorité des particules ayant un diamètre inférieur à 1µm. En effet à l'exception de quelques particules de grandes tailles, le diamètre des particules détectées par microscopie optique est inférieur à 10µm. C'est pourquoi on a utilisé la microscopie électronique à transmission (MET) afin de permettre ainsi la détection des particules dont le diamètre est inférieur à 1µm.

Tableau III-4. Résultats de la distribution de la taille des particules des échantillons en présence des différents compatibilisants préparés par extrusion suivie d'injection.

Echantillons	Nbre de particules (1-200µm)	Nbre de particules>10µm	% de particules >10µm	Diamètre moyen d _{moy} (µm)
	(= = = = ====)		о р	omoy (posses)
PP/SiO ₂ ^{inj}	12577	805	6.4	3.8
PP/SiO ₂ /PP-g-MA ^{inj}	22662	1541	6.8	4.1
PP/SiO ₂ /GMS ^{inj}	8502	119	1.4	2.5
PP/SiO ₂ / EAA ^{inj}	9075	172	1.9	3.1
PP/mast (PA/SiO ₂) ^{ext}	7124	57	0.8	2.2

III.2. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les Figures III-23, III-24 montrent les micrographies MEB des différents composites PP/SiO₂, PP/SiO₂/GMS et PP/mast (PA/SiO₂) respectivement avec un grossissement (x200) et (x100). On observe que tous les échantillons contiennent un certain nombre de particules agglomérées. La taille et le nombre de ces agglomérats varient selon la nature du compatibilisant utilisé. Exceptionnellement, quelques agglomérats dépassent même 100μm dans le composite PP/SiO₂ de référence. Une faible quantité des agglomérats de taille de 10μm et plus a été même observée pour l'échantillon PP/mast (PA/SiO₂), alors que les particules de silice sont mieux dispersées dans la phase polymère en présence de glycérol monstéarate (GMS).

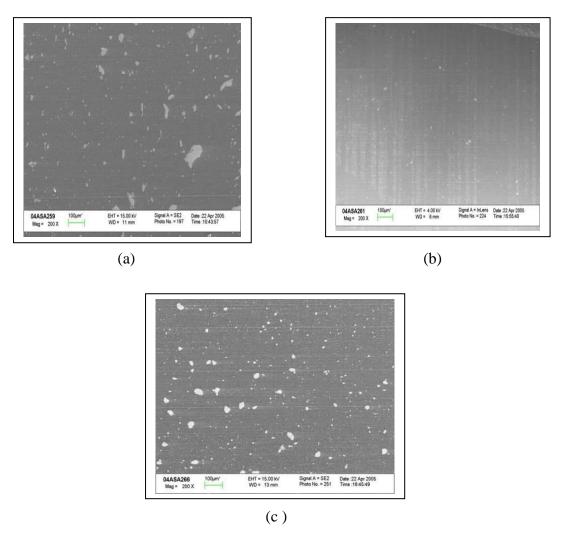
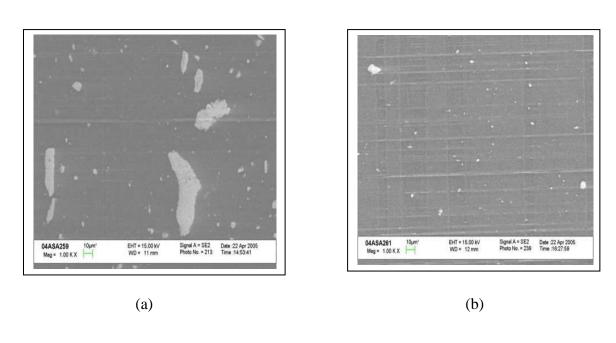


Figure III-23. Micrographies MEB des composites (a) PP/SiO₂^{inj}, (b) PP/SiO₂/GMS ^{inj} et (c) PP/ mast (PA/SiO₂)^{inj}, (échelle 100µm).

L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) ne donne pas beaucoup d'information concernant la microstructure et la diffusion de ces particules à l'intérieur de la matrice, pour cette raison, ces nanocomposites sont aussi observés à l'aide de la microscopie électronique à transmission (MET).



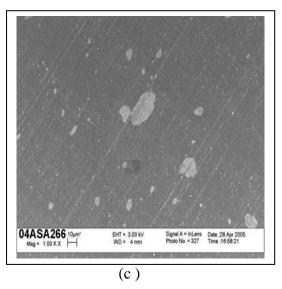


Figure III-24. Micrographies MEB des composites (a) PP/SiO₂^{inj}, (b) PP/SiO₂/GMS^{inj} et (c) PP/mast (PA/SiO₂)^{inj} (échelle 10μm).

III.3 Etude par microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse de la dispersion des particules de la silice a été effectuée à différentes échelles compte tenu de la morphologie des particules dans la matrice polymère (Figure III-25, III-26, et III-27). La dispersion à l'échelle des agglomérats a été étudiée par microscopie optique et à balayage comme, il a été cité précédemment, alors que pour une observation à l'échelle des agrégats, la technique la mieux adaptée est la microscopie électronique à transmission (MET). Les figures MET donnent des informations concernant la microstructure et la diffusion des particules à l'intérieure de la matrice obtenue durant l'extrusion et l'extrusion suivie de l'injection.

Dans la Figure III-25 (a), la présence des agglomérats de grande taille dans les composites PP/SiO₂ de référence, indique une faible interaction entre la charge polaire et la matrice polyoléfine non polaire et confirme les résultats obtenus par microscopie optique et à balayage. En effet, en absence des compatibilisant et de la seconde phase de polyamide, les particules de ce composite ont subit seulement le mécanisme de rupture pour avoir des fragments de taille plus grande. A l'échelle de 2 µm, des particules agglomérées sont donc observées pour ce composite de référence. Ce comportement peut être attribué aux interactions entre les groupements hydroxyles de la surface de silice.

L'introduction du glycérol monostéarate (GMS) et du polyamide (PA6) comme deuxième phase polaire montre une amélioration de la dispersion de la charge (Figure III-36 (b) et (c)), malgré cette amélioration, le SiO₂ se présente sous forme d'agrégats comprenant plusieurs particules primaires. En effet, en présence de ces compatibilsants, le procédé d'adsorption (menant à l'érosion) est activé en plus de l'effet de cisaillement entraînant ainsi une amélioration de la dispersion.

Pour les composites PP/mast (PA/SiO₂), l'état de la dispersion de la charge à travers la matrice varie des particules individuelles à des agrégats de différentes formes. La taille de ces agrégats est supérieure à 200nm. Par opposition, ces résultats concordent à la dispersion des particules de la silice dans les nodules de polyamide (PA6). En effet, les particules de la silice montrent ici une bonne compatibilité avec la matrice polyamide qu'avec la matrice polypropylène. Ces résultats confirment bien les résultats observés par microscopie optique.

Les vides sombres dans les Figures III -25 (c) et III- 26 (c) sont les surfaces à laquelle le caoutchouc PA a été sélectivement dissout, les micrographies MET de ce composite montrent que les blends PP/PA6 présentent une séparation de phase. Le polypropylène est la matrice continue dans laquelle les inclusions d'élastomères sont dispersées. Dans ce composite, la position de la charge est un facteur clé, qui indique la morphologie. Indirectement, les résultats des figures III-27 donnent une évidence de l'efficacité de la seconde phase polaire comme compatibilisant intermédiaire.

En effet, la Figure III-27 (c) montre que les nanoparticules de silice apparaissent plutôt uniformément dispersés (en dessous de 50nm a été reporté pour les particules de silice) dans la phase de polyamide de diamètre de 1µm [168]. Ceci montre que le système (eau –polyamide fondu) diffuse d'une façon très rapide entre les particules élémentaires de la silice durant l'étape de transformation (la durée de l'extrusion est très courte et ne dépasse pas les 15 secondes), ce qui conduit presque simultanément aux mécanismes de rupture et d'érosion. Cependant les agrégats de grande taille sont toujours présents à cause de la durée très courte de l'étape de transformation.

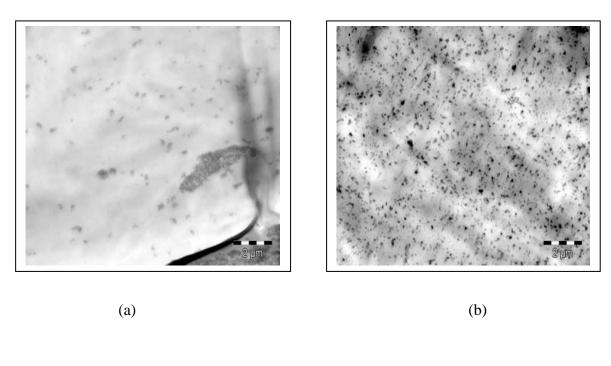
Ces résultats sont en accord avec les modèles publiés ^[168], qui montrent que les cinétiques de diffusions d'un fluide dans les agrégats de la silice est proportionnelle à la tension de surface de ce fluide et inversement proportionnel à sa viscosité. L'injection de l'eau dans le polyamide fondu qui peut être considéré comme 'un fluide en suspension' augment simultanément sa tension de surface et diminue sa viscosité.

Certains auteurs ont noté que lorsque les particules de la charge sont localisées dans la phase caoutchoutique, la surface spécifique de cette dernière augmente [126, 134,169].

D'autre part, on observe que lorsque le polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA est utilisé comme compatibilisant, ce dernier gravite envers la phase du caoutchouc PA6, et il est fortement probable que les groupes maléiques anhydrides réagissent les uns sur les autres avec les groupes OH fonctionnels existant sur la surface de la silice (Figure I-18), ce qui mène à l'augmentation de la surface spécifique de polyamide.

La distance entre les particules de caoutchouc est ainsi diminuée et le composite compatibilisé est plus efficace pour maintenir la propagation des microfissures entraînant ainsi une amélioration de la dureté ^[46]. Il est bien indiqué donc que le polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA) améliore effectivement l'adhésion interfaciale entre la phase

polaire et apolaire et que le degré de la localisation des particules de la silice dans la phase caoutchoutique dépend de la taille de ces particules, selon certains auteurs et dans le cas des particules de la silice précipitée, le degré de localisation dans la phase caoutchoutique est plus faible par rapport aux particules de la silice micrométriques [46,170].



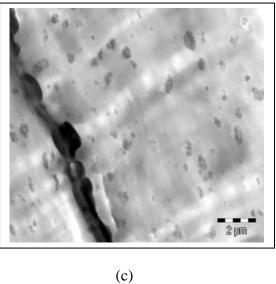
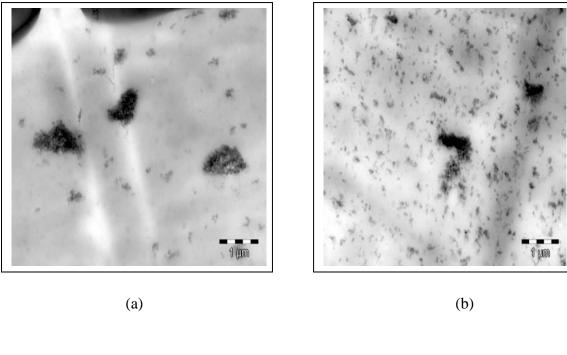


Figure III-25. Micrographies MET des composites (a) PP/SiO₂, (b) PP/SiO₂/GMS^{inj} et (c) PP/ mast (PA/SiO₂)^{inj} (échelle 2μm).



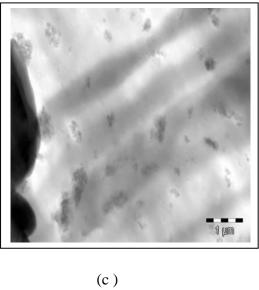
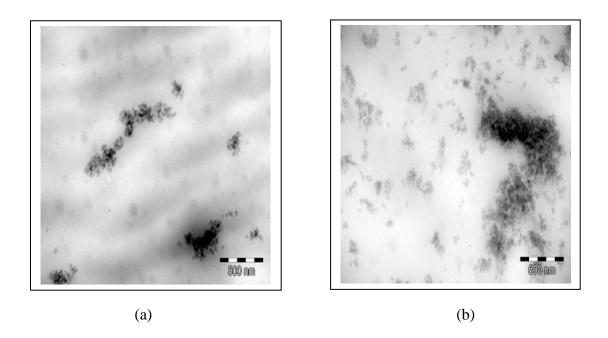
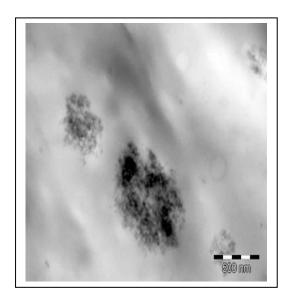


Figure III-26.Micrographies MET des composites (a) PP/SiO₂, (b) PP/SiO₂/GMS^{inj} et (c) PP/mast (PA/SiO₂)^{inj} (échelle 1μm).





(c)

Figure III-27. Micrographies MET des composites (a) PP/SiO₂, (b) PP/SiO₂/GMS inj et (c) PP/ mast $(PA/SiO_2)^{inj}$ (échelle 500nm).

Chapitre IV

Propriétés thermophysiques, rhéologiques et mécaniques des composites PP/SiO₂

IV. Propriétés des composites PP/SiO₂

Dans ce chapitre, les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques des composites PP/SiO₂ ont été déterminées et corrélées à l'étude morphologique .L'effet des différents types de compatibilisants et des procédés de mise en œuvre sur la stabilité thermique des échantillons a été analysé par analyse thermogravimétrie (ATG) sous atmosphère inerte (azote) pour étudier l'évolution relative de la perte en masse en fonction de la température. Les différents thermogrammes de l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) ont été aussi considérés afin d'étudier le comportement des échantillons durant la transformation non isotherme et aussi pour déterminer la température de cristallisation, la température de fusion et l'effet de nucléation. Dans la deuxième partie de ce chapitre, on présente les propriétés mécaniques des composites, y compris le module de Young, la résistance à la traction et la résistance au choc pour vérifier si ces résultats sont en bon accord ou non avec les propriétés thermiques et les analyses de la dispersion microscopiques. Afin d'élucider l'influence de la nature du compatibilisant sur l'augmentation de la viscosité lors du test de cisaillement, le comportement rhéologique des composites en fonction de la à faible déformation pour se placer dans le domaine fréquence a été étudié aussi viscoélastique linéaire avec un balayage de fréquence de (0-100rad).

IV.1 Propriétés Thermophysiques

IV.1.1 Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)

L'étude du comportement thermique des composites PP/SiO₂ est de grande importance. Dans cette étude, la stabilité thermique des échantillons analysés est dominée par la présence des différents types de compatibilisants, les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les différents matériaux sous atmosphère inerte (azote) et avec une vitesse de chauffe de 10°C/min . Les Figures IV-1, IV-2 et IV-3 montrent l'évolution relative de la perte en masse des différents échantillons obtenus par ATG en fonction de la température. Deux phénomènes peuvent être clairement distingués et qui sont en accord avec les travaux de **S.Ek et col**^[171]. En effet :

- La principale perte de masse des différents composites étudiés se produit entre 250°C et 400°C, ce qui correspond à la décomposition de la matrice organique.
- Entre 50°C et 200°C, une faible perte de masse des composites est également observée. Elle est proportionnelle à la quantité de la silice présente dans l'échantillon.

Différents travaux ^[171] ont montré que cette diminution de masse provient de l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules de la silice.

Les comportements lors de la dégradation de ces composites préparés par extrusion (Figure IV-2) ne sont pas identiques. La stabilité thermique des différents échantillons est dans l'ordre croissant suivant : PP/ mast (PA/SiO₂) >PP/SiO₂/EAA > PP/SiO₂/GMS >PP/SiO₂/PP-g-MA> PP/SiO₂. Les composites à base de PP/mast(PA/SiO₂) et PP/SiO₂/EAA sont beaucoup plus stables thermiquement que les autres composites bien que le PP/mast(PA/SiO₂) présente de propriétés mécaniques supérieures à celles de PP/SiO₂/EAA. En effet les propriétés mécaniques sont reliées aux enchevêtrements entre les particules de la silice, le compatibilisant et le mouvement de la chaîne de polymère, alors que la stabilité thermique est reliée à la résistance thermique des particules de la silice et la matrice du polymère. Le système PP/SiO₂/GMS est plus stable aussi thermiquement par rapport au système PP/SiO₂/PP-g-MA. Cette amélioration dans la stabilité thermique peut être attribuée aux fortes interactions entre les chaînes du polymère, le compatibilisant et les particules de la silice.

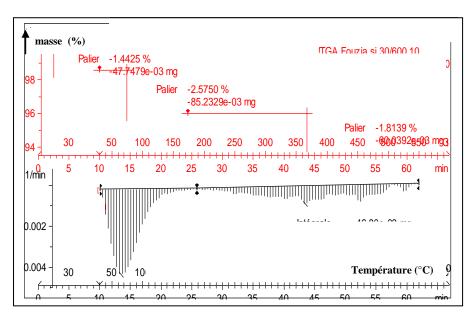


Figure IV-1. Thermogramme ATG du composite PP/SiO₂/GMS préparé par extrusion suivie d'injection.

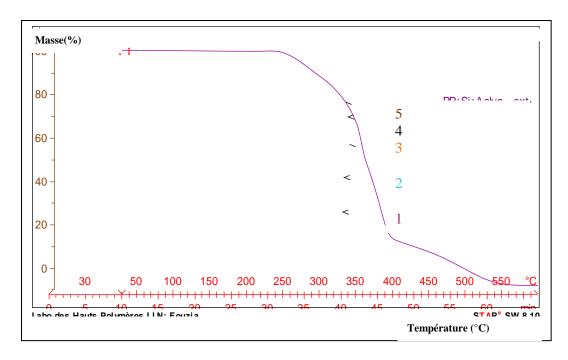


Figure IV-2. Thermogrammes ATG des différents composites préparés par extrusion, (1) PP/SiO₂, (2) PP/SiO₂/PP-g-MA, (3) PP/SiO₂/GMS, (4) PP/SiO₂/mast PA, et (5) PP/SiO₂/EAA.

L'interaction de la liaison hydrogène physiquement formée entre le groupement maléique anhydride de compatibilisant PP-g-MA lié à la matrice de PP et les groupements Si-OH sur la surface de la silice peut expliquer l'amélioration de la stabilité en comparant les systèmes PP/SiO₂/PP-g-MA et PP/SiO₂. Les particules de silice se relient aux chaînes du compatibilisant par l'introduction des liaisons hydrogènes ou des liaisons physiques et chimiques dans le cas du PP/mast PA/SiO₂ compatibilisé et réduit ainsi la dégradation du polypropylène, ceci peut améliorer la stabilité thermique du composite. Ces résultats confirment bien les résultats de l'étude morphologique. Dans la figure IV-3 qui reprend les thermogrammes ATG des composites PP/SiO₂/GMS préparés sur le mélangeur interne, par extrusion et par extrusion suivie d'injection, on observe que le mélange préparé sur le mélangeur interne (brabender) est moins stable thermiquement à cause des faibles interactions développées par l'effort de cisaillement faible, alors qu' on a pas observé une différence dans la stabilité thermique entre les composites préparés par extrusion et par extrusion suivi d'injection.

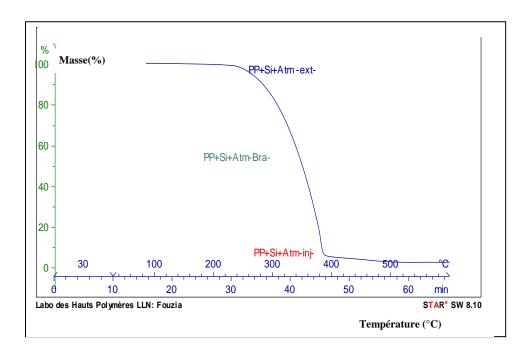


Figure IV-3: Thermogrammes ATG des différents composites PP/SiO₂/GMS (Atm) préparés, (1) sur mélangeur interne, (2) par extrusion et (3) par extrusion suivie d'injection.

IV.1.2 Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés mécaniques du polypropylène dépendent de sa cristallinité et de sa structure cristalline. Dans ce stade, les charges dans les composites peuvent réagir comme agent de nucléation et affecte ainsi le comportement de cristallisation et donc, la connaissance des paramètres affectant la cristallisation est nécessaire pour l'optimisation des conditions de transformation et des propriétés des produits finis. Les recherches sur la cristallisation peuvent être effectuées sous des conditions isothermiques et non isothermiques. Le comportement des polymères thermoplastiques durant la transformation non isothermique a une importance industrielle car ces conditions sont reliées aux conditions de la transformation industrielle.

Les Figures IV-4, IV-5 et IV-6 reprend les différents thermogrammes de l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage de la matrice polypropylène et de ses différents composites obtenus sur mélangeur interne, par extrusion et par extrusion suivi d'injection. Dans ces figures, on observe que la température de fusion est autour de 160°C et que les pics

endothermiques ne sont pas affectés par la présence des particules de la silice même lorsque le compatibilisant est ajouté. La température de fusion endothermique correspond à la forme α qui est souvent la phase cristalline classique du polypropylène isotactique [172].

Par ailleurs, on observe une augmentation de la température du pic exothermique de cristallisation vers les températures les plus élevées lorsque les particules de la silice sont ajoutées même pour le mélange réalisé sur mélangeur interne (Figure IV-4). Ce comportement suggère que la silice se comporte comme un agent de nucléation pour la matrice polypropylène. En effet la silice précipitée a certain nombre de groupements hydroxyles sur sa surface et une tension interfaciale élevée entre la matrice non polaire de PP et les groupements hydroxyles extrêmement polaires et par conséquent elle est plus active comme agent de nucléation [173].

L'addition de PP-g-MA comme un compatibilisant (Figure IV-6(b)) souvent constitué du polypropylène, n'a pas modifié l'effet de nucléation de la silice. Des résultats similaires sont obtenues avec les nanocomposites inorganiques [174,175], indiquant que les nanoparticules de la silice non traitée accélèrent d'une façon remarquable la cristallisation de la matrice PP.

R.H.Ebengon [62] montrant que lorsque les chaînes de polypropylène sont adsorbées sur la surface de la silice, l'entropie de configuration de toute la chaîne diminue, aidant ainsi à atteindre un volume de nucléation critique. L'effet de nucléation est aussi faiblement observé avec les compatibilisants de type GMS et EAA (Figures IV-5 (a) et (b) IV-6 (a)) préparés par extrusion ou par extrusion suivi d'injection, Dans ce cas, la couche du polymère amorphe, en jouant son rôle comme agent de couplage à l'interface protége les particules de la silice du contact direct essentiel pour la nucléation de la résine du polypropylène pure. Ceci est en accord avec les résultats publiés pour les composites PP/particule /élastomère caractérisé par la microstructure 'Core Shell' [46,63,176].

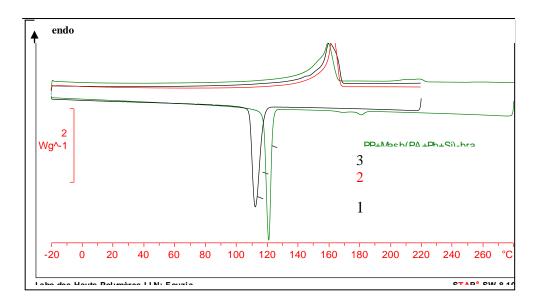


Figure IV-4. Thermogrammes DSC des différents composites préparés sur mélangeur interne (1) PP^b, (2) PP/SiO₂^b et (3) PP/mast (PA/SiO₂)^b.

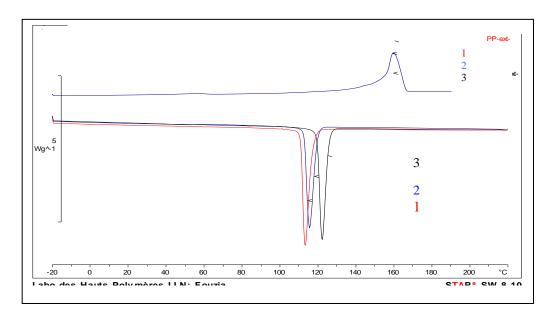


Figure IV-5(a). Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion, (1) PP^{ext}, (2) PP/SiO₂/GMS ^{ext} et (3) PP/SiO₂^{ext}.

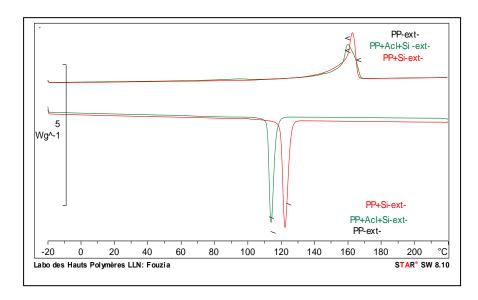


Figure IV-5(b). Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion (1) PP^{ext}, (2) PP/SiO₂/EAA^{ext}, et (3) PP/SiO₂^{ext}.

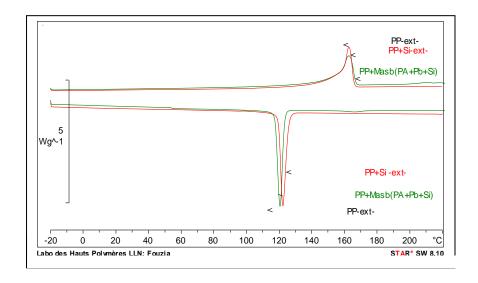
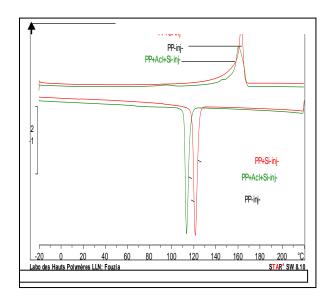


Figure IV-5(c). Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion (1) PP^{ext}, (2) PP/SiO₂^{ext}, et (3) PP/mast (PA/SiO₂)^{ext}.

Probablement des comportements similaires de compatibilisation et de microstructure se produisent lorsque le copolymère PP/PP-g-MA/PA est formé par réaction entre les groupes anhydrides du PP-g-MA et les chaînes terminaux d'amine du polyamide (PA6) utilisé. Ce dernier doit réagir tout seul comme un agent de nucléation, en compensant la perte de l'effet de nucléation par les particules de silice. Certains auteurs ont noté que la présence de nanoparticules de silice non modifiée augmente la vitesse de cristallisation du PA6, alors que les particules modifiées diminuent cette cristallisation [177]. La basse température de cristallisation de polypropylène par l'introduction des compatibilisants est attribuée souvent à la perte de l'efficacité de nucléation de la silice micrométrique localisée (encapsulée) dans la phase caoutchoutique, et comme résultat de cette microstructure, peu de particules de charges restent en contact direct avec la surface de polypropylène. Les mêmes résultats ont été reportés par d'autres systèmes (PP/élastomère/charge) [63]. Ces observations confirment les résultats de la morphologie qui suggère la formation d'une microstructure Core shell. Dans les thermogrammes (Figures IV-5 et IV-6), on n'observe pas de différence dans le comportement thermique des composites préparés par extrusion et par extrusion suivi de l'injection. Le Tableau IV-1 récapitule les résultats des propriétés thermiques



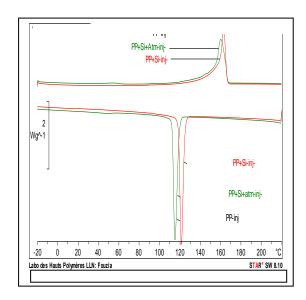
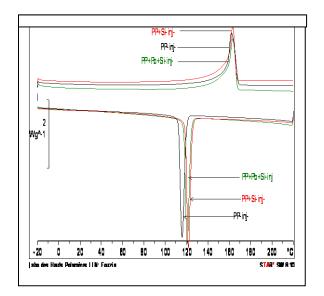


Figure IV-6(a). Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion suivie d'injection (1) PP^{inj}, (2) PP/SiO₂/GMS(Atm)^{inj}, (3) PP/SiO₂^{inj}, et (4) PP/SiO₂/ EAA(Acl)^{inj}.



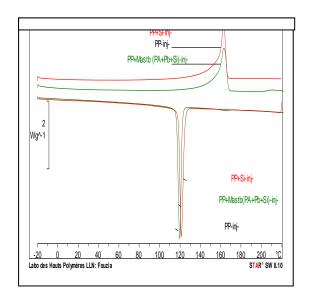


Figure IV-6 (b). Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion suivie d'injection (1) PP^{inj}, (2) PP/mast (PA/SiO₂)^{inj}, (3) PP/SiO₂^{inj} et (4) PP/SiO₂/PP-g-MA^{inj}.

Tableau IV-1. Propriétés thermiques des composites PP/SiO₂ préparés par extrusion suivie d'injection.

Echantillons	Tc(°C)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)
PP	114	108	160	108
PP/SiO ₂	123	99	163	99
PP/SiO ₂ /PP-g-MA	122	106	162	106
PP/SiO ₂ /GMS	116	98	160	98
PP/SiO ₂ /IAAZE	115	94	160	94
PP/SiO ₂ /Mast(PA6)	121	89	162	89

IV.2 Propriétés mécaniques

Les résultats des propriétés mécaniques des composites obtenues par extrusion suivit d'injection sont reportées respectivement dans les Figures IV-7 et IV-8. Ces résultats montrent que l'incorporation des particules de la silice sans l'utilisation des agents de couplage entraîne un module élevé (+11%) par rapport à la matrice polymère. **C.L.Wu et col**^[26] ont obtenu des résultats similaires par l'introduction de la silice dans la matrice de polypropylène. De telles améliorations sont rarement observées dans les composites classiques chargés par des particules de tailles micrométriques. Les résultats obtenus dans cette étude peuvent être ainsi expliqués par la diminution de la taille des agglomérats lorsque les composites PP/SiO₂ sont extrudés avec des vitesses de cisaillement élevées.

L'addition du compatibilisant PP-g-MA conduit à une augmentation du module de Young du composite PP/SiO₂/ PP-g-MA par (25%), et l'addition du masterbatch (PA6) mène à une augmentation de 40%, en comparaison avec la matrice pure. Certains auteurs ^[25] ont noté que dans le cas où les dimensions ultrafines de la phase des nanoparticules de silice sont maintenues après mélangeage avec la matrice polymère, ces nanocomposites vont présenter une amélioration significative de la dureté et de la rigidité avec un taux de charge plus petit que celui qui peut être atteint pour des polymères renforcés par des particules inorganiques classiques.

Juncor et col ^[178] suggère que l'adhésion forte matrice/charge entraînera une amélioration de la contrainte (résistance) des composites lorsque les nanoparticules de silice sont greffées par le polystyrène (PS) et le poly butyl acrylate (PBA), ils ont expliqué ce comportement par l'amélioration de l'interaction interfaciale, et l'enchevêtrement des chaînes entre le polymère greffant et la matrice polymère qui garantie une liaison interfaciale.

L'addition du glycérol monstéarate (GMS) et à faible taux l'ionomère à bas poids moléculaire (EAA) entraînent une diminution du module (Tableau IV-2). Comme ces compatibilisants entraînent la formation d'une couche à l'interface polymère- charge, cette dernière tend à gêner le transfert des tensions et masque la rigidité des particules de la charge, le module des composites chargés avec la silice greffée diminue l'effet de la rigidité de la silice SiO₂, alors que les composites contenant la silice non traitée augmente le module [25,172]. **R.Walter et col** [179] ont obtenu les mêmes résultats dans le système PEHD/kaolin.

Le système PP/mast (PA6/SiO₂) présente le module de tension le plus élevé, en comparaison avec les agents de couplages utilisés. A l'exception du masterbatch du polyamide qui est plus probablement enclin à former une liaison physicochimique avec la silice que les compatibilisants GMS et EAA. Les propriétés de la résistance à la traction varient selon la même tendance que le module de Young. L'amélioration de la contrainte résulte de la dispersion des nanoparticules de la structure cristalline et l'interaction forte qui supporte un transfert d'effort efficace à l'interface polymère - particule, comme c'est décrit par le modèle de **H.L. Cox** [180].

La résistance au choc est fortement influencée par la qualité de l'interface. Les composites PP/SiO₂ et PP/SiO₂/PP-g-MA entraînent des propriétés de choc faibles, l'introduction du GMS et avec un taux plus faible EAA provoque une augmentation remarquable de la résistance au choc. Ceci peut être attribué à l'amélioration de l'interaction entre le polymère et la charge [181,182]. D'après **M.Garcia et col** [183], ce comportement suggère que pour un nanocomposite soumis à l'effort de choc, les régions interfaciales sont capables de résister à la propagation des fissures beaucoup plus que la matrice polymère seule. Le taux de cet effet dépend du type de compatibilisant et de la procédure de transformation [104]. **M.Z.Rong et col** ont noté que l'introduction du polystyrène et polybutyl acrylate greffés à la surface de la silice provoque une diminution du module et une augmentation de la résistance au choc en comparant à la silice non traitée. **R.Walter et col** [179] ont obtenu des résultats similaires pour différents systèmes PEHD/kaolin.

La résistance au choc du PP/mast (PA6/SiO₂) est légèrement améliorée par rapport à celle de la matrice pure, ceci peut être probablement expliqué par la compatibilisation de la silice et est reliée aussi à l'amélioration de la dispersion. Une comparaison peut être aussi faite avec les résultats récents de **H.J.Zhou et col** [184] qui ont étudié le rôle de la comptabilisation dans la préparation des composites PP/SiO₂ nanométriques, en utilisant différentes stratégies de compatibilisation, comprenant les silanes et autres agents de greffage actifs, ces auteurs ont reportés une augmentation maximum de 30% du module de Young et 11% de la résistance à la traction. Ils ont observés une augmentation significative (plus que 75% de la résistance au choc), seulement pour des faibles taux de silice (0.5vol%) mais cette valeur diminue avec l'augmentation du taux de la silice.

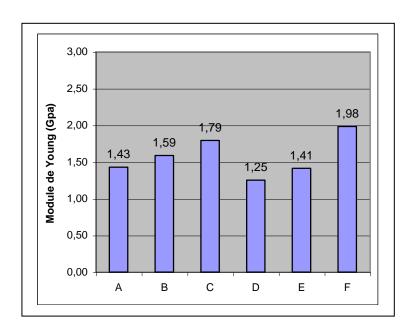


Figure IV-7. Module de Young des différents échantillons (A) PP, (B) PP/SiO₂, (C) PP/SiO₂/PP-g-MA,(D)PP/SiO₂/GMS, (E)PP/SiO₂/EAA et (F) PP/mast(PA).

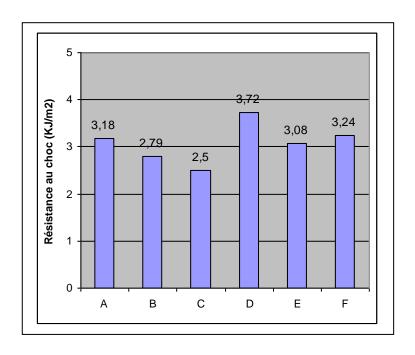


Figure IV-8. Résistance au choc des différents échantillons (A) PP, (B) PP/SiO₂,(C) PP/SiO₂/PP-g-MA, (D)PP/SiO₂/GMS, (E)PP/SiO₂/EAA et (F) PP/mast(PA/SiO₂).

Les résultats des propriétés mécaniques indiquent que le module de Young, la résistance à la traction et la résistance au choc sont améliorés en utilisant la seconde phase du polyamide polaire. A partir de ces résultats, on peut confirmer que le système PP/mast (PA6/SiO₂) est considéré comme matériau intéressant. En effet Les résultats mécaniques sont en bon accord avec les propriétés thermiques et les analyses de la dispersion microscopique.

Tableau IV-2. Propriétés mécaniques de la matrice PP et des composites PP/SiO₂

Echantillons	Module-E (GPA)	Résistance à la	Résistance au choc
		traction (MPa)	(KJ/m^2)
PP	1.4 ± 0.03	43.6 ± 0.2	3.2 ± 0.1
PP/SiO ₂	1.6 ± 0.02	45.9 ± 0.4	2.8 ± 0.2
PP/SiO ₂ /PP-g-MA	1.8 ± 0.02	50.2 ± 0.4	2.5 ± 0.4
PP/SiO ₂ /GMS	1.3 ± 0.02	37.4 ± 0.2	3.7 ± 0.1
PP/SiO ₂ /EAA	1.4 ± 0.01	41.8 ± 0.1	3.1 ± 0.2
PP/mast (PA/SiO ₂)	2.0 ± 0.01	56.0 ± 0.2	3.2 ± 0.1

IV.3 Propriétés rhéologiques en régime dynamique

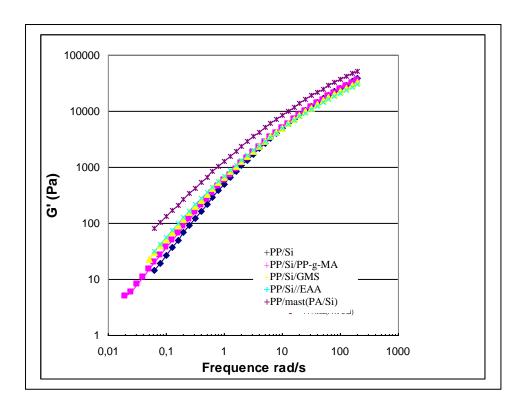
Les propriétés de renforcement des charges dépendent de leur état de dispersion au sein de la matrice. Les interactions polymère- charge qui conduisent à l'agglomération définissent la morphologie finale des matériaux ainsi que leur propriétés rhéologiques. La méthode indirecte pour étudier donc la dispersion de la silice dans la matrice PP, ainsi que les interactions polymère-charge est la rhéologie qui complète l'étude morphologique. Le premier paramètre qui a été étudié sur ces propriétés est l'influence de la nature du compatibilisant sur l'augmentation de la viscosité lors du test de cisaillement. Le comportement rhéologique des composites des composites en fonction de la fréquence a été étudié à faibles déformations afin de rester dans le domaine viscoélastique linéaire avec un balayage de fréquence de (0-100rad).Les figures IV-9, IV-10 et IV-11montrent le module élastique (G'), le module de perte (G'') et la viscosité pour des différents composites PP/SiO₂.

Le module de Stock G' est relié au module élastique des matériaux, alors que le module de perte G'' est relié à l'énergie de perte due au mouvement de la chaîne de polymère. Le module élastique des différents composites est amélioré par l'introduction des particules de la silice en présence des compatibilisants. En effet la rigidité associée avec les particules de la silice en présence des compatibilisants qui sont dispersés d'une façon uniforme dans la matrice PP conduit à une augmentation du module élastique (de Stock), ainsi le module de perte augmente aussi à cause de la friction entre les particules de la silice et les molécules de PP quand ces dernières sont dispersés complètement dans la matrice PP en présence des compatibilisants.

On observe que pour des fréquences élevées, les valeurs de G' et de G''coïncident l'un par rapport à l'autre, mais pour des fréquences faibles, une augmentation est observée pour les modules quand les différents compatibilisants sont ajoutés. Le module élastique augmente par les interactions fortes introduites par la silice en présence des compatibilisants, en particulier le masterbatch de PA6. Le même comportement est observé pour la variation de la viscosité (Figure IV-11), on observe que la viscosité augmente sur tout l'intervalle par l'introduction du masterbatch de PA6. Cette augmentation de la viscosité est le résultat de l'augmentation des interactions entre la charge et les chaînes polymères et aussi à la diminution de la taille des particules.

L'incorporation du compatibilisant PP-g-MA dans les nanocomposites PP/PA6 augmente significativement la viscosité complexe à l'état fondue. Cette augmentation indique que l'interaction interfaciale et aussi l'effet de compatibilisation de PP-g-MA sont significatifs entre le PA6, le PP et la silice. Selon Li et col [185], l'interaction intensive entre les couches de l'argile exfolié et les chaînes de polymères augmente la viscosité complexe et cause un comportement shear thinning marqué pour des valeurs de fréquence plus basses . La viscosité apparente du blend PP/PA6 augmente significativement la viscosité du nanocomposite PP/mast PA6/SiO₂ compatibilisé par le PP-g-MA.

D'une manière générale, on voit que l'évolution du comportement rhéologique est directement reliée à l'état de dispersion qui elle-même dépend de nature du compatibilisant.



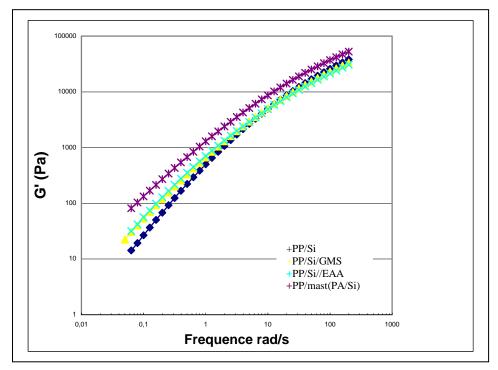
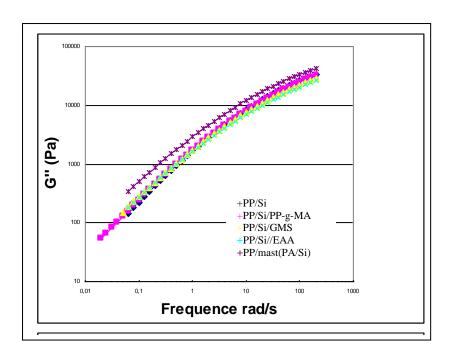


Figure IV-9. Variation du module de Stock (G') en fonction de la fréquence des différents composites PP/SiO_2 .



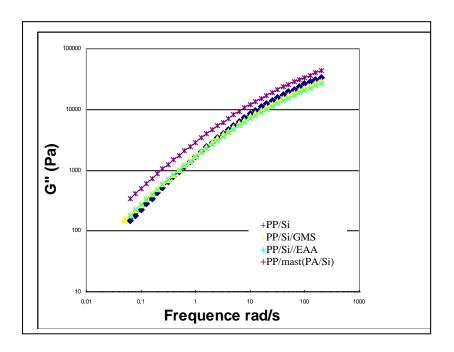


Figure IV-10. Variation du module de perte (G'') en fonction de la fréquence des différents composites PP/SiO₂.

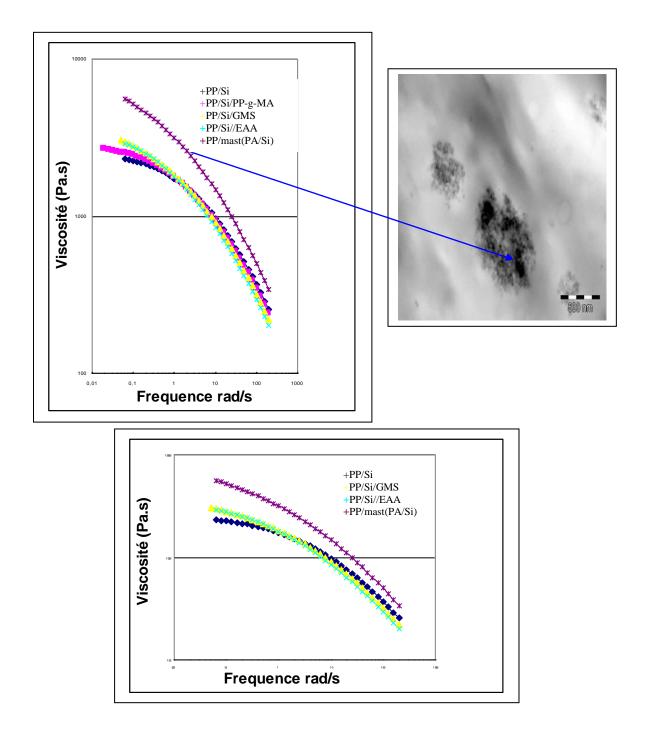


Figure IV-11. Variation de la viscosité en fonction de la fréquence des différents composites PP/SiO₂.

Chapitre V

Dispersion de l'argile dans la matrice Polypropylène

V. Dispersion de l'argile dans la matrice polypropylène

Ce chapitre est consacré à l'étude de la dispersion des particules de l'argile dans la matrice polypropylène et à l'évaluation des interactions formées dans le système ainsi que la morphologie obtenue. Pour cela, des mélanges PP/argile ont été préparés en solution et caractérisés par IRTF, par La microscopie optique et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les propriétés rhéologiques, morphologiques et mécaniques ont été ainsi étudiées pour les mélanges préparés à l'état fondu en utilisant une extrudeuse monovis, en relation avec le traitement de surface de la charge et l'agent compatibilisant utilisé. Les échantillons ont été traités par l'acide stéarique dans un solvant adéquat. Le polypropylène greffé par la maleique anhydride PP-g-MA est l'agent compatibilisant dans ce cas. La première étape est de parvenir à intercaler les chaînes de polypropylène dans l'espace entre les feuillets, et de les séparer grâce au cisaillement en deuxième lieu. En effet, ce type de mise en œuvre est particulièrement intéressant d'un point de vue industriel, puisqu'il permet de ne pas intervenir sur les procédés de synthèse des polymères thermoplastiques.

V.1 Mélanges polypropylène/argile préparés en solution

V.1.1 Caractérisation par IRTF

Afin d'identifier les groupements contenus dans les différentes molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes des différents composites polypropylène/argile, les analyses par infra rouge à transformé de fourrier (IRTF) ont été réalisés en premier lieu sur :

1-Argile brute

Les pics caractéristiques des différents groupements de l'argile selon leurs types (Figure V-1) sont décrits comme suit :

• L'existence d'une bande correspond à la vibration de la valence de groupements OH interne de constituant située à 3621 cm⁻¹ pour le kaolin1 et à 3619cm⁻¹ pour le kaolin 2 et le kaolin 3

- Une autre bande située à 3698cm⁻¹ pour le kaolin1 et à 3697cm⁻¹ pour le kaolin 2 et le kaolin 3 correspond à la vibration de la valence du groupement OH situé à la surface interne (Figure V-2);
- Une troisième bande indique la présence d'une vibration de valence de la liaison Si-O apparaissant à 1035cm⁻¹ pour le kaolin1, à 1052cm⁻¹ pour le kaolin2 et à 1029cm⁻¹ pour le kaolin 3;
- Les mêmes spectres présentant une bande d'absorption localisée à 539cm⁻¹ pour le kaolin1 et le kaolin2 et à 544cm⁻¹ pour le kaolin 3 correspond à la vibration de formation de la liaison Si-O-Al ^[30];
- Les bandes d'absorptions correspondant à la vibration angulaire des hydroxyles de l'eau absorbée entre les couches apparaissent à 1654cm⁻¹ pour le kaolin 1 et le kaolin 2
- Dans la région qui s'étale de 682 cm⁻¹ à 946 cm⁻¹ apparaît la vibration de la liaison Al-OH ^[186,187], qu'on retrouve dans nos spectres à 903cm⁻¹ pour le kaolin 1, à 901 pour le kaolin 2 et à 906 pour le kaolin3.

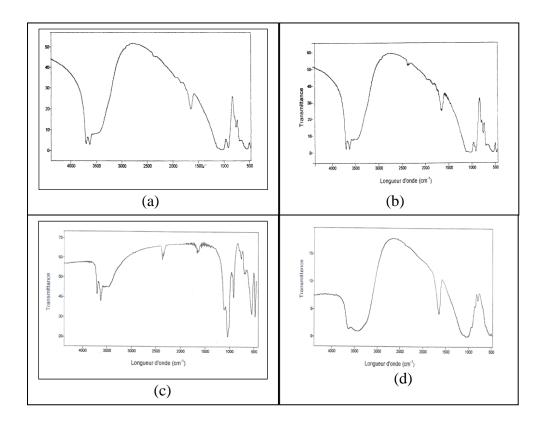


Figure V-1. Spectres IRTF de (a) kaolin1, (b) kaolin2, (c) kaolin3, et (d) montmorillonite brutes.

- Dans le cas de l'argile de type montmorillonite, la bande qui s'étale vers 1600 et 1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constituant plus la vibration de la liaison de l'eau adsorbée, l'eau interfoliaire apparaît à 1640cm⁻¹ et l'hydrogène de l'eau présent dans l'argile apparaît vers 3440cm⁻¹;
- Les bandes situées entre 3200cm⁻¹ et 3800cm⁻¹ avec des épaulements vers 3400cm⁻¹ et 3600cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite correspondent à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium ou soit à un atome de magnésium, ou soit à deux atomes d'aluminium;
- Observation d'une large bande située entre 900 et 1200cm⁻¹centrée vers 1030cm⁻¹, correspondant à la vibration de la liaison Si-O et une bande située à 524cm⁻¹ correspondant à la vibration de la déformation des liaisons SiO-AL et SiO-Mg dans le cas de la montmorillonite.

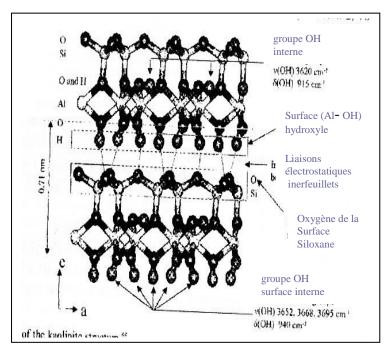


Figure V-2. Projection (100) de la structure du kaolin ^[186].

2- Argile traité par l'acide stéarique

D'après la Figure V-3 représentant les spectres IRTF des trois types de kaolin et de la montmorillonite traitée par l'acide stéarique, on remarque une perturbation pour les bandes

d'absorption citées ci-dessus pour les échantillons brutes, et l'apparition des bandes d'absorptions caractérisant la partie organique. D'après la littérature, on peut évaluer le traitement de surface par l'acide stéarique de formule chimique (CH₃ (CH₂)₁₆COOH) par les bandes d'absorptions situées à 2747 et 3026 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation C-H qui est due à la réaction d'acide ^[187], l'apparition de ces bandes n'est observée que dans les différents types d'argile traités. Par ailleurs l'absence du pic situé à 1706-1710cm⁻¹ correspondant à la structure C=O du groupement carboxylique dans l'acide stéarique indique que l'acide a réagit dans le système ^[4, 27,186] (Figure V-3). Dans le cas du traitement de surface de l'argile organique par l'acide stéarique. **MA.Yong et col.** ^[188] ont observé un pic à 1726 cm⁻¹ qui indique que les groupements carboxyliques de l'acide sont estérifiés par les groupements hydroxyles de l'argile organique.

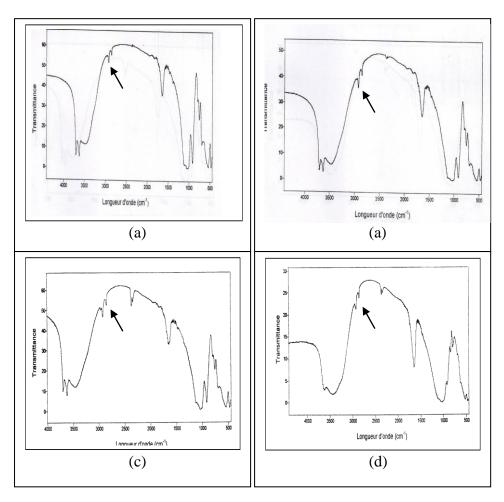


Figure V-3. Spectres IRTF de (a) kaolin1 traité et (b) kaolin2 traité et (c) kaolin 3traité et (d) montmorillonite traitée.

4-Polypropylène

Le spectre du polypropylène utilisé est montré dans la figure (V-6 (a)), on observe les bandes caractéristiques suivantes :

- L'apparition des bandes caractéristiques du groupement C-H de CH₂ dans la zone de 2500-3000cm⁻¹
- L'apparition d'une bande située à 1372cm⁻¹ attribuée à la déformation du groupement CH₃ symétrique.
- Notre polymère présente aussi des pics situés à 1160cm⁻¹, 1000cm⁻¹, 970cm⁻¹ et 840cm⁻¹ qui sont attribués à la structure isotactique.

5- Composites PP/argile

Dans les spectres des nanocomposites PP/argile préparés en solution, on observe l'existence de l'ensemble des bandes et des pics attribués aux différent constituant présents dans le mélange, on remarque ainsi que la montmorillonite et le kaolin présente des pics qui apparaissent dans la même région que celle du polypropylène et par conséquent, ils couvrent l'un l'autre. Malgré qu'il est très difficile de faire une évaluation quantitative (Figures V-4, V-5), on constate un changement dans les vibrations caractéristiques de l'argile, que ce soit pour le kaolin ou la montmorillonite avec l'utilisation de l'agent compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA dans le mélange. Aussi, on remarque une diminution de l'intensité des principaux pics qui s'étalent entre 1600 et 1700cm⁻¹ et ceux situés entre 3500 et 3800cm⁻¹ qui correspondent à la vibration d'élongation des groupements OH de constituant de la couche octaèdre pour la montmorillonite et qui

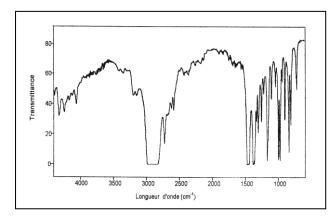


Figure V-4. Spectre IRTF de PP.

indiquent pour le kaolin la vibration de la valence du groupement OH situé à la surface interne. Ceci peut être une indication de l'existence des interactions d'ordre physique entre les groupements OH de la structure de la montmorillonite ou le kaolin et les groupements carboxyliques de l'anhydride maléique. Dans ce cas, l'effet est plus remarquable avec l'argile de type montmorillonite. L'absence ou la diminution dans l'intensité du pic situé à 1780cm⁻¹ et 1850cm⁻¹ caractéristique du groupement carboxylique C=O de l'anhydride maléique indique aussi la présence de ces interactions .

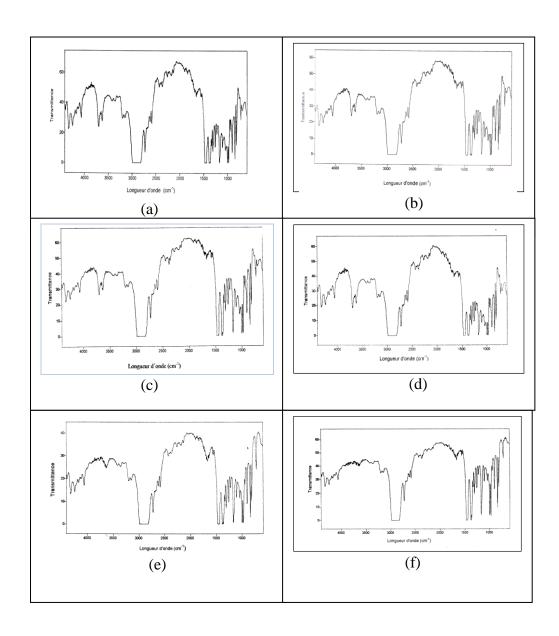


Figure V-5. Spectres IRTF de, (a) PP/Kaolin1, (b) PP/kaolin1/PP-g-MA, (c) PP/kaolin3, (d)PP/kaolin3/PP-g-MA, (e) PP/MMT, et (f) PP/MMT/PP-g-MA.

V.1.2 Etude Morphologique

Les Figures V-6, V-7 et V-8 illustrent les micrographies optiques des différents mélanges PP/argile préparés en solution, il en ressort que la dispersion des particules d'argile (kaolin et montmorillonite) n'est pas uniforme au sein de la matrice, on assiste à la formation de grosses particules d'agglomérats dans les mélanges qui contiennent le kaolin 1 et le kaolin3 et que la taille des particules était micrométrique. Par l'introduction de l'agent compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA dans les mélanges, on remarque que la dispersion des particules d'argile au sein de la matrice polypropylène s'améliore surtout avec le mélange qui contient l'argile de type montmorillonite. On suppose même la présence de particules nanométriques pour le mélange qui contient cette charge, ce qui confirme les résultats de la caractérisation par IRTF.

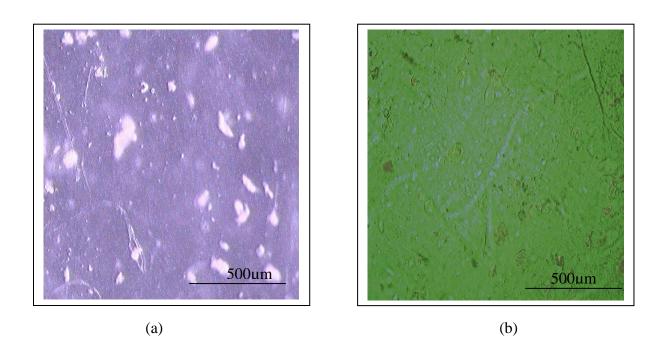


Figure V-6. Micrographies optiques des composites (a) PP/kaolin1 et (b) PP/kaolin1//PP-g-MA.

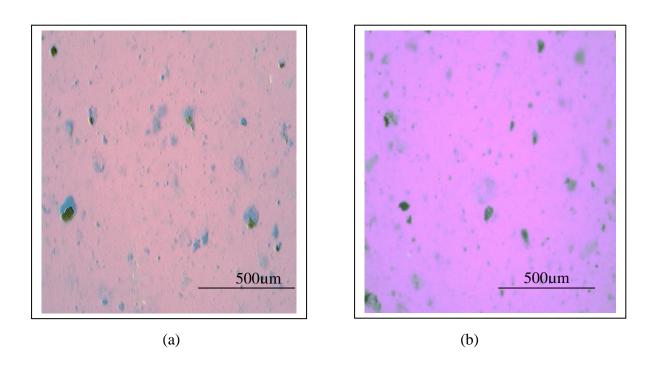


Figure V-7. Micrographies optiques des systèmes (a) PP/kaolin3 et (b) PP/kaolin3/PP-g-MA.

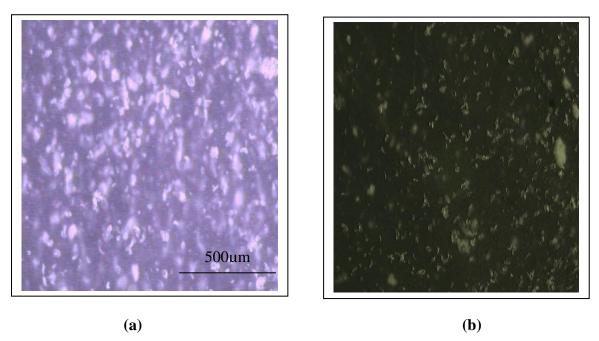


Figure V-8. Micrographies Optiques des systèmes (a) PP/MMT et (b) PP/MMT/PP-g-MA.

V.1.3 Propriétés Thermiques

La FigureV-9 représente les différents thermogrammes de l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la matrice polypropylène et de ses différents composites préparés en solution. Dans ces figures, on observe que la température de fusion est autour de 160°C et que les pics endothermiques ne sont pas affectés par la présence des particules de l'argile de type montmorillonite même lorsque le compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA) est ajouté. Alors qu'on note une augmentation de la température du pic exothermique de cristallisation vers les températures les plus élevées lorsque les particules de la montmorillonite sont ajoutées, ce qui montre que dans ce travail, l'argile de type kaolin et de type montmorillonite se comportent comme un agent de nucléation pour la matrice polypropylène. L'addition de 10wt% de PP-g-MA comme un compatibilisant n'a pas modifié l'effet de nucléation de l'argile.

F.C.Chiu et col^[189] ont noté que la présence du compatibilisant PP-g-MA pour le composite PP/ argile organique augmente l'effet de nucléation surtout avec le taux de 5% de PP-g-MA , alors que le taux assez élevé de 10w% entraîne une diminution de la température de cristallisation Tc. Le phénomène peut être attribué au degré élevé d'intercalation entre la surface modifié de l'argile et les molécules de PP avec l'augmentation du taux de PP-g-MA .

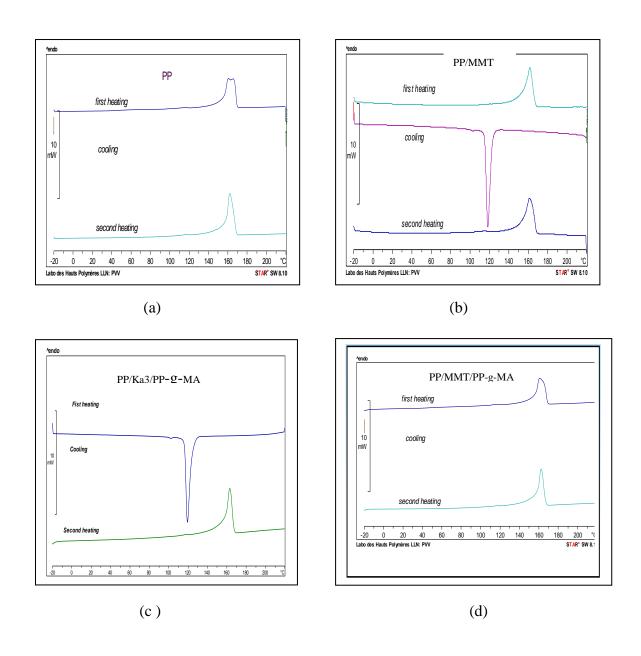


Figure IV-9. Thermogrammes DSC des différents échantillons préparés en solution, (a) PP, (b) PP/MMT, (c) PP/kaolin3/PP-g-MA et (d) PP/MMT/PP-g-MA.

V.2 Mélanges préparés à l'état fondu sur extrudeuse monovis

V.2.1 Effet de l'agent compatibilisant PP-g-MA

V.2.1.1 Etude Morphologique

La Figure V-10 montre les micrographies optiques des différents mélanges, on remarque que la dispersion des particules de l'argile (kaolin et MMT) est amélioré par la présence du compatibilisant de type PP-g-MA, il y'a une diminution dans la taille des grosses particules surtout pour les mélanges PP/MMT contenant 2.5% et 5% du même compatibilisant MT.TON et col. [104] ont montré que la présence de PP-g-MA améliore la dispersion de l'argile nanométrique au sein de la matrice polypropylène, les agglomérats sont rompus en petites particules. Un processus de dispersion est observé avec l'effet de cisaillement, améliorant ainsi la compatibilité entre l'argile et le polypropylène.

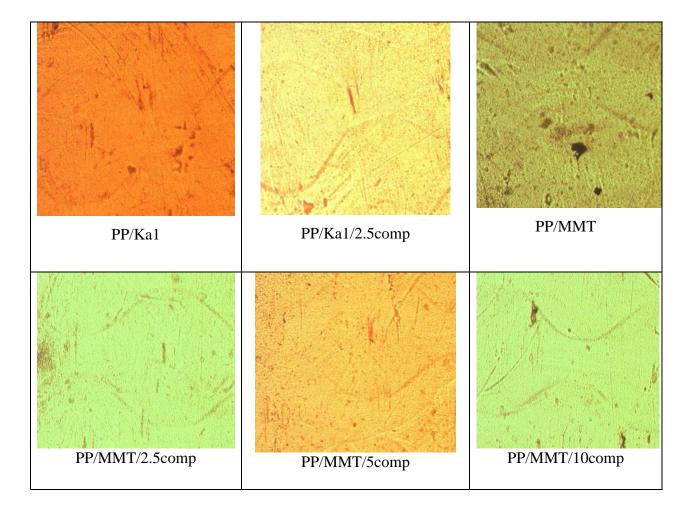


Figure V-10. Micrographies optiques des différents échantillons préparés à l'état fondu avec ou sans le compatibilisant PP-g-MA.

V.2.1.2- Propriétés rhéologiques

1-Courbes découlements

Les Figures V-11 et V-12 représentent les courbes d'écoulements obtenues en régime permanant en utilisant un rhéomètre capillaire pour les différents composites à base de polypropylène et d'argile (kaolin et montmorillonite) compatibilisés et non comapatibilisés. On remarque que la contrainte de cisaillement augmente comme la vitesse de cisaillement augmente, ce qui signifie que la présence de la charge de type argile n'a pas modifié la nature pseudo plastique des mélanges.

L'ajout de la charge que ce soit en présence de compatibilisant PP-g-MA ou non a entraîné une augmentation de la contrainte de cisaillement. Cette augmentation est plus importante sur tout l'intervalle pour le pourcentage de 5% de PP-g-MA avec l'argile de type montmorillonite. Bien que pour les taux de 2.5% et 10% de PP-g-MA, on note une diminution de la contrainte de cisaillement du mélange PP/MMT/PP-g-MA surtout pour les vitesses de cisaillement élevées par rapport au mélange non compatibilisé PP/MMT. La diminution de la contrainte de cisaillement pour les taux cités précédemment est probablement due à la diminution des interactions entre les particules, ce qui conduit à une meilleure homogénéité et une facilité de transformation. Ces résultats sont confortés par les travaux de **Y.Wang et col** [190] et confirment les résultats de l'étude morphologique. Le cisaillement était presque identique pour les systèmes PP/Kaolin1 et PP/MMT en présence de 2.5% de compatibilisant PP-g-MA surtout pour des vitesses de cisaillement élevées.

2- Viscosités des différents échantillons

L'incorporation des différentes charges sur la viscosité des composites à base de polypropylène (Figure V-13 et V-14) diminue la viscosité en augmentant les vitesses de cisaillements. L'ajout de la charge de type montmorillonite avec les différents pourcentages de compatibilisant entraîne aussi une augmentation de la viscosité. Cette augmentation est plus prononcée pour le pourcentage de 5%. Ceci est probablement du à l'amélioration des interactions entre le polymère, l'agent compatibilisant et la charge MMT.

Le même comportement est observé pour les mélanges à base de kaolin1. L'incorporation de 2.5% de compatibilisant entraîne une augmentation remarquable de la viscosité. Pour des vitesses de cisaillements élevées, la viscosité des composites PP/Kaolin1 et PP/MMT en

présence de 2.5 % de compatibilisant PP-g-MA est presque identique. **TG.Gopakier et col** ont noté que le système PP/MMT/PP-g-MA montre une légère augmentation de la viscosité et du comportement newtonien, aux basses vitesses de cisaillement.

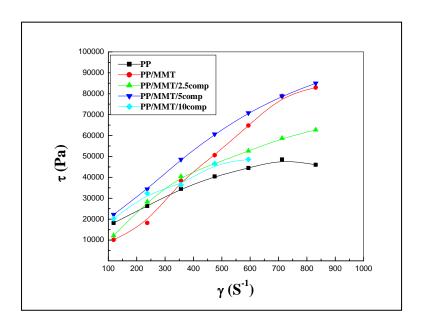


Figure V-11. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des composites PP/MMT avec différents pourcentages en PP-g-MA.

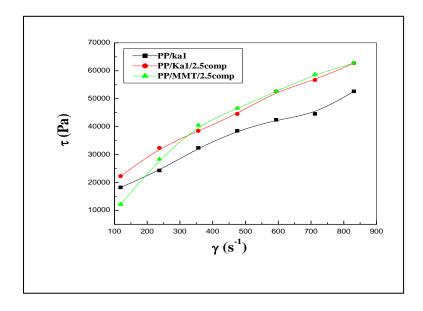


Figure V-12. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des composites PP/kaolin1, PP/kaolin1/2.5PP-g-MA et PP/MMT/2.5PP-g-MA.

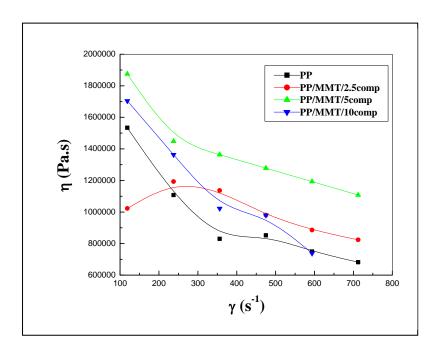


Figure V-13. Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement apparente des composites PP/MMT avec différents pourcentages en PP-g-MA.

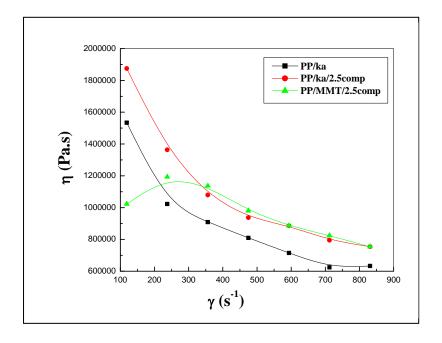


Figure V-14. Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement apparente des nanocomposites PP/Kaolin1, PP/Kaolin1/2.5PP-g-MA et PP/MMT/2.5PP-g-MA.

V.2.1.3 Caractérisation par IRTF

La Figure V-15 représente les spectres IRTF des différents nanocomposites préparés à l'état fondu avec deux types d'argile le kaolin1 et la montmorillonite avec et sans le compatibilisant PP-g-MA. On remarque dans la plupart des cas, l'apparition des mêmes bandes citées précédemment pour les mélanges préparés en solution, par exemple pour les mélanges à base de PP/Kaolin, on va se baser sur la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence du groupement OH interne des pics situés à 3620cm⁻¹ et 3690cm⁻¹. Après l'ajout de 2.5% de compatibilisant PP-g-MA, on note la disparition du pic situé à 3690cm⁻¹. Ceci peut être expliqué par la présence des interactions d'ordre physiques entraînées entre les groupements fonctionnels de l'agent compatibilisant et les groupements OH situés à la surface de kaolin.

Pour les spectres des mélanges PP/MMT, on s'intéresse aux bandes d'absorption situées entre 3200cm⁻¹ et 3800cm⁻¹avec des épaulements vers 3400-3600cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. On remarque qu'avec l'incorporation de 2.5% du compatibilisant PP-g-MA au mélange PP/MMT, une diminution de l'intensité des pics situés à 3200cm⁻¹ et 3400cm⁻¹ indiquant la présence des interactions d'ordre physique entre les groupements OH de la MMT et les groupements fonctionnels (C=O) du compatibilisant. Une légère diminution de l'intensité du pic situé à 3200 cm⁻¹ et 3400cm⁻¹ a été aussi notée par l'utilisation de 5% de PP-g-MA, bien que l'utilisation de 10% du même compatibilisant n'a pas entraîné un changement dans l'intensité des pics. D'autre part, et comme pour les mélanges préparés en solution, on n'a pas pu observer de nouvelles bandes d'absorption indiquant qu'on a des interactions d'ordre chimique.

Certains auteurs ^[104] ont noté que l'intercalation avec l'agent de couplage de type PP-g-MA entraîne un changement dans l'intensité et la position de la bande 3310cm⁻¹ correspondant à l'hydrogène lié à la surface de l'argile.

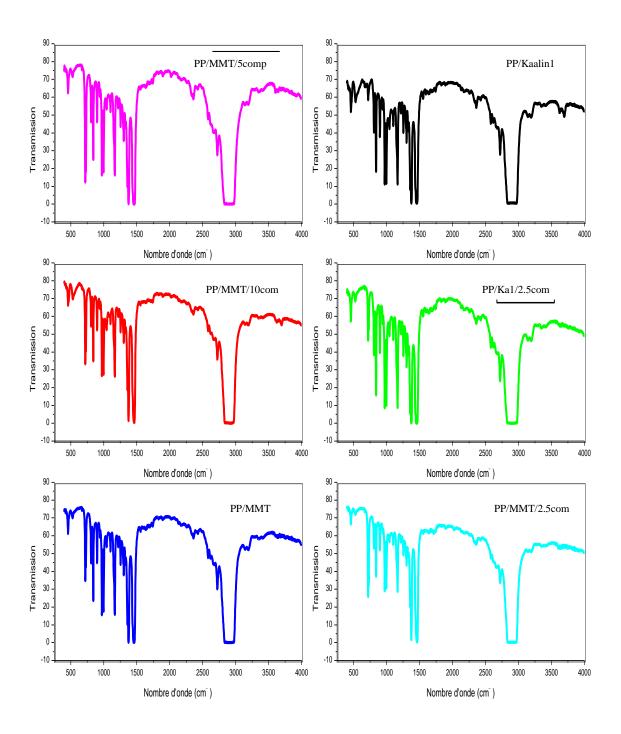
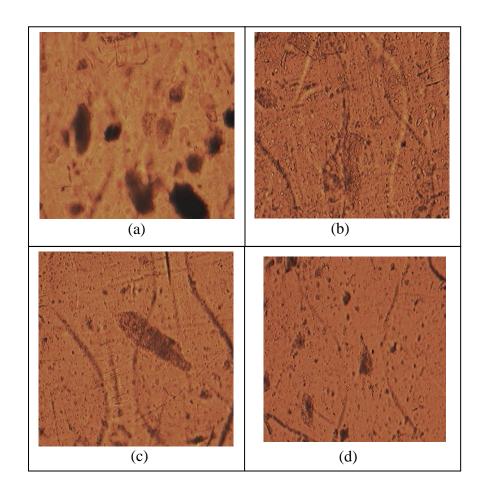


Figure V-15. Spectres IRTF des différents composites PP/MMT et PP/kaolin1 avec différents pourcentages en PP-g-MA.

V.2.2 Effet de l'agent Traitant de type acide stéarique

V.2.2.1 Etude Morphologique

La morphologie des composites est fortement influencée par les interactions créées entre la matrice et les charges. Les micrographies obtenues par la microscopique optique sont représentées sur la Figure V-16. L'état de dispersion des composites préparé à partir de la montmorillonite et le kaolin traité est homogène. Cette bonne dispersion est due à l'augmentions des interactions entre le polypropylène et l'argile traitée soit de type montmorillonite ou kaolin. Par contre les composite préparés à partir des échantillons non traités, possèdent une morphologie mixte. La présence des agglomérats de nature microscopique explique les faibles interactions entre l'argile et la matrice.

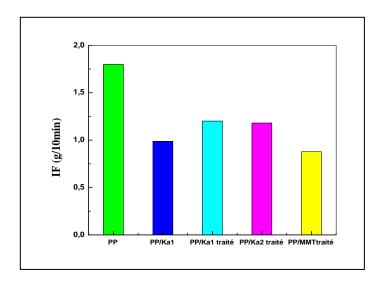


FigureV-16. Micrographies optiques du (a) PP/ kaolin1, (b)PP/ kaolin 1 traité, (c) PP/ kaolin2 traité, et (d) PP/MMT traitée préparés à l'état fondu.

En effet l'acide Stéarique est un additif acide comme l'anhydride maléique, et peut réagir, avec les groupements hydroxyles sur la surface de l'argile et contribuer ainsi à l'amélioration de l'intercalation de l'acide stéarique. **MA.Yong et col.** [188] ont noté que l'addition de l'acide stéarique à la matrice EPDM améliore la dispersion. L'estérification entre les groupements carboxyliques sur l'acide stéarique et les groupements hydroxyles OH sur les couches de l'argile organique entraîne l'intercalation de l'acide stéarique entre les couches de l'argile, cette intercalation a permis de diminuer les interactions entre les feuillets et la dispersion est améliorée

V.2.2.2 Indice de fluidité

La Figure V-.17 représentant la variation de l'indice de fluidité en fonction de la nature de l'échantillon montre que les valeurs de ce paramètre diminuent avec l'incorporation des différents types de charge. Le composite à base du PP/kaolin1 traité par l'acide stéarique et PP/Kaolin2 traité présentent des indices de fluidité les plus élevés par rapport à celui chargé par la MMT traitée, ceci peut être expliqué par la réduction de la taille des particules de la MMT par l'effet de traitement et qui augmente l'interaction particule—polymère et la viscosité et par conséquent l'indice de fluidité est diminué.



FigureV-17. Indice de fluidité des différents échantillons PP, PP/kaolin1, PP/kaolin1 traité, PP/kaolin2 traité, et PP/MMT traitée.

V.2.2.3 : Propriétés rhéologiques des composites à base de PP

1- Courbes d'écoulement

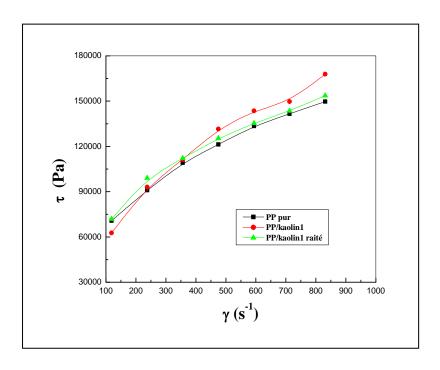
Dans les Figures V-18 et V-19 représentant les courbes d'écoulements pour les différents composites à base de polypropylène et les différents types de charge traitées par l'acide stéarique, et non traité, on remarque aussi que la tension de cisaillement augmente au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, ce qui signifie que l'addition de la charge de type kaolin ou MMT traités n'a pas modifié la nature pseudo plastique des mélanges. D'autre part, la variation du taux de cisaillement montre que la nature de la charge, le traitement de surface et la taille des particules influent sur l'écoulement dans les mélanges à l'état fondu. L'effet du traitement de surface est remarquable pour le mélange du polypropylène à base de kaolin 1 et kaolin 2. On note que le traitement de surface de la charge tend à diminuer le cisaillement pour des vitesses de cisaillement élevées, ceci est du à l'amélioration de la dispersion qui réduit l'interaction entre les particules ainsi que le taux d'agrégation, et qui conduit à une meilleure homogénéité et facilité de transformation. Ces résultats confirment les résultats obtenus par l'étude morphologique. La contrainte de cisaillement obtenue pour la MMT traitée était supérieure à celle obtenue par le kaolin1 traité surtout pour les vitesses de cisaillements élevées. A partir de ces courbes on a déterminé l'indice d'écoulement des différents composites. Les valeurs sont portées dans le Tableau V-1

2- Viscosité des composites à base de PP

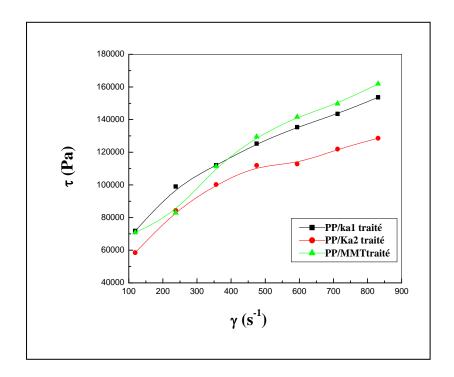
L'étude de l'effet de l'incorporation des différentes charges sur la viscosité des composites à base de polypropylène (Figures V-20 et V-21) a montré une diminution de la viscosité en augmentant la vitesse de cisaillement. L'argile (montmorillonite) traitée entraîne une diminution de la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement et une augmentation de cette dernière lorsque la vitesse de cisaillement augmente alors que le kaolin 2 traité entraîne une diminution de la viscosité sur tout l'intervalle, ces valeurs confirment bien les résultas obtenus par l'indice de fluidité.

Tableau V-1. Valeurs de l'indice d'écoulement des différents échantillons.

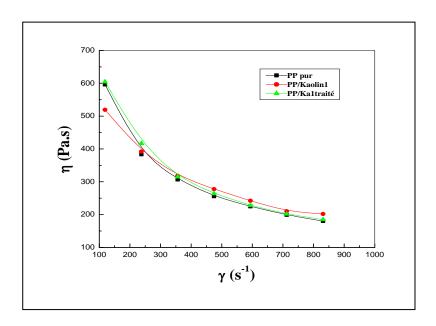
Composés	PP/Argile	PP/Kaolin	PP/Kaolin	PP/Kaolin
	traitée	(1)	(1) traité	(2) traité
Indice				
d'écoulement	0 ,43	0,51	0.40	0,41



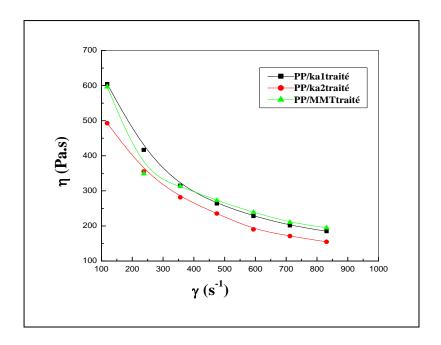
FigureV-18. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des échantillons PP, PP/kaolin1, PP/kaolin1traité.



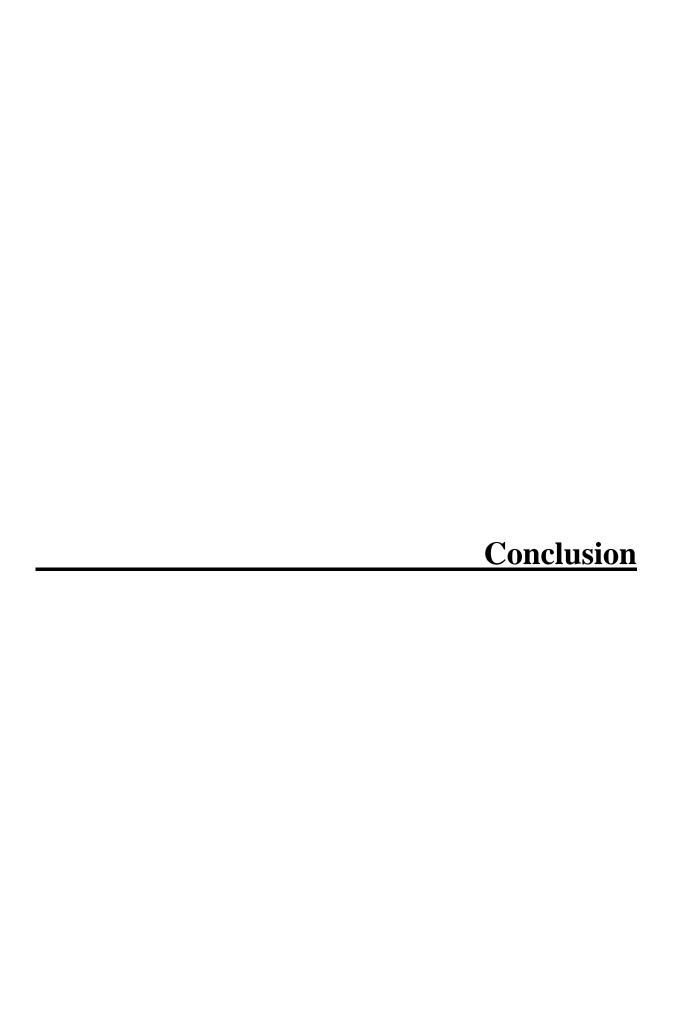
FigureV-19. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des échantillons PP/Kaolin1traité, PP/Kaolin2 traité et PP/MMT traitée.



FigureV-20. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de Cisaillement des échantillons PP, PP/kaolin1, et PP/kaolin1 traité.



FigureV-21. Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des échantillons PP/kaolin1traité, PP/kaolin2 traité et PP/MMT traitée.



Conclusion

L'objectif principal de ce travail était de disperser les particules de charge de type silice dans une matrice polypropylène à l'échelle nanométrique par transformation à l'état fondu. Pour cela, une nouvelle technique a été utilisée, basée sur l'injection de l'eau dans l'extrudeuse double vis avec l'incorporation d'une seconde phase polaire et sous une vitesse de cisaillement importante. L'étude morphologiques des composites compatibilisés et non compatibilisés préparés sur mélangeur interne, par extrusion et par extrusion suivie de l'injection a permis de mettre en évidence l'effet des différents compatiblisants ainsi que le cisaillement fournit par ces procédés de transformation sur les mécanismes de dispersion (érosion et rupture). Ces résultats sont corrélés aux propriétés mécaniques, rhéologiques et thermophysiques afin de mieux comprendre l'état de dispersion.

Dans ce contexte, il a été conclu pour la caractérisation par microscopie optique que :

- -l'extrusion des composites PP/SiO₂ avec une vitesse de cisaillement importante montre une certaine amélioration de la dispersion et une diminution de la concentration des agglomérats dont la taille est comprises entre (1-200μm), en comparaison avec la distribution de la taille des particules des échantillons préparés sur mélangeur interne.
- -La mise en œuvre des échantillons par extrusion suivie d'injection n'a pas entrainé une amélioration de la dispersion.
- -Le seul mécanisme de dispersion observé sur mélangeur interne est le mécanisme d'érosion, alors que le mécanisme de dispersion observé dans le cas d'extrusion était la rupture.
- -L'introduction des compatibilsants de type glycérol monostéarate (GMS) et l'éthylène acide acrylique (EAA) a entrainé une amélioration de la dispersion, l'amélioration est beaucoup plus prononcé par l'ajout du masterbatch polyamide (mast PA).
- Le pourcentage des particules dont le diamètre est supérieur à 10μm était de 6.4% pour le composite PP/SiO₂ de référence, contre seulement 0.8% pour le système PP/mastPA6/SiO₂.

les mélanges contenant le GMS et le mast PA sont mieux dispersés dans la phase polymère comme il a été montré par la microscopie électronique à balayage (MEB), ce qui confirme l'observation faite par microscopie optique à l'échelle des agglomérats. Les images de la

microscopie électronique à transmission (MET) ont confirmé aussi que l'état de dispersion de la charge du système PP/mastPA6/SiO₂ varie des particules individuelles à des agrégats de différentes formes. La taille de ces agrégats est supérieure à 200nm. (Par opposition, ces résultats semblent être dus à la dispersion des particules de la silice dans les nodules du polyamide). Le système (eau –polyamide fondu) diffuse d'une façon très rapide entre les particules élémentaires de la silice durant l'étape de transformation, ceci conduit simultanément aux mécanismes de rupture et d'érosion et par conséquent, les nanoparticules de silice sont apparaît plutôt uniformément dispersées.

De plus l'étude des propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques des composites PP/SiO₂ en considérant l'effet des différents types de compatibilsants a permis de montrer :

- Une amélioration de la stabilité thermique par l'introduction des compatibilsants de type GMS, EAA et le mast PA. Le mélange PP/SiO₂/GMS préparé sur mélangeur interne (brabender) était moins stable thermiquement par rapport au même mélange préparé par extrusion et par extrusion suivie d'injection.
- Une augmentation de la température du pic exothermique de cristallisation vers des températures plus élevés lorsque les particules de silice sont ajoutées même pour le mélange réalisé sur mélangeur interne. Ce comportement suggère que la silice se comporte comme un agent de nucléation pour la matrice polypropylène. Alors que la température de fusion était autour de 160°C pour les composites compatibilisés et non compatibilisés.
- L'addition de polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA comme un compatibilisant n'a pas modifié l'effet de nucléation de la silice. L'effet de nucléation est faiblement observé aussi avec les compatibilisants de type GMS et EAA préparés par extrusion ou par extrusion suivie d'injection.
- Les résultats des propriétés mécaniques ont montré que Le module de Young est amélioré par la présence de la silice, mast PA et Le PP-g-MA. Alors que la résistance au choc a été fortement influencée par la qualité de l'interface, pendant que les composites PP/SiO₂ et PP/SiO₂/PP-g-MA entraînent des propriétés de choc faibles. L'introduction du GMS montre une augmentation remarquable de la résistance au choc.

- Pour les propriétés rhéologiques, et d'une manière générale, l'évolution du comportement rhéologique des composites PP/SiO₂ est directement reliée à l'état de dispersion et que elle même dépend de la nature du compatibilisant. En effet, la viscosité augmente sur tout l'intervalle par l'introduction du mast PA. Cette augmentation est due à l'augmentation des interactions entre la charge et les chaînes de polymères et aussi à la diminution de la taille des particules.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés en parallèle à l'étude de la dispersion des particules de l'argile dans la matrice polypropylène. L'objectif était de comprendre comment le traitement de surface par l'acide stéarique des différents types d'argile (montmorillonite et kaolin) ainsi que l'ajout du compatibilisant PP-g-MA influent sur la morphologie, les propriétés thermophysiques et rhéologiques des composites PP/argile préparés en solution et à l'état fondu.

Pour les mélanges PP/argile préparés en solution, la caractérisation par IRTF a montré que l'utilisation de l'agent compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA dans le mélange entraine une diminution de l'intensité des principaux pics qui s'étalent entre 1600 et 1700 cm⁻¹ et celui situé entre 3500 et 3800 cm⁻¹ qui correspond respectivement à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaèdre pour la montmorillonite, et qui indique aussi pour le kaolin la vibration de la valence du groupement OH situé à la surface .

L'étude morphologique a montré que l'utilisation de l'agent compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA dans les mélanges a entraîné une amélioration de la dispersion des particules d'argile au sein de la matrice polypropylène surtout avec le mélange qui contient l'argile de type montmorillonite.

Les propriétés thermiques ont révélé que la température de fusion et les pics endothermiques ne sont pas affectés par la présence des particules de l'argile de type montmorillonite même lorsque le compatibilisant de type polypropylène greffé par le maléique anhydride (PP-g-MA) est ajouté. Une légère augmentation de la température du pic exothermique de cristallisation a été observée lorsque les particules de la montmorillonite sont ajoutées, ce qui montre que l'argile de type montmorillonite se comporte comme un

agent de nucléation pour la matrice polypropylène. Aussi l'addition de 10 wt% de PP-g-MA comme compatibilisant n'a pas modifié l'effet de nucléation de l'argile de type (MMT et kaolin).

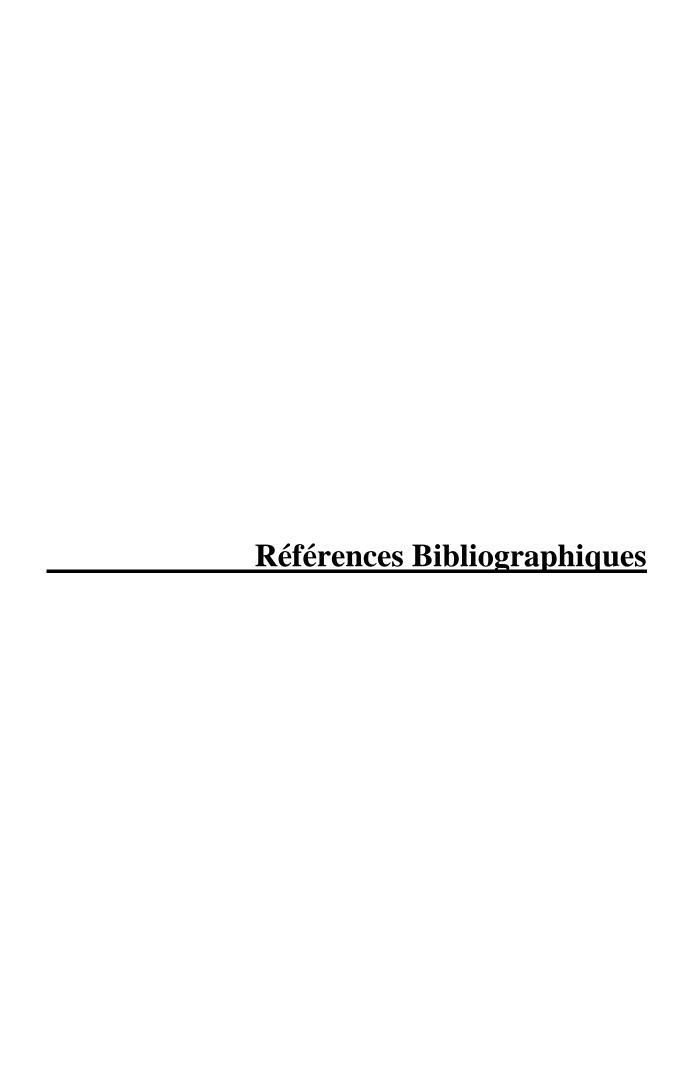
Pour les mélanges PP/argile préparés à l'état fondu, la caractérisation par IRTF a montré la diminution de l'intensité du pic situé à 3690cm⁻¹ pour le mélange PP/Kaolin1et celle des pics situés à 3200cm⁻¹ et 3400cm⁻¹ pour le mélange PP/MMT après l'ajout de 2.5% de PP-g-MA, une légère diminution de l'intensité du pic situé à 3200 cm⁻¹ et 3400cm⁻¹ a été aussi notée par l'utilisation de 5% en masse de PP-g-MA, bien que l'utilisation de 10% de PP-g-MA n'a pas entraîné un changement dans l'intensité des pics. D'autre part, et comme pour les mélanges préparés en solution, on n'a pas observé de nouvelles bandes d'absorption indiquant des interactions d'ordre chimique.

Une amélioration de la dispersion par l'utilisation de l'agent compatibilisant PP-g-MA et l'agent traitant l'acide stéarique.

Concernant les résultats de l'étude rhéologique, l'ajout de la charge de type montmorillonite avec les différents pourcentages de compatibilisant a entraîné aussi une augmentation de la viscosité et la contrainte de cisaillement, surtout pour le pourcentage de 5%. Pour des vitesses de cisaillements élevées, la viscosité des composites PP/kaolin1 et PP/MMT en présence de 2.5 % de PP-g-MA était presque identique. Le traitement de surface par l'acide stéarique tend à diminuer le cisaillement pour les mélanges à base de PP/kaolin1 et PP/kaolin2 pour les vitesses de cisaillements élevés. Le cisaillement obtenu par la MMT traitée était supérieur à celle obtenue par le kaolin1 traité surtout pour les vitesses de cisaillements élevées.

Perspectives

En complément de ce travail, il serait intéressant de réaliser une distribution complète de la taille des particules de nos échantillons à l'échelle nanométrique pour les mélanges PP/SiO₂. L'étude expérimentale de nanocomposites polypropylène chargé par l'argile devrait être aussi complétée par une caractérisation par diffraction des rayons X, une étude morphologique par MET et une caractérisation mécanique complète afin d'établir de corrélations entre la morphologie et les propriétés macroscopiques de ces composites.



Références Bibliographiques

- [1] H. S. Katz, J.V. Milweski, Handbook of fillers and reinforcements for plastics, Van Nostrand Reinhold, NewYork (1978).
- [2] D.C.Milles, J.N. Briston, Technologie des polymères, Dunod, Paris, (1968).
- [3] K. Mitswishi, S.Kodama, Mat.Sci.Lett., **6**,434, (1987).
- [4] V.P.Chacko, R.J.Farris, F.Exarasz, J.Appl.Poly.Sci., 28, 2710, (1983).
- [5] J.Stepek, H.Daoust, Additives for plastics, Edition Springer-Verlag, New York, (1983).
- [6] H.P. Schlumpf, R.Gachter, H.Muller, Plastics additives, Hunser publishers, Munich, (1993).
- [7] H.H.Kausch, European conference on macromolecular Physics EPS 98, Merseburg, Germany, 28 Sept 1998.
- [8] I. Franta, (Ed.) Elastomers and rubber compounding materials, Vol.1:Studies in Polymer Science, Elsevier, Amesterdam, 1989.
- [9] H.Ishida, Poly.Prep, **24**,198, (1983).
- [10] D.M.Bigg, Poly.Eng.Sci., **23**, 206, (1983).
- [11] A.Mari, Technical note, Omya calcium carbonate in rigid PVC. N°175, (1999).
- [12] F.Zoukrami, thèse de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2002).
- [13] P.M. Nedoma, V.Lesvitkova, Poly.Eng.Sci., **39**,300,(1997).
- [14] S.Yoshiyki, L.James, J.Appl.poly.Sci., 28, 1881 (1983).
- [15] Z.S.Petrovic, I.Javni, A.Waddon, G.Banhegysi, J.Appl.Poly.Sci., 76,133, (2000).
- [16] M.Sumita, T.Shizuma, K.Misasaka, K.Ishikawa, J.Macromol.Sci. Phys, 4,601, (1983).
- [17] Y.Nakamum, S.Okabe, N.Yoshimoto, T.Lida, Poly.Comp., **6**,407, (1998).
- [18] WH.Guo, D.Li, CW.Su, SC.Tang, ZD.Xu, China.Plast.Ind., 26,10,(1998).
- [19] L.D.Zhang, J.M. Mon, Nanometer materials Science, Liaoning Science and Technologie Press, Liaoning, China, 26, (1994)...
- [20] X. Wang, R. Huang, China Plast., 13, 22, (1999).
- [21] M.Bories, MA.Huneault, PG.Lafleur, Int.Poly.Process, 14, 24,(1999).

- [22] B.Pakanzky, Blends and composites, Poly.Mat.Eng., CRC, Paris, (1996).
- [23] Y.Ikeda, S.Kohjiya, Polymer, **38**,4417, (1997).
- [24] B.Lehman, K.Friedrick, C.L.Wu, M.Q.Zhang, MZ.Rong., J.Mater. Sci. Lett, 22, 1027, (2003).
- [25] M.Z.Rong, M.Q.Zhang, Y.X.Zheng, H.M.Zeng, R.Walter, K.Friedrick, Polymer, **42** 167,(2001).
- [26] C.L.Wu, MQ.Zhang, M.Z.Rong, K.Friedrick, Comp.Sci.Techn, **62**, 1327, (2002).
- [27] B.Haworth, C.L. Raymond, Poly.Eng.Sci., **40**, 1953,(2000).
- [28] W.Wu, M.H.Wagner, Z.Xu, Colloid.Polym.Sci., 281, 550 (2003).
- [29] S.V.Chang, J.W. Williams, K.J. Soderholm, J.Mater.Sci., 29, 2406 (1994).
- [30] E. Reynauld, T.Joen, C.Gauthier, G.Vigier, J.Varlet, Polymer., 42, 8759,(2001).
- [31] D.N.Bikiaris, A.Vassiliou, E.Pavlidou, GP.Karayannidis, Eur.Poly.J., 41,1965(2005).
- [32] Y.liu, M.Kontopolla, Polymer., 47, 7731(2006).
- [33] G.Z.Papageorgiou, S.Achilias, N.D.Bikiaris, P.G. Karrayannidis, Thermochimica Acta., **427**,117(2005).
- [34] C.L.Wu, M.Q.Zhang, M.Z.Rong, K.Friedrick, Composites Science and Technologie. , **65**, 635(2004).
- [35] S.Sinhary, M.Okamoto, Prog.Poly.Sci., 28, 1539(2003).
- [36] C.Mithers, G.S.Plamper, Brit.Poly., **17**, 95(1981).
- [37] C.Dueham, Rheology in Polymer Processing., Academic Press, New York, (1976).
- [38] G.V. Sagakaw, Processing of filled Plastics., UDC, **51**, (1967).
- [39] M.Arina, A.Homkane, Poly.Eng.Sci., **28**,779,(1983).
- [40] R.Krishnamoniti, RA.Vaia, EP.Giannelio, Chem Mater., 8,1728,(1996).
- [41] Documentation Technique GroupeAlpha (RDA), Matière de charge dans les Plastiques., référence MBH, N285 (1974).
- [42] X.Li, M.Silver, A.Hiltner, E.Baer, J.Appl.Poly.Sci., **52**, 255,(1994).
- [43] B.Pkunszky, E.Feketo, F.Tudos, Macromol chem., **28**,165, (1989).
- [44] L.Dubnikova, D.K.Mananen, V.G.Gmyan, Poly.Eng.Sci., 37,1301,(1997).

- [45] A.A.Berlin, S.A.Volfson, N.S.Erikolpian, S.S.Negmatov, Principles of polymer composites, Springer-Verlag, New York, (1986).
- [46] R.Uotila, U.Hippi, S.Paavola, J.Sappela, Polymer., 46, 7923, (2005).
- [47] A.Benani, élaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris., (2006).
- [48] Ulmans Encyclopedia technics Chemie, Tome 21, Verlazchimie (1982)
- [49] BM.Copp, Industrial minerals, 3, **43**, (1989).
- [50] S.K.Wason, Synthetics silicas, chapitre 9, in kotz HS, Mile Weski J.V, Handbook of fillers for plastics, VanNostrand Reinhold, NewYork, 165, (1987).
- [51] M.T. Palan, J.C.Garcia, ACD. Barcelo, J.M.Martinez, Int.J.Adv. Mater. 21, 1, (2001).
- [52] G.Wang, L.Zang, G.He, Chinesse Patent (CN1046921).
- [53] Y. Bomal, P.Cochet, B.Dejean, P.Farré, D.Labave, une silice de nouvelle génération, l'Actualité chimique, **1**,42, (1996).
- [54] S. Marces, Architecture multiéchelle et propriétés de nanocomposites, Thèse de Doctorat, Université de Savoie, Grenoble (2003).
- [55] O.Y.Chun, Etude des interactions à l'interface silice-caoutchouc, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse (1994).
- [56] Y.Bomal, L.Guy, L.Stelandre, Ph.Cochet, elastomers reinforcement by precipated silicas, KGK, Kantschuk Gummi, Kunststoff, (2005)
- [57] Y.Bomal, P.Cochet, les silices, Tome1, Ecole Supérieure des Industries de caoutchouc, Paris, Janvier (1998).
- [58] M.Hess, R.Kosfeld, Interphases in Ternary Polymer Composites in: Joseph C. Salamone (ed) Polymeric Materials Encyclopedia CRC-Press, Inc.Boca Raton, Florida, 5, 3309 (1996).
- [59] K.K.Chawla, Composites Materials, 2^d Edition, Springer Verlag, New York, (1998)
- [60] S. Yumashta, M.Shigaraki, Caoutchoucs et Plastiques, N°606, 126(1980).
- [61] V.Arrighi, I.J. Mcewen, H. Qium, M.B Prieto, Polymer., 44,6259, (2003).
- [62] R.H.Ebengon, J.Poly.Sci Polym Phys., 35, 1333, (1997).
- [63] Y.Long, RA.Shanks, J.Appl.Poly.Sci., **62**, 639 (1996).

- [64] Y.S.Lipatov, V.P.Privalko, Vysokomol Soyedin., A14, 1643, (1972).
- [65] VM, Litvinov, AA.Zhdanov, Poly.Sci, 9, 1133, (1987).
- [66] VM.Litvinov, HW.Spiess, Makromol Chem., **192**, 3005, (1991).
- [67] K.Kendell, F.R. Sherliker, Brit.J.Polym., 12, 85, (1980).
- [68] G.C. Eastmond, G.Mucciamillo, Polymer., 23, 164, (1982).
- [69] K.Kendell, F.R. Sherliker, Brit.J.Polym., **12**, 111, (1980).
- [70] Y.li, J.Yu, ZX.Guo, Polym.Int., **52**, 981,(2003).
- [71] D.S.Parker, W.J.Kaufman, D.J.Jenkins, Journal of the Sunitary Engineering Division, **98,** 79, (1972).
- [72] T.Lozano, P.G.Lafleur, M.Gremla, C.Thinobodeam, Poly.Eng.Sci, 44, 880, (2004).
- [73] C.Vanzeveren, Optimisation de la dispersion d'une silice dans un polypropylène, mémoire fin d'étude DEA, Université Catholique de Louvain La Neuve, (2004).
- [74] S.V.Kao, S.G.Mason, Nature., **253**, 619(1975).
- [75] R.L.Powell, S.G.Mason, AI.Ch.EJ, **28**, 286,(1982).
- [76] T.Lozano, P.G.Lafleur, M.Gremla, The Canadian Journal of chemical Engineering.,**80** 1135, (2002).
- [77] MY.Boluk, H.P.Schreiher, Polymer Composites, 10, 215, (1989).
- [78] T.Lozano, P.G.Lafleur, M.Gremla, Poly.Eng.Sci, 42,473, (2002).
- [79] F.Bohin, D.L.Foke, IM. Zloczouer, RubberChem. Technol., 69, 1, (1996).
- [80] J.R.Campanelli, C.Gurer, T.L.Rose, J.E.Varner, Poly.Eng.Sci, 44, 1247,(2004).
- [81] H.Potente, K.Kretschmer, J.Flecke, Poly.Eng.Sci., 42,12, (2002).
- [82] M.H.Mack, Plas.Eng, August, 1990, p.31.
- [83] M.H.Mack, Plas.Eng., April, 1997, p.33.
- [84] P.G.Andersen, in Mixing and compounding of polymers, 680, I.Manas-Zloczower, Z.Tadmor, eds, Hanser, NewYork (1994).
- [85] J.W.Ess, Phd thesis, Brund University, United Kingdom (1989).
- [86] Y.Suetsugu, Int.Poly.Process., 5, 184,(1990).

- [87] Y.Wang, J.S.Huang, J.Appl.Poly.Sci, **60**, 1779, (1996).
- [88] M.Bories, M.Sc, Thesis, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada, (1998).
- [89] R.Gendron, D.Biret, SPE ANTEC Tech Paper.,243, (1997).
- [90] M.M.Momas, J.A Clouse, Thermochimica. Acta, 40, 245, (1989).
- [91] J.E.Sohn, Journal Adhesion., **19**, 15, (1985).
- [92] A.Lazzeri, S.M.zebergad, M.Ricolla, K.Cavalier, R.Roser, Polymer., 46, 827,(2005).
- [93] B.Pukunszky, In Kargen KoccsisJ, editor polypropylene structure, Blends and Composites, London Chapman and Hall (1995), chapter1.
- [94] Z.Bartczak, As.Argon, RE.Cohen, M.Weinberg, Polymer., **40**, 2347,(1999).
- [95] Y.S.Thio, A.S.Argon, R.E.Cohen, M.Weinberg, Polymer., 43, 3661,(2002).
- [96] WC.Zuiderdium, C.Westzean, J.Huetink, R.Gaymands, Polymer., 44, 261,(2003).
- [97] MQ.Zhang, MZ.Rong, HB.Zhang, K.Friedrich, Poly.Eng.Sci, 43, 490, (2003).
- [98] MQ.Zhang, M.Z.Rong, SL.Pan, K.Froidrich, Adv.Comp.Lett, 11, 293,(2002).
- [99] MZ.Rong, MQ.Zhang, YX.Zheng, HM.Zeng, R.Walter, K.Friedrich, J.Mater.Sci.Lett., 19, 1159, (2000).
- [100] J.Zhang, X.Wang, L.Lu, D.Li, X.Yong, J.Appl.Polym.Sci., 87, 381, (2003).
- [101] MN.Xiong, LM Wu, SX.Zhou, B.You, Polym.Int., **51**, 693, (2002).
- [102] L.E.Nielsen, J.Appl.Polym.Sci., **10**, 97, (1966).
- [103] L.Nicolais, M.Narks, Poly.Eng.Sci., 11, 194, (1971).
- [104] MT.Ton that, FP.Sarazin, KC.Cole, M.N.Bureau, J.Denault, Poly.Eng.Sci., 44, 1212, (2004).
- [105] J.S.Bergman, H.Chen, E.P.Giannelis, M.G. Thomas, T.G.Gates, Chem.Commun.,2179, (1999).
- [106] S.Wang, Y.Hu, Q.Zhang, Z.Wang, Z.Chen, W.Far, Materials Letters., **57**, 2675, (2003).
- [107] Z.Yu, M.Yong, Q.Zhang, C.Zhoo, Y.W.Mai, J.Poly.Sci., PartB, Polymer Phys., **41**, 1234, (2003).
- [108] J.F.Laronde, A.M. Rajheb, M.R.Brook, Colloid.Polym.Sci., **281**, 391, (2003).

- [109] N.D.Bikiaris, GZ.Papageorgiou, E.Pavlidou, N.Venrontz, P.Palutzoglou, G.P.Karayamidio, J.App.Polym. Sci., **100**, 2684, (2006).
- [110] SA Khan, RK.Prudhomme, Rev.Chem.Eng, 4, 205, (1987).
- [111] K.Zhang, L.Chen, Y.Li, P.Chi, Poly.Eng.Sci., 44, 1077, (2004).
- [112] H.Ismail, US.Ishuaku, ZA.Ishak, PK.Freakly, Eur.Poly.J, 33, 1, (1997).
- [113] SS.Choi, Polymer Testing, **21**, 201, (2002).
- [114] M.N.Bureau, FP.Sarazin, MT.Ton That, Poly.Eng.Sci., 44, 1142,(2004).
- [115] M.Modesti, A.Brenzetti, D.Bon, S.Besco, Polymer., 46, 10235, (2005).
- [116] D.Garcia, O.Picazo, J.C.Merino, JM..Pastor, Eur.Poly.J., 39, 945, (2003).
- [117] Xu.WB, G.ML, H.PS, China Plastics., 14, 28, (2000).
- [118] X.Liu, Q.Wu, Polymer., **42**, 9,(2001).
- [119] MC.Lopez Quintanilla, SS. Valdés, LF. Ramos de valle, FJ. Reddringuez, J. App. Polym. Sci, **100**, 4748, (2006).
- [120] RA.Korbee, AA.Vangeener, International Patent., No 99/29767(1999)
- [121] N.Hasugawa, H.Okamoto, M.Kato, A.Usuku, N.Sato, Polymer. 44, 2933, (2003).
- [122] M.Kato, M.Matsushita, K.Fukumori, Poly.Eng.Sci., 44, 1205, (2004).
- [123] J.Devaux, M.Sclavons, N.Fedullo, Co.B.Patent Application 0315802, (2003).
- [124] N.Fedullo, M.Sclavon, C.Bailly, JM.Lefebre, J.Devaux, Macromol Symp., 233, 235, (2006).
- [125] B. De.Rooner, Etude des alliages constitués de poly (xylène adipamide) et de Polypropylène fonctionnalisé par l'anhydride maléique, thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain-La-Neuve, (1994).
- [126] Y.Long, RA.Shanks, J.Appl.Poly.Sci., **61**, 1877, (1995).
- [127] J.Jancar, AT.Dibenedetto, J.Mat.Sci., **30**, 1601(1995).
- [128] K.Premphet, P.Horanont, J.Appl.Poly.Sci., 76, 1929, (2000).
- [129] X.Su, Y.Hun, J.Qiao, Y.liu, X.Zhang, T.Gao, Macromol.Mate.Eng, 289, 275, (2004).
- [130] BB.Khatua, DJ.Lee, HY.Kim, JK.Kim, Macromolecules, 37, 2454, (2004).
- [131] SS.Ray, S.Pouliot, M.Bousnina, LA.Utracki, Polymer, 45, 8403, (2004).

- [132] H.Lee, PD.Fasalo, WR.Radgers, DR.Paul, Polymer, 46, 11673, (2005).
- [133] S.Wu, J.App.Poly.Sci., **35**, 549, (1988).
- [134] S.Wu, Polymer., **26**, 1855,(1985).
- [135] JW.Liu, A.Hassan, AR.Rahmat, MU.Wahit, J.Appl.Polym.Sci., 99, 3441,(2006).
- [136] KY.Lee, LA.Goettla, Poly.Eng.Sci., 44, 1103, (2004).
- [137] M.Marti, A.Baridyopadhyuy, AK.Bhownick, J.App.Polym.Sci., 991645, (2006).
- [138] S.Mehta, FM.Mirabella, K.Rufner, A.Bafua, J.Appl.Polym.Sci, 92, 928, (2004).
- [139] JK.Mishra, KJ.Wang, CS.Hu, Polymer., 46, 1995, (2002).
- [140] WS.Chow, US.Ishiaku, ZA.Mohd Ishak, J.Karger-Kocsis, AA. Apostolav, J.Appl. Polym.Sci., **91**, 175, (2004).
- [141] WS.Chow, ZA.Mohd Ishak, J.Karger-Kocsis, AA. Apostolav, US.Ishiaku, Polymer, 44, 7427, (2003).
- [142] WS.Chow, ZA.Mohd Ishak, J.Karger-Kocsis, US.Ishiaku, Eur.Polym.J, 41, 687, (2005).
- [143] TC.Yu, Poly.Eng.Sci.,41, 656, (2001).
- [144] M.Gahleitner, K.Beinreitner, M.Neissel, J.Appl.Polym.Sci., 53, 283, (1994).
- [145] MA.Khan, G.Hinrichsen, L.Drzil, J.Mater.Sci.Lett., **20**, 1711, (2001).
- [146] V.Khunova, J.Hurst, I.Janigova, V.Smatko, Polym.Int., 18,501, (999).
- [147] SY.Lee, JD.Lee, SM.Yong, J.Mater.Sci., **34**, 1233, (1999).
- [148] Y.Li, J.Yu, ZX.Guo, J.Appl.Polym.Sci., 84, 827, (2002).
- [149] AL.Marinelli, RE.Bretas, J.Appl.Polym.Sci., 87, 916, (2003).
- [150] W.Xu, R.Huang, B.Cai, W.Fan, China. Plastics., 12, 30, (1998).
- [151] M.Sumita, Y.Tsukumo, K.Miyasaki, K.Ishikawa, J.Mater.Sci., 18, 1758, (1983).
- [152] B.Pukanszky, Particulate filled Polypropylene composite dans 'Polypropylene: An A-Z Reference, J.Karger Kocsis, Kluwer Publishers, Dordrecht (1999), p 574.
- [153] P.C. Lebaron, Z. Wang, T.J.Pinnavaia., Appl. Clay, Sci., 15, 12 (1999).
- [154] RA. Vaia, KD.Jandt, EJ.Karmer, EP.Giannelis, Macromolecules., 28, 8080 (1995).

- [155] M.Kawasumi, N.Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A.Okada, Macromolecules., **30**, 6333 (1997).
- [156] C.M. Koo, M.J., Kim, M.H, Choi, S.O, Kim., I.J. Chung, J. Appl. Polym. Sci., **88**, 1526 (2003).
- [157] W.Lertwimolnun, B. Vergnes, Rhéologie, 5, 27, (2004).
- [158] J.L.Ramier, Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge polymère, Influence de la morphologie, Thèse Doctorat, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), (2004).
- [159] MW.Lertwimolnun, Réalisation de nanocmposites polypropylène/argile par extrusion, thèse de Doctorat, Ecole de Mines de Paris, (2006).
- [160] G.Heinrich, M.Khipell, Adv.Polym.Sci, **160**, 1, (2002).
- [161] CW.Macosko, Ch.3: Linear viscoelasticity in: Rheology-Principles, measurements and Applications, New york, VCH, 109, (1999).
- [162] S.Caillère, S.Henari, M.Rautureau, Minéralogie des argiles.1, Structure et Propriétés Physico chimiques, 2^{éme} Edition, Mason, (1992).
- [163] S.Laribi, JM.fleureau, JL.Gressierd, WK.Arguib, Rheo.Acta., 44, 262, (2005).
- [164] PF.Luckham, S.Rossi, Adv.Colloid.Interface.Sci.,82, 43, (1999).
- [165] DM.Morve, RC.Reynolds, X-ray diffractions and the identification and analysis of clays minerals, 2^{éme} Edition, Oxford University Press, (1997).
- [166] M.Dorget, Propriétés Rhéologiques des composés silice/silicone, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourrier, Grenoble, (1995).
- [167] E.Konton, M.Niaonnakis, Polymer., 47, 1267, (2000).
- [168] M.Astruc, V.Collin, S.Rush, P.Navard, E.Parvral-Disdier, J.Appl.Polym.Sci., 91, 3292, (2004).
- [169] A.Margolura, S.Wu, Polymer., **29**, 2170, (1988).
- [170] W.Qui, X.Mai, H.Zeng, J.Appl.Polym.Sci, 77, 2974, (2000).
- [171] S.Ek, A.Root, M.Reussa, L.Niinisto, Thermochimica. Acta., 379, 201, (2001).
- [172] MQ.Zhang, MZ.Rong, HM.Zeng, S.Schmitt, B.Wetzel, K.Friedrick J.Appl.Polym.Sci., 80, 2218, (2001).
- [173] G.Wypych, Handbook of fillers, 2nd ed.Toronto, Chem Tech Publishing, 890, (1999).
- [174] ACC. Esterves, AMB.Timmons, JA.Martins, W.Zhang, JV.Pinto, T.Trindade, Composites, **36**, 51, (2005).

- [175] SH.Kim, SH.Ahu, T.Hirai, Polymer, 44, 5625, (2003).
- [176] Y.Liu, M.Kontopoulou, Polymer, 47, 7731, (2006).
- [177] F. Yang, Y.Ou, Z.Yu, J.Appl.Polym.Sci., **69**, 355, (1998).
- [178] J.Jancar, A.Diunselmo, AT.Dibendetto, Polym.Eng.Sci., 32, 1394, (1992).
- [179] R.Walter, K.Friedrick, V.Privalko, K.Savadori, J.Adhesion., 64, 87, (1997).
- [180] HL.Cox, J.Britt, J.Appl.Phys, **3**, 72, (1952).
- [181] C.Ding, D.Jia, H.He, B.Guo, H.Hong, Polym.Test, 24, 7465, (2001).
- [182] C.Park, D.Park, J.Lim, H.Kim, Polymer, 42, 7465,(2001).
- [183] M.Garcia, GV.Viliet, S.Jain, BAG.Schrauwen, A.Sarkissov, WE.Vanzyl, B.Boukamp Adv.Mater. Sci, 6, 169, (2004).
- [184] HJ.Zhou, MZ.Rong, MQ.Zhang, WH.Ruan, K.Friedrick, Polym.Eng.Sci, 47,499, (2007).
- [185] J.Li, C.Zhou, G.Wang, W.Yu, Y.Tao, Y.Liu, Polym.Compos, 24, 323, (2003).
- [186] CT.Johnston, DL.Bisah, J.Eckert, LA.Brown, J.Phys.Chem., 104, 8080(2000).
- [187] A.Melouki, mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, (1998).
- [188] MA. Yong, QF.Li, LQ. Zhang, YP.Wu, Polymer.J, 39, 48(2007).
- [189] FC.Chiu, SM.liu, JW.Chen, PH.Chu, Wiley interscience, (2004).
- [190] Y.Wang, J.Jyewang, Poly.Eng.Sci, 39, 190(1999).
- [191] TG.Gopakier, JA.Lee, M.Kontopoulou, JS.Parent, Polymer, 43, 5483, (2002).



ANNEXE A-1. Valeurs statistiques de la distribution de la taille des particules des différents échantillons PP/SiO_2 .

ANNEXE A-1-1. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂ préparé sur mélangeur interne.

Fonction statistique	Aire	Périmètre	Diamètre	N° de classe	N° de particule
Unité de	μm²	um	moyen	Classe	
base	μπ	μm	μm		
Minimum	1,10	2,94	1,47	2	1
Maximum	21047,10	1709,79	205,26	200	22278
Moyenne	28,90	13,96	4,46	4,80	11139,50
Somme	643047,74	311027,92	99449,03	107102	248165781

ANNEXE A-1-2. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂/PP-g-MA préparé sur mélangeur interne.

Fonction statistique	Aire	Périmètre	Diamètre moyen	N° de classe	N° de particule
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	8328,49	679,08	147,27	147	16746
Moyenne	24,32	13,56	4,44	4,79	8373,50
Somme	407245,95	227108,73	74517,62	80254	140222631

ANNEXE A-1-3. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂/GMS préparé sur mélangeur interne.

Fonction statistique	Aire	Périmètre	Diamètre moyen	N° de classe	N° de particule
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	3142,27	588,96	88,80	133	10752
Moyenne	18,12	11,78	3,98	6,02	5376,5
Somme	194809,22	126680,49	42866,89	64703	57808128

ANNEXE- A-1-4. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂/EAA préparé sur mélangeur interne.

Fonction	Aire	Périmètre	Diamètre	N° de classe	N° de
statistique			moyen		particule
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	0,48	1,47	2	1
Maximum	17076,17	266,38	183,30	173	24674
Moyenne	23,33	2,16	4,16	4,51	12337,50
Somme	575702,73	53227,57	102584,42	111217	304415475

ANNEXE A-1-5. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO₂ préparé par extrusion.

Fonction	Aire	Périmètre	Diamètre	N° de	N° de particule
statistique			moyen	classe	
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	4074,88	855,16	105,45	115	17742
Moyenne	16,62	12,06	3,90	4,97	8871,50
Somme	294813,98	213909,79	69269,04	88157	157398153

ANNEXE A-1-6. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite $PP/SiO_2/GMS$ préparé par extrusion .

Fonction	Aire	Périmètre	Diamètre	N° de	N° de particule
statistique			moyen	classe	
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	603,33	292,79	54,94	64	10108
Moyenne	7,31	8,89	3,13	4,09	5054,5
Somme	73924,19	89886,45	31641,81	41310	51090886

ANNEXE A-1-7. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/SiO_2 préparé par extrusion .

Fonction	Aire	Périmètre	Diamètre	N° de	N° de particule
statistique			moyen	classe	
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	1116,75	326,61	47,02	53	14042
Moyenne	8,02	8,80	3,19	4,18	7021,5
Somme	112683,26	123571,86	44847,22	58693	98595903

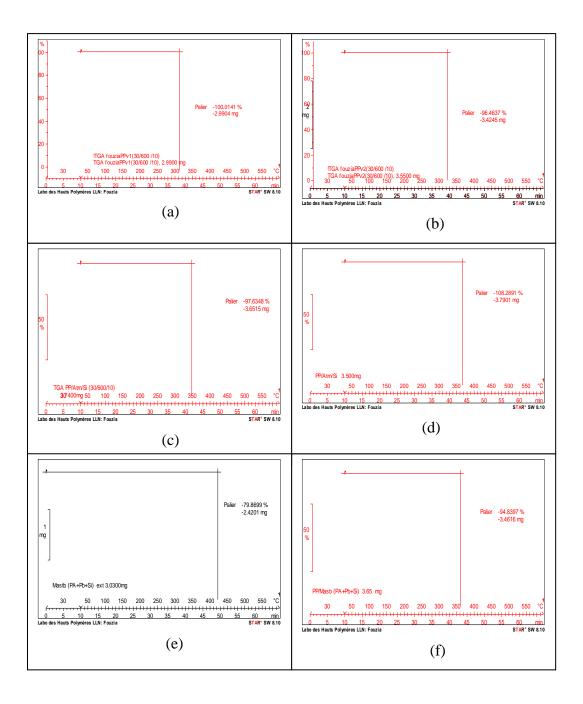
ANNEXE A-1-8. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/mast(PA/SiO₂) préparé par extrusion .

Fonction statistique	Aire	Périmètre	Diamètre moyen	N° de classe	N° de particule
Unité de	μm²	μm	μm		
base					
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	576,25	149,14	34,47	40	12751
Moyenne	4,32	6,12	2,41	3,28	6376
Somme	55113,86	78020,03	30714,77	41842	81300376

ANNEXE A-1-9. Résultats de la distribution de la taille des particules du composite PP/mast(PA/SiO₂)préparé par extrusion suivi de l'injection.

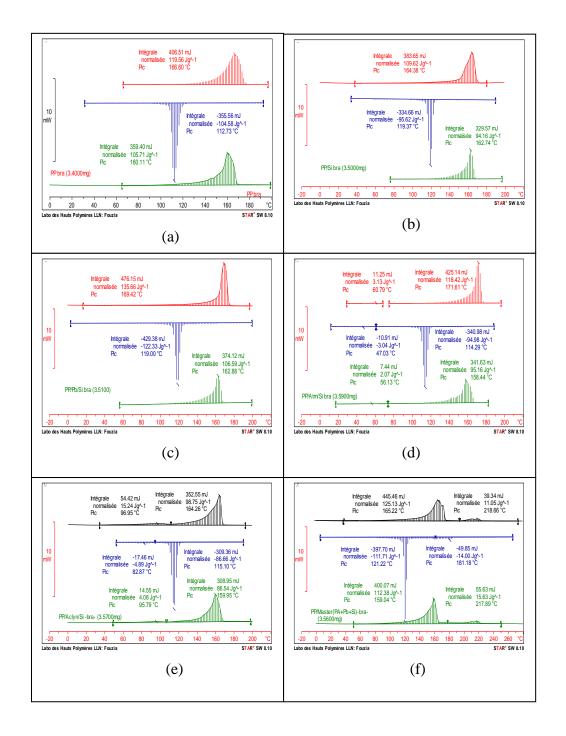
Fonction statistique	Aire	Périmètre	Diamètre moyen	N° de classe	N° de particule
Unité de base	μm²	μm	μm		•
Minimum	1,08	2,94	1,47	2	1
Maximum	185,22	142,38	32,00	38	7124
Moyenne	3,20	5,59	2,21	3,02	3562,5
Somme	22792,06	39875,83	15778,24	21537	25379250

ANNEXE A-2. Stabilité thermique des échantillons PP/SiO₂.

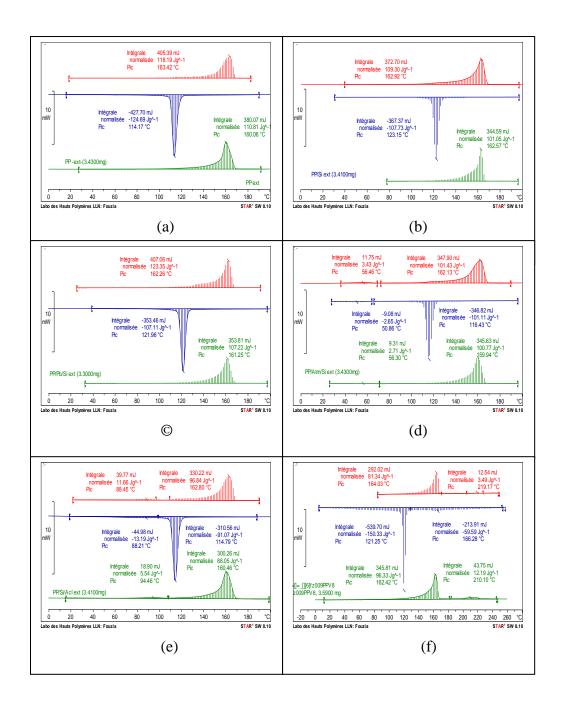


ANNEXE A-2-1. Thermogrammes ATG des différents composites préparés par extrusion suivi d'injection , (a) PP/SiO₂, (b) PP/SiO₂/PP-g-MA, (c) PP/SiO₂/GMS, (d) PP/SiO₂/EAA , (e) PA/SiO₂/PP-g-MA et (f) PP/mast (PA/SiO₂).

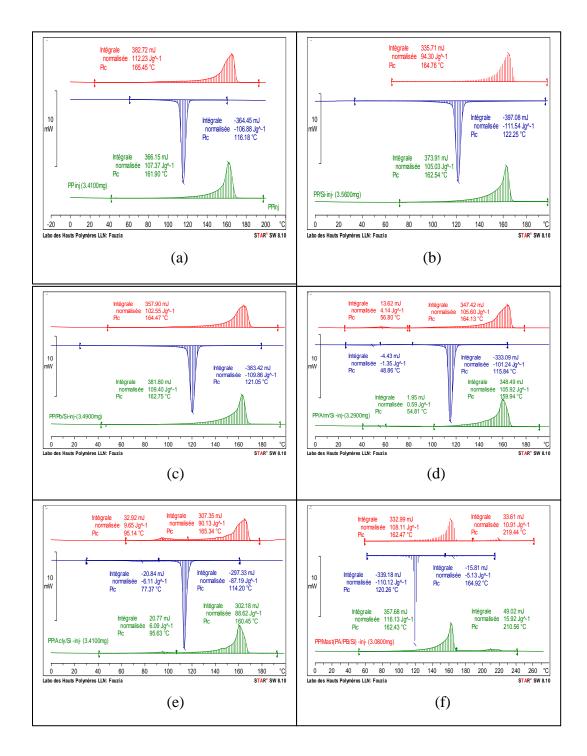
ANNEXE A-3. Analyse thermique Différentielle durant la transformation non isotherme des composites PP/SiO₂.



ANNEXE A-3-1. Thermogrammes DSC des différents composites préparés sur mélangeur interne, (a) PP, (b) PP/SiO₂, (c) PP/SiO₂/PP-g-MA, (d) PP/SiO₂/GMS, (e) PP/SiO₂/EAA et (f) PP/mast(PA/SiO₂).



ANNEXE A-3-2. Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion bivis, (a) PP, (b) PP/SiO₂, (c) PP/SiO₂/PP-g-MA, (d) PP/SiO₂/GMS, (e) PP/SiO₂/EAA et (f) PP/mast (PA/SiO₂).



ANNEXE A-3-3. Thermogrammes DSC des différents composites préparés par extrusion suivi de l'injection (a) PP, (b) PP/SiO₂, (c) PP/SiO₂/PP-g-MA, (d) PP/SiO₂/GMS, (e) PP/SiO₂/EAA et (f) PP/mast (PA/SiO₂).

Abstract

The main objective of this work is to prepare and to study polypropylene /untreated silica composites (PP/SiO₂) by mixing in the melt state. A new processing method is developed and is used in order to reduce the size of aggregates of silica from the micrometer to the nanometre scale. This method is based on injection of water into a twin screw extruder with the incorporation of a second polar polymer phase. The effects of different compatibilizers, processing methods and conditions have been evaluated to understand the mechanisms of dispersion and quality of the polymer-filler interface. Studies of morphology, rheological behaviour, mechanical and thermal properties of PP/SiO₂ composites were also evaluated to determine the parameters for obtaining a material with optimal properties. The state of dispersion showed the presence of individual particles and aggregates particles which have a size of 200nm for the composite containing the second polar phase of polyamide. An improvement of the dispersion and impact strength was also observed in the presence of glycerol monostearate (GMS) compatibilizer. While the presence of PP-g-MA coupling agent led to an increase in the tensile strength and modulus. All the mechanical properties have been improved with the second phase of polyamide compatibilizer, the change of thermal and rheological behaviour was observed to be directly dependent on the state of dispersion. Thermal parameters indicate also that silica plays the role of nucleation agent for PP matrix. In the second part of this work PP/clay composites were also prepared by solution blending process and in the melt state. The compounds were investigated by Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR), and optical microscopy. The rheological, thermal and mechanical properties were evaluated to study the effect of PP-g-MA compatibilizer, stearic acid treatment and the type of clay (montmorillonite and kaolin) on the interfacial interaction and the degree of dispersion of fillers particles in PP matrix. The presence of polar groups of coupling agent gives a better dispersion and thermal properties show that clay acts also as nucleation agent for PP matrix.

Key Words: silica, montmorillonite, kaolin, polypropylene, dispersion, processing, nanocomposites.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة وتشكل مركبات البولي بر وبيلان / السيليكا غير المعالجة (PP/SiO₂) عن طريق الخلط في حالة الهوبان. تقنيه جديدة للتجهيز وضعت واستخدم ت من اجل تحويل جسيمات السيليكا من المجال المكر ومتري إلى المجال الذي تقدر جسيماته بالنانومترات، وهذه الطريقة تقوم على استعمال الماء في معدات التجهيز الصناعي مع مركب قطبي البوليي أميد. قمنا بدر اسة الآثار المترتبة على استعمال الأنواع المختلفة من المواد الموافقة له ذه المركبات وكذلك لوجيه وخصائص ريبولوجية، ميكانيكية وحرارية للمركبات PP/SiO₂ أجريت لتحديد معايير للحصول على المواد ذات الخصائص الامثل. الحالة المورفو لوجيه أظهرت وجود جزيئات فردية و جزيئات مجمعة ذات حجم 200 نم موجودة داخل المناطق القطبية للبولي أميد تحسن في الحالة المورفو لوجيه ومقاومة الصدمة لوحظ أيضا مع وجود نوع من المادة الموافقة الجلسرين مونوستيارات (GMS). ولئن كان وجود المادة الموافقة PP-g-MA أدى إلى زيادة في مقاومة الشدة، لوحظ أن جميع الخواص الميكانيكية قد تحسنت مع وجودا البولي أمبد ، كما لوحظ أن الخصائص الربيولوجية و الحرارية يرتبط ارتباطا مباشرا بجالة التشتت و الحالة المورفو لوجيه. الخصائص الحرارية في هذه الدراسة أثبتت أن السليكا تشكل عاملا من عوامل الالتقاء في النواة بالنسبة للبوليبروبيلان. في الجزء الثاني من هذا العمل تم تشكل و دراسة مركبات البولي بر وبيلان / كلاي (PP/Clay) عن طريق المزج في المحلول و عن طريق الخلط في حالة الهوبان وقد تم إجراء التحليل بالأشعة FTIR، وكذلك دراسات مورفو لوجية و حرارية وخصائص ريبولوجية ، ميكانيكية من اجل تقييم تأثير المادة الموافقة (PP-g-MA) و الحامض الدهني(acide stéarique) ونوعية الطين (PP-g-MA) و الكاولين) على التفاعل ودرُجة تشتت الجسيمات . المادة الموافقة PP-g-MA أعطت أفضل تشتت الخصائص الحرارية في هذه الدر اسة أثبتت أن الكلاى يشركل كذلك عاملا من عوامل الالتقاء في النواة للبوليبر وبيلانPP.

الكلمات المفاتيح: السليكا، كلاي، مانتموريونيت، البوليبروبيلان، التشتت، التحويل، المركبات النانومترية.