

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

**MEMOIRE**

Présenté à

**LA FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**

Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

Option : Génie chimique

Par

M<sup>ELLE</sup> GHARZOULI NORA

**THEME**

**Rôle du Peroxyde dans la Promotion de l'Adhésion  
Polypropylène/CaCO<sub>3</sub> : Influence de la Nature des Zones Interfaciales  
sur les Propriétés Mécaniques, Rhéologiques et Thermiques**

Soutenu le :

Devant la commission d'examen :

**Président :** N.HADDAOUI, Professeur, Université Ferhat ABBAS, Sétif  
**Rapporteur :** R.DOUFNOUNE, Maître de conférences, Université Ferhat ABBAS, Sétif  
**Examineurs :** B.DJELLOULI, Professeur, Université Ferhat ABBAS, Sétif  
T.BENANIBA, Professeur, Université Ferhat ABBAS, Sétif  
**Membre invité :** E.BENTOUHAMI, Maître de conférences, Université Ferhat ABBAS, Sétif

## **AUANT PROPOS**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de physico-chimie des hauts polymères (LPCHP) sous la direction de monsieur N. Haddaoui, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif. Je le remercie pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son équipe, je lui exprime ma reconnaissance d'avoir eu confiance en mes capacités. Aussi je le remercie pour avoir bien voulu présider mon jury de mémoire.*

*Un grand merci à mademoiselle R. Doufnoune, Maitre de conférences à l'université Ferhat Abbas de Sétif, parce qu'elle a été à l'origine d'un grand tournant dans ma recherche scientifique et d'un regain de motivation grâce à sa disponibilité et sa bienveillance, aussi pour avoir assuré la lourde tâche d'être mon rapporteur et de m'avoir initiée à la recherche sur les polymères.*

*Je voudrais remercier également les membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à mon travail*

*J'exprime ma profonde gratitude envers mon enseignant monsieur B. Djellouli, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour ses encouragements.*

*Je remercie vivement monsieur T. Benaniba, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, pour son soutien et sa sympathie.*

*Mention spéciale à monsieur E. Bentouhami, Maitre de conférences à l'université Ferhat Abbas de Sétif, qui m'a beaucoup aidé dans les moments difficiles. Je le remercie pour avoir accepté d'être membre invité.*

*Mes remerciements vont aussi à mes amies G. Ghania et B. samira mais spécialement à B. Karima qui a partagé le quotidien de ces deux années avec ses moments de joie et de peine.*

*Durant ce mémoire, j'ai eu le plaisir de travailler avec les deux étudiants : T. Khabeb et L. kacem, leur travail a énormément contribué à ce mémoire. Je ne saurais oublier l'étudiant H. bayada pour son aide.*

*Enfin merci à ma famille qui n'a jamais cessé de me soutenir, je lui dois beaucoup : Une grande tendresse surtout envers mes sœurs. Aussi je voudrais profiter de ce manuscrit pour remercier tous ceux, qui de près ou de loin, ont contribué à ce travail.*

## TABLE DES MATIERES

|   |      |
|---|------|
| Avant-propos.....   | i    |
| Table des matières.....   | ii   |
| Liste de figures.....   | vii  |
| Liste des tableaux.....   | xiii |
| <b>Introduction générale</b> .....  | 1    |
| <b>Partie Théorique</b>   |      |
| <b>I. Le polypropylène et sa dégradation contrôlée par les peroxydes</b> .....              | 4    |
| I.1. Historique.....  | 4    |
| I.2. Formule et structure du polypropylène.....   | 6    |
| I.2.1 .La structure du polypropylène.....   | 6    |
| I. 2.2 Morphologie du polypropylène.....  | 7    |
| I.3. Propriétés du polypropylène.....   | 8    |
| I.3.1. Propriétés mécaniques.....   | 8    |
| I.3.1. 1. Influence de la masse molaire sur le comportement mécanique du polypropylène..... | 10   |
| I.3.2. Propriétés thermiques.....   | 10   |
| I.3.3. Propriétés physiques.....  | 11   |
| I.3.4. Propriétés chimiques.....  | 12   |
| I.3.5. Propriétés électriques.....  | 12   |
| I.3.6. Propriétés rhéologiques.....   | 12   |
| I.3.7. Dégradation thermique du polypropylène.....  | 13   |
| I.4. Dégradation du polypropylène par le peroxyde.....                                      | 13   |
| I.4.1. La rhéologie contrôlée des polypropylènes .....                                      | 16   |
| I.4.2. Peroxydes .....  | 16   |
| I.4.2. 1. Les peroxydes organiques.....   | 17   |
| I.4.2.2. Domaines d'application des peroxydes.....  | 17   |
| I.4.2.3. Sélection des peroxydes.....   | 18   |
| I.4.2.4. Conditions de la dégradation.....  | 19   |
| I.4.2.4.1. Mécanisme de dégradation du polypropylène par le peroxyde de dicumyle.....       | 19   |

|  |    |
|--|----|
| I.5. Illustrations de quelques effets des peroxydes sur le polypropylène.....  | 20 |
| <b>II. Aperçu sur les charges et les leurs utilisations dans les polyoléfines.....</b>                                   |    |
| II.1. Introduction.....  | 22 |
| II.2. Définition des charges.....  | 22 |
| II.3. Classification des charges.....  | 23 |
| II.3.1. Classification selon l'origine des charges.....  | 23 |
| II.3.2. Classification par objectif.....   | 24 |
| II.3.3. Choix du type de charge.....   | 24 |
| II.4. Carbonates de calcium.....   | 25 |
| II.4.1. Procède de fabrication de carbonate de calcium.....  | 26 |
| II.4.2. Propriétés du carbonate de calcium.....  | 27 |
| II.4.3. Utilisation du carbonate de calcium dans les polyoléfines.....   | 28 |
| II.4.4. Comportements de polyoléfines chargées.....  | 29 |
| II.4.4.1. Comportements thermique et électrique .....  | 29 |
| II.4.4.2. Comportements mécaniques.....  | 32 |
| II.4.4.3. Propriétés physico-chimiques des composites.....   | 33 |
| II.4.4.4. Résistance à la photodégradation.....  | 34 |
| II.4.5. Avantages et inconvénients.....  | 35 |
| <b>III. Traitement de surface des carbonates de calcium et les agents de couplage.....</b>                               |    |
| III .1. Introduction.....  | 37 |
| III.2. Agents mouillants.....  | 38 |
| III.2.1. Définition.....   | 38 |
| III.3. Agents de couplage.....   | 40 |
| III.3.1. Définition.....   | 40 |
| III.3.2. Les organotitanates et / ou les organozirconates.....   | 40 |
| III.3.2.1. Mécanisme de couplage.....  | 41 |
| III.4. Dosage des organotitanates et/ou organozirconates.....  | 42 |
| III.5. Stabilité thermique et solvolytique des organotitanates et/ou organozirconates.....                               | 42 |
| III.6. Illustration de quelques effets des organotitanates et/ou organozirconates sur les propriétés des composites..... | 43 |

|   |           |
|---|-----------|
| III.7. Quand doit –on utiliser un titanate ou un zirconate ?.....   | 44        |
| III.8. Organosilanes.....   | 45        |
| III.8.1. Définition.....  | 45        |
| III.8.2. Réactivité chimique des organosilanes.....   | 45        |
| III.8.3. Mécanisme d’hydrolyse.....   | 46        |
| III.8.4. Mécanisme de condensation.....   | 48        |
| III.8.5. Mécanisme de couplage avec les charges.....  | 50        |
| III.8.5. 1. Hydrolyse.....  | 50        |
| III.8.5. 2. Condensation partielle.....   | 50        |
| III.8.5. 3. Condensation totale.....  | 50        |
| III.9. Stabilité thermique et solvolytique des organosilanes .....  | 51        |
| III.10. Illustration de quelques effets des organosilanes sur les propriétés des composites.....                    | 51        |
| III.11. Techniques de caractérisation du recouvrement de surface.....   | 54        |
| <b>IV. Matériaux composites particuliers (interface/interphase).....</b>  | <b>56</b> |
| IV.1. Introduction.....   | 56        |
| IV.2. Les constituants d’un matériau composite.....   | 57        |
| IV.2.1. Le renfort .....  | 57        |
| IV.2.2. La matrice.....   | 57        |
| IV. 3. Classification des composites .....  | 57        |
| IV.3.1. Matrices organiques.....  | 58        |
| IV.4. Comportement mécanique des composites particuliers.....   | 60        |
| IV.4.1. Module.....   | 60        |
| IV.4.2. Ecart à la linéarité.....   | 61        |
| IV.4.3. Endommagement et propriétés ultimes.....  | 62        |
| VI.4.4. Approches au seuil d’écoulement.....  | 63        |
| IV.4.5. Poursuite de la déformation.....  | 64        |
| IV.5. Notion d’interface et /ou d’interphase.....   | 65        |
| IV.6. Illustration de quelques travaux de mise en évidence de l’interface et/ou de l’interphase charge/matrice..... | 66        |

|   |    |
|---|----|
| <b>Partie Expérimentale</b> .....   |    |
| <b>V. Matériaux et techniques</b> .....   | 70 |
| V.1. Matériaux utilisés .....   | 70 |
| V.1.1. Résine.....  | 70 |
| V.1.2. Charge.....  | 70 |
| V.1.2.1. Propriétés physico-chimiques de la charge.....                             | 70 |
| V.1.3. Agents de couplage.....  | 72 |
| V.1.3.1. Organosilanes .....  | 72 |
| V.1.3.2. Organozirconate .....  | 73 |
| V.1.4. Peroxyde.....  | 73 |
| V. 2.Traitement de surface de CaCO <sub>3</sub> par les organosilanes.....          | 74 |
| V. 2.1. Optimisation des concentrations des organosilanes (dosage) .....            | 76 |
| V. 2.2. Optimisation des concentrations du carbonate de calcium (dosage).....       | 77 |
| V.3. Elaboration des matériaux composites .....                                     | 77 |
| V.4. Techniques expérimentales.....   | 78 |
| V.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....                | 78 |
| V.4.2. Comportement rhéologique des composites.....                                 | 79 |
| V.4.3.Comportement mécanique des composites.....                                    | 80 |
| V.4.3.1. Essais de traction.....  | 80 |
| V.4.3.2. Résistance au Choc.....  | 80 |
| V.4.4. Comportement thermique des composites.....                                   | 81 |
| V.4.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....                          | 81 |
| V.4.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....                                     | 81 |
| <b>VI. Résultats et discussions</b> .....   | 82 |
| VI.1. Composition chimique.....   | 82 |
| VI.2. Caractéristiques physiques.....   | 82 |
| VI.3. Mécanisme de greffage des agents de couplage sur le carbonate de calcium..... | 84 |
| VI.3. 1. Mécanisme de greffage des organosilanes sur le carbonate de calcium.....   | 84 |

|   |     |
|---|-----|
| VI.3.2. Greffage de l'organozirconate sur le carbonate de calcium.....  | 86  |
| VI.4. Optimisation des concentrations des agents de couplage (dosage).....                                    | 87  |
| VI.5. Optimisation des taux de CaCO <sub>3</sub> (dosage).....  | 90  |
| VI.6. Conditions d'élaboration des matériaux composites.....  | 92  |
| VI.7. Caractérisation du dépôt des agents de couplage sur le carbonate de calcium par IRTF.....               | 93  |
| VI.7.1. Caractérisation du dépôt du Silquest A-1100 sur le carbonate de calcium.....                          | 93  |
| VI.7.2. Caractérisation du dépôt du Dow Corning Z-6020 sur le carbonate de calcium.....                       | 94  |
| VI.7.3. Caractérisation du dépôt du Ken-React NZ-44 sur le carbonate de calcium.....                          | 95  |
| VI.8. Caractérisation spectrale du polypropylène et du polypropylène malaxe avec le peroxyde de dicumyle..... | 96  |
| VI.9. Comportement rhéologique des composites.....  | 98  |
| VI.9.1. Courbes d'écoulement.....   | 98  |
| VI.9.2. Energie d'activation d'écoulement.....  | 131 |
| VI.9. 3. Comportement Mécanique des composites.....   | 134 |
| VI.9.3.1. Comportement en traction.....   | 134 |
| VI.9.3. 2. Résistance au choc.....  | 144 |
| VI.10. Comportement thermique des composites.....   | 151 |
| VI.10.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....  | 151 |
| VI.10.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....   | 153 |
| <b>Conclusions générales et recommandations</b> .....   | 155 |
| Références bibliographiques.....  | 157 |

## LISTE DES FIGURES

- Figure I-1 :** Répartition de la production par type de produits et les différents domaines d'application
- Figure I -2 :** Macromolécule de polypropylène
- Figure I -3 :** Structure du polypropylène
- Figure I -4 :** Configuration du polypropylène
- Figure I -5 :** Lamelles cristallines et zones amorphes
- Figure I -6 :** Schéma de structure semi-cristalline des polymères
- Figure I -7 :** La contrainte en fonction de la déformation du polypropylène
- Figure I-8 :** L'effet de la température sur les propriétés mécaniques du PP
- Figure I -9 :** Mécanisme de dégradation par le peroxyde
- Figure I- 10 :** Schéma réactionnel général de la **CRPP**
- Figure I -11 :** Simulation et résultats expérimentaux des masses moléculaires moyennes en poids  $M_w$  et MWD de CRPP en fonction de la concentration du peroxyde
- Figure I -12 :** Méthode de l'introduction du peroxyde
- Figure I -13 :** Réaction macroradicalaire après l'attaque du peroxyde: chaîne de dégradation du PP et recombinaison du PE
- Figure I -14 :** Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle
- Figure II.1 :** **a)** Module d'élasticité (flexion 4 points) et **b)** résistance au choc Charpy à 0°C (Epr. Entaillée) du PP chargé
- Figure II.2 :** Mécanisme de cavitation par intersection de bandes de cisaillement
- Figure III-1 :** Mécanisme d'adhésion résine-substrat fonctionnel
- Figure III-2 :** Réaction d'un agent de couplage titanate à la surface d'une substance inorganique porteuse de protons
- Figure III-3 :** Evolution de **a)** la résistance au choc et **b)** du module des composites PP/CaCO<sub>3</sub> avec différentes concentrations de Lica 12
- Figure III-4 :** Evolution de la déformation à la rupture des composites PP/CaCO<sub>3</sub> avec différentes concentrations de Lica 12
- Figure III-5 :** Mécanisme de couplage polymère/charge par l'intermédiaire d'un organosilane
- Figure III-6 :** Mécanisme d'hydrolyse et de condensation d'un organosilane sur une surface inorganique
- Figure III-7 :** Evolution de la vitesse de la réaction d'hydrolyse de différents organosilanes

- Figure III-8 :** Variation du coefficient de vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH
- Figure III-9 :** Stabilité thermique relative des organosilanes
- Figure III-10 :** Structure et liaison interfaciale du  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxy silane hydrolysé à la structure de  $\text{CaCO}_3$
- Figure IV -1 :** Matériau composite
- Figure IV -2 :** Evolution du module de conservation
- Figure IV -3 :** Mécanisme de déformation
- Figure IV -4 :** Distribution des contraintes au voisinage d'une particule sphérique rigide
- Figure IV -5 :** Schéma interface/interphase
- Figure V-1 :** Les différentes étapes de l'analyse chimique de  $\text{CaCO}_3$
- Figure V-2 :** Les différentes étapes d'imprégnation de  $\text{CaCO}_3$  par les organosilanes
- Figure V-3 :** Les différentes étapes d'imprégnation de  $\text{CaCO}_3$  par l'organozirconate
- Figure V-4 :** Description de la méthodologie expérimentale
- Figure VI-1 :** Diffractogramme RX de  $\text{CaCO}_3$
- Figure VI-2 :** Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium avec la concentration du Silquest A-1100
- Figure VI-3 :** Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium avec la concentration du Dow Corning Z-6020
- Figure VI-4 :** Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium avec la concentration du Ken-React NZ-44
- Figure VI-5 :** Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non avec le Silquest A-1100 en fonction du taux de  $\text{CaCO}_3$
- Figure VI-6 :** Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non avec le Dow Corning Z-6020 en fonction du taux de  $\text{CaCO}_3$
- Figure VI-7 :** Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non avec le Ken-React NZ-44 en fonction du taux de  $\text{CaCO}_3$
- Figure VI-8 :** Spectres IRTF (a) Silquest A-1100 pur, (b)  $\text{CaCO}_3$  brut et (c)  $\text{CaCO}_3$  traité avec le Silquest A-1100
- Figure VI-9 :** Spectres IRTF (a) Dow Corning Z-6020 pur, (b)  $\text{CaCO}_3$  brut et (c)  $\text{CaCO}_3$  traité avec le Dow Corning Z-6020
- Figure VI-10 :** Spectres IRTF (a) Ken-React NZ-44 pur, (b)  $\text{CaCO}_3$  brut et (c)  $\text{CaCO}_3$  traité avec le Ken-React NZ-44
- Figure VI-11 :** Spectres IRTF (a) polypropylène vierge, (b) polypropylène malaxé en présence du peroxyde de dicumyle

- Figure VI-12 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> non traité à 200°C
- Figure VI-13 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> non traité à 220°C
- Figure VI-14 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% A-1100 à 200°C
- Figure VI-15 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% A-1100 à 220°C
- Figure VI-16 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100 à 200°C
- Figure VI-17 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100 à 220°C
- Figure VI-18 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100 à 200°C
- Figure VI-19 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100 à 220°C
- Figure VI-20 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-21 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-22 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-23 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-24 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-25 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 220°C

- Figure VI-26 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% NZ-44 à 200°C
- Figure VI-27 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% NZ-44 à 220°C
- Figure VI-28 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% NZ-44 à 200°C
- Figure VI-29 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% NZ-44 à 220°C
- Figure VI-30 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% NZ-44 à 200°C
- Figure VI-31 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% NZ-44 à 220°C
- Figure VI-32 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> non traité à 200°C
- Figure VI-33 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> non traité à 220°C
- Figure VI-34 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% A-1100 à 200°C
- Figure VI-35 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% A-1100 à 220°C
- Figure VI-36 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100 à 200°C
- Figure VI-37 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100 à 220°C
- Figure VI-38 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100 à 200°C
- Figure VI-39 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100 à 220°C
- Figure VI-40 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 200°C

- Figure VI-41 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-42 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-43 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-44 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-45 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-46 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-47 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-48 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-49 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-50 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 200°C
- Figure VI-51 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 220°C
- Figure VI-52 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à charge non traitée et de la matrice pure
- Figure VI-53 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à 60 % de charge traitée avec différentes concentrations de A-1100 et de la matrice pure
- Figure VI-54 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à 60 % de charge traitée avec différentes concentrations de Z-6020 et de la matrice pure
- Figure VI-55 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à 60 % de charge traitée avec différentes concentrations de NZ-44 et de la matrice pure

- Figure VI-56 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à différents taux de charge traitée avec 0.4 % de A-1100 et de la matrice pure
- Figure VI-57 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à différents taux de charge traitée avec 0.4 % de Z-6020 et de la matrice pure
- Figure VI-58 :** Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à différents taux de charge traitée avec 0.4 % de NZ-44 et de la matrice pure
- Figure VI-59 :** Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de A-1100
- Figure VI-60 :** Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de Z-6020
- Figure VI-61 :** Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de NZ-44
- Figure VI-62 :** Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4 % des différents agents de couplage
- Figure VI-63 :** Evolution linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de A-1100
- Figure VI-64 :** Evolution linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de Z-6020
- Figure VI-65 :** Evolution linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de NZ-44
- Figure VI-66 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>K</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Silquest A-1100
- Figure VI-67 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>N</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Silquest A-1100
- Figure VI-68 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>K</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Dow Corning Z-6020
- Figure VI-69 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>N</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Dow Corning Z-6020
- Figure VI-70 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>K</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Ken-React NZ-44
- Figure VI-71 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>N</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Ken-React NZ-44
- Figure VI-72 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>K</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec les différents agents de couplage
- Figure VI-73 :** Evolution de la résistance au choc A<sub>N</sub> des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec les différents agents de couplage
- Figure VI-74 :** Thermogrammes ATG du PP, PP / DCP et des composites contenant 40 % en poids de CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % d'agents de couplage

## LISTE DES TABLEAUX

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>Tableau I-1 :</b>  | Principales propriétés du polypropylène  |
| <b>Tableau I-2 :</b>  | Influence des paramètres structuraux sur les propriétés des polypropylènes   |
| <b>Tableau II-1 :</b> | Propriétés principales du carbonate de calcium   |
| <b>Tableau II-2 :</b> | Mélange PPH (grade 5) contenant 40% en poids de $\text{CaCO}_3$ est préparé dans des conditions identiques   |
| <b>Tableau II-3 :</b> | Stabilité thermique (en jours d'étuvage) de PP chargé à 40 % de $\text{CaCO}_3$  |
| <b>Tableau II-4 :</b> | Conductivité thermique et chaleur spécifique des mélanges PP/ $\text{CaCO}_3$  |
| <b>Tableau II-5 :</b> | Données obtenues lors de la fusion des composites PP/ $\text{CaCO}_3$ traités avec le Lica 12  |
| <b>Tableau IV-1 :</b> | Matériaux composites et leur utilisation   |
| <b>Tableau V-1 :</b>  | Les principales caractéristiques de PP   |
| <b>Tableau V-2 :</b>  | les principales caractéristiques du Silquest A-1100  |
| <b>Tableau V-3 :</b>  | les principales caractéristiques du Dow Corning Z-6020   |
| <b>Tableau V-4 :</b>  | les principales caractéristiques du Ken-React NZ-44  |
| <b>Tableau V-5 :</b>  | Les principales caractéristiques du peroxyde de dicumyle   |
| <b>Tableau VI-1 :</b> | La composition chimique de $\text{CaCO}_3$   |
| <b>Tableau VI-2 :</b> | les principales caractéristiques physiques de $\text{CaCO}_3$  |
| <b>Tableau VI-3 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP/ $\text{CaCO}_3$ non traité à différentes températures                |
| <b>Tableau VI-4 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP / $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.2% A-1100 à différentes températures  |
| <b>Tableau VI-5 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.4% A-1100 à différentes températures |
| <b>Tableau VI-6 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP / $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.6% A-1100 à différentes températures  |
| <b>Tableau VI-7 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP / $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.4% Z-6020 à différentes températures  |
| <b>Tableau VI-8 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP/ $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.6% Z-6020 à différentes températures   |
| <b>Tableau VI-9 :</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP/ $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.8% Z-6020 à différentes températures   |
| <b>Tableau VI-10:</b> | Les valeurs de $a_0$ $a_1$ $a_2$ de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP / $\text{CaCO}_3$ traité avec 0.4% NZ-44 à différentes températures   |

- Tableau VI-11 :** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% NZ-44 à différentes températures
- Tableau VI-12 :** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% NZ-44 à différentes températures
- Tableau VI-13 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité
- Tableau VI-14 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% de A-1100
- Tableau VI-15 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100
- Tableau VI-16 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100
- Tableau VI-17 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020
- Tableau VI-18 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020
- Tableau VI-19 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020
- Tableau VI-20 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% NZ-44
- Tableau VI-21 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% NZ-44
- Tableau VI-22 :** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% NZ-44
- Tableau VI-23 :** L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/ CaCO<sub>3</sub> non traité
- Tableau VI-24 :** L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec A-1100
- Tableau VI-25 :** L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec Z-6020
- Tableau VI-26 :** L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec NZ-44
- Tableau VI-27 :** Données obtenues lors de la fusion et la cristallisation des composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité ou non en surface

## INTRODUCTION GENERALE

Les composites constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matériaux plastiques. En effet, le principal avantage des matériaux composites est d'offrir un éventail de propriétés difficiles à réunir sur un polymère vierge, avec possibilité de fabriquer un matériau « sur mesure ». Les études menées dans ce domaine ont clairement mis en évidence le rôle joué par les aspects de surfaces et de formes des renforts et de leur dispersion. Mais un bon renforcement est principalement conditionné par trois facteurs : l'affinité polymère / renfort, le taux d'incorporation du renfort ainsi que le procédé d'élaboration [1].

Dans les polymères dits de commodité, tels que les polyoléfinés, essentiellement le polypropylène et le polyéthylène, de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis de propriétés mécaniques supportent mal les températures élevées et se décomposent rapidement. Pour apporter une amélioration à ce comportement, les charges doivent augmenter la tortuosité dans la matrice, diminuant ainsi la diffusion, ou encore réagir lors de la montée en température en subissant des transformations endothermiques.

En effet, il est reconnu que le comportement mécanique des composites à matrice thermoplastique et renforts particuliers dépend fortement de la liaison qui s'établit entre les deux constituants lors de l'élaboration du composite. Dans le domaine des polymères chargés, la théorie la plus répandue pour rendre compte de ces interactions particules / matrice est celle de l'adsorption [2].

Sous l'effet de la charge et pendant la solidification, une certaine restructuration de la matrice s'opère : quelques molécules organiques viennent s'adsorber en surface de particules, et des gradients de transport de masse sont créés près de l'interface, dus à la présence de la surface et à la fluctuation locale de la température.

Ainsi, la structure moléculaire et la mobilité des chaînes sont affectées en fonction de la nature de la charge et de sa topologie. Ceci conduit à la génération d'une couche aux propriétés différentes de celles de la matrice.

La présence de la charge introduit par ailleurs plusieurs types d'hétérogénéité dans le système. Il apparaît une interface, c'est à dire une zone de dimensions moléculaires confinée au voisinage immédiat de la charge, dans laquelle se manifestent des interactions entre les macromolécules et la surface solide. On peut distinguer aussi une zone intermédiaire dans laquelle les macromolécules se situent dans un environnement différent de celui rencontré soit

dans la partie massique du réseau polymérique. Cette zone constitue une transition, on la qualifie d'interphase.

Il s'ensuit que la charge peut se faire remarquer de diverses manières, en modifiant par exemple les possibilités de transmission ou de répartition des contraintes dans la phase polymérique, ou encore en imposant des caractéristiques particulières à l'interface ou à l'interphase qui auront des répercussions au niveau du renforcement. Ainsi, les propriétés de cette zone peuvent être modifiées en traitant les particules de charge en surface. Le type d'agent de traitement (surfactant, agent de couplage etc...), sa quantité sont à optimiser, car ils interviennent sur les interactions interfaciales entre polymère et renfort inorganique, ils jouent aussi sur les interactions interparticules, modifiant aussi l'état de dispersion des particules [3].

Parmi les charges microniques traditionnelles, le carbonate de calcium est l'une des plus versatiles grâce aux possibilités de donner naissance à des matériaux manifestant d'autres propriétés. L'amélioration potentielle est cependant limitée en général à une caractéristique, un compromis devenant alors inéluctable dans de tels systèmes entre les propriétés recherchées et les indésirables qui peuvent en découler.

L'idée de base ayant motivé cette étude est de développer une stratégie de compatibilisation des mélanges PP / CaCO<sub>3</sub>. Des agents de traitement de surface de la charge ont été choisis de sorte à favoriser l'adhésion entre les deux phases.

Cependant, pour pouvoir améliorer les propriétés de mise en œuvre des composites, il est primordial d'introduire des molécules capables de réduire la viscosité. Une large variété de peroxydes en termes de nature chimique et de structure est désormais accessible. Le peroxyde de dicumyle est un agent capable de contrôler la rhéologie du polypropylène par la réduction de la viscosité.

Le travail présenté comporte six chapitres :

**Chapitre I :** Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le polypropylène. Il donne une présentation générale de sa structure, ces propriétés et ces domaines d'applications. Il expose également les différentes classes de peroxydes ainsi que les applications de ces produits dans les polyoléfines.

**Chapitre II :** Ce chapitre décrit l'intérêt de l'incorporation des particules inorganiques sur les propriétés des polymères chargés. Il illustre quelques synergies issues des combinaisons entre quelques polymères notamment les polyoléfines et le carbonate de calcium.

**Chapitre III :** Ce chapitre expose quelques notions sur les traitements de surface des carbonates de calcium et les agents de couplage. Une attention particulière a été accordée aux mécanismes d'actions des organosilanes et des organotitanates et/ou zirconates avec les charges inorganiques. Plus particulièrement, il a été mis l'accent sur quelques travaux décrivant les synergismes issus des modifications chimiques apportées par les agents de couplage sur les propriétés globales de certains matériaux composites.

**Chapitre IV :** Ce chapitre est consacré aux matériaux composites ainsi que leurs caractéristiques et propriétés. Puis sont exposés les moyens de contrôle de l'interface et/ou de l'interphase notamment à travers l'étude des propriétés mécaniques des composites.

**Chapitre V :** Ce chapitre est consacré à l'aspect expérimental du travail. Il illustre les caractéristiques des composés étudiés et décrit la méthodologie adoptée pour l'élaboration des différents composites, ainsi que les techniques de caractérisations expérimentales mises en œuvre. Ceux-ci concernent d'une part, les essais rhéologiques, mécaniques (traction et choc), thermique (DSC et ATG) et d'autre part, les essais spectroscopiques (IRTF).

**Chapitre VI :** Ce chapitre expose les résultats obtenus et leurs interprétations, ainsi qu'une conclusion générale au travail présenté.

# Partie Théorique

**Chapitre I : Le polypropylène et sa dégradation contrôlée par le peroxyde**

**Chapitre II : Aperçu sur les charges et leurs utilisations dans les polyoléfinés**

**Chapitre III : Traitement de surface des carbonates de calcium et les agents de couplage**

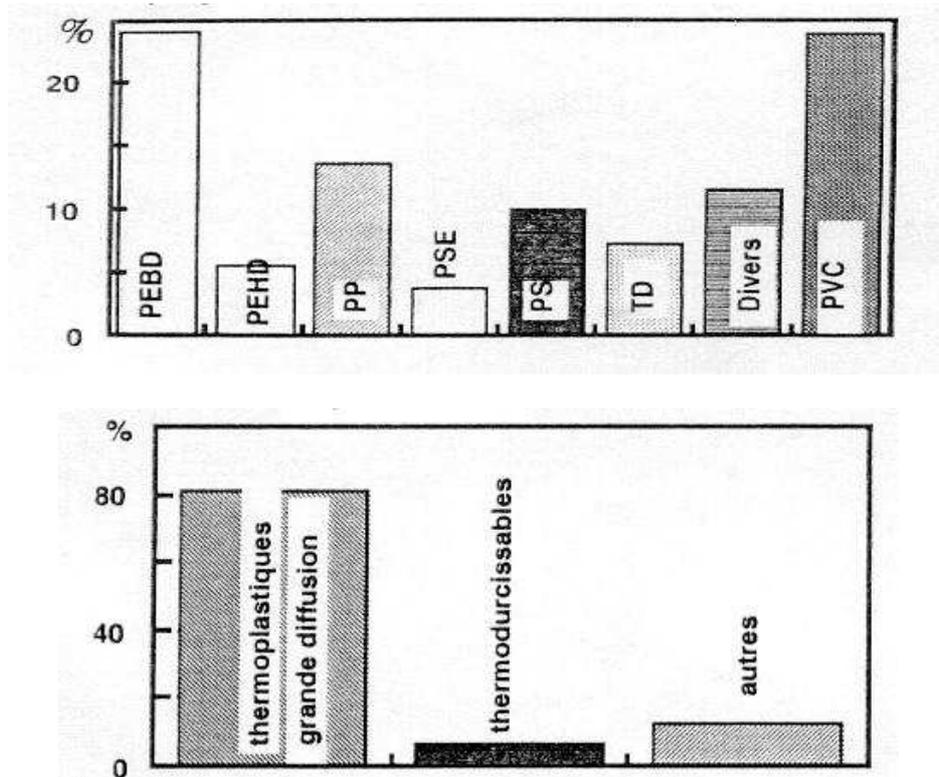
**Chapitre IV : Matériaux composites particuliers (interface/interphase)**

## CHAPITRE I

### Le polypropylène et sa dégradation contrôlée par les peroxydes

#### I.1. Historique

En l'an 2000 la production mondiale de plastiques synthétiques a été de 180 MT (millions de tonnes) par an. On donne dans la **Figure I.1** la répartition de la production par type de produits et les différents domaines d'application [4].



**Figure I-1** : Répartition de la production par type de produits et les différents domaines d'application [4]

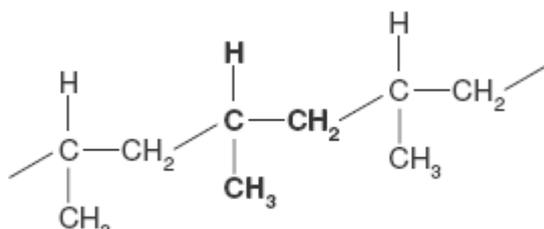
Notons que les polymères semi-cristallins tels que le polyéthylène (**PE**), le polypropylène (**PP**) et le polyéthylène téréphtalate (**PET**) etc ... représentent près de la moitié de la production des plastiques.

L'importance des polymères semi-cristallins est due principalement à deux propriétés:

1) La facilité des procédés de mise en forme (faible coût et rapidité); exemple: le filage par extrusion et étirage

2) Les excellentes propriétés mécaniques et la maîtrise de celles-ci en variant les paramètres de mise en œuvre, en changeant la nature du polymère (défauts, branchement, mélange de polymères, etc...) [4]. Le polypropylène est un thermoplastique semi-cristallin

qui appartient à la famille des polyoléfines. La macromolécule est constituée de chaînes carbonées linéaires dans laquelle les liaisons sont covalentes, la **Figure I.2** donne la représentation schématique; les liaisons entre chaînes sont de type **Van der Waals**; donc de faibles liaisons sur le plan mécanique [5].



**Figure I-2** : Macromolécule de polypropylène (motif élémentaire en caractère gras) [5]

Le polypropylène a été commercialisé pour la première fois en 1957 par **Montecatini** en Italie. Très rapidement, d'autres installations de production ont démarré en Europe, aux États-Unis et au Japon [6].

Les nombreux procédés de production de PP se sont simplifiés au fil des années. Les polypropylènes ont connu un grand développement depuis 1980 grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et électriques avantageuses.

De part leurs bonnes propriétés, les PP sont utilisés dans l'industrie automobile dans l'électroménager et pour le conditionnement en films [7]. Le polypropylène a un comportement isotrope. Ses propriétés sont résumées dans le **Tableau I.1**.

**Tableau I-1**: Principales propriétés du polypropylène [5]

|  |            |
|--|------------|
| <b>Densité</b>                                 | 0.90-0.91  |
| <b>Température de transition vitreuse (°C)</b> | -20        |
| <b>Température de fusion (°C)</b>              | 165        |
| <b>Contrainte mécanique à la rupture (MPa)</b> | 31 - 42    |
| <b>Allongement à la rupture (%)</b>            | 100 - 600  |
| <b>Module d'Young (MPa)</b>                    | 1.15 –1.57 |

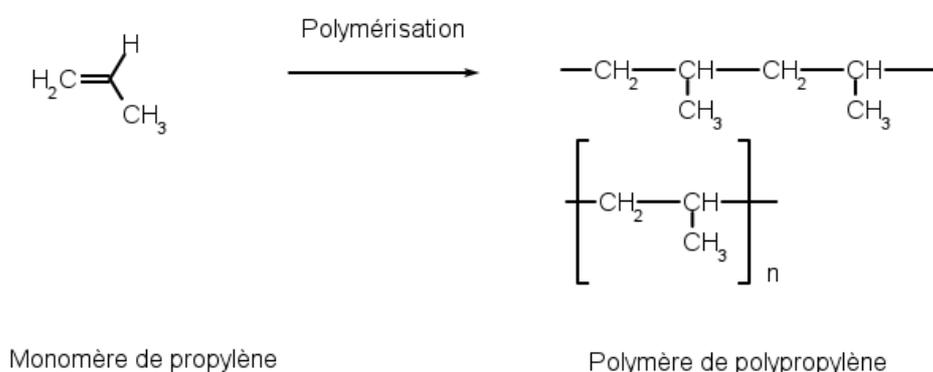
## I.2. Formule et structure du Polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine linéaire obtenue par catalyse stéréospécifique du propène. Ce type de catalyse autorise la synthèse du polypropylène isotactique (plus récemment syndiotactique qui seul présente les propriétés requises à un usage structural.

Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène **Ziegler-Natta** à une pression modérée de 1 à 5 MPa et à une température de 50 à 110 °C [8].

### I.2.1 La Structure du polypropylène

Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante :

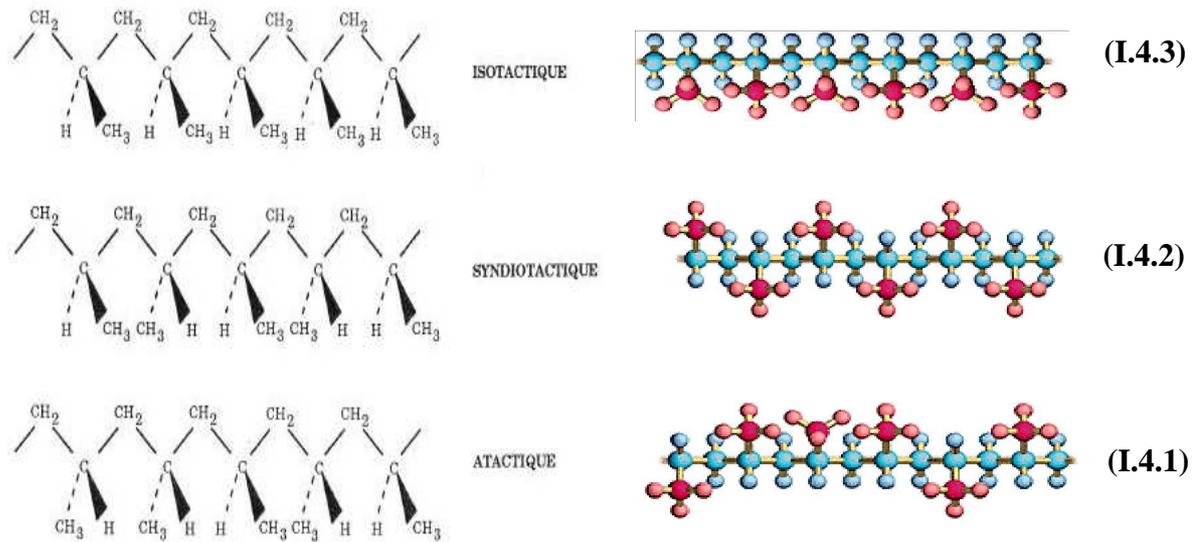


**Figure I-3:** Structure du polypropylène [9]

Avec n compris entre 5 000 et 10 000.

Suivant que les groupes méthyles ( $\text{—CH}_3$ ) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du polymère, le PP peut avoir trois structures différentes.

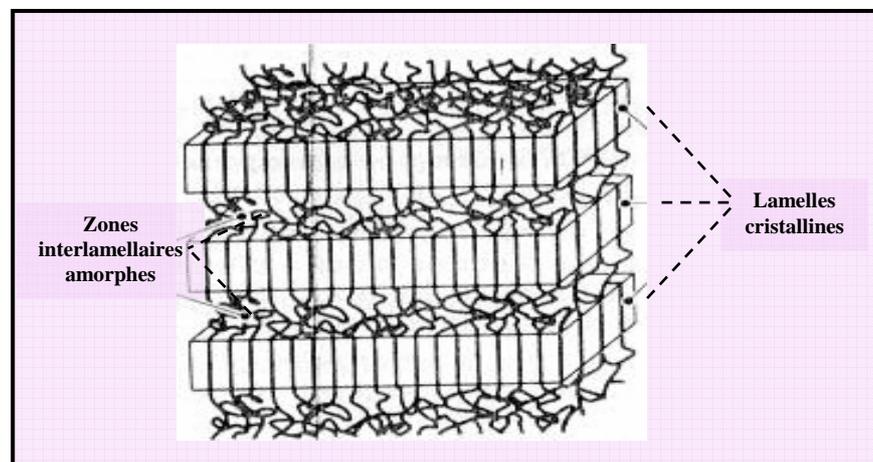
Un PP est dit atactique (**Figure I.4.1**) s'il n'a pas de tacticité, c'est-à-dire pas d'ordre stérique: les monomères étant disposés statistiquement dans l'espace les uns par rapport aux autres. Un PP est dit isotactique (**Figure I.4.3**) si les radicaux méthyles sont situés du même côté du plan. Un PP est dit syndiotactique (**Figure I.4.2**) si les radicaux méthyles sont répartis alternativement de part et d'autre du plan du squelette. Seules les chaînes isotactique et syndiotactique ont la possibilité de s'ordonner les unes par rapport aux autres pour former un cristal [9].



**Figure I-4** : Configuration du polypropylène [9]

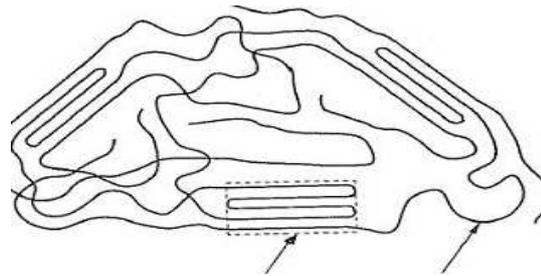
### 1-2-2- Morphologie du polypropylène

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin, il s'agit donc d'un polymère cristallisable composé d'une phase amorphe (disposition aléatoire des atomes ou molécules) et d'une phase cristalline (état ordonné dans lequel les atomes ou les molécules sont repartis d'une façon périodique) . La configuration est illustrée par la **Figure I.5** [9].



**Figure I-5** : Lamelles cristallines et zones amorphes [9]

La phase cristalline est constituée généralement par des sphérolites dont la taille varie de quelques microns à quelques centaines de microns de diamètre, elles sont représentées par un arrangement radial des lamelles cristallines [8]. La structure semi-cristalline des polymères est représentée par la **Figure I.6**.



Cristallite Molécule de liaison

**Figure I-6:** Schéma de structure semi-cristalline des polypropylènes [5]

Cependant des procédés comme l'extrusion ou l'injection produisent des contraintes élevées dans la matière, qui est à l'origine des structures orientées non sphérolitiques [5].

### I.3. Propriétés du polypropylène

Les propriétés des polypropylènes dépendent de leur cristallinité, de leur masse moléculaire et de leur distribution moléculaire, ainsi que de leur composition chimique. Le **Tableau I.2** représente les corrélations qualitatives entre la cristallinité, la masse moléculaire et les propriétés principales des polypropylènes [9].

**Tableau I-2 :** Influence des paramètres structuraux sur les propriétés des polypropylènes [9]

| Propriétés                          | Variation (1) des propriétés |               |
|-------------------------------------|------------------------------|---------------|
|                                     | Cristallinité                | Masse molaire |
| Température de fusion               | ↗                            | →             |
| Température de ramollissement Vicat | ↗                            | →             |
| Résistance en traction              | ↗                            | ↗             |
| Module de Young                     | ↗                            | →             |
| Résistance au choc                  | ↘                            | ↗             |
| Perméabilité aux gaz                | ↘                            | →             |
| Indice de fluidité à chaud (IF)     | →                            | ↘             |
| Viscosité à l'état fondu            | →                            | ↗             |

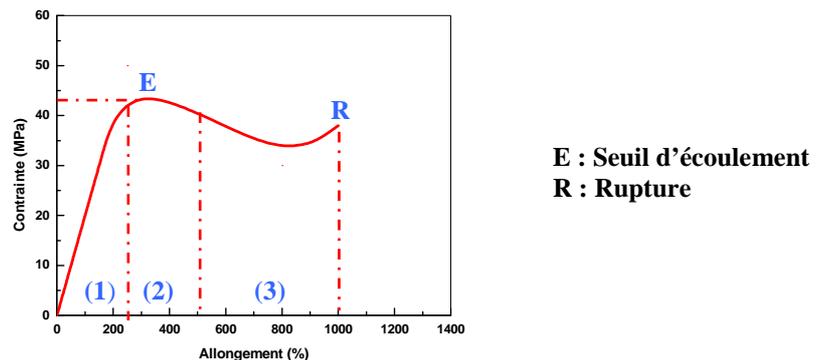
[1] ↗ augmente → varie peu ↘ diminue

#### I.3.1. Propriétés mécaniques

Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons intra et intermoléculaires. Pour de faibles déformations, un tel agrégat montre un comportement à la fois élastique (qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de sollicitation élevées) et visqueux (qui devient dominant dans les conditions inverses) dans une vaste gamme de vitesses et de températures. Une combinaison de ces deux aspects prévaut, on parle alors de viscoélasticité. Il s'agit là de phénomènes réversibles.

Au delà d'une limite, toute ou une partie de la déformation du polymère devient irréversible. Généralement cette déformation dite plastique est la somme de toutes les déformations permanentes qui interviennent à partir d'un certain seuil que l'on appelle seuil de plasticité.

Pour les polymères, le seuil de plasticité est difficile à évaluer du fait de leur caractère viscoélastique. En réalité, il y a couplage entre les déformations viscoélastique et plastique et l'on parle alors de déformation viscoplastique [5].



**Figure I.7 :** La contrainte en fonction de la déformation du polypropylène [9]

**Phase (1) :** déformation élastique instantanée impliquant une réversibilité spontanée due aux vitesses d'étirage faibles. Le PP subit une déformation uniforme.

**Phase (2) :** seuil de plasticité qui représente la limite des déformations irréversibles. Elles sont permanentes et qualifiées de déformations plastiques se traduisant par une réorientation des chaînes du polymère qui peut éventuellement aboutir à sa ruine

**Phase (3) :** l'étirement continue jusqu'à ce que la rupture se produise après un allongement atteignant des valeurs élevées [10].

La déformation plastique correspond à une transformation importante de la structure moléculaire d'un matériau. D'une manière très schématique, elle prend naissance dans les cristallites où des dislocations sont générées mais aussi dans les régions amorphes par rotations importantes des liaisons. Lorsque l'on soumet ce type de polymère à une sollicitation uniaxiale, on observe dans un premier temps un alignement des chaînes amorphes suivi par un alignement des lamelles cristallines, dans un deuxième temps il y a rupture des lamelles les plus grosses et les plus imparfaites. Cette opération s'accompagne d'une réorganisation totale de la répartition des zones cristallines par rapport aux zones amorphes. Les réorientations favorisent donc la formation de nouvelles cristallites qui jouent le rôle de

renfort. Il y a consolidation ou écrouissage comme pour les métaux, la déformation plastique s'accompagne d'anisotropie par consolidation directionnelle.

Enfin, d'autres phénomènes irréversibles peuvent apparaître au sein de la matrice lorsqu'elle est sollicitée. Il peut y avoir formation de vides, de craquelures ou croissance thermomécanique de microfissures. Ces phénomènes, amorcés dans les zones de défauts, impuretés ou défauts cristallins dans les cristallites, sont à l'origine de la rupture du matériau [5].

Toutes les propriétés mécaniques du PP sans charge ni renfort dépendent de quatre facteurs principaux : cristallinité, masse moléculaire, température de l'essai et orientation de la matière.

La résistance à la rupture du PP diminue fortement avec l'augmentation de température. La résistance au choc du PP dépend de la cristallinité, de la masse moléculaire et de la composition du produit [9].

#### **I.3.1.1. Influence de la masse molaire sur le comportement mécanique du polypropylène**

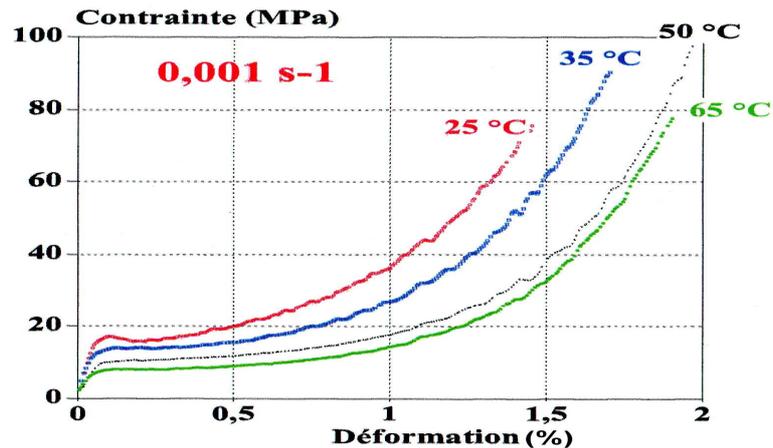
Il est reconnu que la résistance à la rupture augmente avec la masse molaire. L'explication la plus courante est que les longues chaînes participent à plusieurs cristallites et constituent ainsi des liens mécaniquement actifs permettant la propagation de la plasticité

Concernant le PP isotactique, **Sugimoto** et al [11] ont étudié la ténacité pour différentes masses molaires en poids de 167 à 361 kg/mol, l'indice de polymolécularité restant constant à 4,5. Le PP ayant une masse molaire de 167 kg/mol présente un comportement fragile alors que celui de 174 kg/mol est faiblement ductile, les masses molaires supérieures conduisent à un comportement fortement ductile [12].

#### **I.4.1. Propriétés thermiques**

Le polypropylène étant semi-cristallin, sa température de fusion se situe entre 165 et 175°C et sa température de transition vitreuse se situe aux environs de 0°C.

La transition vitreuse correspond à un assouplissement du matériau du à la mise en mouvement de longs segments de chaînes. La valeur de **T<sub>g</sub>** (Frontière entre deux états fondamentaux: état caoutchoutique ou mou aux « températures hautes » et l'état vitreux ou dur et cassant aux « basses températures » [8]. L'effet de la température sur les propriétés mécaniques est représenté par la **Figure I.8** [13].



**Figure I-8 :** L'effet de la température sur les propriétés mécaniques du PP [13]

La température la transition vitreuse dépend fortement de la flexibilité des chaînes et de l'intensité des interactions secondaires entre les chaînes. Ainsi  $T_g$  sera d'autant plus élevé que les macromolécules seront longues. Dans les polymères semi-cristallins, la présence des cristallites rigidifie la structure et contribue ainsi à l'augmentation de  $T_g$  [14].

Ces caractéristiques font que le polypropylène trouve un large champ d'application industrielle puisqu'il représente aujourd'hui un des polymères les plus utilisés au monde. Notamment dans l'industrie automobile, l'électroménager et pour le conditionnement en films [7]. De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au-delà permettent une simplicité de transformation [15].

### I.3.3. Propriétés physiques

Les propriétés physiques du polypropylène dépendent principalement des facteurs suivants: **a)** pourcentage du produit isotactique présent **b)** poids moléculaire **c)** cristallinité

La plupart des polypropylènes qui existent dans le commerce ont à peu près la même isotacticité, tandis que la cristallinité d'un échantillon d'isotacticité donnée dépend des conditions thermiques auxquelles il a été soumis. Les différences essentielles entre les qualités commerciales résident par conséquent dans leur poids moléculaire [16].

La masse volumique du polypropylène  $\rho = 904 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  en fait le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (**IF**) mesuré à 230°C sous une charge de 2.16 ou de 5 Kg. Une valeur élevée de IF correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire [9].

#### **I.3.4. Propriétés chimiques**

Le polypropylène a une bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques [17].

Quand il n'est pas traité, il est très sensible à l'oxydation, il faut donc lui adjoindre des antioxydants. Le polypropylène est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Il est totalement insoluble à froid, A 80 °C, il commence à se dissoudre dans les hydrocarbures aromatiques et chlorés [9].

#### **I.3.5. Propriétés électriques**

Le polypropylène possède d'excellentes propriétés électriques, grâce à sa structure non polaire. Ces propriétés ne sont pas fonction de l'isotacticité ou du poids moléculaire, mais peuvent être modifiées par la présence de résidus de catalyseurs [16]. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique quelle que soient sa cristallinité et sa masse molaire [9].

#### **1.3.6. Propriétés rhéologiques**

La fluidité du système correspondant est due à la mobilité des différentes entités qui le constituent, or la grandeur qui permet de caractériser l'écoulement d'un liquide est sa viscosité. Selon le type de sollicitation qui est appliqué, la viscosité peut être de cisaillement ou élongationnelle. La viscosité est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation [10].

A faible vitesse de déformation, la viscosité reste constante: on parle alors de plateau Newtonien. A vitesse de déformation plus élevée, la viscosité décroît très significativement, ce qui correspond à une diminution de la densité des enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires donc la pseudoplasticité est d'autant plus marquée que la masse molaire du polymère sera élevée [18].

Par comparaison, on peut noter que les procédés de transformation tels le calandrage, l'extrusion ou l'injection impliquent des vitesses de cisaillement très élevées de l'ordre de  $10^2$ ,  $10^5$  et  $10^7$  S<sup>-1</sup> respectivement. Le fait que la viscosité diminue à vitesse de cisaillement élevé permet d'appliquer des cadences de production rapides [10].

#### **1.3.7. Dégradation thermique du polypropylène**

Aux températures de mise en œuvre (150 à 300°C environ) le polypropylène commence généralement à se décomposer vers 200-250°C. Les Principaux produits susceptibles de se former lors de cette décomposition sont:

- Les hydrocarbures aliphatiques, principalement insaturés (éthylènes, butènes);

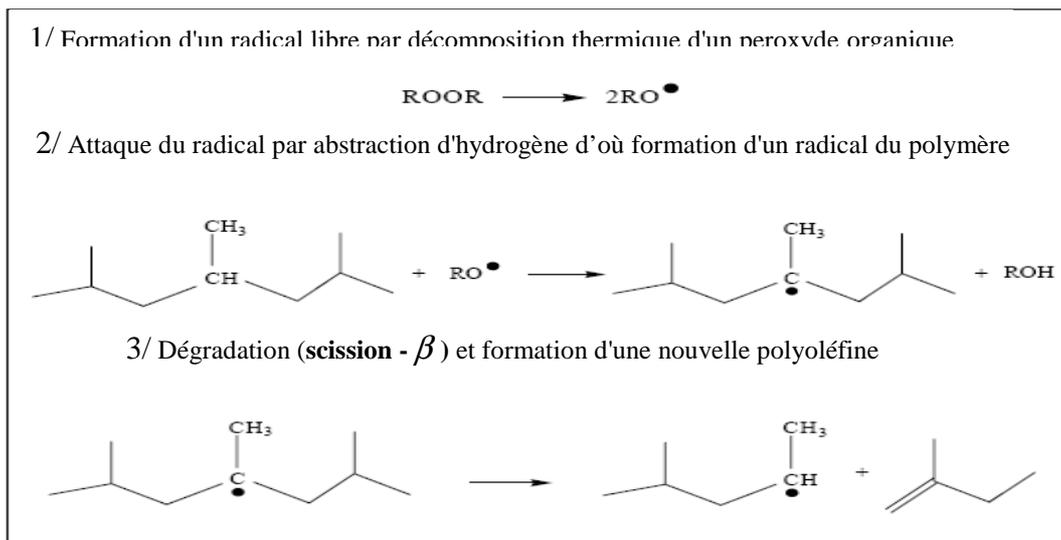
- Les aldéhydes (formol...) et des cétones irritant les muqueuses oculaires et respiratoires;
- Des acides gras peu nocifs [17].

#### 1.4. Dégradation du polypropylène par le Peroxyde

Généralement la structure chimique du polypropylène est influencée par le système de polymérisation utilisé durant sa production. Les polypropylènes produits par catalyse hétérogène **Ziegler-Natta**, possèdent des poids moléculaires de l'ordre de  $3 \cdot 10^5$  g/mol à  $5 \cdot 10^5$  g/mol est une polydispersion entre 5 et 20.

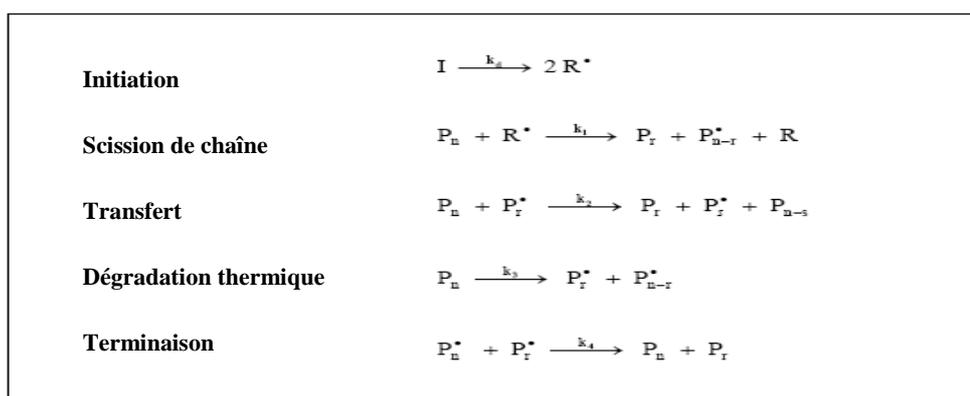
La distribution du poids moléculaire (**DPM**) rend la catalyse spécialement **Ziegler-Natta** difficile car elle détermine les propriétés et la performance de la mise en œuvre. Le contrôle de la (**DPM**) du PP est difficile dans un réacteur conventionnel; car ça demande l'addition des chaînes de terminaison et des chaînes d'agents de transfert; c'est une opération non économique ce qui nécessite une opération post-réactive connue sous le nom de dégradation du polymère [19].

Plusieurs chercheurs se sont penchés sur l'étude de La distribution du poids moléculaire [20]. La conclusion de leurs travaux est que les résines **CRPP** (Controlled Rheology of Polypropylene) ont un poids moléculaire bas, une distribution du poids moléculaire (**DPM**) régulière et une viscosité réduite d'où le problème de l'inter conversion entre la rhéologie et la distribution du poids moléculaire (**DPM**) s'est éclairci [21]. Plusieurs modèles ont été développés pour la dégradation du polypropylène par les peroxydes. **Tzoganiks** et al [19] ont proposé le modèle rhéocinétique développé sur la **Figure I.9**.



**Figure I-9** : Mécanisme de dégradation par le peroxyde [19]

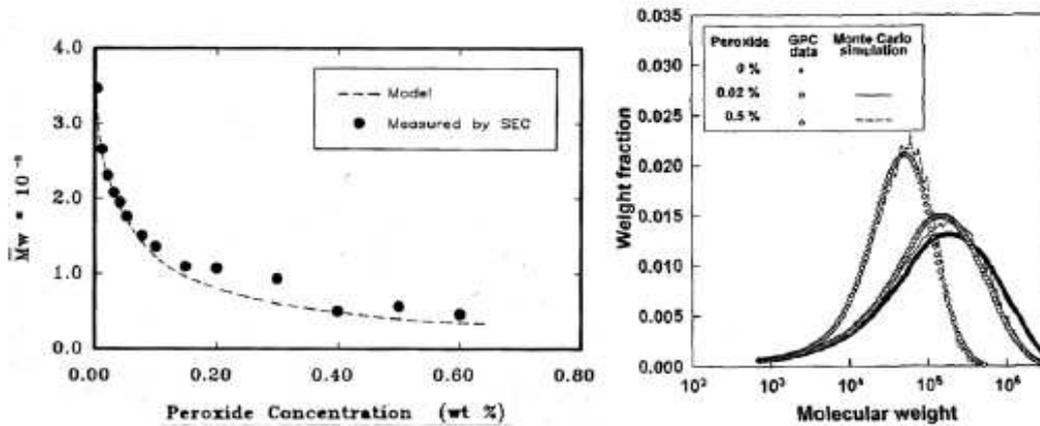
Le mécanisme suivant a été établi par de nombreux auteurs.



**Figure I-10** : Schéma réactionnel général de la CRPP [22]

Des simulations basées sur ce modèle cinétique ont été développées. Les résultats obtenus comparés à ceux de l'expérience sont portés sur la **Figure I.11**.

Pour des faibles concentrations de peroxyde, la simulation donne des résultats satisfaisants [19]. A des concentrations de peroxyde  $\leq 0,04$  %, les valeurs de la masse moléculaire en poids ( $\overline{\text{Mw}}$ ) paraissent avoir une bonne corrélation avec celles obtenues lors de la dégradation par extrusion. Dans la gamme de faibles concentrations du peroxyde le changement de  $\overline{\text{Mw}}$  est de l'ordre de 2,5 % ce qui est difficile de les détecter par la rhéologie classique ou autre caractérisation. Mais à des concentrations élevées les changements dans les  $\overline{\text{Mw}}$  sont plus distincts et mesurables.



**Figure I-11** : Simulation et résultats expérimentaux des masses moléculaires moyennes en poids  $\bar{M}_w$  et MWD de CRPP en fonction de la concentration du peroxyde [19]

L'accroissement de la fluidité du PP par l'incorporation des peroxydes joue un rôle très important notamment lors de la fabrication de pièces par injection présentant des parois fines. Dans ce cas une fluidité maximale est préférée afin de faciliter le remplissage du moule d'injection, d'éliminer le développement des contraintes internes dans les pièces, mais aussi de travailler avec des machines moins puissantes

De plus lorsque le PP est utilisé pour des applications comme l'extrusion en filière plate ou dans le procédé extrusion-couchage, l'utilisation de grades fluides est largement souhaitée. Néanmoins, l'accroissement de la fluidité se fait généralement au détriment des propriétés de ténacité et de ductilité (transition fragile-ductile, résistance au choc, allongement à la rupture, tenue en fissuration sous contrainte) du matériau. Par contre, pour certaines applications comme le filage, on préfère l'utilisation de grades assez fluides en conjonction avec une distribution étroite des masses moléculaires.

Dans la pratique on procède généralement par introduction d'hydrogène (comme agent de transfert) dans le réacteur de polymérisation afin d'accroître la fluidité du polymère. On conçoit cependant que ce procédé ne permet pas l'obtention de grades très fluides car les très fortes teneurs en hydrogène peuvent conduire à des problèmes au niveau de la mise en œuvre [23].

Une autre voie actuellement adoptée dans le but d'obtenir des grades fluides et qui consiste à introduire des initiateurs de radicaux libres peroxydiques dans le polypropylène. Ces agents agissent alors par coupure de chaînes conduisant à une dégradation très prononcée de l'ensemble des propriétés de la résine, pour remédier à cette chute de propriétés, surtout celle

de la résistance au choc, on incorpore généralement une phase élastomère. L'inconvénient enregistré est une perte en fluidité, mais également une baisse importante du module [24].

#### 1.4.1. La rhéologie contrôlée des Polypropylènes

La dégradation amorcée par un peroxyde est un procédé assez économique pour la fabrication de ce qu'on appelle "le polypropylène à rhéologie contrôlée"(CRPP). Ce phénomène est employé par la plupart des producteurs de polypropylène afin d'augmenter l'indice de fluidité et de resserrer la distribution des masses moléculaire au cours de l'extrusion [25]. Le polypropylène à rhéologie contrôlée possède un indice de fluidité de 10 à 100 fois plus élevé qu'un polypropylène conventionnel [26].

Le peroxyde organique peut être ajouté aux polymères soit dans la trémie d'alimentation, soit directement dans l'extrudeuse.

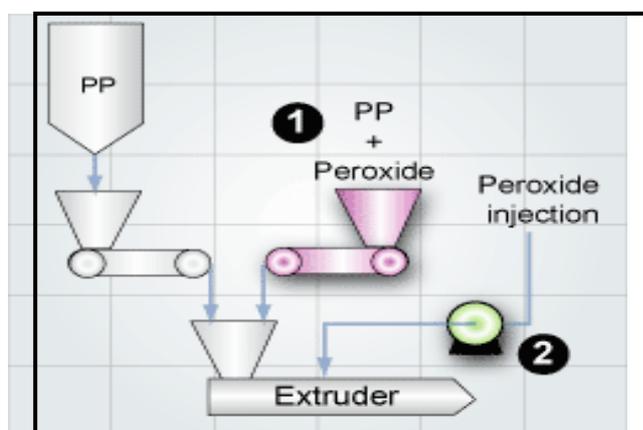


Figure I-12: Méthode de l'introduction du peroxyde [27]

#### 1.4.2. Les peroxydes

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, qui se caractérisent par leurs propriétés oxydantes et comburantes, ainsi que par une grande instabilité. Leur formule générale est  $R_1-O-O-R_2$  ou  $R_1$  et  $R_2$  sont deux groupes organiques ou un groupe organique et un atome d'hydrogène

Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygènes voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement "peroxy". La liaison assez faible oxygène-oxygène, qui à travers une scission homolytique de sa paire d'électrons, se décompose facilement, sous l'effet de la lumière ou de la chaleur pour générer des radicaux libres; ils sont fortement réactifs [28]. Ces radicaux attaquent le carbone tertiaire sur la chaîne polymérique, c'est pourquoi ce sont les plus longues qui réagissent vite car elles contiennent plus de sites actifs [29].

#### I.4.2.1. Les peroxydes organiques

Les peroxydes organiques sont très nombreux et se répartissent entre différentes familles selon leur structure chimique.

**Les dialkyles** : initiateurs à plus haute température, employé pour le polyéthylène, ou pour la modification de polypropylène

**Les peresters et percetals** : grande gamme de peroxydes, depuis les peresters à température contrôlée, (employés pour la polymérisation du PVC), jusqu'aux percetals stables à température ambiante, employés pour la polymérisation HIPS.

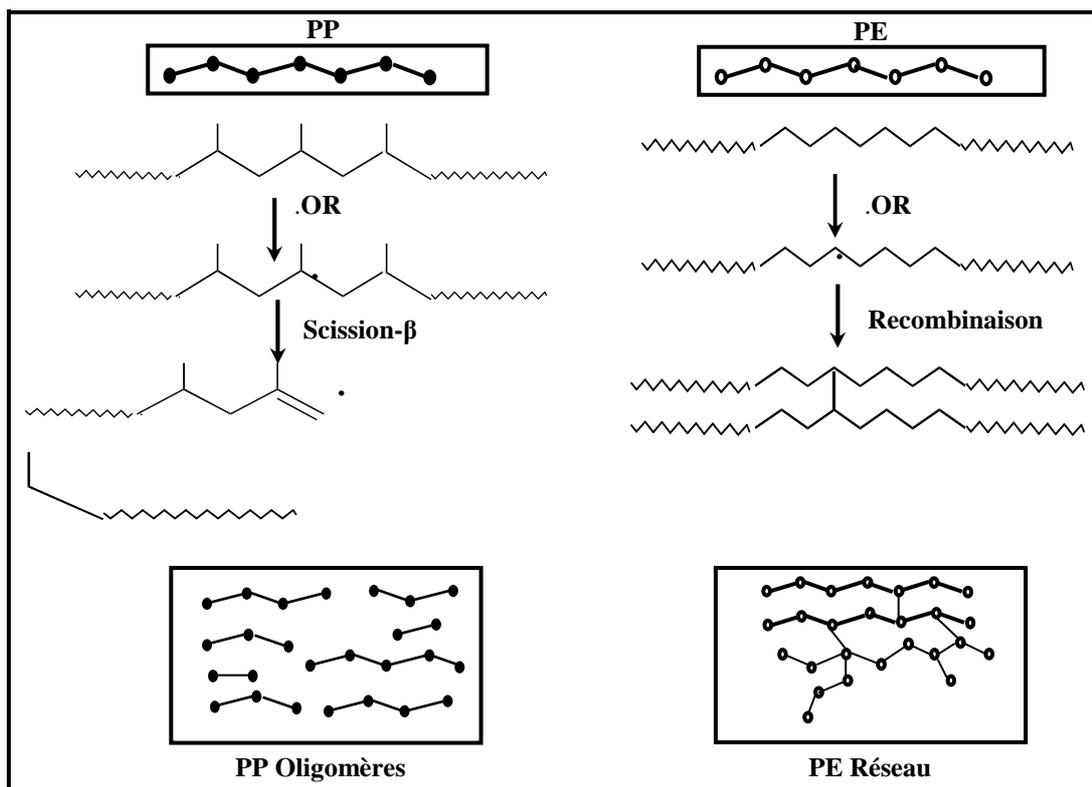
**Les diacyles** : tels que le peroxyde de benzoyle employé dans la polymérisation en suspension du styrène et pour la dégradation du polypropylène [30].

#### I.4.2.2. Domaines d'application des peroxydes

L'industrie des plastiques et du caoutchouc représente la principale consommation de peroxydes organique (ex: peroxydes de dicumyle, peroxydes de lauryle, perbenzoate de t-butyle, peroxyde de benzoyle, peroxydicarbonate d'isopropyle, peroxyde de méthyléthylcétone, peroxyde de cyclohexanone, etc...). Ces produits sont en effet utilisés comme initiateurs, promoteurs ou catalyseurs dans des procédés de polymérisation radicalaire, ainsi que comme agents réticulant, vulcanisant, ou de durcissement [28].

Les peroxydes organiques sont largement employés comme source de radicaux libres pour la polymérisation de monomère insaturés. Ils sont également employés pour modifier la longueur des chaînes (dégradation de la chaîne) de polypropylène par viscoréduction. La sélection du peroxyde approprié est capitale pour avoir un bon contrôle du processus et pour obtenir un polymère avec les propriétés attendues du polymère [30].

**Braun** et al [31] ont étudié l'effet du peroxyde sur le mélange PP/PE. Une dégradation par coupure de chaînes (scission- $\beta$ ) a été enregistrée pour le polypropylène, tandis qu'une réticulation a été obtenue pour le polyéthylène suite à une recombinaison des radicaux libres formés. La **Figure I.13** illustre la dégradation du PP et la recombinaison du PE.



**Figure I-13:** Réaction macroradicalaire après l'attaque du peroxyde: chaîne de dégradation du PP et recombinaison du PE [31]

**Triacca** et al [32] ont développé un modèle mathématique pour voir le rapport entre la distribution moléculaire et le degré de scission des chaînes. Leur travail comparé à des travaux précédents traitant la scission initiée par irradiation a abouti au résultat suivant: le degré de scission est inversement proportionnel à la masse moléculaire d'où plusieurs équations se sont élaborées pour les calculs relatifs.

#### I.4.2.3. Sélection des peroxydes

La sélection des peroxydes est, en premier lieu, déterminée par le polymère qui va être modifié, les conditions de transformation, comme le temps de résidence et sa température de fusion ' $T_f$ ', puis sa température de décomposition ' $T_d$ ', sa constante de dissociation ' $K_d$ ' et son énergie d'activation ' $E_a$ ' ainsi que par les exigences qu'on veut avoir en ce qui concerne les produits finis, mais surtout de sa caractéristique principale: son temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) qui n'est qu'une mesure de la vitesse de décomposition, défini par le temps où, la quantité de peroxyde diminue de moitié.

En pratique, le générateur de radicaux libres est malaxé avec le polymère, sa décomposition doit donc rester au voisinage de la température de ramollissement de ce dernier, condition limite des choix possibles [33].

### 1.4.2.4 Conditions de la dégradation

On cite en premier lieu la méthode d'ajout du peroxyde, la température et la vitesse du procédé et la concentration du peroxyde.

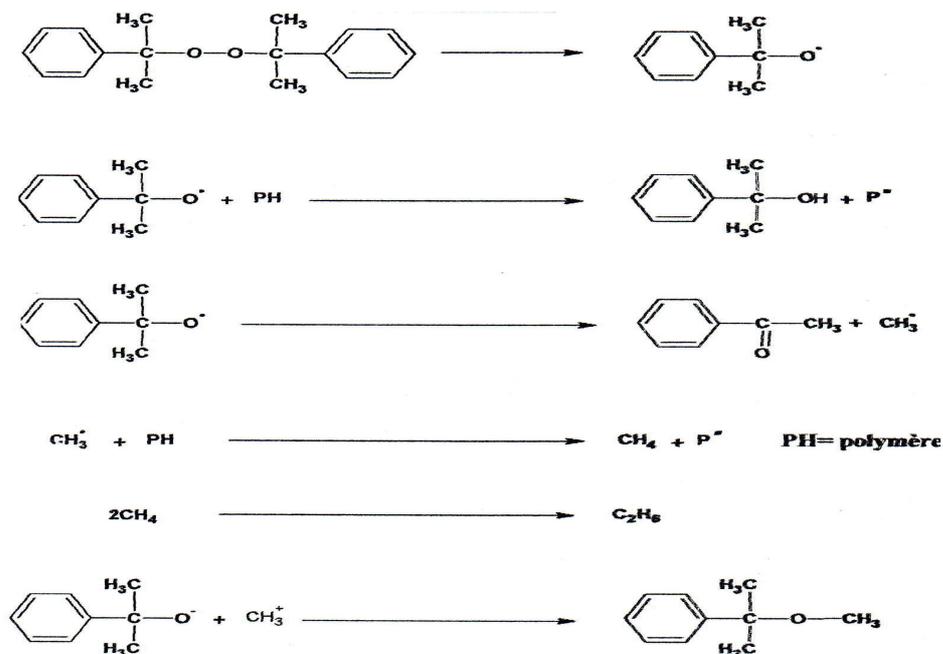
Pour qu'un peroxyde puisse induire la dégradation, en générant des radicaux libres, il faut qu'il soit distribué d'une manière homogène dans le PP. La thermo-oxydation doit être évitée et la deuxième décomposition du peroxyde doit être négligée [29].

#### 1.4.2.4.1. Mécanisme de dégradation du polypropylène par le peroxyde de dicumyle

L'addition du peroxyde dans le polypropylène résulte par une scission de chaînes et par conséquent la dégradation de ce dernier. Cette dégradation dépend de la concentration du peroxyde.

La réduction du poids moléculaire résulte de l'abstraction d'un hydrogène à partir d'un branchement méthyle du polymère par les radicaux libres formés par décomposition thermique du peroxyde, c'est ce qu'on appelle la scission- $\beta$ .

Le processus de cette dégradation (scission des chaînes est déterminée par recombinaison ou bien disproportionnation des radicaux formés du polymère). La présence d'oxygène, des stabilisants et d'anti-oxydants peuvent intervenir dans le procédé de dégradation à travers les réactions qui créent les radicaux. La **Figure I.14** illustre le mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle [33].



**Figure I-14** : Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle [33]

## 1.5. Illustrations de quelques effets des peroxydes sur le polypropylène

**Rocha** et al [34] ont suivi l'évolution de la dégradation du PP on incorporant le peroxyde en une seule étape ou en deux étapes successives. Des mesures de viscosité, d'indice de fluidité, des températures de fusion et de cristallisation ainsi que le comportement mécanique (module de flexion et contrainte au cisaillement) ont été étudiés. Il a été trouvé que pour l'indice de fluidité, la méthode en une seule étape a permis d'avoir des valeurs supérieures par rapport à celui de la méthode en deux étapes. Tandis que la cristallinité ne change pratiquement pas. En conclu que la première méthode permet d'avoir une meilleure homogénéisation.

**Belkouicem** [35] a étudié les conséquences de la décomposition du peroxyde sur les propriétés du polypropylène. La caractérisation rhéologique a montré que l'indice de fluidité augmente remarquablement en fonction de la concentration du peroxyde. Par contre les propriétés mécaniques (résistance au choc et l'allongement à la rupture) chutent par la présence du peroxyde. Ceci est du à la dégradation du PP par scission de chaînes.

**RYU** et al [36] ont détaillé les paramètres affectant la dégradation contrôlée du polypropylène tels que la concentration du peroxyde, le temps et la température de la réaction. Les mélanges réalisés dans une extrudeuse mono vis ou à double vis montrent que dans la gamme de température allant de 200°C à 230°C, la température n'a aucun effet sur le poids moléculaire.

**Tzoganakis** [19] a étudié l'évolution de l'indice de fluidité (**IF**) du polypropylène et a conclu qu'il augmente linéairement en fonction de la concentration du peroxyde, quand celles-ci ne dépassent pas 0,4 % en poids. Il est reporté que le processus de dégradation contrôlé du PP peut diminuer l'indice de fluidité de la résine jusqu'à cent fois de la valeur initiale. Une amélioration de la mise en oeuvre a été donc notée par une réduction importante de la viscosité.

**Azizi** [37] et al ont étudié la dégradation du PP dans une extrudeuse à double vis. Ils concluent que la concentration du peroxyde est la variable la plus dominante. Pour eux l'indice de fluidité est influencé par les valeurs de la concentration du peroxyde pouvant aller jusqu'à 0,6 % en poids. De légères différences dans les résultats de IF entre ceux de **Tzoganakis** [19] et de **Azizi** peuvent être attribuées aux propriétés de la résine et à la structure des peroxydes utilisés, mais également aux méthodes de mise en oeuvre utilisées dans chaque expérience [38].

**Berzin** et al [39] ont comparé une étude expérimentale et une modélisation d'opérations d'extrusion réactive au sein d'une extrudeuse bi vis corotative en l'utilisant comme un réacteur chimique continu. Ils se sont penchés sur des réactions influant fortement sur le comportement rhéologique du matériau, à travers l'étude de la dégradation peroxydique du polypropylène. La masse moléculaire du système et donc sa viscosité évoluent alors de manière importante au cours du procédé d'extrusion l'existence d'un fort couplage entre la thermomécanique de l'écoulement, la cinétique de la réaction et les modifications induites par celle-ci sur le comportement rhéologique. Dans les deux cas, les résultats du modèle ont été confrontés avec succès aux expérimentations effectuées sur différents types de machines.

## CHAPITRE II

### Aperçu sur les charges et leurs utilisations dans les polyoléfines

#### II.1. Introduction

Afin de répondre aux besoins du marché, il est important de renforcer les polymères. Le polymère brut, sortant du réacteur de polymérisation n'est généralement pas apte à être utilisé directement donc il convient de le transformer en matériau polymère en lui additionnant des substances diverses. Cette opération délicate appelée formulation peut modifier ou optimiser certaines propriétés sans toute fois affecter la structure moléculaire du polymère de base ni ses propriétés essentielles qui lui sont rattachées. Les additifs qui ne sont que des substances dispersées physiquement dans une matrice polymère doivent être liés à la matrice en donnant des interactions suffisamment fortes avec le polymère pour ne pas être éliminé fortuitement. Ils doivent être stables au cours du temps et les additifs instables à la température la lumière l'oxydation, à l'hydrolyse... pourraient être dégradés et devenir des impuretés, doivent être évités. Parmi les additifs, on cite les charges dont le rôle n'est plus seulement d'abaisser le coût du matériau mais d'améliorer ses propriétés sans le fragiliser [40].

#### II.2. Définition des charges

On appelle charge tout composé pulvérulent, fibreux ou en film non miscible avec le polymère et qui, ajoutée en quantité importante à celui-ci, améliore les caractéristiques mécaniques et thermomécaniques du matériau auquel il est incorporé. Ces charges peuvent apporter d'autres avantages tels que l'amélioration de l'aspect de surface, une réduction de la contraction volumique. Lorsqu'il n'y a pas d'interactions moléculaires fortes entre la matrice polymère et la charge, celle-ci est simplement incluse dans la matrice et joue le rôle de diluant, dans le cas contraire la charge peut avoir un rôle renforçant.

L'influence de l'addition d'un renforcement minéral sur les propriétés des résines thermoplastiques dépend d'un grand nombre de facteurs. Quelques-uns sont cités ci-dessous:

**1** - La réactivité du minéral : un minéral qualifié doit être stable à la température de transformation, surtout en cas de polymère sensible à l'humidité, le dégagement d'eau de cristallisation est une source d'ennuis. La présence de faibles quantités de pollutions minérales, sont réputées catalyser la dégradation du polymère ou prévenir la post-condensation.

**2** - La dimension moyenne des particules dans le produit final détermine à un haut degré les propriétés mécaniques de part la dimension moyenne, la largeur de répartition

joue aussi un rôle important, en particulier la présence des particules grossières nuit à la résistance au choc.

**3** - Durant le moulage par injection, la présence de minéraux abrasifs cause une augmentation de l'usure des machines et de l'abrasion des moules.

**4** - Une modification adéquate de la superficie minérale facilite la dispersion des particules minérales dans la matrice et améliore le mouillage du minéral par le polymère [41].

L'étude du renforcement des polymères par les charges particulières avait pris une ampleur dans la littérature qui devenait très vaste durant ces dernières années. Cela provient du fait que la combinaison des polymères avec les charges a reçu un intérêt considérable qui peut se traduire dans certains cas par l'amélioration de certaines propriétés de composite à cause de l'existence des interactions entre la charge et le polymère [42].

### **II.3. Classification des charges**

Il n'y a pas un système unique et pratique pour classifier les charges particulières destinées à l'industrie des polymères et pour faciliter leurs distinctions on assiste généralement à des classifications d'ordre technique.

#### **II.3.1. Classification selon l'origine des charges**

Un simple système permet de distinguer entre les charges selon leur origine. On distingue :

- Les substances d'origine organique: farine de bois, caséine, farine de soja, noir de carbone
- Les substances d'origine inorganique: amiante, silice, silicates, Kaolin, carbonate de calcium, talc etc.

Bien que ces deux classes présentent des compositions chimiques différentes, elles possèdent des caractéristiques physiques communes qui font d'elles des charges convenables et utiles dans l'amélioration technique des matières polymériques.

#### **II.3.2. Classification par objectif**

Lorsque la charge considérée améliore les propriétés, on dit qu'elle est renforçante lorsque son rôle est simplement de diminuer le prix de revient des mélanges on dit qu'elle est inerte ou diluante.

Une charge renforçante est une charge qui, par addition au polymère, augmente son module et ses propriétés ultimes : contrainte à la rupture en tension, résistance à la déchirure et à l'usure, et surtout l'énergie de rupture qui est un critère important de renforcement [43].

### **II.3.3. Choix du type de charge**

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences énoncées ci-après.

- Compatibilité avec la résine de base : non-toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- Uniformité de qualité et de granulométrie.
- Faible action abrasive sur l'outillage de mise en œuvre.

Bas prix de revient (sauf pour des applications bien spécifiques de haute performance : pour l'industrie aéronautique, par exemple). Les charges permettent aussi d'augmenter la viscosité, la densité, la rigidité, la dureté, la stabilité dimensionnelle et la résistance à la compression. Elles diminuent la résistance à la traction et à la flexion, comme elles jouent un rôle dans l'amélioration des propriétés de manipulation et la diminution du coefficient d'expansion thermique des composites [44].

## **II.4. Carbonates de calcium**

Les carbonates de calcium sont des matériaux sédimentaires parmi les plus répandus à la surface du globe. Tous ne peuvent cependant convenir en raison des critères de la pureté requise dans la majorité des applications plastiques, ce qui évidemment limite les centres de productions possibles.

Le carbonate de calcium est une charge blanche, il existe à l'état naturel dans de nombreux minéraux. Les formes bien connues sont le marbre, la calcite, la craie

l'aragonite et la dolomie (mélange équimoléculaire de carbonate de calcium et de magnésium)

**1** - Le marbre et le calcaire contiennent 80 à 90 % de calcite et des quantités variables d'oxyde de magnésium et de silice. La taille des particules est comprise entre 0,5 et 30  $\mu\text{m}$ .

**2** - La craie ou blanc de champagne peut contenir jusqu'à 99% de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. La taille moyenne des particules varie de 1 à 3micrometre

**3** - Le carbonate de calcium-magnésium ( $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ ) est préparé à partir des minerais de dolomite. On l'utilise comme charge et aussi comme retardateur de flamme, ajouté à du trioxyde d'antimoine

**4** - Le carbonate de calcium précipité est un mélange pratiquement pur à 99% de calcite et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0,05 à 16  $\mu\text{m}$ ) [45].

La pureté n'est cependant pas le seul critère à prendre en compte pour le choix d'une qualité. Tout aussi importante est également la finesse de la charge, ce terme de finesse recouvre en réalité trois notions distinctes à savoir:

- La coupe granulométrique (diamètre de particule en deçà duquel on trouve 99.90 % en poids de l'ensemble des grains constituant la poudre);

- Le diamètre statistique moyen (valeur pour laquelle il existe autant de particules plus fines que de particules plus grossières). Il faut souligner que la présence des particules grossières nuit à la résistance au choc;

- L'étalement granulométrique (diamètres de particules extrêmes entre lesquels est compris, par exemple, 80% de la distribution granulaire centrée sur le point moyen 50 %);

Ainsi, pour la plus part des applications en polyoléfines, est-on amené à sélectionner des produits ayant les caractéristiques maximales ci-après:

- Coupe granulométrique inférieure à 12  $\mu\text{m}$  (pouvant aller jusqu'à 3  $\mu\text{m}$ ).

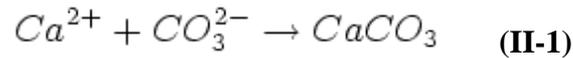
- Diamètre moyen inférieur à 4  $\mu\text{m}$  (pouvant descendre en dessous de 0.8  $\mu\text{m}$ ).

En fin en sus de la pureté, de la granulométrie, il faut ajouter la présence éventuelle de traitement de surface; ceux-ci sont destinés à faciliter l'incorporation de la charge et à modifier les propriétés du produit fini [46].

#### II.4.1. Procède de fabrication de carbonate de calcium

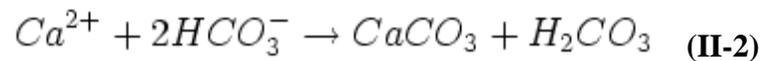
Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est composé d'un ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et d'un ion calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sa masse molaire est de 100 g/mole.

C'est le composant principal du calcaire et de la craie, mais également du marbre. C'est aussi le principal constituant des coquilles d'animaux marins et des escargots.



Le carbonate de calcium cristallise naturellement avec deux formes cristallines principales: l'aragonite et la calcite.

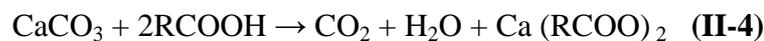
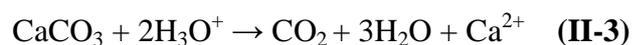
L'ion bicarbonate est à la base de la formation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui est insoluble dans l'eau et est le constituant principal du calcaire :



( $\text{H}_2\text{CO}_3$  est l'acide carbonique)

Par contre, en milieu acide, le carbonate de calcium se transforme en bicarbonate de calcium ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  ou  $\text{Ca}^{2+}, 2\text{HCO}_3^-$ ), très soluble dans l'eau.

C'est donc formellement un sel, d'une base faible ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{pK}_a = 12,6$ ) et d'un acide faible ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  -  $\text{pK}_a = 6,35$ ), capable de réagir avec les acides pour donner des sels de calcium, de l'eau et du dioxyde de carbone, qui est à la pression atmosphérique et à température ambiante, gazeux et volatil :



À partir de  $800^\circ\text{C}$ , il se produit une réaction de décomposition fortement endothermique:



La chaux vive  $\text{CaO}$ , qui fait l'objet d'une importante industrie. C'est d'ailleurs pour cette réaction que le carbonate de calcium porte, dans certaines industries, le nom de carbonate de chaux, qui était l'ancien nom avant que le calcium ne soit isolé [47].

## II.4.2. Propriétés du carbonate de calcium

Les principales propriétés du carbonate de calcium sont reportées dans le [Tableau II.1](#)

**Tableau II-1.** Propriétés principales du carbonate de calcium [47].

|                              |                 |
|------------------------------|-----------------|
| <b>Apparence</b>             | Poudre blanche  |
| <b>Masse moléculaire</b>     | 100,087 g/mol   |
| <b>Température de fusion</b> | 825°C (1098 K)  |
| <b>Solubilité</b>            | Insoluble (eau) |
| <b>Densité</b>               | 2,83 solides    |

Différentes formes de carbonate existent selon leur finesse et la pureté: les types issus du procédé de sélection à sec, et ceux issus du procédé par broyage humide. La qualité la plus utilisée dans les plastiques doit être débarrassée des traces de fer et de silice par lavage ou broyage ou lessivage avec des solvants pour les oxydes de fer afin d'éviter les phénomènes éventuels de dégradation de la résine de base

Un autre procédé ancien et encore employé, il consiste en un carbonate de calcium obtenu par double précipitation des carbonates naturels. Leur intérêt par rapport aux craies classiques réside non seulement dans leur plus grande pureté mais surtout dans la forme plus régulière de leurs particules et leur plus grande uniformité des tailles de particules (entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ ) [44].

Aussi un autre procédé classique, fournit un carbonate de calcium enrichi par récarbonation et qui consiste à calciner le carbonate de calcium pour former la chaux vive qui, par action de l'eau, se transforme en chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , et le gaz  $\text{CO}_2$ , dégagé dans la seconde réaction, est récupéré et recombinaison pour redonner  $\text{CaCO}_3$ .

Un type plus raffiné est la qualité dite " précipitée" qui est disponible dans les grades très purs et de granulométrie très fine (taille moyenne 0.5 à 0.2  $\mu\text{m}$ ) [47].

### II.4.3. Utilisation du carbonate de calcium dans les polyoléfines

Afin d'obtenir les meilleurs résultats, tant pour la mise en œuvre que pour les propriétés finales ou l'aspect de surface des pièces terminées, trois critères fondamentaux doivent être impérativement respectés. La première est la parfaite dispersion des particules du diluant minéral au sein du polymère; c'est le point le plus important et sous-entend que le mélange est exempt d'agglomérats, donc que tous les grains de carbonate de calcium sont séparés les uns des autres et répartis de façon homogène au sein du polymère.

Parallèlement, l'état de dispersion agit directement sur certaines propriétés mécaniques telles que résistance au choc ou allongement à la rupture qui sont très sensibles à ce phénomène, Le **Tableau II.2** donne les différentes propriétés mécaniques en fonction du traitement et du diamètre moyen des particules [46].

**Tableau II-2:** Mélange PPH (grade 5) contenant 40% en poids de CaCO<sub>3</sub> est préparé dans des conditions identiques [46].

| Diamètre moyen de CaCO <sub>3</sub> (µm) | Résistance au choc Charpy (MJ/mm <sup>2</sup> ) à |     | Allongement à la rupture (%) |     |
|--|---|-----|------------------------------|-----|
|  | -23°C   | 0°C |                              |     |
| <b>Non traité</b>                        | 3   | 15  | 25                           | 115 |
|  | 0.8   | 6   | 8                            | 20  |
| <b>Traité</b>                            | 1.5   | 20  | 35                           | 130 |

Plus une charge est fine, plus il est difficile de la disperser correctement dans le polymère. Pour y parvenir on recourt fréquemment aux traitements de surface; on retrouve alors un classement logique en fonction de la finesse.

La deuxième propriété est la régularité du dosage de la charge paraît aussi un critère évident de qualité, car on sait que les propriétés finales sont une fonction directe du taux de charge.

La troisième est l'adaptation de la granulométrie du carbonate de calcium à l'application. En raison des caractéristiques granulométriques des produits commerciaux, il faut généralement tenir compte non de leur diamètre moyen, mais de leur coupe granulométrique, car c'est le diamètre des plus grosses particules qui définit la plus faible épaisseur de paroi admissible. Ceci est particulièrement vrai pour la production de films. Une plus grande finesse de la charge apportera des propriétés mécaniques supérieures (sous réserve toujours d'une bonne dispersion).

Cette charge a acquis une place importante dans le polypropylène : on peut facilement introduire jusqu'à 40 à 60 % d'un  $\text{CaCO}_3$  de taille moyenne 1 à 4  $\mu\text{m}$  dans un homopolymère ou copolymère.

L'incorporation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans un polypropylène isotactique permet d'augmenter le module d'élasticité en traction du matériau et de diminuer la contrainte au seuil de plasticité. Les mécanismes de déformation au sein d'un polypropylène chargé impliquent des mécanismes non-cohésifs.

Pour le polyéthylène, on emploie de plus en plus des carbonates de calcium de granulométrie fine et traités superficiellement (feuilles, corps creux, câbles), de même pour le polypropylène (feuilles d'emboutissage, pièces moulées, fibres, bandelettes).

Par addition de  $\text{CaCO}_3$  dans du polystyrène choc, on améliore l'aptitude à l'emboutissage et l'on économise les agents de nucléation destinés à améliorer la transparence. Il en est de même pour le polypropylène [46].

## **II.4.4. Comportements des polyoléfines chargées**

### **II.4.4.1. Comportements thermique et électrique**

Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés du matériau au travers d'une large gamme de température, c'est-à-dire de l'état vitreux jusqu'à sa dégradation thermique, en passant par la transition vitreuse et sa fusion lorsqu'il s'agit d'un semi-cristallin.

La plupart des auteurs remarquent une augmentation de la tenue en température des composites par rapport aux matrices vierges correspondantes. Ainsi, le polystyrène augmente de 30 K sa température de décomposition après addition de 3 % en poids de charge minérale [48].

La stabilité thermique est meilleure lorsque la charge incorporée est modifiée organiquement conduisant à une meilleure dispersion. Cet état de dispersion provoque alors un effet barrière au départ des gaz de volatilisation. Lorsque le taux de charges augmente, cet effet est amplifié d'où une tenue thermique croissante.

Le **Tableau II.3** illustre le comportement d'un polypropylène contenant 40 % de carbonate de calcium traité ou non en surface. Il donne la durée de stabilité des mélanges ayant subi de 1 à 3 extrusions successives [46].

**Tableau II-3** : Stabilité thermique (en jours d'étuvage) de PP chargé à 40 % de CaCO<sub>3</sub> [46]

| Stabilisation    |                     |                              |                          |
|------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------|
| Température (°C) | Nombre d'extrusions | CaCO <sub>3</sub> non traité | CaCO <sub>3</sub> traité |
| 135              | 1                   | 3                            | 67                       |
|                  | 2                   | 3                            | 57                       |
|                  | 3                   | 3                            | 56                       |
| 150              | 1                   | 1                            | 16                       |
|                  | 2                   | 1                            | 15                       |
|                  | 3                   | 1                            | 14                       |

**Tableau II-4** : Conductivité thermique et chaleur spécifique des mélanges PP/CaCO<sub>3</sub> [46]

| Produits                                | Conductivité thermique (N/m K) | Chaleur spécifique (KJ / Kg K) |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Polypropylène, PP                       | 0.23                           | 1.68                           |
| Carbonate de calcium, CaCO <sub>3</sub> | 1.04                           | 0.86                           |
| PP + 10 % CaCO <sub>3</sub>             | 0.32                           | 1.58                           |
| PP + 20 % CaCO <sub>3</sub>             | 0.42                           | 1.47                           |
| PP + 40 % CaCO <sub>3</sub>             | 0.56                           | 1.34                           |

L'autre intérêt des charges sur les propriétés thermiques est l'augmentation de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps après introduction de charges par rapport à la matrice vierge [46].

**Theocariss** et al [49], indiquent que la température de transition vitreuse de la matrice des composites est principalement gouvernée par la qualité de l'adhésion interfaciale. Ainsi, ils observent un décalage de **T<sub>g</sub>** vers les basses températures dans le cas d'une adhésion faible ou nulle. Dans tous les cas, la diminution de **ΔC<sub>p</sub>** traduirait, selon les auteurs, une réduction de la mobilité moléculaire liée à des phénomènes d'adsorption physiques et chimique sur la charge.

Tout comme pour la température de transition vitreuse, la température de fusion des composites est fonction de la nature des interactions créées entre la matrice et les particules de charges. **Doufnoune** [50] a étudié l'évolution de **T<sub>f</sub>** de la matrice polypropylène en fonction du taux d'incorporation de CaCO<sub>3</sub> modifié ou non en surface avec un organotitanate. Les résultats obtenus sont repris dans le **Tableau II.5**.

**Tableau II-5** : Données obtenues lors de la fusion des composites PP/CaCO<sub>3</sub> traités avec le Lica12 [50]

| Matériau                                       | Charge (% Pds) | T <sub>f</sub> (°C) | ΔH <sub>ap</sub> (cal/g) | Cristallinité (%) |
|--|----------------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| PP   | 0              | 145,70              | 14,00                    | 42,50             |
| PP/ CaCO <sub>3</sub> non traité               | 30             | 148,00              | 20,80                    | 63,00             |
|  | 40             | 145,00              | 20,13                    | 61,00             |
| PP/ CaCO <sub>3</sub> traité avec 0,2% Lica 12 | 30             | 156,40              | 20,56                    | 62,00             |
|  | 40             | 155,00              | 22,30                    | 67,50             |
|  | 70             | 140,00              | 20,90                    | 63,00             |
| PP/ CaCO <sub>3</sub> traité avec 0,3% Lica 12 | 30             | 160,00              | 21,10                    | 64,00             |
|  | 40             | 162,00              | 21,60                    | 65,50             |
|  | 70             | 169,50              | 23,00                    | 70,00             |
| PP/ CaCO <sub>3</sub> traité avec 0,4% Lica 12 | 30             | 160,50              | 21,50                    | 65,00             |
|  | 40             | 164,50              | 22,90                    | 69,50             |
|  | 70             | 171,90              | 23,60                    | 71,00             |

- Tous les composites obtenus avec du carbonate de calcium qu'il soit modifié ou non, présentent un comportement thermique de fusion différent.

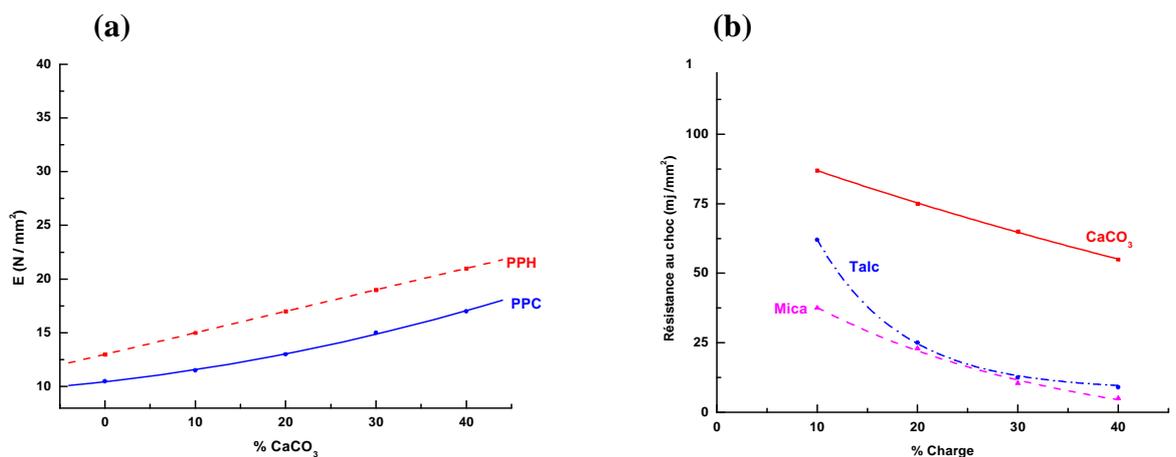
- Les points de fusion qu'atteignent les composites à base de carbonate de calcium modifié sont toujours plus élevés que ceux qu'ont les composites à base de  $\text{CaCO}_3$  non traité.

- Sont particulièrement élevés les points de fusion des composites aux pourcentages de charge et agent de couplage les plus élevés. Le déplacement de la température de fusion a un rapport selon les auteurs avec l'existence d'une interface complexe et avec l'adhésion charge-matrice.

#### II.4.4.2. Comportements mécaniques

Du fait des très vastes domaines d'application des polyoléfines, nous nous limiterons ici à deux cas précis: d'une part l'injection de pièce de polypropylène et d'autre part l'extrusion de film polyéthylène basse densité.

La présence de carbonate de calcium permet d'améliorer notablement la rigidité des pièces caractérisée, par exemple, par les modules en flexion, mais au prix d'une certaine perte sur la résistance au choc. Toutefois, il faut ici le souligner, que le carbonate de calcium affecte beaucoup moins cette propriété que d'autres charges minérales, comme on peut le constater dans la **Figure II.1**.



**Figure II-1:** a) Module d'élasticité (flexion 4 points) et b) résistance au choc Charpy à 0°C (Epr. Entaillée) du PP chargé [46]

D'un autre côté, la tenue en température (**HDT**) des polypropylènes est d'autant meilleure que la teneur en carbonate de calcium est élevée

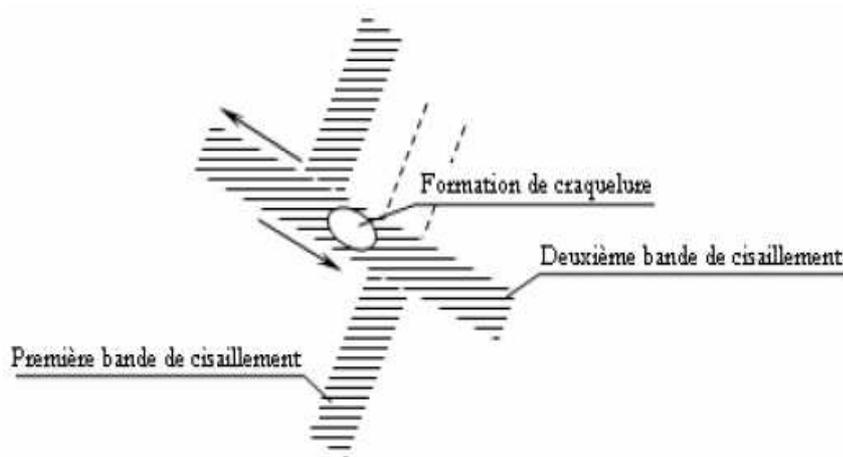
**Nakagana** et al [51] trouvent que l'utilisation des particules de  $\text{CaCO}_3$  de petite taille dans les mélanges polypropylène améliore la résistance au choc. Inversement la résistance et l'allongement à la rupture diminuent, mais il s'agit là d'un phénomène général commun à tous les polymères chargés.

Il est en revanche une caractéristique dont la diminution s'avère bénéfique, il s'agit du retrait qui, diminue fortement avec l'augmentation du taux de charge.

#### ***II.4.4.3. Propriétés physico-chimiques des composites***

De même que la mise en œuvre ou les propriétés mécaniques, les caractéristiques physico-chimiques des mélanges telles que la perméabilité aux gaz et la stabilité thermique peuvent être affectées par la présence de carbonate de calcium.

**Glaeski** et al [52] soulignent l'intérêt des mécanismes de cavitation introduits au cours de la déformation par la présence des charges; La cavitation favorise en effet d'autres processus de formation tel que le craquelage la **Figure II.2** en est l'illustration. Ainsi, les processus dissipatifs sont amorcés plus rapidement.



**Figure II-2:** Mécanisme de cavitation par intersection de bandes de cisaillement [52]

L'incorporation du  $\text{CaCO}_3$  dans le polypropylène isotactique permet d'augmenter le module d'élasticité en traction du matériau et diminuer la contrainte au seuil de plasticité.

**Thio** et al [53] ont montré grâce à ces mêmes travaux qu'il existe une taille limite de particules de charge en deçà de laquelle le  $\text{CaCO}_3$  ne permet pas d'augmenter l'absorption d'énergie au cours d'un essai d'impact de type IZOD.

L'incorporation du  $\text{CaCO}_3$  dans le polypropylène isotactique permet d'augmenter le module d'élasticité en traction du matériau et diminuer la contrainte au seuil de plasticité.

**Fekete** et al [54] relie ce phénomène à l'augmentation des interactions entre particules de charge à mesure que leur taille diminue, pouvant entraîner la formation d'agrégats.

L'exploitation d'essai d'impact et de traction montre que le mécanisme de rupture mis en jeu à faibles interactions entre les particules de  $\text{CaCO}_3$  (taille suffisamment grande) est la décohésion charge-matrice entraînant la formation des cavités et la déformation plastique de la matrice. En présence d'agrégats la rupture est amorcée à leurs voisinages immédiats sans qu'une déformation plastique ait lieu limitant ainsi le processus dissipatif d'énergie.

Par ailleurs **Li** et al [55] établissent qu'il existe un taux de charge critique des particules  $\text{CaCO}_3$  pour lesquels les valeurs des contraintes à la rupture (en traction et en flexion) sont maximales.

#### **II.4.4.4. Résistance à la photodégradation**

De nombreuses études ont montré que le carbonate de calcium n'est pas photo actif et par suite n'absorbe pas le rayonnement UV, dans la zone 290-500 nm, d'autre part, la très grande pureté des produits employés n'induit aucun phénomène parasite de vieillissement. La présence de carbonate de calcium n'a aucune influence sur le photovieillissement [46].

Les charges peuvent également intervenir dans le mécanisme de dégradation du polymère. Le cas du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est en cela significatif. Il peut à la fois exercer un fort effet « écran » protecteur, et jouer le rôle de photocatalyseur pour les couches superficielles de matériaux exposés aux UV ou à l'effet de la chaleur. Dans le schéma standard des processus de vieillissement, les particules inorganiques peuvent intervenir sur le transport de l'oxygène en le gênant, sur l'étape d'initiation via des catalyses redox ou des photocatalyses et sur l'étape de terminaison par une capture radicalaire.

Dans le cas d'une oxydation thermique, le mécanisme de la dégradation initialement établi comporterait les phases d'amorçage, de propagation et de terminaison.

L'autre intérêt des charges sur les propriétés thermiques est l'augmentation de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps après introduction de charges par rapport à la matrice vierge [56].

La diversité des formulations combinées aux conditions de mise en œuvre font que la famille des polypropylènes soit vaste et comporte des matériaux différents de part leur comportement mécanique [9].

#### **II.4.5. Avantages et inconvénients**

La présence de  $\text{CaCO}_3$  modifie évidemment à la fois les conditions de mise en œuvre des mélanges et les propriétés mécaniques ou physico-chimiques; ceci est vrai quel que soit le mode de transformation considéré ou la nature du polymère de base.

- **Avantages**

- Augmentation de la production;
- Meilleure stabilité dimensionnelle des "bulles" (meilleurs échanges thermiques);
- Amélioration de la soudabilité;
- Suppression des phénomènes de "blocking" dès la dose de 2 % de  $\text{CaCO}_3$ .

- **Inconvénients**

Les techniques et les machines utilisées dans la transformation des polyoléfinés n'autorisent que très rarement l'incorporation directe des charges minérales.

Cet état de fait est lié à deux causes principales:

- D'un côté, les polymères oléfiniques sont apolaires par nature et acceptent mal les charges;

- D'un autre côté, les vis des machines de transformation (extrusion ou injection ne sont pas conçues pour malaxer et disperser correctement les charges).car la présence du  $\text{CaCO}_3$  conduit aussi à modifier plus ou moins le réglage des machines en raison de son influence sur la viscosité et /ou la rhéologie des masses fondues.

La plupart des installations ne sont pas prévues pour apporter une énergie spécifique suffisamment importante au mélange (environ 0.20 KWh/Kg). Ceci rend donc les opérations d'incorporation difficiles et assez coûteuses

L'incorporation de carbonate de calcium (ou de toute autre charge) dans les polyoléfines se fait presque exclusivement par l'intermédiaire de mélanges prêts à l'emploi ou de mélanges maîtres.

La réalisation de ces mélanges fait appel à des installations spécialisées de grande puissance capables d'assurer la dispersion complète des particules de charge dans les polymères. Les principaux appareillages utilisés dans ce domaine appartiennent aux catégories suivantes:

- Extrudeuse double vis (contra ou corotatives avec reprise en ligne ou à l'équerre pour la granulation)
- Ko-malaxeur
- Mélangeur internes continus (type FCM)
- Mélangeur interne classique (type Banbury)

D'un autre coté, l'incorporation et la dispersion peuvent être grandement facilitées par l'emploi de carbonate de calciums traités en surfaces, le traitement ayant à la fois un rôle de lubrifiants et d'agent de compatibilité. Malgré les puissances mises en jeu et l'usage de produits traités en surface, la concentration maximale des mélanges maîtres se situe dans la fourchette 70 à 75 %; au-delà de ces valeurs, les mélanges maîtres obtenus perdent de leur homogénéité et leur redispersion au sein du polymère vierge devient aléatoire or une nouvelle présentation de  $\text{CaCO}_3$  s'est développée le rendant directement utilisable dans les machines de transformation classiques. Afin d'en faciliter au maximum l'emploi, ce nouveau produit est présenté sous forme de grains (de la même façon que la plupart des polyoléfines) ce qui du même coup élimine les poussières lors des manipulations. Ces grains présentent en outre l'originalité de pouvoir être redispersées dans la plupart des thermoplastiques [46].

## CHAPITRE III

### Traitement de surface des carbonates de calcium et les agents de couplage

#### III .1. Introduction

Il est connu depuis longtemps d'utiliser des particules de carbonate de calcium comme matière de charge dans des compositions de polymères. Le carbonate de calcium peut provenir d'un gîte naturel après broyage fin, sec ou humide avec séchage, soit d'un procédé chimique de précipitation suivie d'un séchage. Suivant la granulométrie de la charge son aptitude à la dispersion dans une matrice polymère est très variable, et elle est d'autant plus faible que la dimension des particules diminue, si bien qu'il serait nécessaire pour obtenir une réduction de la charge à l'état de particules élémentaires dans le polymère d'allonger les temps de mélange ou l'aptitude au cisaillement des mélangeurs. C'est ainsi que le gain obtenu sur les propriétés mécaniques par l'introduction de la charge serait perdu par dégradation thermique du polymère.

Dans le but d'obtenir des propriétés de renforcement optimal conféré par une charge, il convient que cette dernière soit répartie d'une façon homogène dans la matrice polymère. Or de telle condition ne peut être réalisée que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec le polymère et pour des raisons d'affinité réciproque, les particules de charge peuvent avoir la fâcheuse tendance à s'agglomérer entre elles.

Ces interactions charge – charge ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement. De telles interactions tendent à augmenter la raideur et la consistance des mélanges; rendant ainsi leur mise en œuvre plus difficile [57].

Des substances à activité superficielle sont utilisées comme agent de traitement des charges minérales ou organiques pour modifier la tension interfaciale à la séparation des phases et favoriser les interactions charge-polymère.

Différentes solutions ont été proposées pour augmenter l'adhésion et pallier le manque d'affinité de la charge vis-à-vis de matériaux comme les polymères. Il est ainsi connu de modifier les propriétés physico-chimiques de la surface des grains de la charge. Un procédé simple de traitement consiste à changer l'acidité superficielle de la charge en la revêtant de composés alumino ou magnésio-siliciques [58] .

## III.2. Agents mouillants

### III.2.1. Définition

Les agents mouillants sont des molécules qui facilitent la dispersion des particules dans la matrice et améliorent le mouillage de la charge par le polymère.

La mouillabilité est l'aptitude d'un solide à voir sa surface mouillée par un liquide donnée. Le problème revient donc à celui de l'étalement d'un liquide à la surface d'un solide et se caractérise par un angle de contact, conséquence de la résultante des forces de surface et d'interface.

Une voie d'amélioration de la mouillabilité consiste en ce que la charge minérale avant de la mélanger au polymère soit revêtue d'une couche d'un oligomère liquide par exemple de l'oxyde d'éthylène dont le poids moléculaire est de 100-800 éventuellement en présence d'un diluant. Pendant le processus de traitement à une température pouvant atteindre 250°C, l'oligomère d'oxyde d'éthylène ne se décompose pas, et reste à l'état liquide. La quantité optimale de l'apprêt est comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport à la fraction totale de la charge dans le polymère [59].

Actuellement le procédé le plus répandu concernant le traitement de la charge minérale en vue d'améliorer sa mouillabilité vis-à-vis des matières plastiques est la fixation sur la surface des particules de substances oléophiles telles que les acides gras. Pour des raisons de facilités de mise en œuvre et d'homogénéité du produit obtenu, il est préférable d'utiliser une solution ou suspension aqueuse de sel de l'acide gras.

La quantité de groupes acide gras peut varier largement en fonction de la surface spécifique de la charge. Souvent, les matières de charge dont la surface a été traitée montrent des améliorations comme : l'hydrophobie, la réduction de l'énergie de surface, l'amélioration des produits finaux et amélioration de la dispersion [60].

Généralement les groupes acides aliphatiques comprenant de préférence plus de 10 atomes de carbone sont choisis, un exemple représentatif de tels groupes est l'acide stéarique.

A titre d'exemple, dans le cas d'un carbonate de calcium précipité de surface spécifique comprise entre 10 et 50 m<sup>2</sup>/g, on introduit dans le cas d'acide stéarique, au moins 1% par rapport au poids du carbonate de départ, et au plus 8 % [61].

**Papirer** et al [62] par une étude systématique au moyen de la chromatographie en phase gazeuse inverse (**GPC**) ont pu suivre le processus d'adsorption sur le carbonate de calcium. La technique proposée a pour effet de déterminer les isothermes d'adsorption en suivant l'évolution de la quantité d'acide stéarique retenue à la surface du solide en fonction de la concentration initiale du bain d'imprégnation.

Les résultats obtenus ont montré que le processus d'adsorption est extrêmement lent et peut aller jusqu'à 24 heures afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique pour un  $\text{CaCO}_3$  de surface spécifique égale à  $32 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Toutefois, pour une surface spécifique inférieure à  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  l'adsorption se déroule pendant seulement 30 minutes. L'évaluation du degré de recouvrement de  $\text{CaCO}_3$  à partir des isothermes d'adsorption pour les concentrations d'acide stéarique égales à 2, 4, 6 et 8 % sont respectivement équivalentes à 25, 50, 75 et 100%.

D'autre part **Mekhalfi** [63] a suivi l'évolution de la quantité d'acide stéarique à la surface de  $\text{CaCO}_3$  par les méthodes d'analyse thermique différentielle (**ATD**) et thermogravimétrie (**ATG**). Les deux techniques paraissent parfaitement adaptées pour la détermination des différentes plages de températures relatives à l'adsorption physique et chimique de l'acide gras sur le  $\text{CaCO}_3$ .

Les résultats obtenus montrent que la quantité d'acide stéarique retenue à la surface des particules peut enrober 87 % de la surface totale du grain.

L'analyse thermogravimétrique a permis de suivre le processus d'adsorption. Celui-ci peut se dérouler en deux étapes : il s'agit d'une chimisorption responsable de la formation d'une couche monomoléculaire, accompagnée d'une adsorption physique relative à la déposition en multicouches. Ainsi, le traitement de surface de  $\text{CaCO}_3$  par les acides gras est effectué dans le but de répondre aux exigences toujours plus sévères des industriels.

Les acides gras agissent comme des agents mouillants en réduisant l'énergie de surface du solide. Ils confèrent aux composites de meilleures performances mécaniques et rhéologiques. Mais ces avantages ne sont pas durables et une perte des caractéristiques physiques est enregistrée pendant un stockage à long terme ou dans une atmosphère humide [64].

La préparation d'une charge traitée fait appel surtout à un procédé à sec, un procédé par voie humide ou un procédé mixte

Dans le premier cas le carbonate de calcium sec et additionné des agents de traitement à l'état pur ou en solution, ou encore en suspension concentrée dans l'eau.

Dans le second type, les agents de traitement sont introduits en solution ou en suspension aqueuse, dans une bouillie agitée de carbonate de calcium. Après homogénéisation, un séchage est évidemment effectué par des moyens conventionnels (atomisation, étuvage), en général à une température de 80°C jusqu'à 120°C

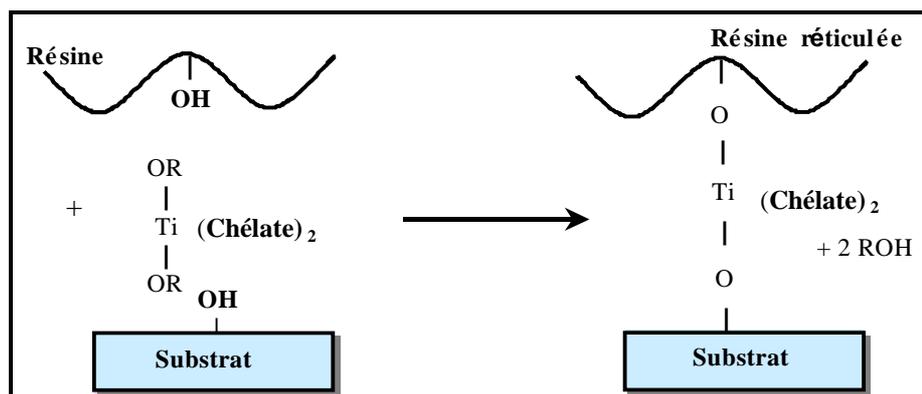
### III.3. Agents de couplage

#### III.3.1. Définition

Les agents de couplage sont des substances qui forment des ponts moléculaires à l'interface de deux substrats qui sont habituellement mais pas exclusivement une charge inorganique et une matrice polymère [65].

#### III.3.2. Les organotitanates et/ ou les organozirconates

Les agents de couplage dérivés du titane et du zirconium sont exceptionnels dans la mesure où leur réaction avec les protons libres de l'interface inorganique se traduit par la formation sur celle-ci de couches monomoléculaires organiques. L'absence de couches polymoléculaires à l'interface, ainsi que la structure chimique des titanates ou zirconates modifient l'énergie de surface du substrat. Les interactions avec le polymère se traduisent par une réduction de la viscosité des polymères des composites chargés. La **Figure III.1** donne le mécanisme de couplage résine-substrat.



**Figure III-1** : Mécanisme d'adhésion résine-substrat fonctionnels [66]

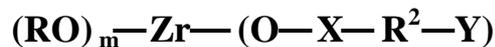
Les substances inorganiques traitées au titanate et / ou zirconate sont spécifiquement hydrophobes, organophiles et organofonctionnelles, lorsqu'elles sont incorporées dans des compositions de polymères, elles déterminent souvent les effets suivants :

- promotion de l'adhésion,
- amélioration de la dispersion et de la rhéologie,
- absence de fragilisation,
- amélioration des propriétés mécaniques,
- taux de charge inorganiques supérieurs à 50%.

### III.3.2.1. Mécanisme de couplage

La connaissance du mécanisme de couplage avec les organotitanates et/ou les organozirconates a fait l'objet de recherches scientifiques très poussées. D'après les constatations pratiques, il apparaît que la partie hydrolysable de la molécule d'agent de couplage est susceptible de réagir avec la plupart des substances portant des protons.

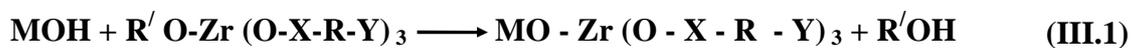
La structure chimique des Zirconates est :



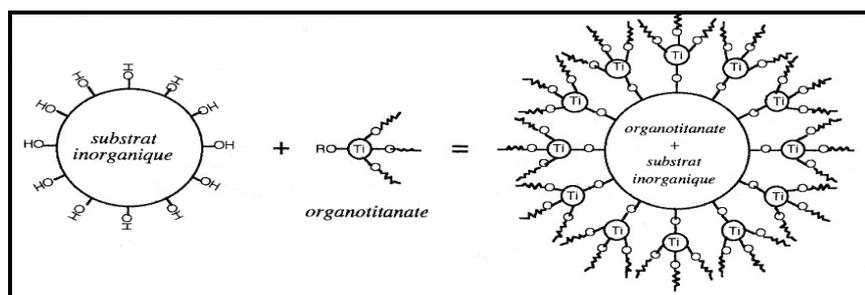
En général, les propriétés organophiles peuvent être ajustées par le choix de la structure des groupes alkyl « **R** ». Quant aux propriétés hydrophobes, elles peuvent être ajustées par la sélection des différents groupes organofonctionnels « **Y** ».

De même, les groupes alkoxy « **RO** » peuvent réagir avec la surface inorganique de la charge par le mécanisme de coordination de protons. Tandis que les groupes organofonctionnels « **Y** » réagissent avec certains polymères polaires ou non polaires dans les composites thermoplastiques ou thermodurcissables.

Selon le mécanisme proposé, les organozirconates, réagissent avec les protons du substrat à l'interface inorganique. Ils entraînent la formation de couches monomoléculaires organiques, compatibles ou réactives avec la matrice, sur la surface de la charge selon le mécanisme d'alcoolyse suivant :



La **Figure III.2** montre la couche de titanate monomoléculaire formée par la suite d'une réaction d'alcoolyse avec la surface idéale d'une substance inorganique porteuse de protons.



**Figure III-2 :** Réaction d'un agent de couplage titanate à la surface d'une substance inorganique porteuse de protons [65]

#### III.4. Dosage des organotitanates et/ou organozirconates

La quantité de l'agent de couplage nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur les particules d'une charge est fonction de nombreuses variables telles que : la densité de la charge, la taille des particules, la distribution granulométrique, la mobilité de la molécule dans le milieu de dispersion, l'absorption d'huile, la surface spécifique et la porosité des particules, etc ... Il est toutefois possible d'utiliser certaines méthodes empiriques pour fixer les bases de départ du dosage de l'agent de couplage.

Une étude détaillée [67] a montré que de faibles quantités de titanate et /ou zirconate ajoutées directement dans le flux de polymère peuvent entraîner un meilleur équilibre de propriétés tels que le module de flexion, le choc IZOD sur éprouvette entaillée et l'allongement. Les zirconates ont l'avantage d'avoir une grande stabilité par rapport aux titanates.

La concentration de l'agent de couplage à utiliser dans les composites pour former une monocouche, est calculée sur la base de la réaction des groupes alkoxy de la molécule avec les protons de surface disponibles apportés par les substances inorganiques et organiques dans le polymère. Il est toutefois possible d'utiliser certaines méthodes empiriques pour fixer les bases de départ du dosage de l'agent de couplage [65].

#### III.5. Stabilité thermique et solvolytique des organotitanates et / ou organozirconates

La stabilité thermique des organotitanates et/ou organozirconates de type néoalkoxy est approximativement de 370°C, soit le double des agents de couplage type monoalkoxy.

Les néoalkoxy peuvent être ajoutés directement dans la masse du polymère fondu 400°C, température nécessaire dans le cas des plastiques techniques. On suppose que le néoalkoxy ne demeure dans le flux de polymère qu'une minute ou deux minutes et se trouve ensuite stabilisé par réaction sur un substrat ou transféré à une température inférieure.

La stabilité solvolytique des néoalkoxy dans les solvants et l'eau à température élevée offre une base d'application plus large, aussi bien dans les compositions de résines liquides que dans le cas des thermoplastiques techniques solides.

La solvolysse contrôlée donne plus de temps pour disperser l'agent de couplage dans la matrice. L'agent de couplage peut être ajouté à n'importe quel moment du cycle de mélangeage – même dans le cas où la charge et le polymère ont été préalablement mélangés et aussi longtemps que l'état de fusion du polymère permet la mobilité de l'agent de couplage [67].

### **III.6. Illustration de quelques effets des organotitanates et / ou organozirconates sur les propriétés des composites**

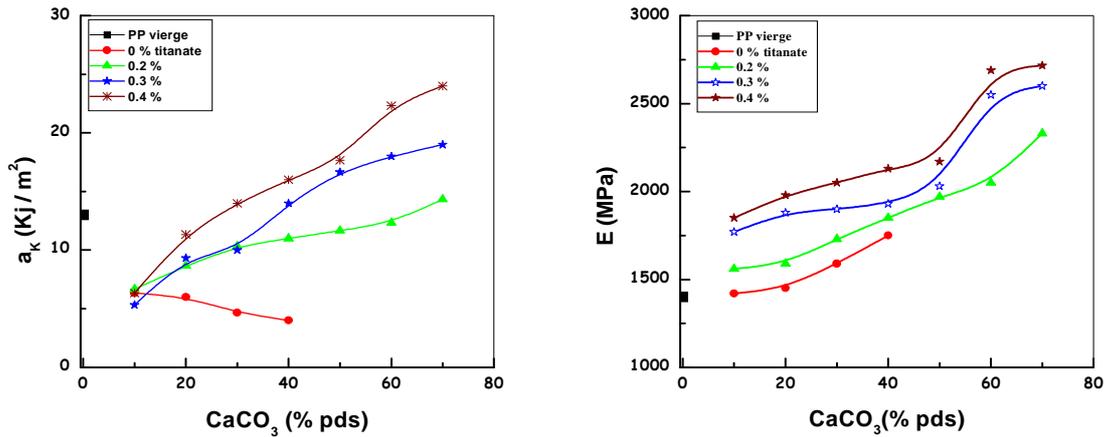
**Salvatore** [65] par une étude réalisée sur les effets de six organotitanates sur dix propriétés mécaniques importantes de onze polymères thermoplastiques largement utilisés a établi une corrélation entre les caractéristiques des composites et la concentration des agents de couplage choisies. Le module de flexion était l'une des propriétés qui semblaient parfois s'accroître avec l'augmentation du dosage. Les propriétés telles que le choc et l'allongement à la rupture chute lorsque le dosage excédait les valeurs optimales.

**Doufnoune** et al [68] se sont penchés sur l'influence du traitement de surface de  $\text{CaCO}_3$  par un organotitanate type (Lica 12) sur la résistance au choc, le module de Young (**Figure III.3**) et la déformation à la rupture (**Figure III.4**) de leurs matériaux. Comme on peut aisément le voir la résistance au choc augmente avec l'ajout de  $\text{CaCO}_3$ , notamment avec les particules traitées. L'incorporation de la charge non traitée donne cependant une diminution relative de la résistance au choc, cette diminution est due à un problème de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables. La modification de l'activité superficielle de la charge semble contribuer à une augmentation rapide de la résistance au choc. Ceci résulte d'une part, des interactions chimiques accrues entre la charge et le polymère et d'autre part d'une excellente dispersion des particules de  $\text{CaCO}_3$  dans le thermoplastique.

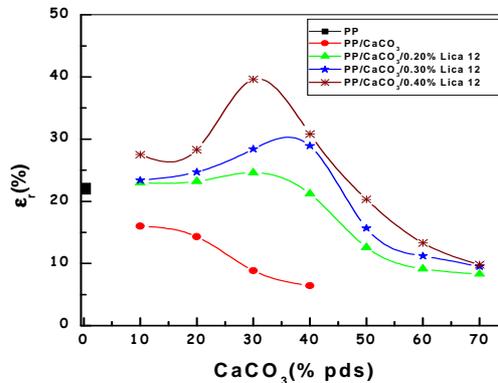
D'autres auteurs [69] soulignent également une augmentation sensible du module avec le taux d'incorporation de la charge et peut atteindre des valeurs très élevées pour les composites formulés à partir de  $\text{CaCO}_3$  traité. Cette grande rigidité élastique est attribuée à

L'existence d'une adhésion interfaciale entre charge-agent de couplage et polymère-agent de couplage. L'effet de l'introduction des particules minérales et de leur traitement

sur la déformation à la rupture à été également analysé, la **Figure III.4** est l'illustration des variations observées. Il apparaît qu'aux faibles taux de charge, il y a une augmentation modérée de la déformation à la rupture de l'ensemble des composites formulés à partir de  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.3 et 0.4 % de Lica 12. Cependant cette propriété est perdue dès qu'on atteint 40 % de charge. Selon eux cette chute est associée à une rigidité excessive des zones interfaciales ce qui entraîne une transition ductile-fragile dans le comportement des matériaux étudiés.



**Figure III-3** : Evolution de a) la résistance au choc et b) du module des composites PP/ $\text{CaCO}_3$  avec différentes concentrations de Lica 12 [68]



**Figure III-4** : Evolution de la déformation à la rupture des composites PP/ $\text{CaCO}_3$  avec différentes concentrations de Lica 12 [68]

### III.7. Quand doit –on utiliser un titanate ou un zirconate ?

Les composés organométalliques tétrafonctionnels basés sur le titane (**Ti**), le et le zirconium (**Zr**) font de bons agents de couplage parce que la tétravalence du métal central est favorable à la mise en commun d'électrons. Les agents de couplage dérivés d'esters contenant du titane trouvent un avantage dans leur relative facilité de fabrication et de construction moléculaire

Le titane agit comme réducteur en présence de peroxyde, les radicaux libres sont par conséquent éliminés et l'activité de la vulcanisation est réduite dans la mesure où  $Ti^{+4}$  est réduit en  $Ti^{+3}$ . Par contre  $Zr^{+4}$  est un activateur de peroxyde ce qui peut être favorable pour l'accélération des vulcanisations au peroxyde en air chaud surtout pour les revêtements

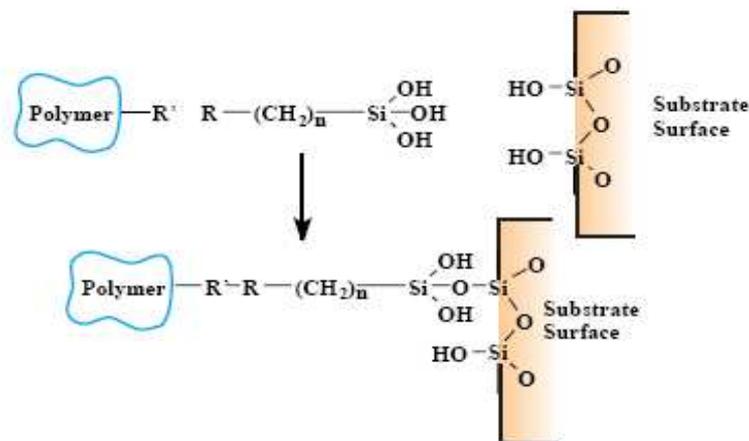
Comme la plupart des dérivés du titane IV, les agents de couplage à base de ce métal forment des pigments colorés au contact des substances contenant des groupes hydroxyles libres par contre les zirconates en général ne forment pas de produits colorés au contact des phénols [67].

### III.8. Organosilanes

#### III.8.1. Définition

Un organosilane est un composé organofonctionnel de formule générale  $R_n Si X_{(4-n)}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) où  $X$  désigne un groupement hydrolysable (alkoxy, halogénure ou carboxylate) qui assure la liaison avec la charge quelle que soit sa nature et  $R$  un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. La **Figure III.5** montre le mécanisme de couplage polymère / charge par l'intermédiaire d'un organosilane.

Le groupe  $R$  peut aussi porter un groupement formateur de réseau, c'est-à-dire porteur d'un groupe organique polymérisable. La polymérisation permet alors d'optimiser la compatibilité des composants organique et minéral et d'obtenir des composites homogènes à l'échelle nanométrique [69].

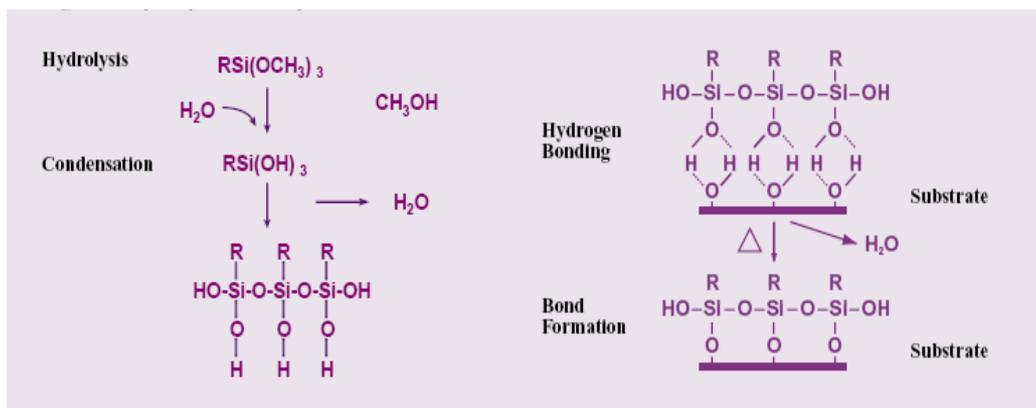


**Figure III-5** : Mécanisme de couplage polymère / charge par l'intermédiaire d'un organosilane [69].

### III.8.2. Réactivité chimique des organosilanes

La réactivité des organosilanes a largement été décrite dans la littérature [70-72]. Lorsqu'un organoalkoxysilane se trouve au milieu aqueux, la première réaction qui a lieu est l'hydrolyse des groupements alkoxy en silanols; dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser sur lui-même (homocondensation) pour former des oligomères, ou sur une surface afin d'en modifier les propriétés. La **Figure III.6** donne les mécanismes d'hydrolyse et de condensation d'un organosilane sur une surface inorganique.

L'efficacité des silanes en tant qu'agents de couplage dépend de son degré de condensation qui lui-même affecte la structure de l'interface et/ou l'interphase dans le composite. La compréhension des cinétiques d'hydrolyse et de condensation est donc particulièrement importante et dépend de nombreux facteurs.

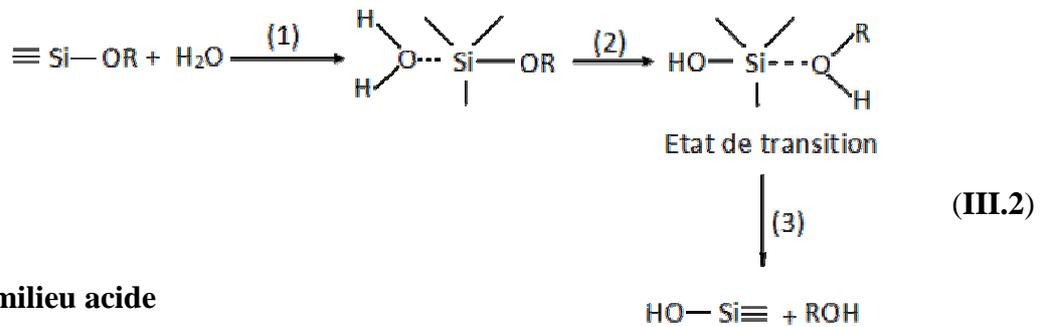


**Figure III-6** : Mécanisme d'hydrolyse et de condensation d'un organosilane sur une surface inorganique [69]

### III.8.3. Mécanisme d'hydrolyse

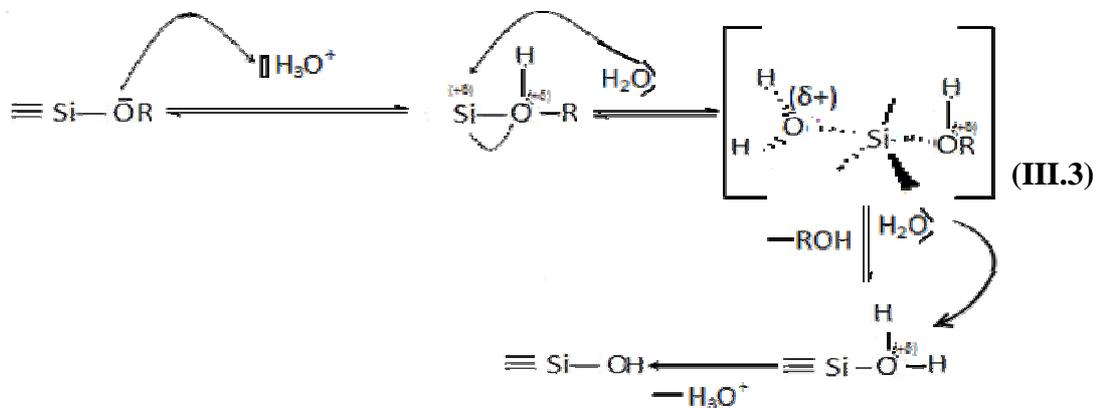
L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile ( $\text{S}_\text{N}2$ ) d'un ligand **OR** par un ligand **OH** et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes. La réaction (III.2) donne le mécanisme général de l'hydrolyse d'un organosilane.

Un certain nombre de paramètres influencent ce mécanisme et par conséquent, la cinétique de cette réaction d'hydrolyse; le plus important est le type de catalyse utilisée qui joue sur la première étape d'induction. En effet l'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique [73].

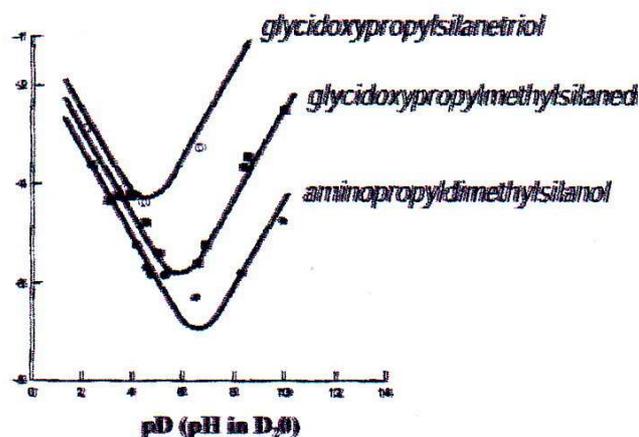


● **En milieu acide**

En catalyse acide, la réaction d'hydrolyse est une réaction électrophile et qui consiste en un équilibre de protonation rapide du groupe portant OR du silane. L'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  attiré par l'oxygène favorise l'addition nucléophile de la molécule d'eau par l'augmentation de la charge positive de l'atome de silicium. L'équation (III.3) donne l'illustration du schématique du mécanisme proposé [74].



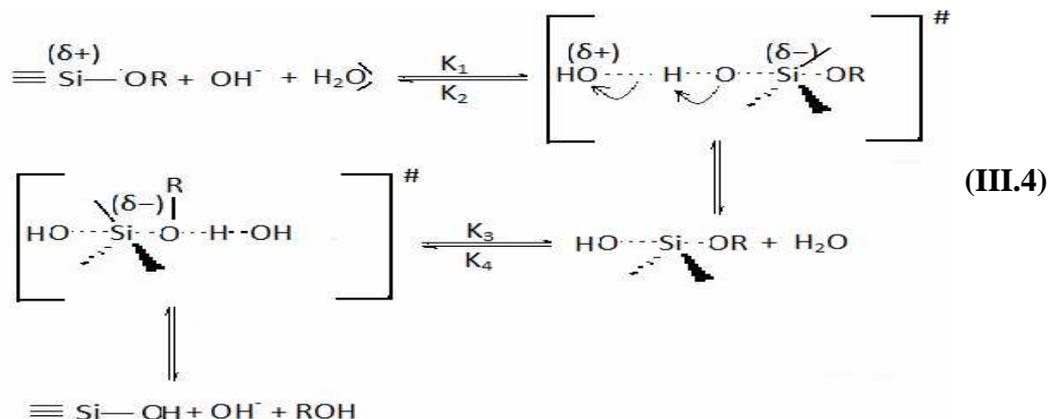
La cinétique de l'hydrolyse est ensuite gouvernée par la nature des différents groupements du silane. La présence d'un groupement d'électro-attracteur sur la fonction alkoxy diminue l'électronégativité de l'oxygène, ce qui ralentit l'étape de protonation. En revanche, le caractère électro-attracteur de ces groupements rend la forme protonée du groupement partant plus réactive. De plus l'encombrement stérique de l'état de transition diminue la vitesse d'hydrolyse. La **Figure III.7** montre l'évolution de la vitesse d'hydrolyse de différents agents de couplage en fonction du pH [69].



**Figure III-7** : Evolution de la vitesse de la réaction d'hydrolyse de différents organosilanes [69]

- **En milieu basique**

En catalyse basique, la réaction d'hydrolyse procède par un mécanisme nucléophile bimoléculaire avec un intermédiaire pentacoordiné. Le mécanisme proposé dans l'équation (III.4) suggère une charge négative importante développée par l'atome de silicium dans l'état de transition. Ainsi, à l'opposé de la catalyse acide, tout groupement qui stabilise la charge négative développée dans l'état de transition, diminue l'énergie de cet état et accélère la cinétique de la réaction [75].



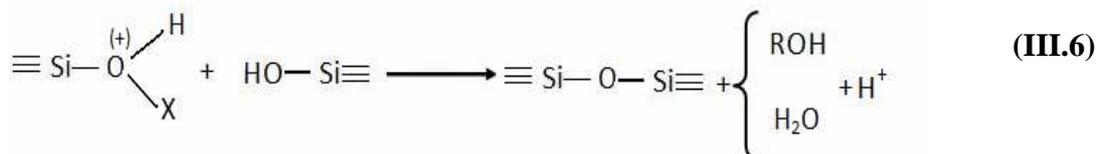
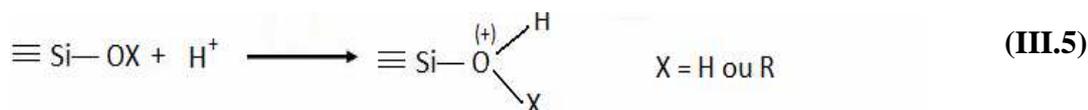
En effet, une augmentation importante de la cinétique d'hydrolyse des organosilanes est observée pour les systèmes possédant des groupements électro-attracteurs. Ainsi à pH = 10, l'hydrolyse de méthyltriéthoxysilane (MTES) est presque complètement inhibée [76].

### III.8.4. Mécanisme de condensation

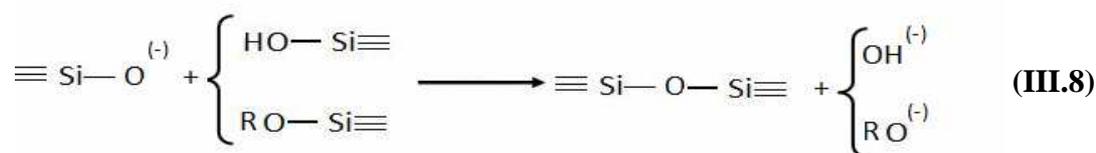
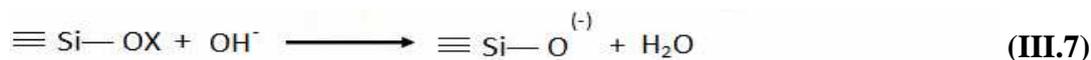
Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions silanols formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxanes **Si-O-Si**.

Il s'agit de réactions de substitution nucléophiles qui procèdent selon des mécanismes similaires à ceux de l'hydrolyse. De façon analogue aux réactions d'hydrolyse, la condensation est aussi fortement dépendante du pH avec un minimum autour de pH = 2 [77]. Les réactions (III.5, ..., III.8) illustrent les mécanismes réactionnels proposés.

- **En milieu acide**



- **En milieu basique**

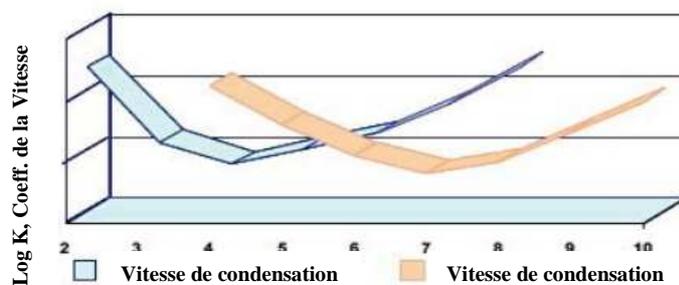


La différence de la réactivité des organosilanes vis-à-vis de la condensation est liée à la charge du silicium qui est le paramètre clé lors des réactions nucléophiles. Par ailleurs la structure des espèces condensées formées dépend du type de catalyse utilisée [78].

L'hydrolyse et la condensation sont donc deux réactions compétitives qu'il est difficile de caractériser séparément. C'est pourquoi la plupart des études de la littérature traitent les deux simultanément. Il a été ainsi établi que la compétition entre les deux réactions est contrôlée chimiquement par plusieurs facteurs notamment ceux déjà cités tels que le type de la catalyse et la nature des substituants, mais aussi la concentration du catalyseur et celle de l'organosilane ainsi que la composition du milieu réactionnel.

Plusieurs études [82-84] reportent que la nature de l'acide peut jouer un rôle significatif. Ainsi l'acide acétique forme un ester avec alcool généré pendant la réaction d'hydrolyse. L'ester formé permet de déplacer l'équilibre de la réaction et d'accélérer la cinétique d'hydrolyse du silane.

Des études très avancées sur divers types d'organosilanes ont reporté une accélération de l'hydrolyse et du début de la condensation lorsque la concentration en silane augmente et est fonction du pH [82-84]. La **Figure III-8** montre la variation du coefficient de vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH.



**Figure III-8** : Variation du coefficient de vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH [69]

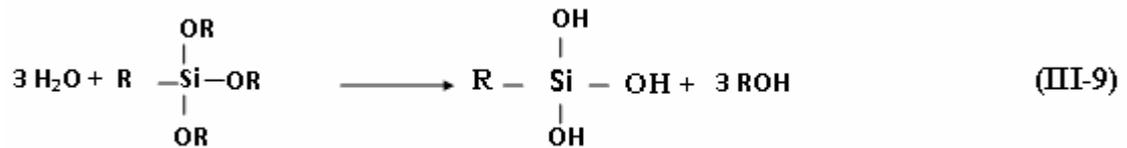
Un autre facteur qu'il convient de mentionner son influence sur les cinétiques des réactions compétitives d'hydrolyse et de condensation est le milieu réactionnel. En effet, la très grande majorité des travaux a été réalisée en milieu mixte (eau/alcool), ou encore totalement aqueux [85]. L'eau permet alors d'accélérer l'hydrolyse jusqu'à l'irréversibilité de la réaction.

Enfin, la présence des particules minérales dans le milieu réactionnel peut catalyser la réaction d'hydrolyse grâce à l'acidité des hydroxydes métalliques surfaciques.

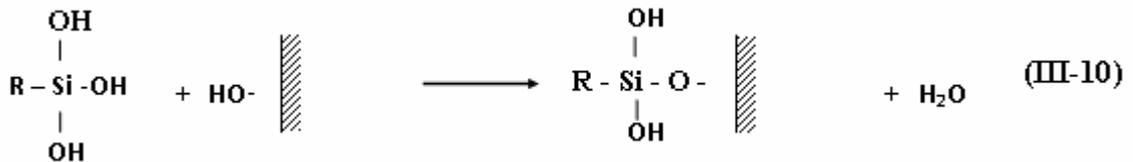
### III.8.5. Mécanisme de couplage avec les charges

Les premières études de mécanisme de couplage des organosilanes avec les charges ont permis de mettre en évidence les effets spécifiques des conditions d'application. D'après les constatations pratiques les organosilanes peuvent s'adsorber en une couche monomoléculaire relativement uniforme, ou en un enduit irrégulier de multicouches. En général, l'interaction du silane avec la charge et sa polymérisation en réseau tridimensionnel est illustrée par le mécanisme réactionnel suivant :

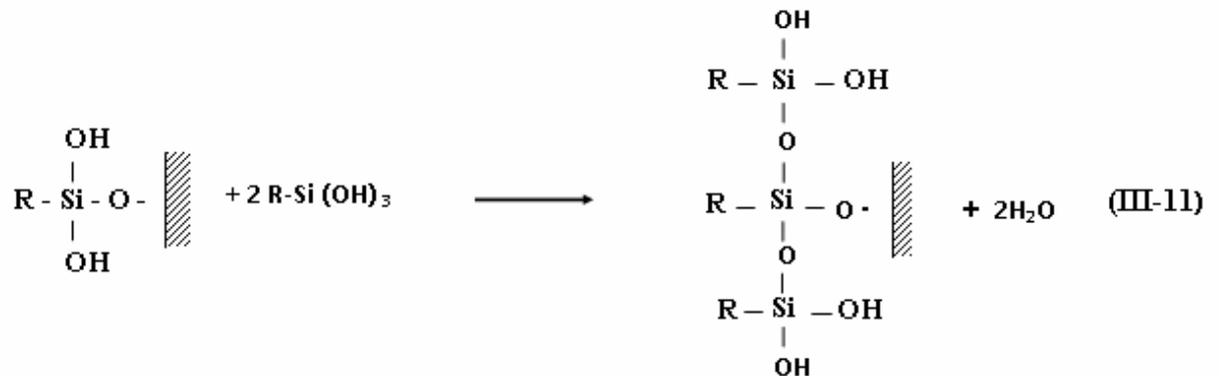
#### 1- Hydrolyse



#### 2- Condensation partielle



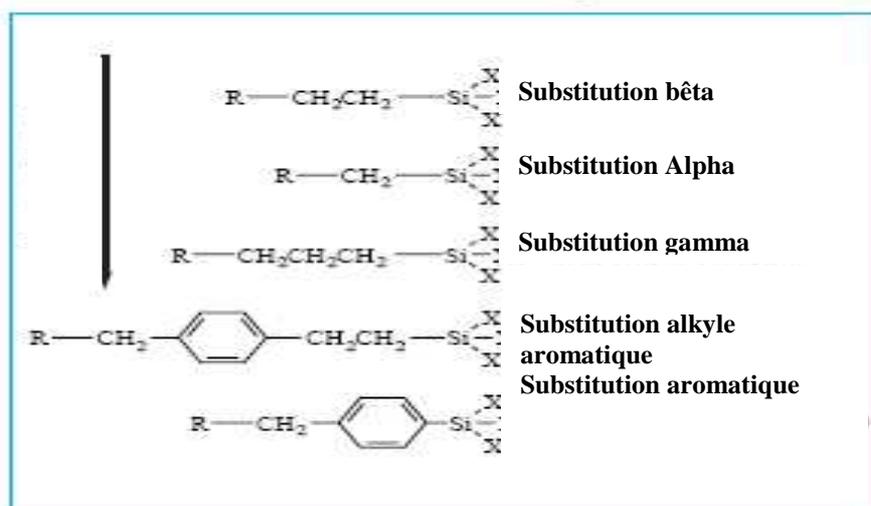
#### 3- Condensation totale



La structure du réseau tridimensionnel dépend comme déjà évoqué d'un grand nombre de paramètres, citons entre autres la structure de l'organosilane, mais également des conditions de séchage, de la topologie et des propriétés de surface de la charge

### III.9. Stabilité thermique et solvolytique des organosilanes

La majorité des agents de couplage à base de silicium ont une fonction organique séparée de l'atome métallique par la présence de trois atomes carbones notés par la Substitution Gamma des Silanes (SGS). Ces organosilanes sont dotés d'une stabilité thermique à court terme approximativement de 350°C et une exposition à long terme de 160°C. Dans certaines applications les silanes substitués en position gamma ont une stabilité thermique insuffisante. Une substitution spécifique (groupements aromatiques ou alkyle aromatique) au niveau du radical peut jouer un rôle significatif dans la stabilité thermique. La **Figure III-9** illustre l'effet de la structure sur la stabilité thermique relative de quelques organosilanes.



**Figure III-9** : Stabilité thermique relative des organosilanes [69]

### III.10. Illustration de quelques effets des organosilanes sur les propriétés des composites

**Plueddmann [86]** a montré par une étude sur les aminosilanes la grande stabilité de ces molécules au sein de la solution. Celle-ci est attribuée à la formation d'espèces zwitterioniques et /ou cycliques qui stabilisent la structure moléculaire et en limitent la condensation.

**Dibenedetto [87]** a mis en évidence par spectrométrie de masse un réseau d'aminosilanes ( $\gamma$  - aminopropyl triéthoxysilane) de densité de réticulation croissante au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface de la charge. Il a été ainsi établi que selon la résistance aux extractions successives à différents solvants, il est possible de distinguer trois zones :

- Une zone d'oligomères physisorbés
- Une zone d'oligomères chimisorbés
- Une monocouche en surface de la charge

**Chabert et al [88]** ont étudié le mode de fixation du ( $\gamma$  - aminopropyl triéthoxysilane) hydrolysé déposé sur une charge minérale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IFTR**). Il apparaît que la quantité d'aminosilanes déposée sur la charge dépend de la concentration du bain aqueux d'imprégnation mais seulement en ce qui concerne la partie physisorbée, soluble dans l'eau. Cet extrait contient des oligomères de polyaminosilanes sous forme linéaire ou cyclique. La partie chimisorbée qui s'adsorbe beaucoup plus rapidement sur la surface du minéral semble constante en équivalents monocouches.

**Schrader et al [89]** ont déterminé par des techniques radioisotopiques (marquage au  $C_{14}$  en alpha du groupe amino) trois fractions dans le dépôt du  $\gamma$ - aminopropyl triéthoxysilane sur une charge minérale.

La première fraction plus au moins importante constituée essentiellement de monomères et d'oligomères seulement physisorbés. Celle-ci est fonction de la concentration initiale du bain aqueux d'imprégnation.

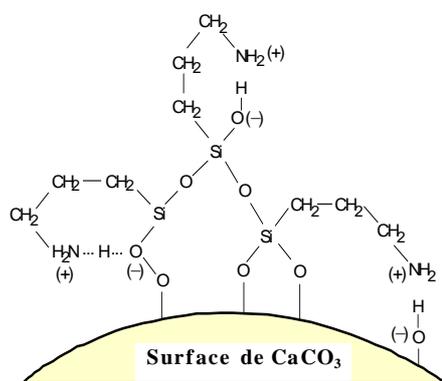
La seconde fraction constituée majoritairement d'une partie chimisorbée très résistante à l'extraction. Celle-ci ne peut être éliminée que par extraction prolongée à l'eau bouillante.

En fin, la troisième fraction est fortement liée à la surface du minéral et est constituée d'une monocouche non extractible par les solvants.

**Doufnoue et al [50]** ont examiné le cas du dépôt du  $\gamma$  - aminopropyl triéthoxysilane sur le carbonate de calcium. Ils étudient l'influence des conditions opératoires sur la quantité et l'orientation des molécules adsorbées. L'étude a abouti à des conclusions du même ordre que celles citées précédemment. Ils confirment l'existence d'un gradient de structures où plusieurs couches monomoléculaires peuvent se former successivement.

L'analyse par infrarouge a montré la formation d'oligomères, résultant de la condensation des molécules de silane en polysiloxane. Ces oligomères sont liés en partie à la surface du carbonate de calcium par des liaisons covalentes.

La cyclisation des molécules adsorbées donnée par la **Figure III.10** provient vraisemblablement de l'action auto-catalytique du groupement amino. La forte capacité d'interaction de ce groupement avec les hydroxydes surfaciques se traduit notamment par une affinité chimique accrue et de là à une forte probabilité de cyclisation de la molécule à la surface du minéral.



**Figure III-10:** Structure et liaison interfaciale du  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxy silane hydrolysé à la structure de CaCO<sub>3</sub> [50]

L'analyse des solvants d'extraction a montré la présence de trois fractions issues du dépôt de l'aminosilane sur le carbonate de calcium. En effet les résultats suggèrent que seulement la fraction constituée des couches physisorbées les plus externes sont faciles à éliminer. Par contre, les deux fractions intimement liées à la surface résistent fortement au processus d'extraction.

**DUPUY** et al [90] se sont intéressés à la modification du carbonate de calcium par des organosilanes, en vue de son incorporation en tant que charge dans le polypropylène isotactique, et l'étude des propriétés du matériau résultant.

Dans un premier temps l'auteur décrit la synthèse des molécules bisilylées de type (EtO)<sub>3</sub>Si-R-Si (OEt)<sub>3</sub>, avec R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> et (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> où (n = 2,6,10 et 14) et (EtO)<sub>3</sub>-Me-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Si-Me-(OEt)<sub>3</sub>. Dans un second temps l'accent a été mis sur le prétraitement du carbonate de calcium par la silice avant de la traiter par différents silanes selon le procédé **sol-gel**. Quant à la troisième série d'expérience, elle a porté sur la

caractérisation des particules traitées par différentes méthodes. Enfin, la dernière série d'expérience est relative à l'incorporation de ces particules au polypropylène isotactique et l'étude des propriétés du matériau résultant.

Les résultats montrent une importante amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau, notamment dans le cas où la charge a subi un prétraitement avec la silice et les différents agents de couplage synthétisés. Les améliorations apportées sont interprétées en termes de renforcement de l'interface.

### **III.11. Techniques de caractérisation du recouvrement de surface**

Le recouvrement de surface peut être caractérisé aussi bien quantitativement que qualitativement. Pour cela, il existe une variété de techniques chimiques, spectroscopiques et physiques.

Le premier paramètre qui peut identifier le recouvrement de surface est la densité de chaînes greffées par unité de masse ou unité de surface du substrat. Pour cela, les techniques de dosage de la fraction organique (analyse thermogravimétrique ou analyse élémentaire) sont utilisées mais ne permettent pas une mesure précise. Il faut, en effet, s'assurer par une technique spectroscopique par exemple de l'absence totale du solvant ou de toute molécule non liée à la surface, mais aussi de groupements alcoxy non réagis

De même, il est possible d'évaluer la résistance chimique de la liaison formée par simple immersion du solide modifié dans des solvants organiques, acide, base, ou eau à température élevée pendant plusieurs heures.

L'extraction des agents de couplage ou leurs présences sur le substrat est détectée et/ou dosées par les techniques spectroscopiques habituelles telles que l'Ultra -Violet (**UV**), l'Infra -Rouge (**IR**) ou la Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**) [91].

La RMN du solide est très largement utilisée afin de donner une description structurale de la couche greffée. Cette technique permet facilement de mettre en évidence la présence de l'agent de couplage (greffé ou adsorbé) sur la surface du solide via la séquence de polarisation. La variation des intensités des signaux correspondants en RMN peut alors permettre de mettre en évidence la liaison covalente. Cependant, le greffage est difficile à quantifier notamment sur des solides présentant des surfaces spécifiques élevées en raison de l'augmentation considérable du rapport signal / bruit [92].

La seconde technique la plus répandue est l'infrarouge (**IR**). La plupart des travaux s'appuient sur la diminution de la bande caractéristique des OH libres pour affirmer qu'il y a formation d'un lien covalent. Le rapport d'intensité des bandes caractéristiques de l'agent de couplage peut être utilisé pour quantifier la concentration du greffon sur la surface [93].

La microscopie à force atomique (**AFM**) est utilisée pour cartographier l'arrangement spatial des groupes fonctionnels sur une surface donnée. La limitation majeure pour l'utilisation de cette technique réside dans la difficulté d'avoir des surfaces idéalement planes [94].

La chromatographie gazeuse inverse s'est avérée comme une méthode de choix pour la détection des recouvrements de surface des phases stationnaires. Le principe de cette méthode est simple. Elle s'intéresse aux caractéristiques du support, en injectant des solutés ou molécules sondes dont on connaît par avance la capacité d'interaction. Il suffit alors de bien choisir les solutés appelés à explorer la surface du solide en fonction du traitement appliqué [95]

Ainsi certains travaux [96, 97] ont réalisé la comparaison de nombreuses phases stationnaires inverses par adsorption d'azote. L'analyse de la forme de l'isotherme d'adsorption à basse pression fournit des renseignements sur la nature et la force des sites de surface interagissant avec l'azote.

De même il est possible d'étudier le comportement du matériau vis-à-vis d'un liquide par les isothermes d'adsorption. En effet la forme de l'isotherme donne des renseignements sur la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

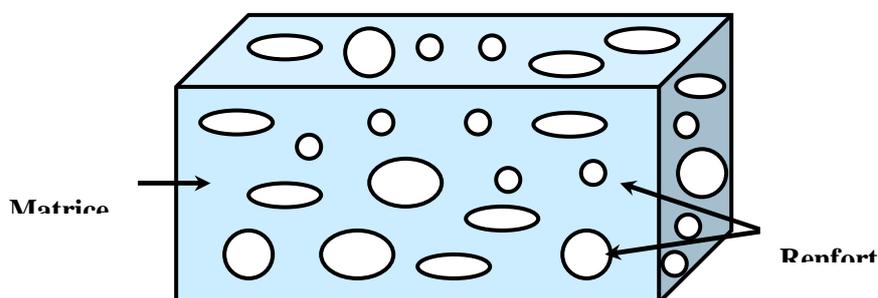
## CHAPITRE IV

### Matériaux composites particulaires (interface / interphase)

#### IV.1. Introduction

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Il est constitué dans le cas le plus général d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride.

Un composite est formé d'un élément appelé renfort qui assure la tenue mécanique et un autre élément appelé matrice qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission on des efforts vers le renfort, la **Figure IV.1** illustre le schéma d'un matériau composite. Les renforts possèdent des propriétés mécaniques supérieures favorisant la résistance du matériau composite final [98].



**Figure IV -1** : Matériau composite [98]

Les propriétés des matériaux composites résultent principalement :

- Des propriétés des matériaux constituants;
- De leur distribution géométrique;
- De leurs interactions,...

Ainsi pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :

- La nature des constituants et leurs propriétés;
- La géométrie du renfort, sa distribution;
- La nature de l'interface matrice-renfort.

En particulier le couple constituants/procédé est indissociable, car les propriétés de la structure à réaliser en dépendent étroitement, et celles-ci ne seront identifiées qu'au stade du produit fini élaboré. Le but recherché est donc d'orienter au mieux les renforts en fonction des efforts ou contraintes auxquels la structure est soumise [99].

## IV.2. Les constituants d'un matériau composite

### IV.2.1. Le renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il peut se présenter sous de nombreuses formes, en fonction de l'application envisagée.

### IV.2.2. La matrice

La matrice a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales (abrasion, intempéries, eau, lumière, produits chimiques, chocs, perforations, etc....).

## IV.3. Classification des composites

Les composites sont classés suivant la nature ou suivant la forme des composants

- a) En fonction de la forme des constituants ; les composites sont classées en deux grandes classes : **(i)** les matériaux composites à particule (particulaire) et **(ii)** les matériaux composites à fibre.
- b) En fonction de la nature; les matériaux composites sont classés en trois grandes classes : **(i)** composites à matrice organique, **(ii)** composites à matrice métallique et **(iii)** composites à matrice céramique.

Divers renforts à base de verre, de carbone, kevlar, polyamides, bore, aluminium, carbure de silicium, etc..., sont associés à des matrices.

Des exemples de matériaux composites pris au sens large sont donnés dans le [Tableau IV.1 \[100\]](#).

**Tableau IV -1 : Matériaux composites et leur utilisation [100]**

| Matériaux composites                        | Constituants  | Domaines d'application |
|---|---|------------------------|
| <b>1. Composites à matrice organique :</b>  |   |                        |
| Papier, carton                              | Résine/charge/fibres cellulosiques                  | Imprimerie /emballage  |
| Panneaux de particule                       | Résine/ copeaux de bois                             | Menuiserie             |
| Panneaux de fibres                          | Résine / fibre de bois                              | Bâtiment               |
| Pneumatiques                                | Caoutchouc/ toile/scier                             | Automobile             |
| <b>2. Composites à matrice minérale :</b>   |   |                        |
| Béton                                       | Ciment /sable/granulats                             | Génie civil            |
| Composite carbone-carbone                   | Carbone /fibre de carbone                           | Aviation, espace,      |
| <b>3. Composites à matrice métallique :</b> |   |                        |
|   | Aluminium / fibre de bore                           | Espace                 |
| <b>4. Sandwiches</b>                        | Métaux, stratifiés<br>Mousses, Plastiques renforcés | Domaines multiples     |

### IV.3.1 Matrices organiques

Les résines utilisées dans les composites à matrice organique sont des polymères modifiés par différents adjuvants et additifs comme des agents de démoulage, des stabilisants, des pigments, etc. Sous l'action de la chaleur ou de la lumière, des liaisons se forment entre les chaînes de prépolymères pour constituer un polymère suivant une structure tridimensionnelle. Deux grandes familles de résine polymère existent : les résines thermoplastiques et les résines thermodurcissables. Ces deux types de résine possèdent la faculté de pouvoir être moulés ou mis en forme, pour donner soit un produit fini, soit un produit semi-fini dont la forme peut être modifiée.

#### - Thermodurcissables

Les thermodurcissables sont exceptionnellement utilisés seuls, c'est-à-dire sans renfort, car leurs propriétés intrinsèques ne le permettent pas. L'aspect primordial concernant les résines thermodurcissables est principalement dû à leur mise en œuvre. Lors de cette mise en œuvre, **i.e.** lors du procédé haute température ou lors de l'usage d'un agent durcisseur, ce sont les effets couplés de la température, de l'humidité et du temps qui régissent la qualité des liaisons créées par réticulation. La réticulation chimique permet la formation d'un réseau tridimensionnel irréversible par multiplication et fusion d'agrégats. Un autre

aspect important des résines thermodurcissables est l'effet de la masse moléculaire moyenne de ces polymères sur les performances des composites. Les exemples de ces types de matrice sont les époxydes (**EP**), les polyesters (**UP**), les polyuréthanes (**PUR**), les phénoliques (**PF**).

#### **- Thermoplastiques :**

Les thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés qui forment le motif de base d'une chaîne où ils sont maintes fois répétés. Sous l'action de la chaleur, le thermoplastique se ramollit conduisant à l'apparition de mouvements à longue portée dans les chaînes moléculaires. Le thermoplastique peut alors être solidifié par refroidissement en prenant la forme souhaitée. Ce processus de ramollissement par excitation thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété indéfiniment car, contrairement aux résines thermodurcissables, quasiment aucune modification chimique ne vient altérer les thermoplastiques. Il s'agit plutôt d'une modification de l'agent intermoléculaire (le volume libre). Cette aptitude confère aux déchets thermoplastiques des propriétés de recyclage très intéressantes.

Les principales familles de thermoplastiques sont les polyoléfines (les polyéthylènes, les polypropylènes), les plastiques à base de polychlorure de vinyle et les polystyrènes.

Les thermoplastiques présentent plusieurs avantages par rapport aux résines thermodurcissables :

**1-** La durée de traitement des thermoplastiques est plus courte, ce qui a comme conséquence un plus grand volume de production;

**2-** Les thermoplastiques sont réformables et soudables : toutes les pièces en thermoplastiques peuvent être remodelées et ainsi de nouveaux produits peuvent être fabriqués à partir des anciens;

**3-** Les procédés de fabrication thermoplastiques ne nuisent pas à l'environnement;

**4-** Aucun gaz toxique n'est produit pendant le procédé ni durant la vie du thermoplastique ;

**5-** Les thermoplastiques sont plus résistants à l'impact, à la fatigue et à la corrosion, particulièrement à basses températures.

Malgré tous ces avantages, les matériaux thermoplastiques présentent des applications limitées par leur manque de rigidité par rapport aux matériaux thermodurcissables. Cette caractéristique peut cependant être bénéfique dans quelques applications, comme dans les

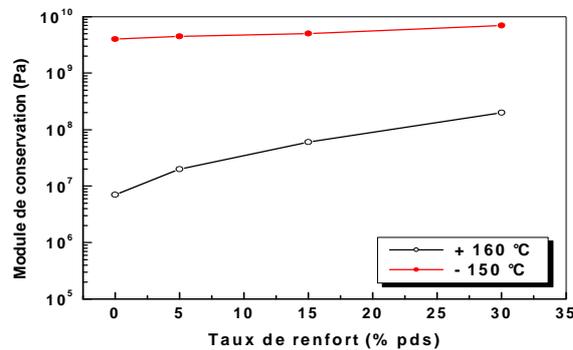
glissières de sécurité des routes où la flexibilité de la barrière diminue l'effet de l'impact et par conséquent les dégâts matériels et corporels [101].

#### IV.4. Comportement mécanique des composites particulaires

De nombreuses études sur le comportement mécanique des composites ont montré l'intérêt de l'incorporation des charges particulaires dans une matrice polymère. A la lecture de cette bibliographie deux paramètres classiquement contradictoires dans le domaine du renforcement des polymères à savoir la rigidité d'une part et la tenue à la rupture d'autre part montrent des gains de propriétés par l'apport des particules.

##### IV.4.1. Module

Comme déjà évoqué, la raison essentielle de l'emploi de charges inorganiques dans les thermoplastiques est l'augmentation de module à laquelle elles donnent lieu, en particulier à températures élevées. L'effet de l'introduction de particules inorganiques dans une matrice thermoplastique devient en effet d'autant plus manifeste que la température de l'essai se rapproche ou dépasse la température de relaxation principale de la matrice, ce qui est illustré par l'exemple de la **Figure IV.2** [102].



**Figure IV -2 :** Evolution du module de conservation [102]

Pour rendre compte de façon déductive de cette augmentation, il est nécessaire que les traitements théoriques exploitent les informations disponibles sur les différents composants, qui sont, pour les paramètres le plus facilement accessible, les modules des constituants, la fraction volumique de la charge, éventuellement sa géométrie. Les données manquantes font alors l'objet d'hypothèses. Nombreuses approches ont été développées dans le cas de l'élasticité et qui peuvent être étendues à la viscoélasticité en remplaçant les constantes élastiques par leurs homologues complexes. L'augmentation du module élastique a été interprétée par les interactions (type Van der Waals) entre les agrégats.

Celles-ci sont à l'origine de la formation d'agglomérats voire d'un réseau percolant pour les fortes fractions de charges.

Pour conclure, le module élastique des polymères chargés dépend à une température donnée de phénomènes interdépendants. Le taux et les types de charges vont influencer la dispersion puisqu'ils vont conditionner l'intensité du cisaillement lors de la mise en œuvre. En outre, les traitements de la charge vont modifier les interactions charge-charge et charge –matrice. Cela aura des conséquences sur la dispersion obtenue, sur la mobilité de la matrice au voisinage de l'interface, et s'il y a formation d'une structure connexe de charge, sur la nature des liaisons qui le constituent.

#### **IV.4.2. Ecart à la linéarité**

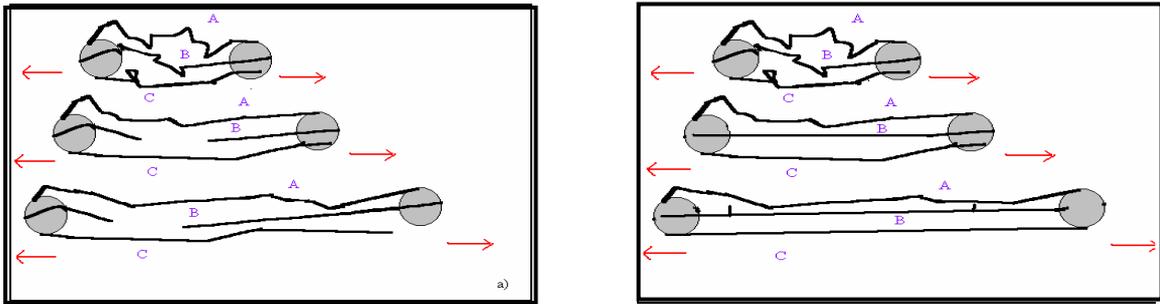
Le comportement mécanique aux grandes déformations des polymères chargés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes variés.

Au delà du domaine élastique, se développent dans les polymères purs différents mécanismes de déformation, non réversibles instantanément : une partie de la réponse mesurée est de nature élastique; le reste de la déformation est définie comme plastique.

Certains auteurs [103, 104] assimilent le renforcement aux grandes déformations à une modification de l'élasticité par une amplification de la contrainte et de la déformation. Lors de la sollicitation, les zones pauvres en charges sont principalement déformées ce qui augmente localement la contrainte.

En considérant que la matrice subit localement de fortes déformations, certains auteurs interprètent les phénomènes observés en faisant intervenir les chaînes macromoléculaires. Du fait de la distribution en taille des chaînes interparticulaires, à chaque déformation, un certain nombre de chaînes atteignent leur limite d'extensibilité. Les chaînes cassées lors de la première déformation ne participent donc plus aux déformations suivantes

En considérant des phénomènes à l'interface entre la charge et la matrice **Broostra [105]** propose un mécanisme impliquant le glissement de chaînes adsorbées sur la surface de la charge sous l'effet de la déformation. Ce glissement permet au réseau d'accommoder la déformation appliquée et prévient ainsi la rupture (**Figure IV.3**).

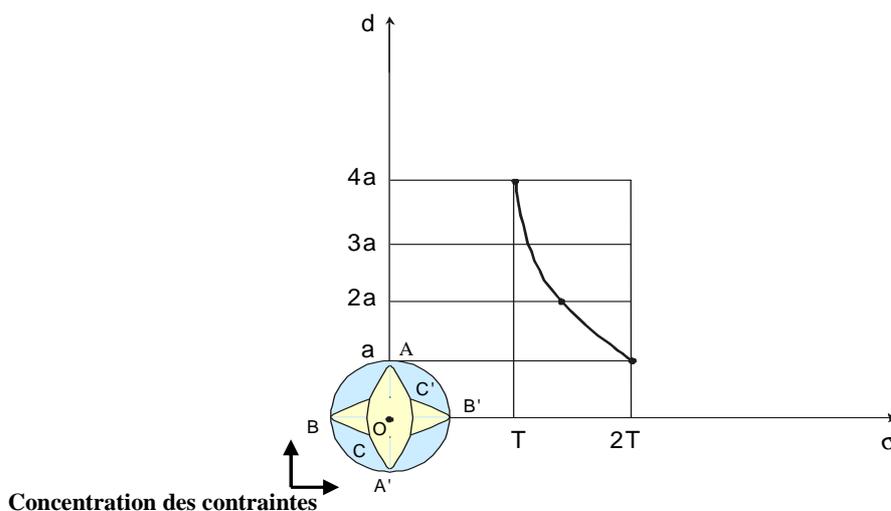


**Figure IV-3 : Mécanisme de déformation [105]**

#### IV.4.3. Endommagement et propriétés ultimes

La présence de la charge modifie les propriétés à la rupture. L'origine de cette augmentation provient de phénomènes décrits précédemment ayant pour conséquence l'amplification de la contrainte. Lors des grandes déformations, il apparaît de fortes concentrations de contrainte autour des plus gros agglomérats de renfort. Cette concentration de contrainte amorce une décohésion à l'interface entre la charge et la matrice, mise en évidence expérimentalement en traction.

En effet, la décohésion commence au dessous des pôles de la particule (**Figure IV.4**), des cavités se développent et progressent rapidement. La rupture survient lorsque la section de polymère assurant la structure du composite subit une contrainte supérieure à la contrainte de la matrice la rupture se produit lorsque les cavités forment un défaut de taille critique. L'interface entre les deux phases semble déterminante sur les propriétés à la rupture [106].



**Figure IV-4 : Distribution des contraintes au voisinage d'une particule sphérique rigide [106]**

#### IV.4.4. Approches au seuil d'écoulement

D'après les données de la littérature, le seuil d'écoulement est confiné dans un domaine délimité par deux modèles : une borne définie par une adhésion d'interface parfaite et une borne liée à une absence totale d'adhésion entre la matrice et la charge.

Dans l'hypothèse d'une adhésion nulle entre la charge et la matrice, la déformation appliquée sur le composite sera essentiellement supportée par ce qu'on appelle la section efficace contenue dans le polymère- chargé. La relation entre les seuils d'écoulement du composite  $\sigma_{yc}$  et de la matrice  $\sigma_{ym}$  est donnée par l'expression (IV.1)

$$\sigma_{yc} = (1 - \psi) \sigma_{ym} \quad (\text{IV.1})$$

(1- $\psi$ ) représente la section efficace qui supporte la charge.

**Turcsanyi** et al [107] ont proposé pour l'évolution de la section efficace une fonction hyperbolique (IV.2) passant par les points tels que  $V_f = \psi = 0$  et  $V_f = \psi = 1$

$$1 - \psi = \frac{1 - V_f}{1 + A \cdot V_f} \quad (\text{IV.2})$$

Où  $V_f$  est la fraction volumique de la charge,  $A$  est un paramètre de forme variant avec la compacité maximale du renfort considéré; il peut être déterminé à partir de l'équation (IV.3)

$$A = \frac{\psi^* - V_f^*}{(1 - \psi^*) \cdot V_f^*} \quad (\text{IV.3})$$

Dans le cas d'une compacité hexagonale maximale, la fraction volumique  $V_f^*$  prend pour valeur 0.74 et l'aire maximale de la charge  $\psi^*$  dans l'hypothèse d'un compactage hexagonal des particules élémentaires de forme sphérique est estimée à 0.907. Les calculs conduisent à une valeur de  $A$  atteignant 2.427. Les études soulignent que la compacité des particules dépend à la fois, des paramètres forme et distribution granulométrique de la charge. On note que la valeur du paramètre  $A$  est prise égale à 2.5 comme majorant la plupart des systèmes composites particulières. L'expression du seuil d'écoulement du composite peut s'écrire sous la forme.

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - V_f^*}{1 + 2,5 V_f^*} \cdot \sigma_{ym} (V_f) \quad (\text{IV.4})$$

De même **Pukanszky** et al [108] ont développé un formalisme pour rendre compte des variations de la contrainte au seuil d'écoulement, ils définissent un paramètre  $B_y$  reflet de l'état d'adhésion entre polymère et charge. Les équations semi-empiriques **IV.5** et **IV.6** ont été proposées.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \cdot \frac{1 - V_f}{1 + 2,5 V_f} \cdot \exp(B_y \cdot V_f) \quad (\text{IV.5})$$

$$B_y = (1 + l \cdot \rho_f \cdot A_f) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \quad (\text{IV.6})$$

Où  $l$  : l'épaisseur de l'interphase,  $\rho_f$  : la densité de la charge,  $A_f$  : sa surface spécifique.  $\sigma_{yi}$  : la contrainte au seuil d'écoulement de l'interphase.

#### IV.4.5. Poursuite de la déformation

Dans l'hypothèse d'une impossibilité de transfert de charges entre la matrice et la particule toute la déformation sera supportée par la section efficace de matrice disponible dans le polymère chargé. Les propriétés ultimes des polymères chargés ont été développées par **Nielsen** [109], de façon similaire à ce que l'on peut trouver concernant le seuil d'écoulement, ce sont essentiellement des relations de réduction de section efficace qui ont été mises en équation.

**Nielsen** fait l'hypothèse que le défaut se propage à travers des décohésions, il établit la dépendance suivante entre la contrainte de rupture et la fraction volumique (**IV.7**)

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm} (1 - \alpha \cdot V_f^{2/3}) \quad (\text{IV.7})$$

Où  $\sigma_{rm}$  et  $\sigma_{rc}$  sont respectivement les contraintes de rupture de la matrice et du composite,  $\beta$  est une constante géométrique dépendant de l'empilement des particules.

De même, sous l'hypothèse d'une adhésion parfaite entre particule et matrice, l'auteur a proposé la relation (**IV.8**), rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite ( $\epsilon_{rc}$ ) en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture ( $\epsilon_{rm}$ ) de la matrice :

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm} (1 - 1,21 \cdot V_f^{2/3}) \quad (\text{IV.8})$$

#### IV. 5. Notion d'interface et /ou d'interphase

Il est très important de prendre en compte l'élaboration de l'interface (région à deux dimensions) ou la génération des interphases (zone à trois dimensions : phase intermédiaire aux propriétés spécifiques) lors de la mise en œuvre des matériaux composites (processing). Les propriétés de ces derniers sont contrôlées par leurs caractéristiques.

L'interface renfort- matrice est souvent considérée comme une surface de contact au sens géométrique du terme. Elle assure la compatibilité renfort-matrice, en transmettant les contraintes de l'un à l'autre, sans déplacement relatif (bonne adhérence en couches fine : de l'ordre de micron. A cause de sa structure, l'interface peut être considérée d'un point de vue mécanique comme un point faible du composite. Dans le transfert d'effort : l'interface est considérée comme une couche de cisaillement, lorsqu'il n'y a pas de cohésion interfaciale, le comportement est élastique. Le cisaillement interfacial est linéairement proportionnel à la différence de déplacement entre la matrice et le renfort au niveau de l'interface

Les liaisons interfaciales sont dues à l'adhésion entre le renfort et la matrice dans certains stades du processus du composite. En particulier dans certains stades la matrice doit souvent être liquide ou dans des conditions dont elle est capable à envelopper la surface du renfort donc la conception de la mouillabilité doit être primordiale.

L'interphase est la zone où s'effectue précisément le transfert de charge de la matrice vers la particule, et c'est également dans celui-ci qu'il y a concentration des contraintes générées lors de la mise en œuvre. La théorie la plus répandue pour rendre compte de ces interactions particule-matrice est celle de l'adsorption. Sous l'effet de la charge et pendant la solidification, une certaine restructuration de la matrice s'opère: quelques molécules organiques viennent s'adsorber en surface de particules, et des gradients de transfert de masse se créent près de l'interface, dus à la présence de la surface et à la fluctuation locale de température. Ainsi, la structure submoléculaire et la mobilité des chaînes sont affectées, en fonction de la nature de la charge et de sa topologie. Ceci conduit à l'interface d'une couche aux propriétés différentes de celles de la matrice [110].

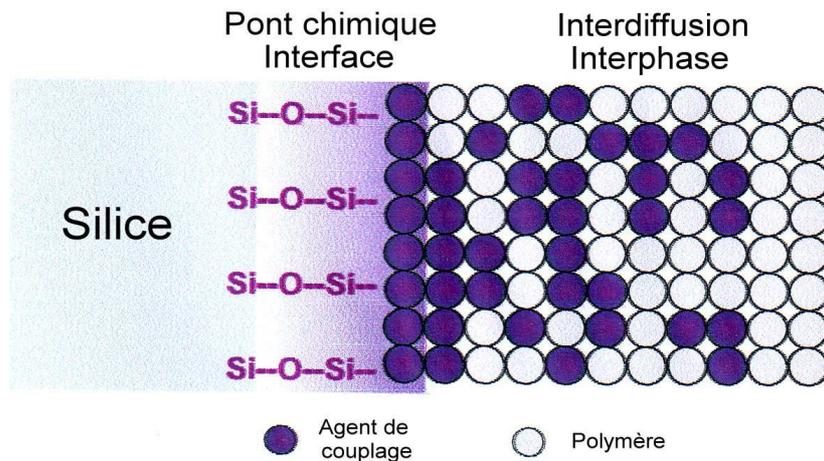


Figure VI-5: Schéma interface/interphase [111]

#### IV.6. Illustration de quelques travaux de mise en évidence de l'interface et/ou de l'interphase charge/matrice

La résistance mécanique de l'interface charge- matrice conditionne pour beaucoup les propriétés ultimes d'un polymère renforcé, mais il n'existe que peu de méthodes directes de mesures de cette propriété fondamentale.

Actuellement, on sait parfaitement calculer le comportement d'une structure homogène, mais des problèmes surviennent dès que des zones interfaciales sont mises en jeu. Dans le cas des composites, l'optimisation des propriétés des structures passe par la compréhension des phénomènes intervenant entre la charge et la matrice polymère.

Ainsi, la connaissance des caractéristiques de surface des solides comme la nature, le nombre et la réactivité des groupements chimiques, parmi lesquels on compte principalement les hydroxyles, est essentielle pour la compréhension et la prévision de leurs comportements ces solides se trouvent en contact avec le polymère.

Cependant, le nombre de méthodes d'analyse de surface se résume en quelques possibilités : la spectroscopie U.V où l'on adsorbe des indicateurs acide/base et l'on mesure des déplacements de bandes d'absorption, la spectroscopie IR, la RMN du solide. A cette liste, on peut ajouter la spectroscopie électronique qui permet d'approcher la composition élémentaire de la surface du solide.

La résistance mécanique de l'interface charge-matrice conditionne pour beaucoup les propriétés ultimes d'un polymère renforcé, mais il n'existe que peu de méthodes directes de mesures de cette propriété fondamentale.

Mais il faut bien reconnaître que toutes ces méthodes spectroscopiques s'appliquent difficilement aux solides de faible surface spécifique.

La chromatographie en phase gazeuse inverse s'est avérée comme une méthode de choix pour l'étude des solides. Dans cette technique, on tente d'identifier les caractéristiques acido-basiques de la charge ou de la résine en injectant des solutés ou molécules sondes dont on connaît par avance la capacité d'interaction. Il suffit alors de bien choisir les solutés appelés à explorer la surface du solide.

Les propriétés de surface de la charge et de la résine sont établies en termes de caractéristiques acides  $K_A$  et basiques  $K_D$ . L'adhésion charge-matrice dans les composites semble ainsi pouvoir être envisagée sous l'angle tout à fait général des interactions acide-base entre les surfaces.

Néanmoins, les analyses physico-chimiques des surfaces ne prennent pas en compte les modifications éventuelles de la charge et de la résine lors de la mise en œuvre.

Les principales méthodes expérimentales d'analyse des régions interfaciales ont en commun de fournir des informations qui, de près ou de loin, donnent accès à des informations concernant l'aptitude à la mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires interfaciales.

La résonance magnétique nucléaire (**RMN**) apparaît comme une technique de choix pour l'analyse des régions interfaciales dans les composites. Elle en effet susceptible de fournir des informations sur la composition chimique d'une région interfaciale et sur la mobilité moléculaire des espèces qu'ils s'y trouvent [112].

**Schaefer** et al [113] ont étudié par RMN à l'état solide  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  des systèmes ternaires à matrice polypropylène renforcé par une charge minérale (kaolin) en présence d'éthylène-propylène-diène (EPDM). Ils ont pu mettre en évidence la présence majoritaire d'EPDM dans l'interphase de leurs composites.

**Lipatov** [114] a pu quantifier l'épaisseur de la région interfaciale à l'aide des mesures effectuées par calorimétrie différentielle. Il indique que la diminution de  $\Delta C_p$  (généralement observée à taux de renfort croissant) peut sans doute être reliée au fait

qu'une certaine quantité de macromolécules de la matrice polymère interagit avec la surface des renforts et se trouve donc exclue des processus coopératifs régissant la transition vitreuse. L'approche de **Lipatov** est basée sur la détermination des variations de chaleur spécifique du composite et de la matrice polymère non chargé.

**Théocaris** et al [115] ont appliqué cette expression à des composites particuliers. Ils ont montré, tout en supposant une répartition homogène des particules que l'épaisseur de l'interphase dépend à la fois de la taille et de la fraction volumique des inclusions.

L'application de la microscopie à force atomique (**AFM**) à l'étude des interphases présentes un champ d'investigation promoteur. **Mai** et al [116] ont ainsi montré en mode de modulation de force que la variation des propriétés du renfort vers la matrice diffère selon que le renfort est traité ou non. Il est ainsi possible de distinguer un gradient linéaire dans le cas du renfort modifié superficiellement, alors qu'une interphase à propriétés constantes est observée pour le renfort non traité.

L'étude de l'influence des interphases aux propriétés contrôlées sur le comportement viscoélastique des composites particuliers a reçu l'attention de certains auteurs. Ainsi, de nombreuses études de matériaux composites comportant une interphase introduite préalablement lors des opérations de mise en œuvre ont été réalisées. La caractérisation de l'interphase par viscoélasticimétrie d'après **Lacrampe** [117] est distinguée par une relaxation additionnelle due à celle-ci.

**Schaefer** et al [113] ont étudié des composites particuliers à matrice polypropylène renforcé par le kaolin compatibilisés par l'élastomère éthylène-propylène-diène (EPDM). L'étude des propriétés viscoélastiques de ces matériaux montre qu'à un taux d'élastomère constant, le pic situé à environ (-50°C) relatif à l'interphase décalé vers les hautes températures lorsque le taux du minéral augmente. Les auteurs ont conclu à une restriction de la mobilité moléculaire des chaînes d'EPDM présentes dans l'interphase des composites

**Heikens** [118] suggère que les effets de renforcement observés sont liés à la formation d'une couche dense en surface de particules. Ils soutiennent leur raisonnement par des expériences de **RMN** (mettant en évidence une mobilité réduite de certaines chaînes organiques en fonction de la taille des particules et de leur traitement de surface, et des traitements de recuit des polymères chargés). Les auteurs notent aussi qu'un traitement de la surface des particules par un aminosilane rend le module d'Young des polymères chargés invariant vis-à-vis de la taille des renforts.

**Pukanszky** et al [119] reportent une évolution de la surface spécifique développée par des particules dans un polypropylène renforcée par des carbonates de calcium. Ils l'attribuent à la génération d'une interphase rigide, dont la quantité est proportionnelle à la surface développée entre particules et polymère.

Les propriétés mécaniques élastiques du système composite peuvent être aussi fortement affectées par la géométrie du renfort. L'effet est reporté comme d'autant plus grand que l'anisotropie de la forme de la particule est prononcée avec une possible orientation préférentielle des charges au sein du matériau à considérer suivant la méthode d'élaboration.

Citons également **Collas** et al [120] ont pu quantifier les atomes d'hydrogène du polymère lié à la surface de la charge en mesurant le temps de relaxation transversale spin-spin T2. Le temps de relaxation T2 traduit les différents comportements physiques des unités monomères le long des segments de chaîne, plus la vitesse de relaxation des protons est rapide, plus ces protons sont contraints plus ils interagissent avec les charges.

La spectrométrie par courants thermostimulés (**CTS**) est également une technique susceptible de fournir des informations sur les zones interfaciales. **Shaterzadah** et al [121] l'ont appliqué à l'étude de l'interphase de composites constitués d'une matrice polymère renforcé par des billes de verre enrobées uniformément par un élastomère. Bien que la masse représente moins de 1% de la masse totale du composite, sa transition est néanmoins observée sur les spectres (**CTS**).

# Partie Expérimentale

**Chapitre V : Matériaux et techniques**  
**Chapitre VI : Résultats et discussions**

## CHAPITRE V

### MATERIAUX ET TECHNIQUES

#### V. 1. Matériaux utilisés

##### V.1.1. Résine

La résine utilisée dans cette étude est le polypropylène, (PP). C'est un produit commercialisé sous la marque *PP-40* vendu par « *La société Alcudia* » d'Espagne. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de granulés transparents dont les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le [Tableau V.1](#) :

**Tableau V-1** : Les principales caractéristiques de PP [\[122\]](#)

| Caractéristiques                          | Valeurs | Unités            | Méthodes   |
|---|---------|-------------------|--|
| <i>Masse volumique</i>                    | 0.902   | g/cm <sup>3</sup> | ASTM D-1505  |
| <i>Indice de fluidité</i>                 | 2.00    | g/10min           | ASTM D-1238-826                                    |
| <i>Masse moléculaire</i> $\overline{M}_n$ | 32000   | –                 | Méthode de Sperati et Franta <a href="#">[123]</a> |
| <i>Taux de cristallinité</i>              | 45      | %                 | DSC  |
| <i>Température de fusion</i>              | 167     | °C                | DSC  |

##### V.1.2. Charge

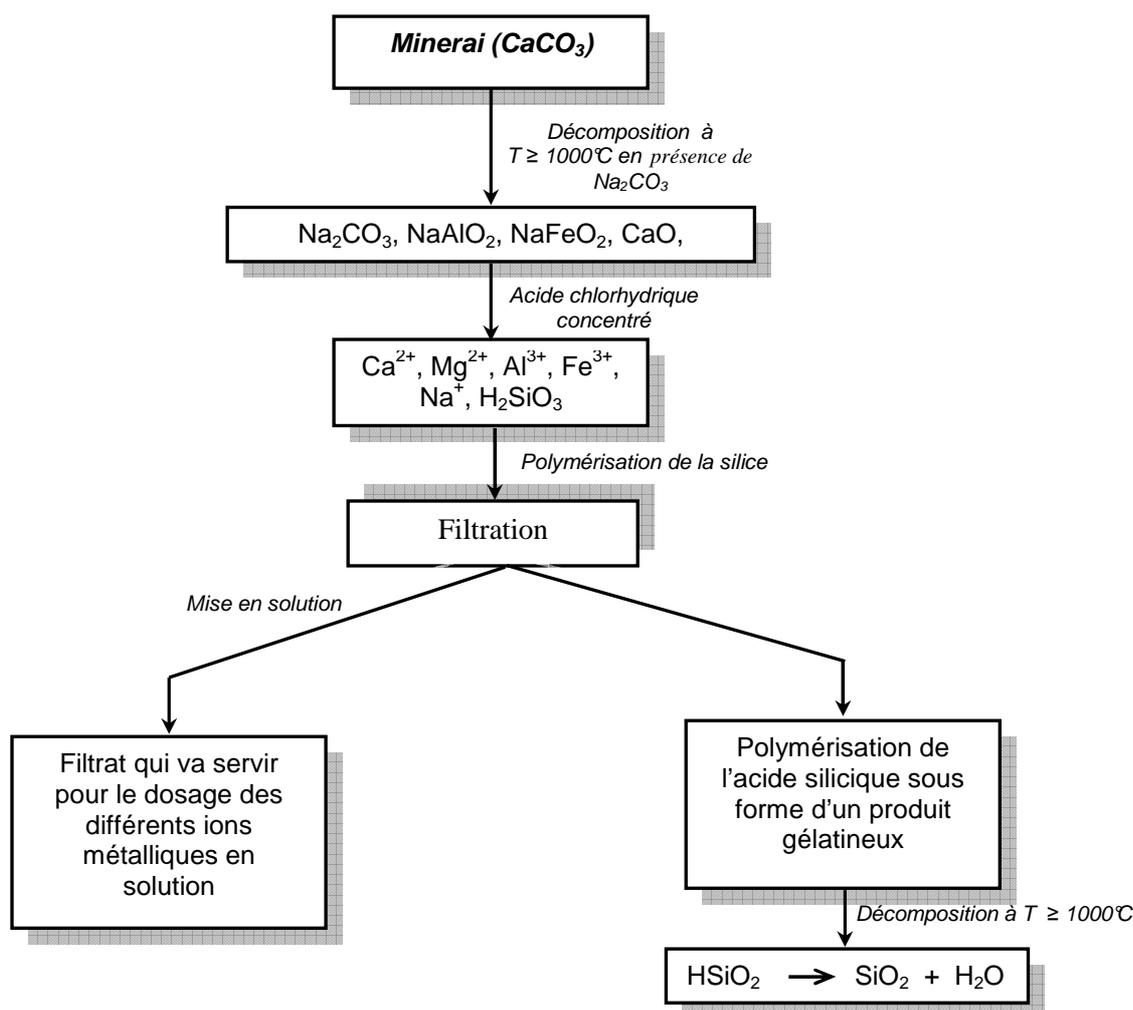
La charge étudiée est un carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) micronisée fournie par : « *l'Entreprise Nationale des Granulats (E.N.G)* » d'El khroub de Constantine, vendue sous la désignation *Alcal UF.5*. C'est une charge caractérisée par sa blancheur éclatante, sa pureté et son pourcentage élevé de fines particules. La phase préliminaire de sa fabrication consiste en un concassage mécanique à sec qui permet la fragmentation des blocs de carbonate de calcium en plus petites particules, rendant ainsi l'opération de séchage plus facile. Cette opération s'effectue dans un courant d'air très chaud permettant l'élimination presque totale de l'humidité rendant de ce fait le produit plus dur, offrant ainsi la possibilité d'un broyage très poussé en particules plus fines.

##### V.1.2.1. Propriétés physico-chimiques de la charge

###### . Composition chimique

La substance minérale est formée de grains de carbonate de calcium auxquelles s'ajoutent quelques éléments accessoires définis chimiquement par une évaluation aussi bien qualitative

que quantitative. La détermination a été effectuée par deux méthodes d'analyses à savoir : l'analyse volumétrique et gravimétrique. L'une des méthodes des plus évidentes de mise en solution du carbonate de calcium est la fusion alcaline de la poudre minérale en présence d'un sel fondant tel que le carbonate de sodium à une température supérieure à 1000°C. La masse fondue ainsi obtenue est traitée avec une quantité d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète de la masse fondue; a ce niveau, la totalité des éléments se trouvent sous formes ioniques. La teneur de chaque élément a été obtenue par dosage complexométrique en utilisant de sel sodique à double substitution de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA). Ce complexon forme avec la plupart des ions métalliques des complexes internes très stables. Le dosage de chaque élément a été effectué dans un intervalle de pH bien limité en présence de l'indicateur coloré approprié, à l'exception de la silice qui a été déterminée par dosage gravimétrique en pesant le précipité obtenu après polymérisation de l'acide silicique sur le bain de sable aux environs de 120°C. Les différentes étapes de l'analyse chimique sont résumées dans la **Figure V.1**.



**Figure V-1** : Les différentes étapes de l'analyse chimique de CaCO<sub>3</sub>

## . Caractéristiques physiques

La mesure de la masse volumique a été réalisée par la méthode au pycnomètre dans le but de calculer la quantité de matière nécessaire pour remplir un volume donné. Tandis que la surface spécifique développée par le solide a été déterminée par la méthode BET sur un appareil d'adsorption de gaz typiquement l'azote à 25°C. La mesure a été exécutée sur un micrometrics ASAP 2000, appareil automatique de mesure d'isothermes d'adsorption. Mais avant d'accomplir cette mesure, l'échantillon a été dégazé pendant 6 heures à 100°C.

La structure du solide a été déterminée par diffraction des rayons-X à 25°C au moyen d'un diffractomètre Philips, utilisant la raie  $\text{CuK}\alpha$  du cuivre. Lors de l'enregistrement, le domaine angulaire  $2\theta$  varie de 20 à 80°. L'identification des différentes phases a été réalisée au moyen du logiciel PCP DF WIN version 2.02 en utilisant la banque de données JCPDS.

### V.1.3. Agents de couplage

#### V.1.3.1. Organosilanes :

##### . Silquest A-1100 :

Le Silquest A-1100 est un organosilane fourni par la firme « *Witco Corporation* ». Les caractéristiques les plus générales de A-1100 sont regroupées dans le [Tableau V.2](#):

**Tableau V-2** : les principales caractéristiques du Silquest A-1100 [\[124\]](#).

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <i>Nom</i>              | 3-aminopropyl triéthoxy silane  |
| <i>Formule</i>          | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ |
| <i>Famille chimique</i> | Ester   |
| <i>Etat et couleur</i>  | Liquide transparent   |
| <i>Densité à 25 °C</i>  | 0,95  |
| <i>Point éclair, °C</i> | 96  |
| <i>Solubilité</i>       | Très soluble dans l'eau   |

##### . Dow Corning Z-6020

Le Dow Corning Z-6020 est un organosilane fourni par la firme « *Dow Corning Corporation* ». Les caractéristiques de Z-6020 sont répertoriées dans le [Tableau V.3](#):

**Tableau V-3** : les principales caractéristiques du Dow Corning Z-6020 [125].

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>Nom</b>              | N-(2-aminoéthyl)-3-amino propyl triméthoxysilane   |
| <i>Formule</i>          | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ |
| <i>Famille chimique</i> | Ester  |
| <i>Etat et couleur</i>  | Liquide jaune très pâle  |
| <i>Densité à 25 °C</i>  | 1,03   |
| <i>Point éclair, °C</i> | 49   |
| <i>Solubilité</i>       | Très soluble dans l'eau  |

### V.1.3.2. Organozirconate :

#### • Ken-React NZ-44

Le Ken-React NZ-44 est un organozirconate fourni par la firme « **Kenrich Petrochemicals Incorporation** ». Les caractéristiques du NZ-44 sont résumées dans le **Tableau V.4**:

**Tableau V-4** : les principales caractéristiques du Ken-React NZ-44 [65].

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <i>Nom</i>              | Néopentyl(diallyl)oxy, tri(N-éthylène diamino) éthyl zirconate  |
| <i>Formule</i>          | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Zr}[\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2] \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$ |
| <i>Famille chimique</i> | Néoalkoxy   |
| <i>Etat et couleur</i>  | Liquide jaune/orange  |
| <i>Densité à 25 °C</i>  | 1,20  |
| <i>Point éclair, °C</i> | 104   |
| <i>Solubilité</i>       | Très soluble dans l'isopropanol   |

### V.1.4. Peroxyde

Le peroxyde organique utilisé est capable d'initier des réactions chimiques sur le polymère et de créer des sites actifs radicalaires, réduisant ainsi dans le cas du polypropylène la viscosité du produit par scissions de chaînes. Le composé choisi est le peroxyde de

dicumyle (**DCP**) vendu par la société *Merck*, sa formule chimique est  $C_{18}H_{22}O_2$ , de masse molaire égale à 324 g/mole, caractérisé par un temps de demi-vie  $t_{1/2} = 2$  heures à 130 °C [126]. Ce dernier est défini comme étant le temps nécessaire pour que la concentration en peroxyde diminue de moitié par rapport à sa valeur initiale.

Le peroxyde de dicumyle utilisé est un solide commercialisé dilué dans du carbonate de calcium; il est insoluble dans l'eau mais soluble en toute proportion dans un grand nombre de solvants organiques usuels tels que : éthers, alcools et cétones. Le **Tableau V.5** regroupe les différentes caractéristiques du peroxyde de dicumyle

**Tableau V-5** : Les principales caractéristiques du peroxyde de dicumyle [126]

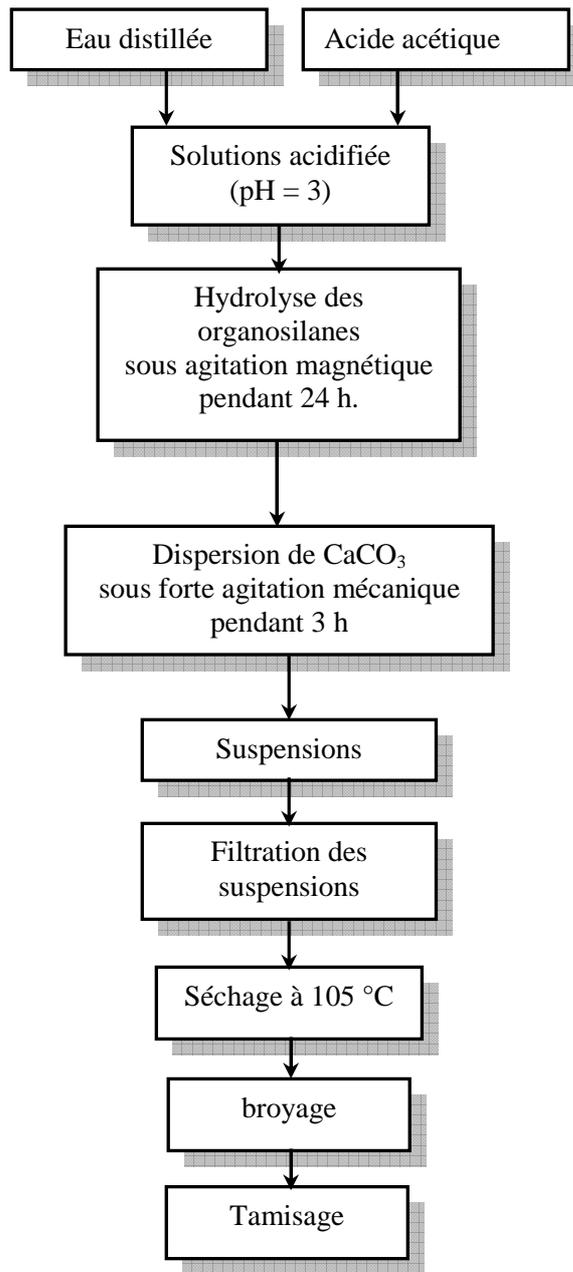
|                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| Formule brute            | $C_{18}H_{22}O_2$             |
| Masse molaire            | 324 g/ mol                    |
| Aspect                   | Solide blanc                  |
| Temps demi-vie $t_{1/2}$ | 2 h à 130 °C                  |
| Solubilité               | Très soluble dans les cétones |

## V.2. Traitement de surface de $CaCO_3$ par les organosilanes

Le dépôt des silanes sur le carbonate de calcium a été réalisé à partir d'une solution obtenue en dissolvant les agents de couplage dans de l'eau distillée. Le choix de l'eau comme milieu réactionnel est justifié par la nécessité de convertir les groupements alkoxy des silanes en silanols. L'efficacité du silane en tant qu'agent de pontage dépend de nombreux facteurs tels que le pH de la solution, la température du séchage, mais également de la concentration en silane de la solution.

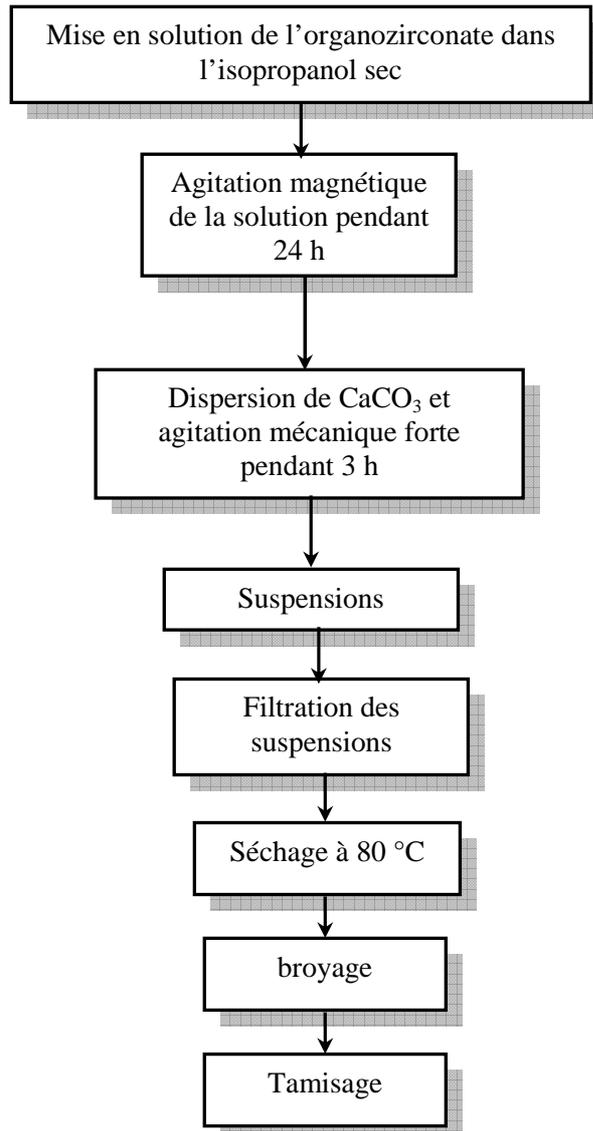
Avant de faire subir cette modification chimique à la surface de la charge, les organosilanes ont été au préalable hydrolysés à un pH égal à 3 pendant 24 heures. Le pH est ajusté à cette valeur en utilisant l'acide acétique.

Plusieurs bains aqueux d'imprégnation ont été préparés avec des concentrations pondérales préalablement sélectionnées. Les suspensions sont agitées vigoureusement pendant une trois heures (3h). Le minéral ainsi traité est filtré puis séché à une température de 105°C afin d'obtenir la condensation des groupes silanols à la surface de la charge et d'évacuer l'eau et/ou les traces de méthanol ou d'éthanol. La **Figure V.2** illustre les étapes d'imprégnation de la charge par les organosilanes.



**Figure V-2 :** Les différentes étapes d’impregnation de  $\text{CaCO}_3$  par les organosilanes

Le zirconate comme les organosilanes, s’applique sur le minéral selon le même protocole expérimental, mais à partir d’une solution issue de la dissolution du Ken-React NZ-44 dans l’isopropanol sec. Le mélange est ajouté sous forte agitation à la poudre minérale qui sera filtrée puis séchée dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$ . La **Figure V.3** illustre les étapes d’impregnation de la charge par l’organozirconate.



**Figure V-3 :** Les différentes étapes d'imprégnation de  $\text{CaCO}_3$  par l'organozirconate

### V.2.1. Optimisation des concentrations des organosilanes (dosage)

Les travaux menés d'une manière intensive dans le domaine des modifications superficielles des charges ont permis d'élaborer une technique qui semble promise au succès. Cette technique a été proposée par J.M. Salvatore du *Kenrich Petrochemicals Incorporation*. Il s'agit d'une mesure préliminaire destinée à délimiter le domaine des concentrations utilisables pour obtenir des composites donnant le meilleur compromis de caractéristiques physiques. La mesure repose sur la détermination de la viscosité Brookfield à l'aide d'un viscosimètre d'une composition modèle qui simplifie la réalité et donne une bonne indication sur le comportement rhéologique des polyoléfines chargées. La composition est une fine répartition des particules minérales dans un liquide visqueux chimiquement inerte [65].

Dans l'optique d'une sélection adéquate, il est nécessaire de choisir le rapport liquide visqueux / carbonate de calcium qui apporte la plus haute viscosité. Ainsi notre choix a été porté sur la composition 50/50 suite à laquelle une série de suspensions a été préparée dont les concentrations en agents de couplage vont graduellement en croissance. Ainsi, la description s'appuie sur une représentation graphique donnant la variation de la viscosité Brookfield avec le taux d'incorporation des agents de couplage. Celle-ci a été effectuée sur un viscosimètre Marque « *SYNCHRO-LECTRIC* » modèle 109993. Les concentrations sélectionnées varient de 0.2 jusqu'à 1.2 % par pas de 0.2 %.

### **V.2.2. Optimisation des concentrations du carbonate de calcium (dosage)**

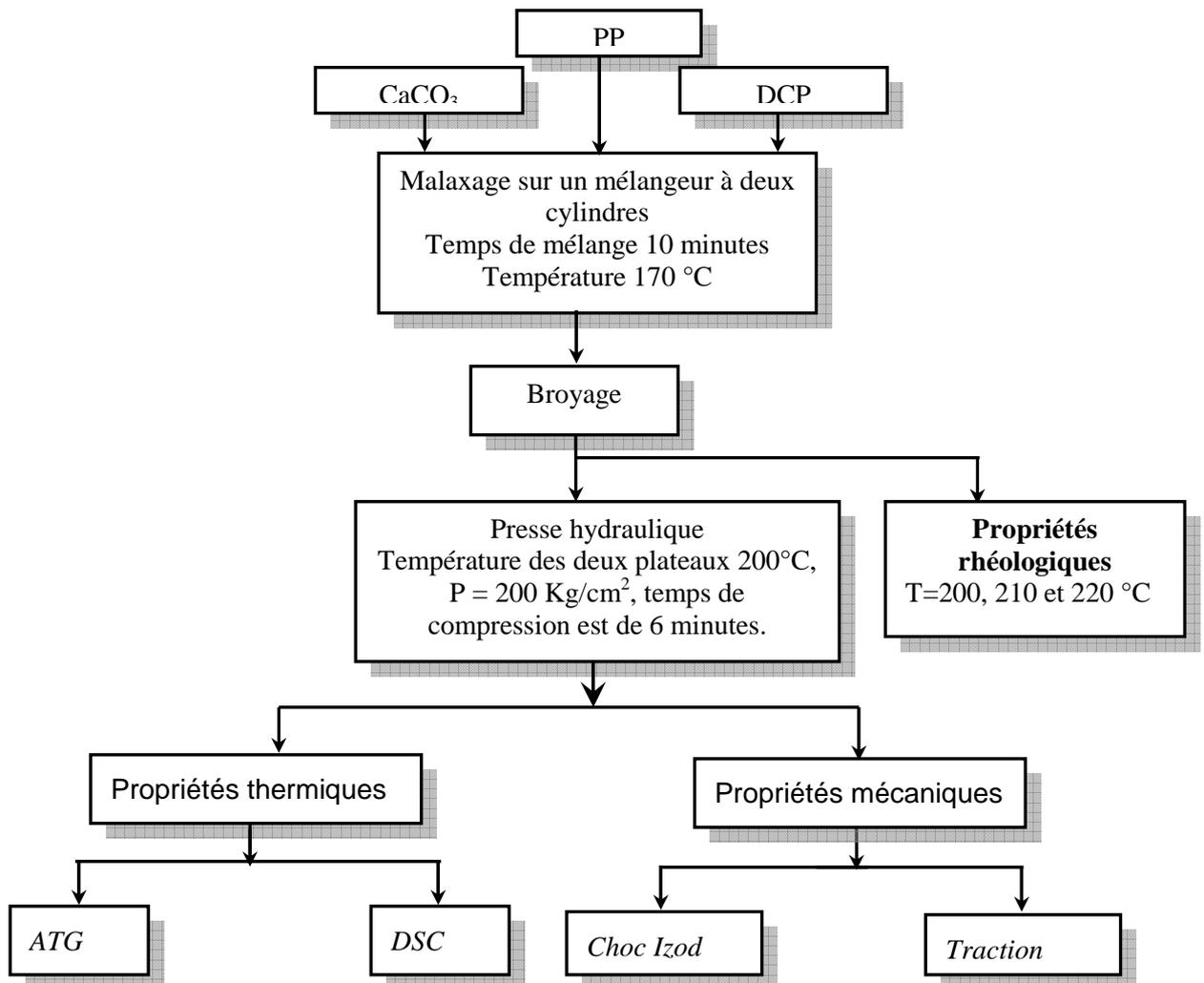
L'évaluation des taux d'incorporation de la charge dans la résine a été également déterminée par la méthode proposée par **J.M. Salvatore**. Celle-ci a été appliquée à toute une série de suspensions réalisées avec différents rapports liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non superficiellement avec les agents de couplage. La mesure a été effectuée après une intense agitation mécanique de chaque suspension.

### **V.3. Elaboration des matériaux composites**

Les composites ont été obtenus en dispersant la charge dans la résine préalablement fondue avec le peroxyde de dicumyle sur un mélangeur à deux cylindres marque « *RODOLFO COMERIO* ». Les différents mélanges sont malaxés et homogénéisés à 170°C pendant 10 minutes. Enfin, un broyage est nécessaire pour les mesures aussi bien mécaniques, que thermiques des matériaux élaborés.

Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « *CONTROLAB* » à 200°C et sous une pression de 200 kg/cm<sup>2</sup> pendant un temps total égal à 6 minutes (2 minutes pour le préchauffage et 4 minutes concernant la compression). La **Figure V.4** illustre les différentes étapes de la méthodologie expérimentale.

Pour simplifier l'écriture, la matrice PP malaxé avec le peroxyde sera notée par la lettre M, les divers composites élaborés seront alors désignées par la nomenclature **M/ CaCO<sub>3</sub> / Agent de couplage**.



**Figure V-4** : Description de la méthodologie expérimentale

## V.4. Techniques expérimentales

### V.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « *PERKIN-ELMER* » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes. La résolution est de  $4 \text{ cm}^{-1}$  pour un domaine d'étude de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Le dépôt de l'agent sur la surface du minéral est analysée en transmission à partir des pastilles  $\text{CaCO}_3 / \text{KBr}$ . La technique consiste à mélanger intimement l'échantillon avec le bromure de potassium pulvérulent et les pastiller dans un moule convenable sous une pression d'environ 6 tonnes par  $\text{cm}^2$ . Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges avec 600 accumulations au minimum.

Les échantillons préparés à partir du polymère vierge (PP) et du polymère malaxé avec le peroxyde de dicumyle sont soumis aussi à une caractérisation spectrale. L'analyse est

effectuée sur des films fins (100-200  $\mu\text{m}$ ). Les spectres infrarouges sont enregistrés à partir des échantillons réalisés avec un nombre d'accumulations égales à 120.

#### V.4.2. Comportement rhéologique des composites

La détermination des propriétés rhéologiques en régime permanent a été effectuée au moyen d'un rhéomètre à capillaire type « *CONTROLAB* » modèle 102 Cop 10.

L'étude rhéologique des composites a été examinée à trois températures à savoir : 200°C, 210°C et 220 °C. Le choix du domaine de température nous a été imposé par les conditions expérimentales telles qu'au dessous de la température minimale les forces requises dépassent la capacité du capteur. En outre, des instabilités d'écoulement sont observées. Au dessus de la température maximale mentionnée, le polymère s'écoule sous son propre poids.

Les vitesses linéaires du piston sont comprises entre 2 et 80 mm/min, dans ces conditions, les vitesses de cisaillement apparentes à la paroi varient de 11.83 à 950.6  $\text{sec}^{-1}$ . Les mesures ont été effectuées pour un capillaire dont le rapport  $L/D$  est égal à 25. La vitesse de cisaillement apparente à la paroi est calculée selon l'équation (V-1), connaissant la vitesse imposée du déplacement du piston et la chute de pression dans le capillaire.

$$\dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R_C^3} = \frac{4 V_p \cdot R_p^2}{R_C^3} \quad (\text{V-1})$$

Où :

**R<sub>p</sub>** : Rayon du piston.

**V<sub>p</sub>** : Vitesse de déplacement du piston.

**R<sub>c</sub>** : Rayon du capillaire.

L'expression de la tension de cisaillement apparente à la paroi est donnée par l'équation (V-2) :

$$\tau_{\text{app}} = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \quad (\text{V-2})$$

Où :

**R** : Rayon du capillaire.

**L** : Longueur du capillaire.

**$\Delta P$**  : Perte de charge dans le capillaire.

L'indice d'écoulement  $n$  est calculé, en traçant les courbes d'écoulement qui représentent les variations de la tension de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à la paroi,

selon l'équation (V-2). Ce dernier, permet de calculer la vitesse de cisaillement réelle à la paroi au moyen de l'expression (V-3).

$$\dot{\gamma}_{réelle} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_{app} \quad (V-3)$$

La valeur de la viscosité est donnée par le rapport de la contrainte de cisaillement réelle sur la vitesse de cisaillement réelle selon l'équation (V-4) :

$$\eta = \eta_0 = \frac{\tau_{réelle}}{\dot{\gamma}_{réelle}} \quad (V-4)$$

### V.4.3. Comportement mécanique des composites

#### V.4.3.1. Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type « **ZWICK** » modèle Prufung 1445 assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme A.S.T.M. D-638.

L'éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 50 mm/min. Les essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

#### V.4.3.2. Résistance au Choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

L'éprouvette préparée selon la norme ISO R-180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de **7,5 Kg**.

La résistance sur barreau lisse ( $a_N$ ) à pour valeur :

$$a_N = A_N / b.h \quad (V-5)$$

Où :

$a_N$  : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en Joule.

$b$  : La longueur de l'éprouvette mesurée au centre de celle-ci en (cm).

$h$  : L'épaisseur de l'éprouvette en (cm).

La résistance sur barreau entaille ( $a_k$ ) à pour valeur :

$$a_k = A_k / b \cdot h_k \quad (V-6)$$

Où:

$a_k$  : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en Joule.

$b$  : La largeur de l'éprouvette, mesurée suivant l'axe de l'entaille en cm.

$h_k$  : L'épaisseur de l'éprouvette mesurée en (cm)

#### **V.4.4. Comportement thermique des composites**

##### **V.4.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre DSC-7 de la société « *Perkin-Elmer* » qui a une sensibilité de 0,1 mcal/s en pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la masse des échantillons (typiquement : 4 mg).

Cet appareil utilise un gaz de purge à l'azote couplé à un système de refroidissement à l'eau. Il est entièrement contrôlé par ordinateur, un logiciel permet d'effectuer le traitement des données et la plupart des calculs désirés.

L'appareil de mesure enregistre les variations de flux de chaleur de l'échantillon dans un environnement thermiquement contrôlé, sous atmosphère inerte avec un débit de 30 cm<sup>3</sup>/min pour une vitesse de balayage de 20°C /min. Toutes les manipulations sont effectuées sous capsule scellée.

##### **V.4.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La stabilité thermique des différents composites a été étudiée afin de corréliser les propriétés étudiées avec la nature de l'interface ou le type structural de l'agent de couplage. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil « *TG-DTA 92* » en balayant de 25 jusqu'à 250°C. Chaque échantillon est chauffé sous atmosphère inerte d'argon à une vitesse de 10 °C/min.

## CHAPITRE VI

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### VI.1. Composition chimique

La composition chimique du carbonate de calcium exprimée en pourcentage est consignée dans le **Tableau VI.1**. Il apparaît que le minerai local en provenance de « *l'Entreprise Nationale des Granulats (E.N.G)* » est très pur, son degré de pureté est de l'ordre de 98.8 %. De ce fait il répond parfaitement aux exigences des normes posées par les industriels des matières plastiques. La teneur en oxyde de silicium est de 0.34 %, cette valeur n'exclue en aucun cas l'utilisation de  $\text{CaCO}_3$  dans les polyoléfinés transformés par les procédés développant de faible vitesse de cisaillement (moulage par compression, soufflage etc...).

De plus l'importance de la détermination de telles caractéristiques chimiques (impuretés chimiques) réside dans le rôle que peuvent jouer ces éléments constitutifs sur les propriétés de surface et leurs répercussions sur la réactivité chimique proprement dite, étant donné que cette charge est destinée à être modifiée par greffage au moyen des agents de couplage. Par conséquent, cette surface aura des caractéristiques et une capacité d'interaction qui sera fonction de la nature et des taux d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques présents dans le carbonate de calcium

**Tableau VI-1 : La composition chimique de  $\text{CaCO}_3$**

| Constituants                |                         | Composition pondérale (%) |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Dénomination                | Symboles                |                           |
| Carbonate de calcium        | $\text{CaCO}_3$         | 98,80                     |
| Oxyde de magnésium          | $\text{MgO}$            | 0,39                      |
| Oxyde d'aluminium (alumine) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,50                      |
| Oxyde de fer                | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,04                      |
| Oxyde de silicium           | $\text{SiO}_2$          | 0,34                      |

#### VI.2. Caractéristiques physiques

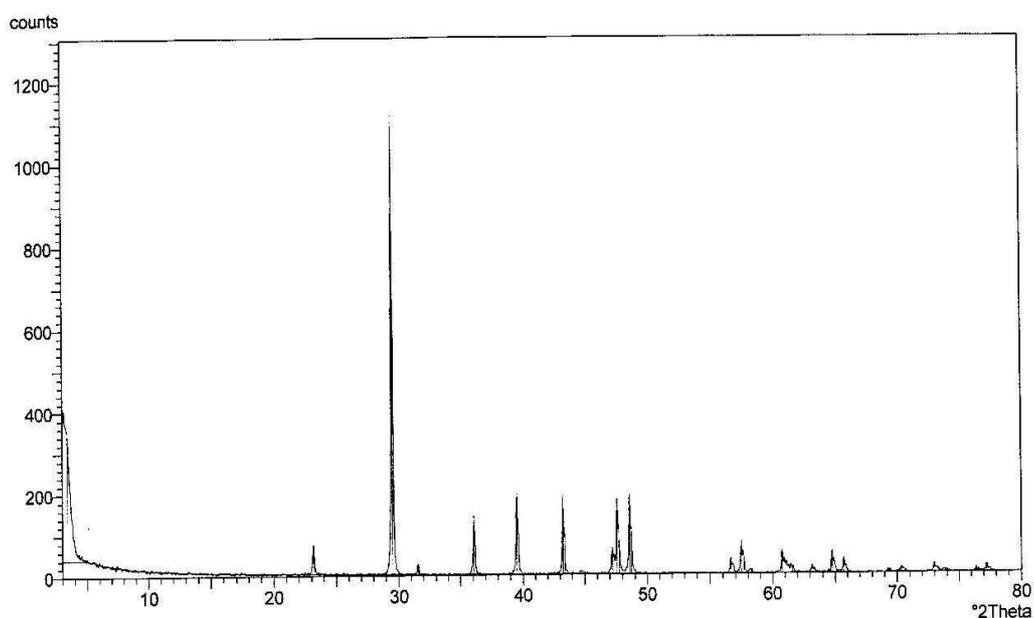
La valeur de la surface spécifique ainsi que d'autres caractéristiques principales sont résumées dans le **Tableau VI.2**. En effet, le spectre enregistré de  $\text{CaCO}_3$  donné par la **Figure VI-1** est tout à fait conforme à un solide de structure cristalline (rhomboédrique). La surface spécifique développée par la charge est de  $2,64 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , celle-ci détermine en effet

le nombre de point d'adhésion qui sont possibles entre les chaînes de polymère et la charge en question.

**Tableau VI-2** : les principales caractéristiques physiques de  $\text{CaCO}_3$

| Paramètres                                      | Valeurs        |
|---|----------------|
| pH d'une solution aqueuse, à 25°C               | 9,00           |
| Masse volumique, $\text{g/cm}^3$                | 2,70           |
| Surface spécifique, $\text{m}^2/\text{g}$ (BET) | $2,64 \pm 0,2$ |
| Diamètre moyen des particules, $\mu\text{m}$    | 5              |
| Humidité, %                                     | $\leq 0,2$     |

La valeur assez moyenne enregistrée montre que la surface du solide n'est pas assez large pour entraîner des problèmes de dispersion ou de viscosité non contrôlable en présence d'efforts de cisaillement insuffisants. Il est bien connu que lorsqu'il y a des problèmes de dispersion, des agglomérats de charges restent dans la matrice, ce qui se répercute de manière considérable sur les propriétés mécaniques et surtout la résistance au choc.



**Figure VI-1** : Diffractogramme RX de  $\text{CaCO}_3$

## VI.3. Mécanisme de greffage des agents de couplage sur le carbonate de calcium

### VI.3.1. Greffage des organosilanes sur le carbonate de calcium

Très peu de travaux dans la littérature ont été consacrés aux mécanismes de greffage proprement dit. Il est généralement admis que le greffage d'une molécule organique sur le carbonate de calcium a lieu via son interaction avec les hydroxyles de la surface.

#### • Mécanisme classique

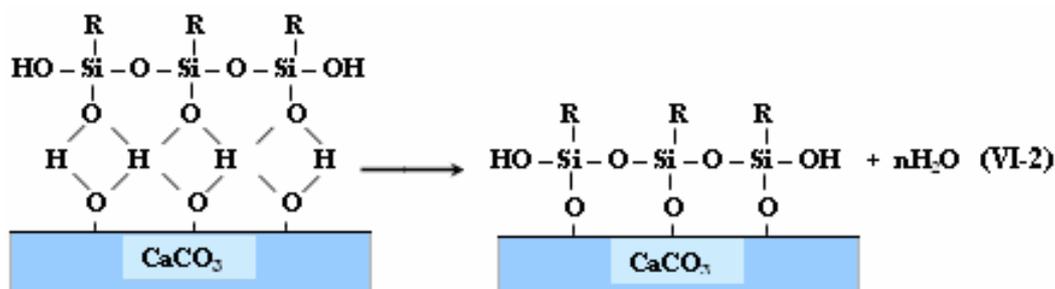
Le mécanisme consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui même et / ou peut simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de  $\text{CaCO}_3$ . Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements OH.

#### A/ HYDROLYSE



b/ Adsorption (liaison hydrogène)

c/ Greffage (liaison covalente)



Il faut souligner que cette représentation est totalement idéalisée et certainement non représentative de la complexité des réactions possibles. En effet, pour les silanes multifonctionnels, les fonctions qui n'ont pas réagi sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu. Ces groupements hydroxyles sont à nouveau susceptibles d'induire des condensations ultérieures.

Ainsi, les aminosilanes s'accrochent non seulement à la surface, mais peuvent aussi réticuler. On parle alors de polymérisation en couches tridimensionnelles sur la surface. Ce type de structures peut être limité par le choix des conditions expérimentales.

**Doufnoue [50]** par une étude systématique très poussée sur l'influence des paramètres tels que la concentration et la structure de l'agent de couplage ainsi, que le pH et le temps d'imprégnation sur l'orientation des molécules adsorbées, a montré la possibilité de contrôler la structure en limitant le choix des conditions expérimentales.

Néanmoins, il est bon de rappeler ici que l'étude a été réalisée en solution aqueuse (traitement par voie humide) et en milieu anhydre (traitement par voie sèche). Dans ce dernier cas l'hydrolyse des aminosilanes ne s'effectuant qu'au voisinage de la surface de  $\text{CaCO}_3$  grâce à l'eau d'hydratation de celle-ci. L'objectif étant de contrôler la formation de la monocouche des organosilanes en surface de  $\text{CaCO}_3$ . En effet, il est reconnu que la fonction amine a un effet catalytique sur le greffage des silanes [70]. De fortes liaisons hydrogène seraient établies entre amines et silanols de surface. Compte tenu de son caractère basique, l'amine est aisément protonée par les groupements hydroxyles du carbonate de calcium catalysant ainsi la formation de liaisons siloxanes.

Les différentes techniques de caractérisation ont permis de montrer que les molécules s'adsorbent, condensent et interagissent avec les hydroxyles de surface de différentes manières. Dans tout les cas, la quantité relative à la monocouche a été déterminée afin d'estimer l'orientation des molécules. Les résultats trouvés montrent que la création de liaisons covalentes organosilanes / carbonate de calcium n'est pas un processus immédiat. Il peut donc coexister en surface de  $\text{CaCO}_3$  des espèces chimisorbées et des espèces simplement physisorbées.

Cependant, lors du traitement en solution aqueuse, les molécules s'adsorbent mettant les groupements amino en contact avec les hydroxyles de la surface conduisant à une structure cyclique. Ce mécanisme a été confirmé par plusieurs autres travaux [70-73]. Tandis qu'une forte saturation du recouvrement est obtenue pour le traitement en milieu anhydre. Dans ce cas les molécules sont plus compactes et s'orientent verticalement par rapport à la surface.

Malgré la complexité des réactions mises en jeu, le greffage des silanes sur le carbonate de calcium en phase aqueuse semble fortement influencé par les conditions opératoires qu'il convient de maîtriser afin de limiter l'homo-condensation des silanes.

En conclusion, on peut dire que les nombreux paramètres étudiés lors du traitement de  $\text{CaCO}_3$  par les silanes interviennent directement sur l'efficacité du greffage. Par ailleurs, notre choix a été conditionné par le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ainsi, les concentrations sélectionnées pour le Silquest A-1100 et le Dow Corning Z-6020 sont respectivement égales à 0.2 et 0.4 % en poids par rapport au poids total de la charge. Tandis que le pH du bain aqueux d'imprégnation choisi pour les deux agents de couplage est de l'ordre de 3. Enfin Le temps du traitement retenu est de 3 heures.

### VI.3.2. Greffage de l'organozirconate sur le carbonate de calcium

Le mécanisme de greffage des organozirconates sur les substances porteuses de protons a fait l'objet de beaucoup de travaux de recherche. En effet, le mode d'ancrage d'un zirconate type néoalkoxy peut appartenir à l'une des catégories réactionnelles à savoir : l'alcoolyse (solvololyse) ou de coordination avec formation de sel.

Lorsque la fonctionnalisation est réalisée dans un solvant organique totalement exempt de l'eau (anhydre), la réaction se produit entre les protons de surface du substrat et les groupements réactifs de l'organozirconate. Ainsi, il a été mis en évidence que le zirconate entraîne la formation de couches monomoléculaires suivant le mécanisme d'alcoolyse suivant :



En milieu organique, l'isopropanol qui est communément utilisé dans le cas du Ken-React NZ-44 est le solvant le plus favorable puisque les rendements sont meilleurs qu'avec les autres hydrocarbures (toluène, xylène). Ces solvants sont indicatifs de l'influence de la viscosité du solvant sur le taux de greffage. Le moins visqueux permet une meilleure mobilité du zirconate lié sur la surface, ce qui facilite la formation de liaisons supplémentaires.

La présence d'eau, à l'état de traces, reste un paramètre critique dans l'efficacité du greffage. Pourtant, le rôle du solvant lors des réactions de greffage ne se limite pas seulement à son taux d'eau, mais aussi à sa capacité de solubiliser les molécules organiques. En effet, la présence de l'eau est indésirable dans la mesure où la formation des cavités sous un véhicule organique qui implique des problèmes d'interface zirconate / CaCO<sub>3</sub>.

De plus, l'alcool peut induire une réaction parasite d'estérification avec les OH surfaciques (physisorption) favorisant la formation de l'eau et le déplacement de l'équilibre vers la droite. Toutefois l'élimination des molécules physisorbées peut se faire par simple séchage sous vide.



La formation des couches dépend aussi de la concentration du Ken-React NZ-44 en solution. Augmenter la concentration permet d'augmenter le taux de recouvrement. Toutefois, il n'est pas nécessaire d'être en large excès pour atteindre le recouvrement maximum, comme cela a été suggéré par **Doufnoue** [50]. En effet, la concentration optimale calculée et qui correspond à l'encombrement stérique maximum est de 0.4 % en poids par rapport au poids total de la charge.

Dans ce cas les molécules de Ken-React NZ-44 déposées sur le carbonate de calcium développent des interactions attractives entre les groupements voisins, imposant un relèvement de la molécule/ Le résultat étant une orientation verticale par rapport à la surface de CaCO<sub>3</sub>.

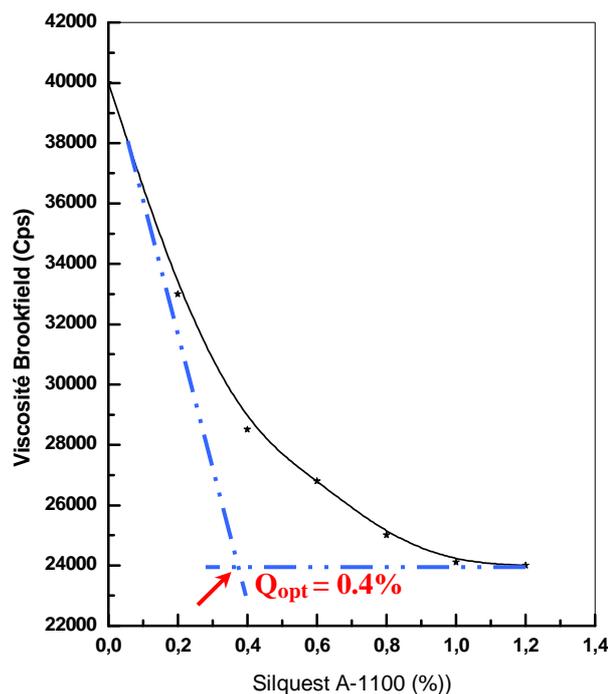
Le temps de la réaction est un autre paramètre non négligeable; la cinétique d'alcoolyse étant fonction de la réactivité du zirconate. Le temps optimisé a été montré égal à 3 heures.

#### **VI.4. Optimisation des concentrations des agents de couplage (dosage)**

La méthode proposée par *J.M. Salvatore* doit pouvoir nous permettre non seulement de caractériser la charge modifiée, mais aussi de mettre en évidence les propriétés de surface en fonction de la structure et la concentration des agents de couplage appliquées au minéral.

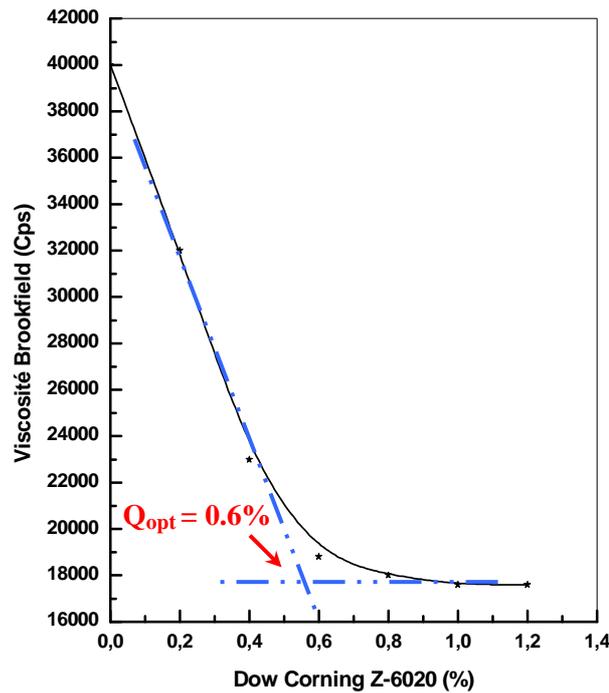
Cependant la description proposée ne permet en aucun cas de prendre en compte l'influence d'éventuelles interactions entre la matrice et les agents de couplage étudiés. Ainsi, l'optimisation proposée par *J.M. Salvatore* reste très approximative et les résultats obtenus doivent nous servir d'appui pour la suite de l'étude où les phénomènes liés aux paramètres d'interactions intervenant dans les réactions de couplage seront abordés de manière plus fine par le biais des caractéristiques mécaniques, rhéologiques et thermiques des différents composites élaborés.

Ainsi globalement, le traitement de surface de la charge par les agents de couplage se traduit par une décroissance très marquée de la viscosité Brookfield. Cette chute devient progressivement plus faible avec l'augmentation du taux d'agents de couplage. Le dosage optimal est obtenu au point d'intersection des deux tangentes issues de la courbe donnant la variation de la viscosité Brookfield avec le taux d'agent de couplage.



**Figure VI-2** : Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium avec la concentration du Silquest A-1100

La **Figure VI-2** montre une chute de la viscosité avec le taux d'incorporation de l'agent de couplage. Cette tendance se poursuit mais avec une intensité moindre pour les concentrations de A-1100 les plus élevées. En conséquence la quantité optimale recommandée ( $Q_{opt}$ ) est de 0.4 % et les valeurs retenues pour l'organosilane seront alors celles situées de part et d'autre par rapport à la quantité optimale sélectionnée. Ainsi les concentrations choisies sont respectivement égales à 0.2; 0.4 et 0.6 % en poids par rapport au poids total de la charge.

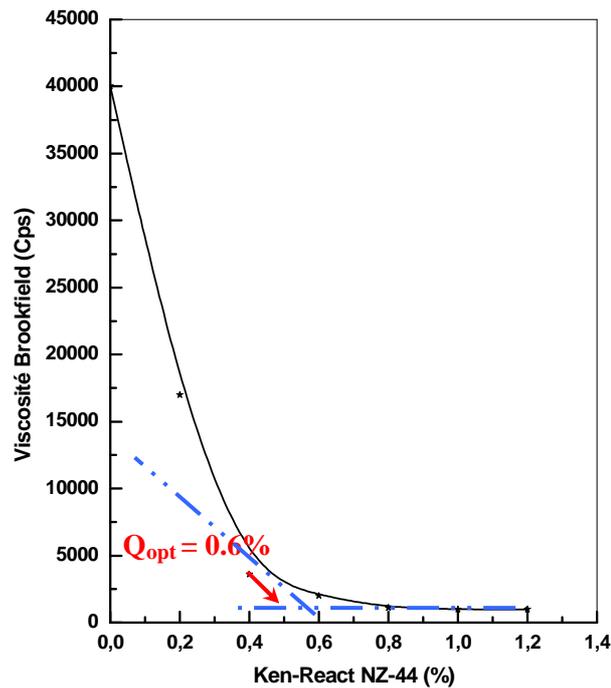


**Figure VI-3** : Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium avec la concentration du Dow Corning Z-6020

La **Figure VI-3** montre une évolution tout à fait semblable à la première. On note toutefois une légère variation quant à la valeur de la concentration de Dow Corning Z-6020 à laquelle on enregistre une diminution conséquente de la viscosité. La quantité optimale recommandée est estimée à 0.6 %, ainsi donc les concentrations retenues pour le Z-6020 sont respectivement 0.4; 0.6 et 0.8 % en poids par rapport au poids total de la charge.

La **Figure VI-4** permet également de constater une évolution quasi identique aux deux premières. Seulement, il est à noter que les viscosités mesurées des différentes suspensions sont beaucoup plus faibles que celles enregistrées pour les organosilanes. Ceci explique par la même occasion le comportement un peu particulier du Ken-React NZ-44 qui est certainement imputable à sa nature chimique et à son aspect huileux.

En effet la quantité optimale recommandée pour le traitement est relevée aux environ de 0.6 %, mais comme se fut le cas pour les organosilanes les concentrations retenues pour le NZ-44 sont 0.4; 0.6 et 0.8 % en poids par rapport au poids total de la charge.

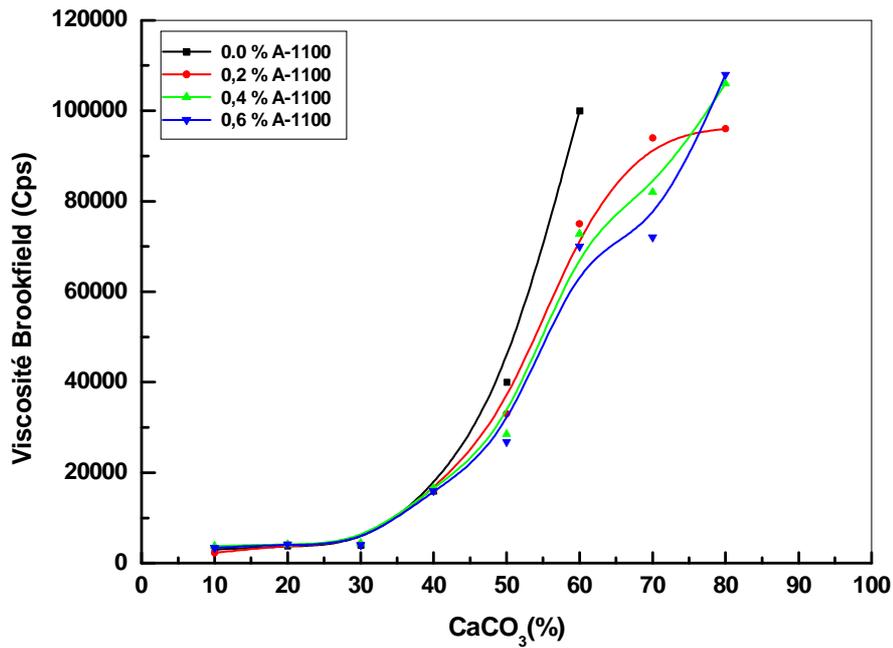


**Figure VI-4** : Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium avec la concentration du Ken-React NZ-44

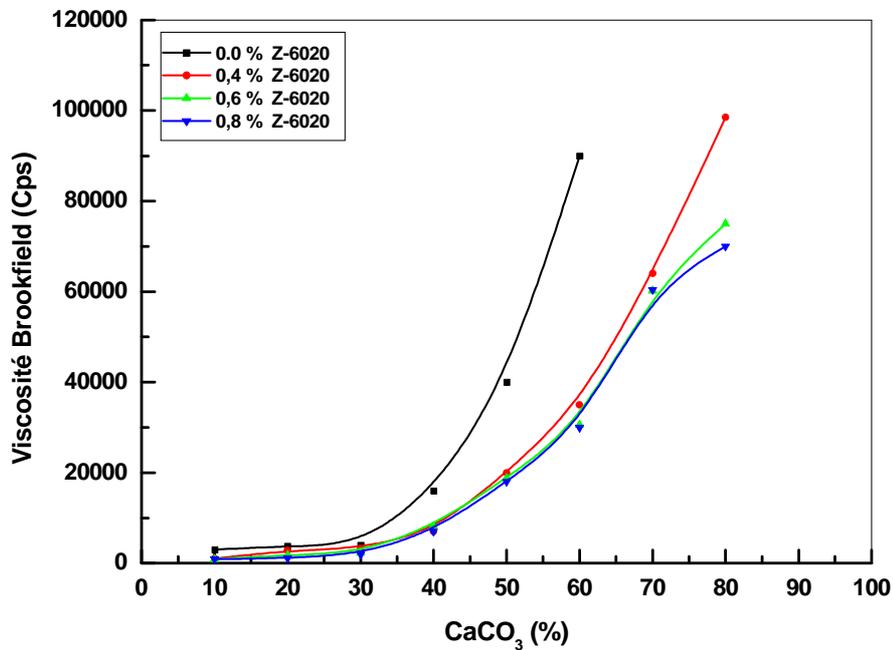
### VI.5. Optimisation des taux de $\text{CaCO}_3$ (dosage)

Le principe de la méthode proposée par *J.M.Salvatore* a été appliqué également à toute une série de suspensions préparés avec des rapports liquide visqueux / carbonate de calcium variables. Les **Figures VI-5, VI-6 et VI-7** montrent les courbes relatives aux variations de la viscosité Brookfield en fonction des taux d'incorporation de la charge dans l'intervalle des concentrations d'agents de couplage sélectionnées.

De toute évidence, l'accroissement du taux de charge induit une augmentation de la viscosité Brookfield des suspensions étudiées. En effet cette tendance s'accroît davantage quand les concentrations de la charge deviennent importantes.



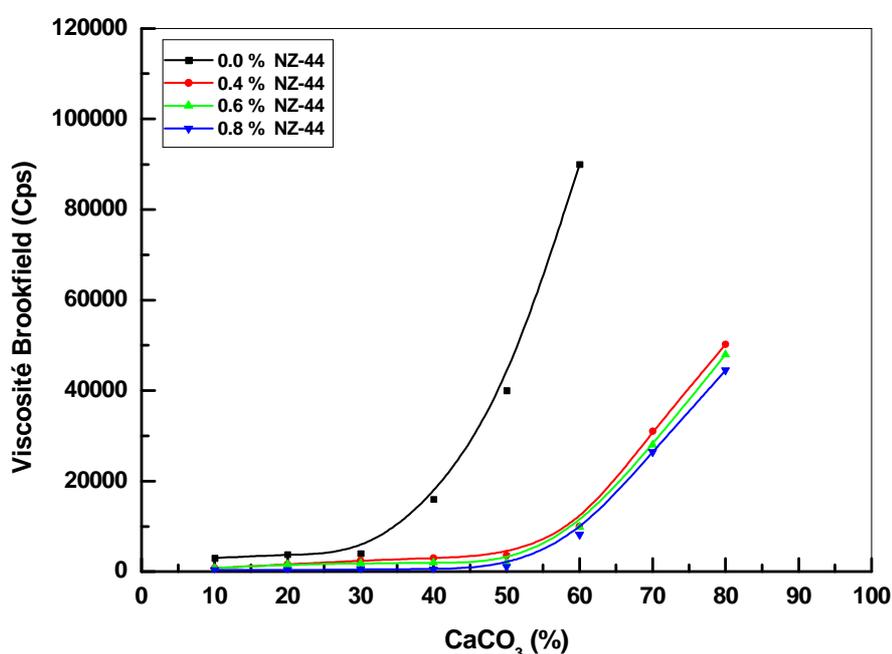
**Figure VI-5** : Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non avec le Silquest A-1100 en fonction du taux de CaCO<sub>3</sub>



**Figure VI-6** : Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non avec le Dow Corning Z-6020 en fonction du taux de CaCO<sub>3</sub>

Ainsi l'augmentation brusque de la viscosité est observée pour la charge non traitée vers 40 %, tandis que pour la charge modifiée avec le Silquest A-1100 et le Dow Corning Z-6020, le saut brusque de la viscosité est enregistré entre 50 et 60 % selon la concentration des agents de couplage

Dans le cas de la charge modifiée avec le Ken-React NZ-44, l'accroissement de la viscosité est observé également entre 50 et 60 %. Toutefois cette augmentation reste remarquablement plus faible que pour les suspensions préparées avec la charge modifiée avec les organosilanes.



**Figure VI-7** : Variation de la viscosité Brookfield du système liquide visqueux / carbonate de calcium modifié ou non avec le Ken-React NZ-44 en fonction du taux de CaCO<sub>3</sub>

## VI.6. Conditions d'élaboration des matériaux composites

Pour préparer les échantillons sur le mélangeur à deux cylindres, il faut au préalable optimiser les facteurs qui vont permettre l'obtention des propriétés mécaniques escomptées. Tout d'abord, il s'agit de choisir le taux du peroxyde, la température de malaxage du mélange, le temps de mélange et la vitesse des cylindres permettant d'obtenir un meilleur cisaillement et une meilleure dispersion de la charge dans le polypropylène.

Une étude systématique préalable [127] effectuée au niveau du Laboratoire de physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) s'est focalisée sur le choix de la composition des

mélanges ainsi que sur l'optimisation des différents paramètres qui permettent d'obtenir à la fois une meilleure dispersion et l'amélioration des propriétés mécaniques.

La dispersion de la charge au sein de la matrice a été caractérisée par la microscopie optique tandis que la caractérisation mécanique a été réalisée par des tests en traction et au choc. Les propriétés rhéologiques basées sur des mesures de l'indice de fluidité ont constitué un point de départ pour la détermination de la composition optimale du système binaire PP / DCP nécessaire à la préparation des différents composites. Les mesures de IF ont été effectuées dans les conditions imposées par la norme ASTM D-1238-82.

Au cours de cette étude, une série de mélanges a été préparée avec des concentrations variables en peroxyde variant entre 0.1 jusqu'à 0.6 % massiques par pas de 0.1.

Il ressort de cette étude que le taux optimal du dicumyle de peroxyde à introduire dans le polypropylène est de 0.2 %. Au delà de cette concentration une chute considérable de IF a été enregistrée. Le polymère devient alors très fluide et perd toutes ses propriétés en raison des possibilités de coupures de chaînes qui s'effectuent à partir des radicaux alkyles par scission  $\beta$ .

Notons que lorsque la concentration du peroxyde augmente le processus de coupure se multiplie et une perte de masse considérable se produit. En effet, tous les mélanges ont été préparés à 180°C pendant 10 minutes.

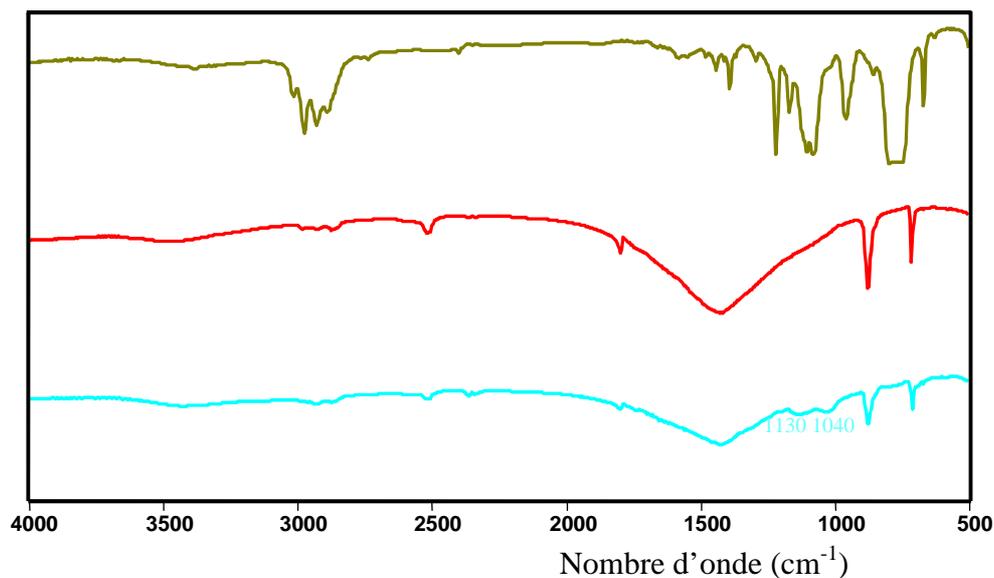
## **VI.7. Caractérisation du dépôt des agents de couplage sur le carbonate de calcium par IRTF**

### **VI.7.1. Caractérisation du dépôt du Silquest A-1100 sur le carbonate de calcium**

La **Figure VI-8** illustre les spectres infrarouge du  $\text{CaCO}_3$  modifié avec le Silquest A-1100 en comparaison avec ceux de références tels que l'agent de couplage pur et la carbonate de calcium brut. Le spectre VI-8(c) montre l'existence d'une structure polymérisée de l'organosilane sur la surface de la charge, celle-ci est mise en évidence par la présence des bandes d'absorption situées à 1130 et 1040  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuées à la formation des liaisons siloxanes liées certainement à la formation d'oligomères linéaires ou cycliques.

Les oligomères formés peuvent être liés en partie à la surface de la charge par des liaisons covalentes avec les différents hydroxydes entrant dans la composition du minéral et même cyclisés sur le carbonate de calcium.

La bande située entre 3600 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'ion  $\text{NH}_3^+$ , qui prouve la formation d'un sel amine résultant de la formation d'un complexe de type  $\text{H}_2\text{N}^+ \cdots \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si}-$ .

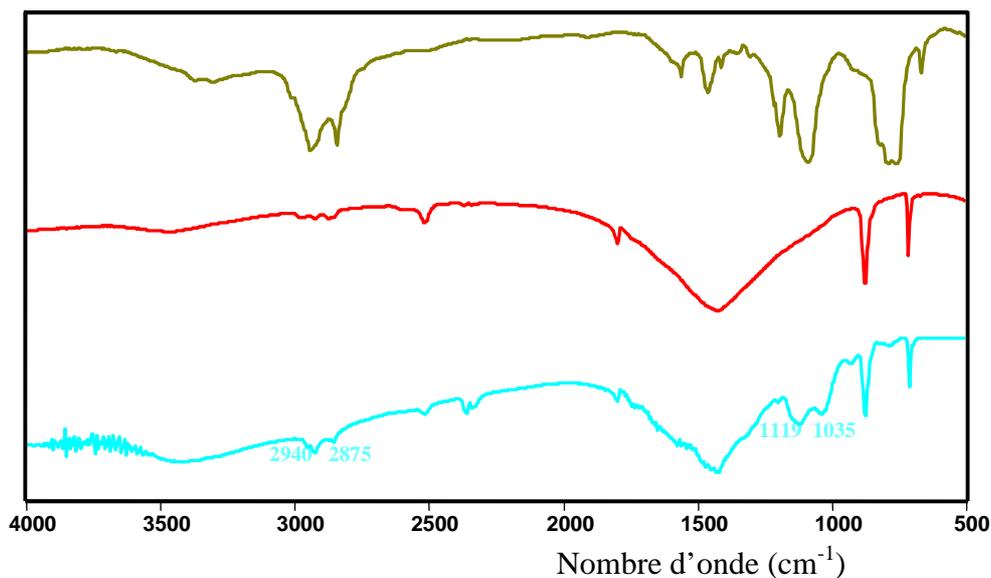


**Figure VI-8** : Spectres IRTF (a) Silquest A-1100 pur, (b) CaCO<sub>3</sub> brut et (c) CaCO<sub>3</sub> traité avec le Silquest A-1100

### VI.7.2. Caractérisation du dépôt du Dow Corning Z-6020 sur le carbonate de calcium

La **Figure VI-9** illustre les spectres infrarouge du CaCO<sub>3</sub> modifié avec le Dow Corning Z-6020 en comparaison avec ceux de l'agent de couplage pur et la carbonate de calcium vierge. Ainsi l'examen du spectre VI-9(c) montre deux bandes d'absorptions situées à 1119 et 1035 cm<sup>-1</sup> caractéristiques des liaisons siloxanes. Les absorptions situées à 2940 et 2875 cm<sup>-1</sup> traduisent les vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupe -CH<sub>2</sub>- des fragments aminoéthyl ou aminopropyl du Z-6020 essentiellement. La bande à 930 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la déformation de la liaison Si-O dans le groupement Si-OH.

La bande assez large centrée vers 3430 cm<sup>-1</sup> suggère la présence d'un pont hydrogène. Cette forte absorption traduit la formation d'une liaison de type **H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>..... H-O-Si-**.



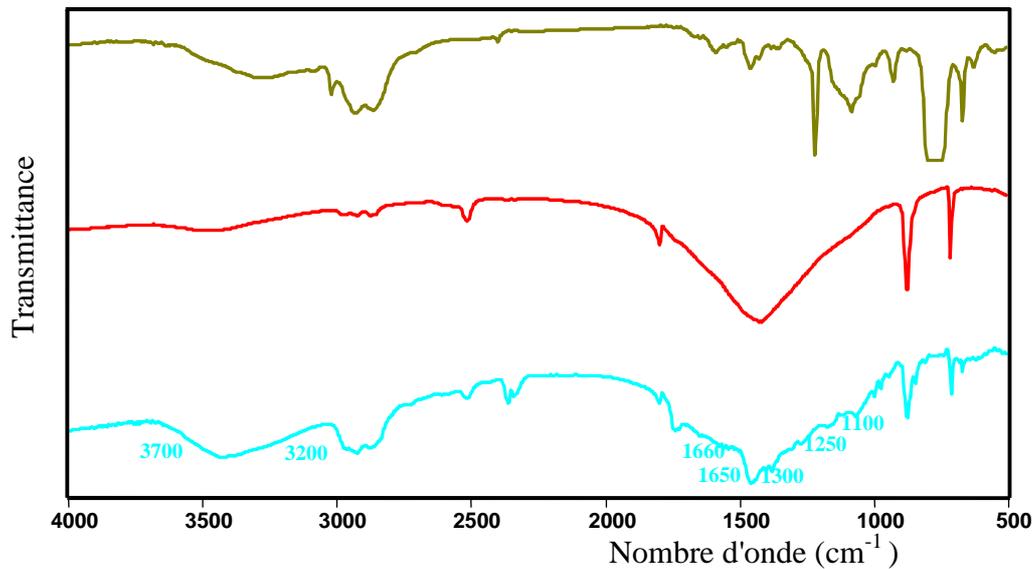
**Figure VI-9** : Spectres IRTF (a) Dow Corning Z-6020 pur, (b) CaCO<sub>3</sub> brut et (c) CaCO<sub>3</sub> traité avec le Dow Corning Z-6020

### VI.7.3. Caractérisation du dépôt du Ken-React NZ-44 sur le carbonate de calcium

La **Figure VI-10** illustre les spectres infrarouge du CaCO<sub>3</sub> modifié avec le Ken-React NZ-44 en comparaison avec ceux de l'agent de couplage pur et la carbonate de calcium vierge. Le spectre VI-10 (a) montre des bandes intenses à 2930 et 2860 cm<sup>-1</sup>, celles-ci sont attribuées aux vibrations d'élongation C-H asymétriques et symétriques des groupements méthylènes -CH<sub>2</sub>- ou méthyles -CH<sub>3</sub>. Les absorptions de faibles intensités situées entre 1380 et 1350 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations de déformation et de torsion des groupes méthyles et méthylènes respectivement.

La forte absorption située dans la région 3700 jusqu'à 3200 cm<sup>-1</sup> est caractéristique du groupement N-H de la fonction amine primaire. Les bandes 1660 et 1650 cm<sup>-1</sup> résultent des vibrations de déformations des liaisons N-H des groupes amines primaires et secondaires.

Les absorptions du groupe Zr-O-C apparaissent respectivement vers 1080 et 1060 cm<sup>-1</sup>. L'examen du spectre VI-10 (c) montre une multitude de bandes caractéristiques des liaisons Zr-O-M dans la région 1500 jusqu'à 1000 cm<sup>-1</sup>. Les bandes positionnées vers 1300, 1250 et 1100 cm<sup>-1</sup> sont attribuées vraisemblablement aux groupements Zr-O-C et Zr-O-M où M représente les métaux entrant dans la composition de CaCO<sub>3</sub>.

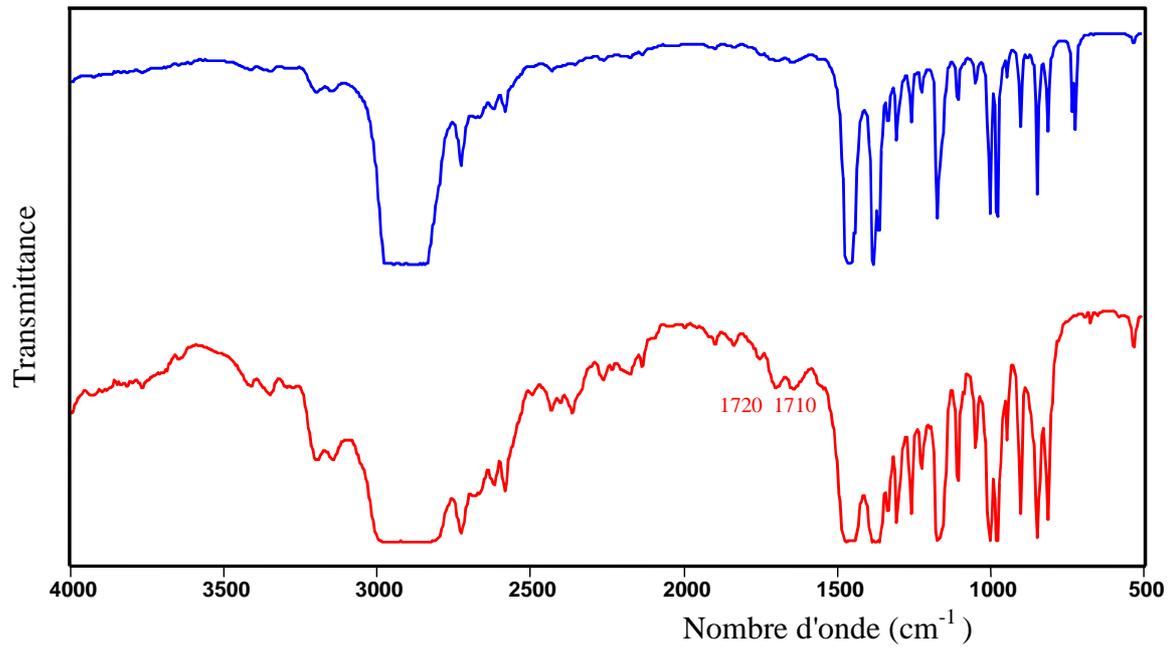


**Figure VI-10** : Spectres IRTF (a) Ken-React NZ-44 pur, (b) CaCO<sub>3</sub> brut et (c) CaCO<sub>3</sub> traité avec le Ken-React NZ-44

### VI.8. Caractérisation spectrale du polypropylène et du polypropylène malaxé avec le peroxyde de dicumyle

La **Figure VI-11** illustre les spectres infrarouges du polypropylène pur et celui malaxé en présence du peroxyde de dicumyle. Deux bandes additionnelles vers 1720 et 1710 cm<sup>-1</sup> peuvent être distinguées sur le spectre VI-11 (b) dans les conditions expérimentales que nous avons choisi. Ces bandes sont caractéristiques du groupe carboxyle des fonctions aldéhydes, cétones, alcools ou acides, etc...). Les groupements fonctionnels ainsi formés peuvent donc contribués efficacement au renforcement de la liaison à l'interface entre la matrice et les agents de couplage déposés sur le carbonate de calcium.

Le malaxage en présence du peroxyde de dicumyle du polypropylène conduit probablement à une réaction d'oxydation en chaîne : Les macroradicaux formés réagissent avec l'oxygène pour former des peroxydes ou des hydroperoxydes. Cette réaction en chaîne est limitée par les recombinaisons entre radicaux. Néanmoins l'importance relative de la réaction de thermooxydation reste fonction des paramètres opératoires. On pense généralement que la concentration du peroxyde et le temps de la réaction sont les paramètres les plus déterminants.



**Figure VI-11** : Spectres IRTF (a) polypropylène vierge, (b) polypropylène malaxé en présence du peroxyde de dicumyle

## VI.9. Comportement rhéologique des composites

### VI.9.1. Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement, n'étant pas linéaires en coordonnées bilogarithmiques, l'expression VI-1 faisant intervenir deux paramètres  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  a été utilisée. L'équation permet de déterminer l'indice d'écoulement «  $n$  » dans un domaine très large de contraintes et de gradients de vitesse de cisaillement.

$$\log \tau_{Pa} = a_0 + a_1 \log \dot{\gamma}_{Pa} + a_2 (\log \dot{\gamma}_{Pa})^2 \quad (\text{VI-1})$$

Dans laquelle :

$\tau_{Pa}$  est la tension de cisaillement apparente à la paroi;

$\dot{\gamma}_{Pa}$  est la vitesse de cisaillement apparente à la paroi;

$a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$  sont les coefficients de l'équation.

La tangente en chaque point de la courbe permet de déterminer l'indice d'écoulement par l'expression VI-2.

$$n = \frac{d(\log \tau)}{d(\log \dot{\gamma})} = a_1 + 2 a_2 \log \dot{\gamma} \quad (\text{VI-2})$$

Les courbes d'écoulement ont été ajustées par l'expression VI-2. Une régression polynomiale par la méthode des moindres carrés permet de déterminer les coefficients de cette loi de comportement et qui sont regroupés dans les **Tableaux (VI.3, ..., VI.12)**, lesquels permettent de déterminer avec précision l'indice d'écoulement «  $n$  » ainsi que le gradient réel de vitesse de cisaillement et la viscosité corrigée du matériau à l'état fondu dans le domaine exploré.

Les courbes d'écoulement, représentant les variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle, sont reportées aux températures 200°C et 220°C, respectivement sur les **Figures (VI.12, ..., VI.31)** pour les différents composites.

Les courbes tracées en coordonnées logarithmiques rendent compte de la corrélation entre la tension et la vitesse de cisaillement par l'expression VI-2 proposée. Les courbes

d'écoulement montrent que les matériaux étudiés ont un comportement non Newtonien de type « **pseudoplastique** » dans tout le domaine de cisaillement exploré. En effet dans les conditions opératoires choisies, il semble que l'indice d'écoulement est inférieur à l'unité et décroît constamment pour des gradients de vitesse de cisaillement croissants. L'examen des **Tableaux (VI.13, ..., VI.22)** nous permet de formuler les observations suivantes :

- A une vitesse de cisaillement constante, l'indice d'écoulement relatif à chaque matériau augmente avec la température.
- L'indice d'écoulement décroît avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ceci pourrait être dû au fait que lorsque le cisaillement croît, les macromolécules s'orientent de plus en plus dans la direction de l'écoulement. Le mouvement Brownien ne permet plus aux macromolécules de se relaxer, ce qui conduit à une diminution de la densité d'enchevêtrement avec l'augmentation du gradient de vitesse de cisaillement. Ce résultat explique l'augmentation du caractère pseudoplastique des matériaux.
- L'indice d'écoulement diminue avec l'accroissement du taux de charge dans les composites, surtout aux faibles vitesses de cisaillement. Ceci pourrait être attribué à la présence des particules solides de carbonate de calcium qui peuvent constituer un obstacle au libre écoulement des chaînes macromoléculaires. Cet état d'écoulement rend compte des interactions spécifiques qui s'établissent entre la charge et le compatibilisant, réduisant ainsi la mobilité des chaînes au voisinage de la charge.
- A une température donnée et pour un taux de charge constant, l'indice d'écoulement décroît avec le taux de l'agent de couplage. L'augmentation du nombre d'interactions et éventuellement des liaisons covalentes charge-matrice par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant conduit à accentuer d'autant plus le caractère pseudoplastique des matériaux étudiés.
- La modification chimique de la charge par les agents de couplage a toutefois conservé le caractère pseudoplastique des matériaux. Néanmoins globalement, l'indice d'écoulement reste légèrement inférieur à celui des matériaux formulés à partir de  $\text{CaCO}_3$  non traité. Ceci pourrait être dû aux enchevêtrements ancrés sur les particules de charge par l'intermédiaire de l'agent de couplage qui forment une interface ou plutôt une interphase moins mobile que la matrice. Tout cela confirme la théorie selon laquelle il y a modification de l'activité superficielle de la charge

sous l'action de l'agent couplage, il y a variation de l'effet qu'elle exerce sur la matrice de polymère en modifiant la structure et en créant d'autres phases différentes de celle d'origine [1].

Les relations entre la contrainte de cisaillement et le gradient réel de vitesse de cisaillement permettent de déduire l'expression de la viscosité corrigée des matériaux à l'état fondu. Les **Figures (VI-32,..., VI-51)** illustrent les variations de la viscosité corrigée avec la vitesse de cisaillement réelle. Ainsi il ressort de cette étude un certain nombre d'observations qui méritent d'être soulignées; il s'avère donc que :

- La viscosité des matériaux chargés est sensiblement supérieure à celle de la matrice pure, signe de l'augmentation du caractère pseudoplastique comme cela a été noté plus précédemment.
- La viscosité de l'ensemble des matériaux étudiés décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Les courbes convergent légèrement vers les plus hautes vitesses de cisaillement. Ceci, nous faisons supposer que pour des vitesses de cisaillement élevées, la contribution de la charge devient de moins en moins importante. En cela la décroissance de la viscosité pourrait être associée comme déjà évoqué à une diminution de la densité d'enchevêtrement lorsque la vitesse de cisaillement augmente.
- Une nette diminution de la viscosité est observée pour l'ensemble des matériaux étudiés lorsque la température croît. Ceci pourrait être le signe de la destruction des enchevêtrements ancrés sur les particules de  $\text{CaCO}_3$ .
- La viscosité des matériaux élaborés à partir de  $\text{CaCO}_3$  traité est légèrement supérieure à celle des composites à charge brute. Ce résultat est dû probablement aux possibilités de réactions entre les groupements fonctionnels des agents de couplage et les fonctions formées aux cours du malaxage du polypropylène avec le peroxyde de dicumyle.
- La viscosité des composites étudiée augmente très légèrement avec l'augmentation du taux d'incorporation des agents de couplage. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les interactions engendrées entre les différents constituants par l'intermédiaire des agents de couplage peuvent conduire à une mobilité réduite au voisinage de la charge.

**Tableau VI-3:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  non traité à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |       |        |       |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|-------|--------|-------|
|                   |              | 0                                  | 10    | 20    | 30     | 40    |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.794 | 4.696 | 4.970  | 4.968 |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.077 | 0.087 | -0.213 | 0.088 |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.091 | 0.101 | 0.166  | 0.085 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 4.726 | 4.716 | 4.726  | 4.751 |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.023 | 0.140 | 0.115  | 0.132 |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.116 | 0.08  | 0.084  | 0.082 |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.876 | 4.46  | 4.61   | 4.796 |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.205 | 0.301 | 0.103  | 0.143 |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.172 | 0.052 | 0.099  | 0.082 |

**Tableau VI-4:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.2 % A-1100 à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |        |        |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|--------|--------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40     | 60     |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.741 | 5.368  | 4.714  |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.419 | -0.098 | 0.481  |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.011 | 0.114  | -0.009 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 5.018 | 4.751  | 4.937  |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.247 | 0.201  | 0.289  |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.037 | 0.072  | 0.032  |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.927 | 4.786  | 4.824  |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.228 | 0.406  | 0.348  |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.050 | 0.005  | 0.020  |

**Tableau VI-5:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % A-1100 à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |        |       |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|--------|-------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40     | 60    |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.894 | 4.788  | 5.029 |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.291 | 0.488  | 0.248 |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.037 | -0.015 | 0.036 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 5.085 | 4.905  | 5.009 |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.199 | 0.355  | 0.183 |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.045 | 0.014  | 0.057 |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.787 | 4.991  | 4.861 |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.366 | 0.179  | 0.134 |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.019 | 0.061  | 0.028 |

**Tableau VI-6:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % A-1100 à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |        |        |       |
|-------------------|--------------|------------------------------------|--------|--------|-------|
|                   |              | 0                                  | 20     | 40     | 60    |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.698  | 4.852  | 4.905 |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.448  | 0.411  | 0.377 |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.002  | -0.003 | 0.009 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 4.221  | 5.053  | 4.742 |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 1.219  | 0.214  | 0.173 |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | -0.235 | 0.043  | 0.068 |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.667  | 5.011  | 4.728 |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.438  | 0.195  | 0.437 |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.056  | 0.051  | 0.002 |

**Tableau VI-7:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % Z-6020 à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |       |        |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|-------|--------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40    | 60     |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.895 | 4.936 | 4.522  |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.290 | 0.293 | 0.538  |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.035 | 0.036 | -0.011 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 4.824 | 5.046 | 4.979  |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.262 | 0.226 | 0.268  |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.049 | 0.043 | 0.036  |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.646 | 4.646 | 4.802  |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.463 | 0.463 | 0.303  |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.001 | 0.001 | 0.038  |

**Tableau VI-8:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % Z-6020 à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |       |        |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|-------|--------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40    | 60     |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.855 | 4.927 | 4.502  |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.260 | 0.381 | 0.514  |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.015 | 0.007 | -0.009 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 4.804 | 4.942 | 4.919  |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.232 | 0.331 | 0.238  |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.039 | 0.017 | 0.046  |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.616 | 4.899 | 4.832  |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.433 | 0.265 | 0.323  |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.002 | 0.040 | 0.028  |

**Tableau VI-9:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.8 % Z-6020 à différentes températures

| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |       |        |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|-------|--------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40    | 60     |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 5.046 | 4.951 | 4.625  |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.226 | 0.312 | 0.529  |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.042 | 0.026 | -0.014 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 5.01  | 4.794 | 5.006  |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.252 | 0.316 | 0.222  |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.039 | 0.021 | 0.047  |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.852 | 4.646 | 4.732  |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.326 | 0.463 | 0.434  |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.026 | 0.001 | 0.002  |

**Tableau VI-10:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % NZ-44 à différentes températures

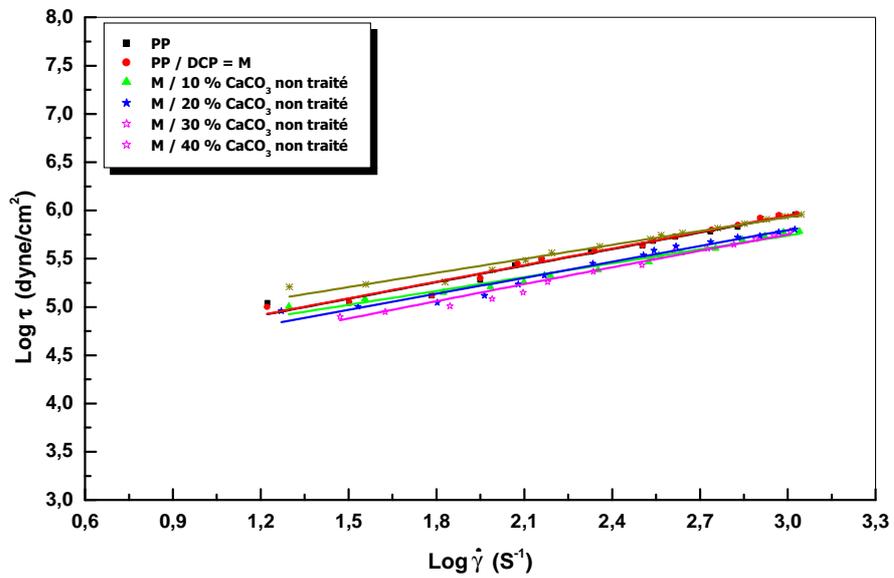
| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |        |       |        |
|-------------------|--------------|------------------------------------|--------|-------|--------|
|                   |              | 0                                  | 20     | 40    | 60     |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.615  | 4.715 | 4.426  |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.514  | 0.372 | 0.655  |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | -0.013 | 0.028 | -0.029 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 4.847  | 4.821 | 4.742  |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.354  | 0.323 | 0.173  |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.013  | 0.011 | 0.068  |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.951  | 4.901 | 4.861  |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.178  | 0.262 | 0.311  |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.057  | 0.399 | 0.029  |

**Tableau VI-11:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % NZ-44 à différentes températures

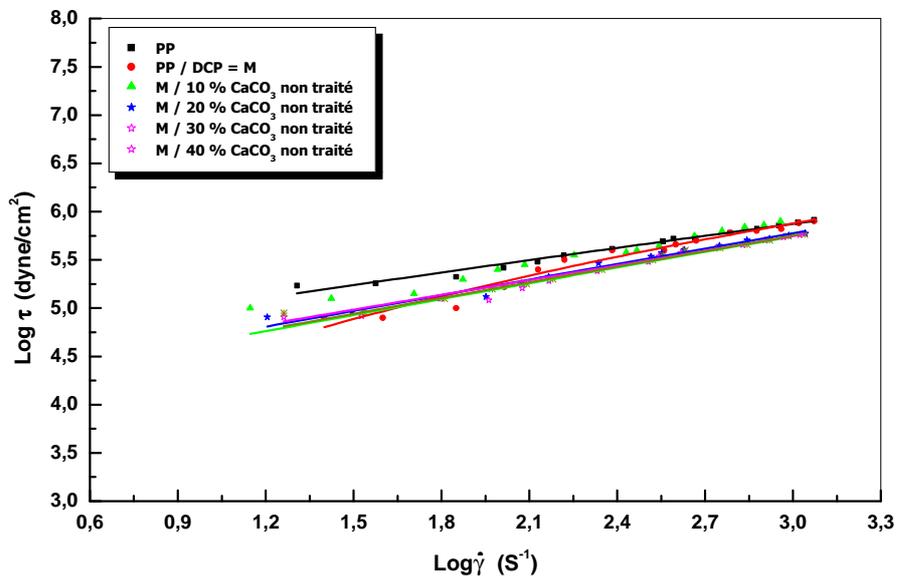
| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |       |       |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|-------|-------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40    | 60    |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.781 | 4.884 | 4.981 |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.327 | 0.392 | 0.301 |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.037 | 0.005 | 0.026 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 5.011 | 4.958 | 4.925 |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.265 | 0.322 | 0.353 |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.032 | 0.018 | 0.012 |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.732 | 4.889 | 4.875 |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.404 | 0.307 | 0.328 |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.011 | 0.025 | 0.018 |

**Tableau VI-12:** Les valeurs de  $a_0$   $a_1$   $a_2$  de la matrice pure et des systèmes composites PP/ DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.8 % NZ-44 à différentes températures

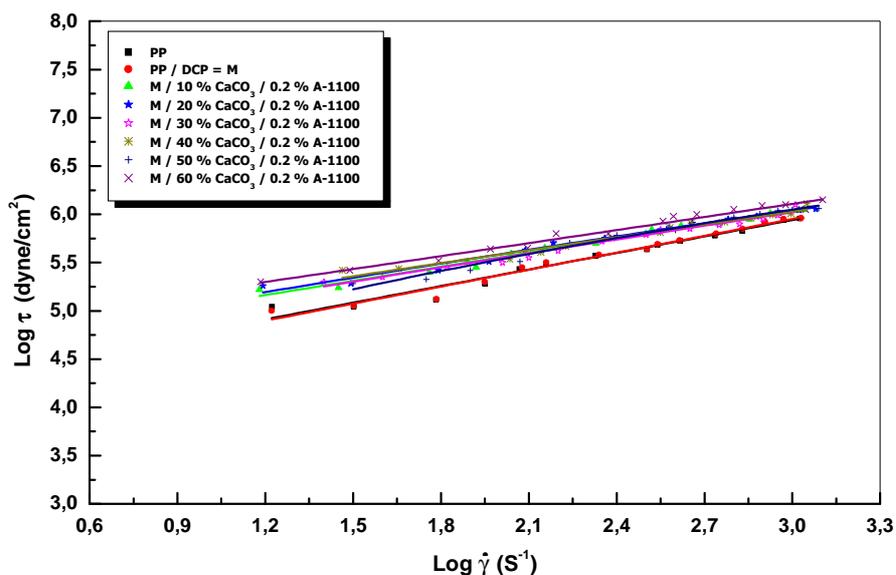
| Températures (°C) | Coefficients | Taux de $\text{CaCO}_3$ (% en pds) |       |       |       |
|-------------------|--------------|------------------------------------|-------|-------|-------|
|                   |              | 0                                  | 20    | 40    | 60    |
| 200               | $a_0$        | 4.662                              | 4.995 | 4.834 | 4.909 |
|                   | $a_1$        | 0.207                              | 0.269 | 0.342 | 0.272 |
|                   | $a_2$        | 0.080                              | 0.034 | 0.004 | 0.042 |
| 210               | $a_0$        | 4.742                              | 4.926 | 4.918 | 4.905 |
|                   | $a_1$        | 0.173                              | 0.291 | 0.302 | 0.333 |
|                   | $a_2$        | 0.068                              | 0.031 | 0.008 | 0.022 |
| 220               | $a_0$        | 4.996                              | 4.928 | 4.819 | 4.824 |
|                   | $a_1$        | 0.118                              | 0.244 | 0.317 | 0.308 |
|                   | $a_2$        | 0.066                              | 0.043 | 0.045 | 0.028 |



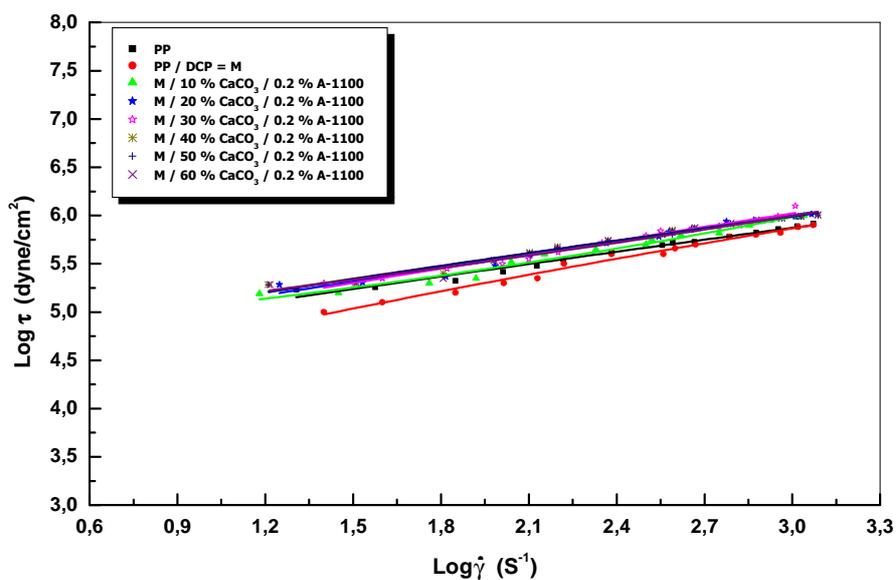
**Figure VI-12 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité à 200°C



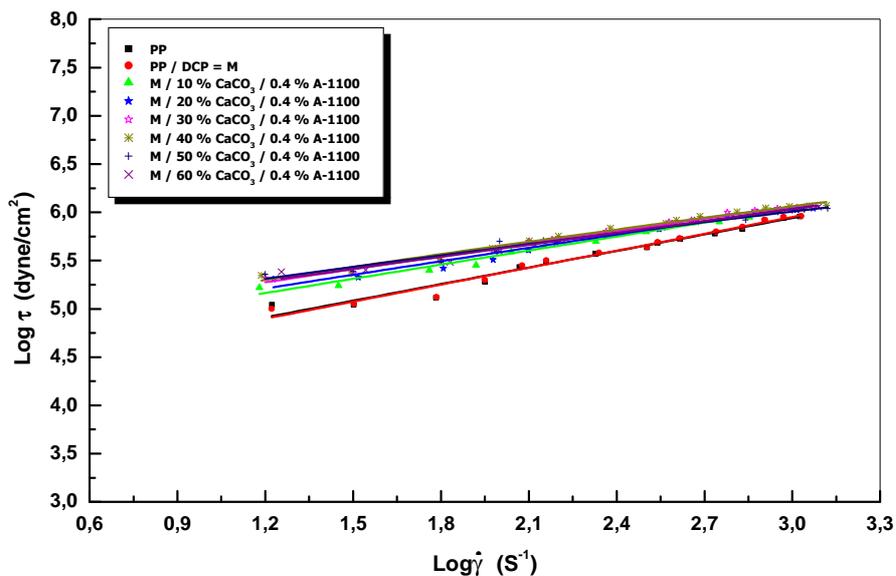
**Figure VI-13 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité à 220°C



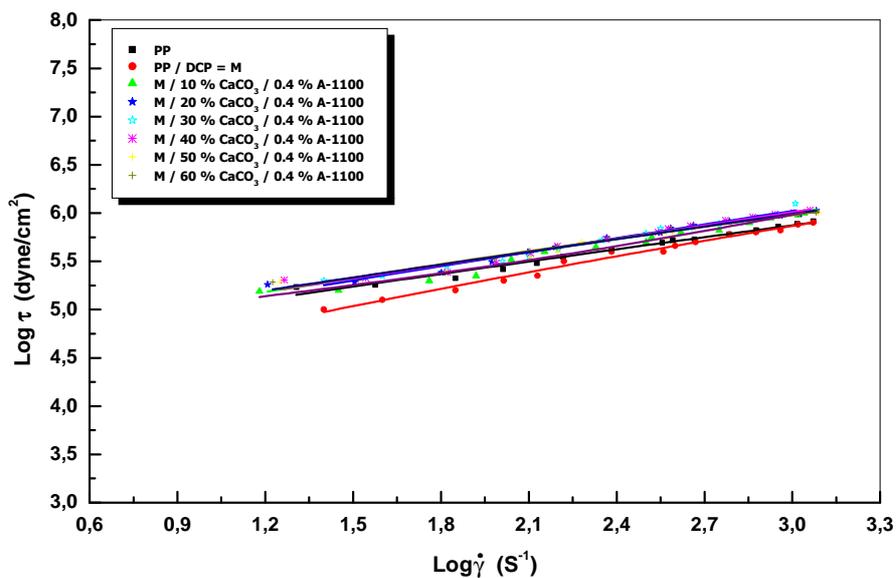
**Figure VI-14** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% A-1100 à 200°C



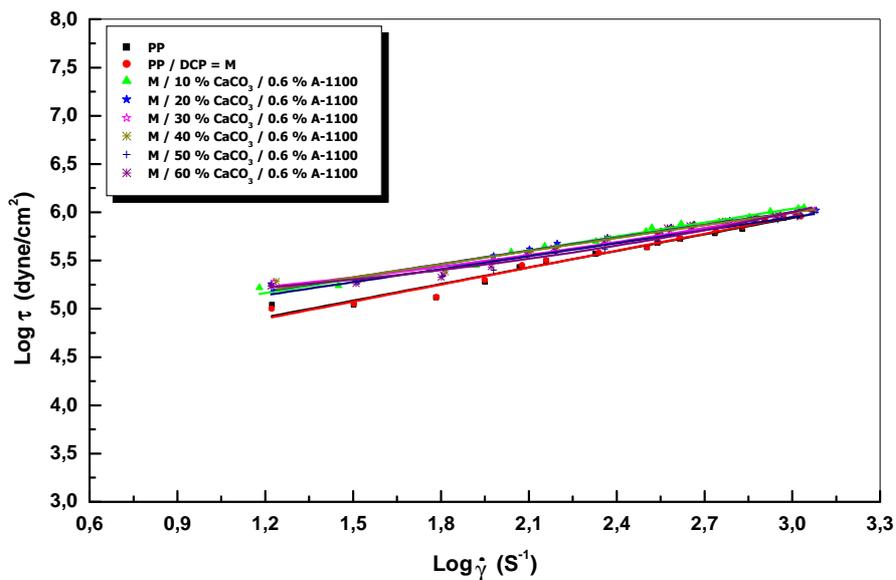
**Figure VI-15** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2% A-1100 à 220°C



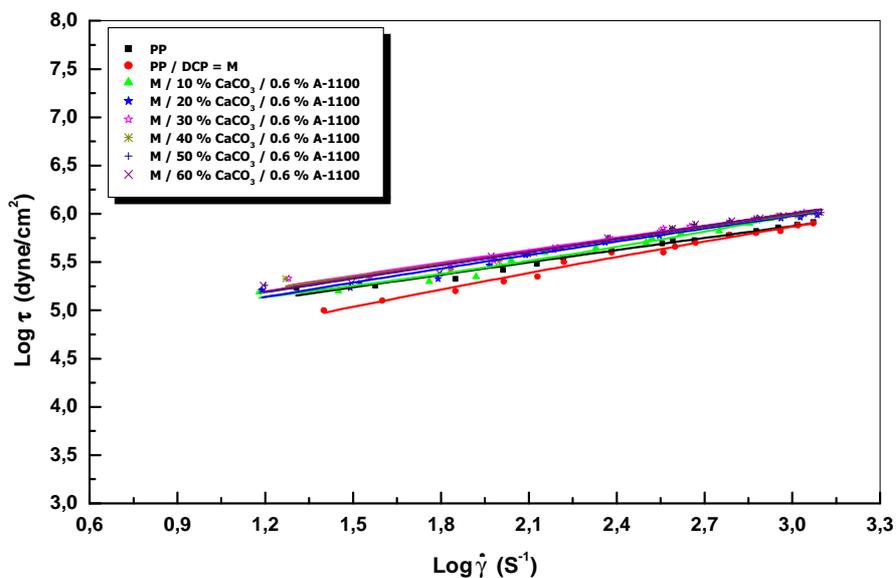
**Figure VI- 16 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100 à 200°C



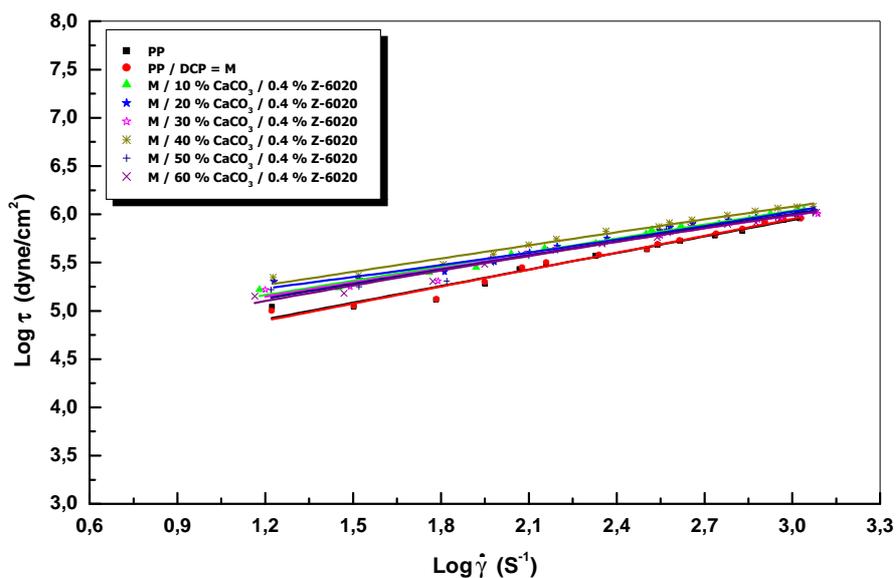
**Figure VI- 17 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% A-1100 à 220°C



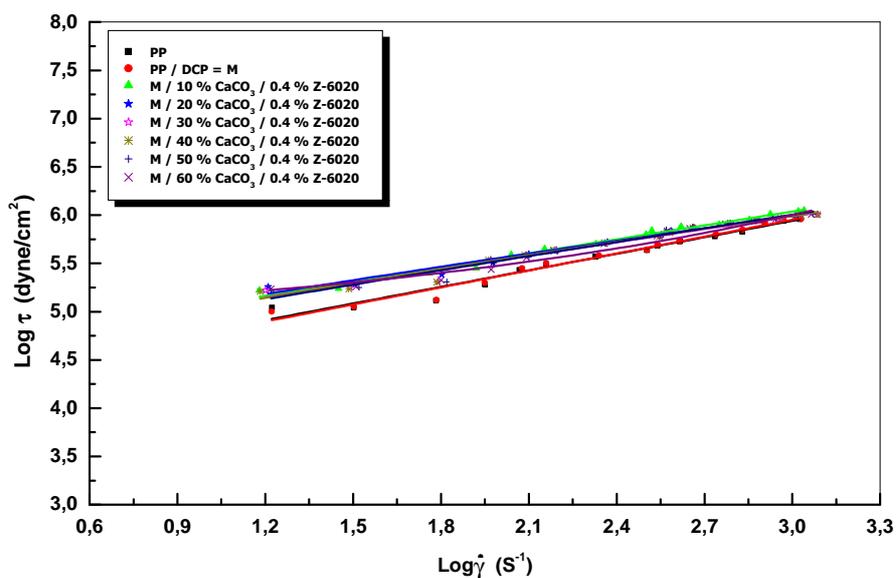
**Figure VI-18:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100 à 200°C



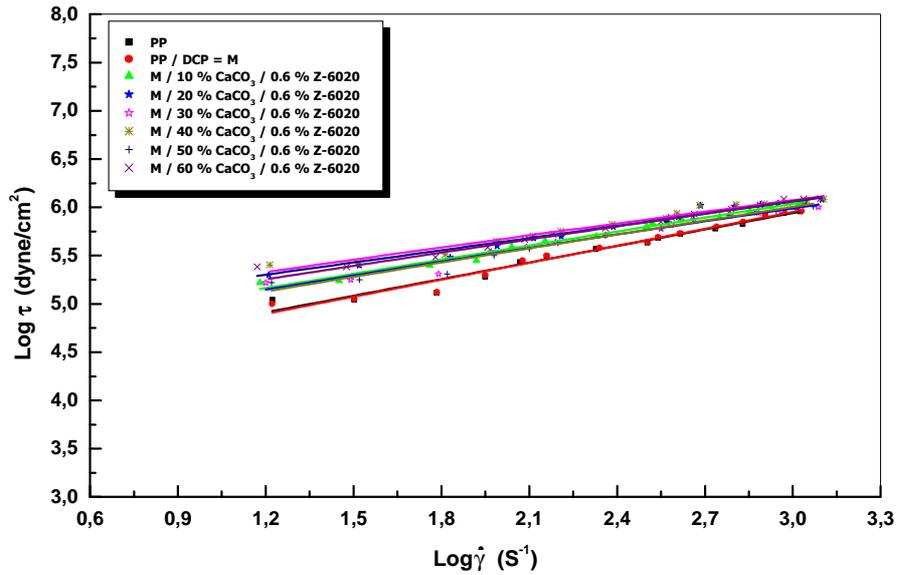
**Figure VI-19 :** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% A-1100 à 220°C



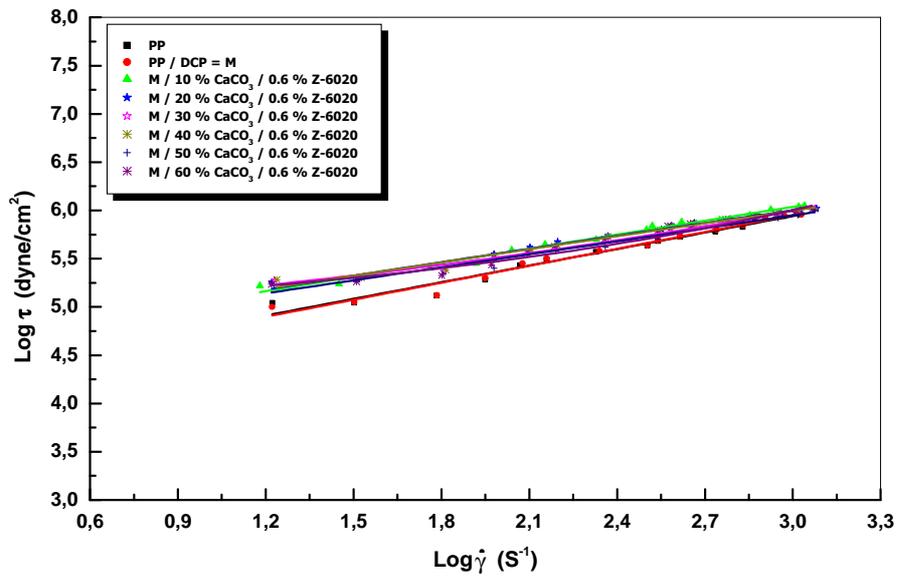
**Figure VI-20** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 200°C



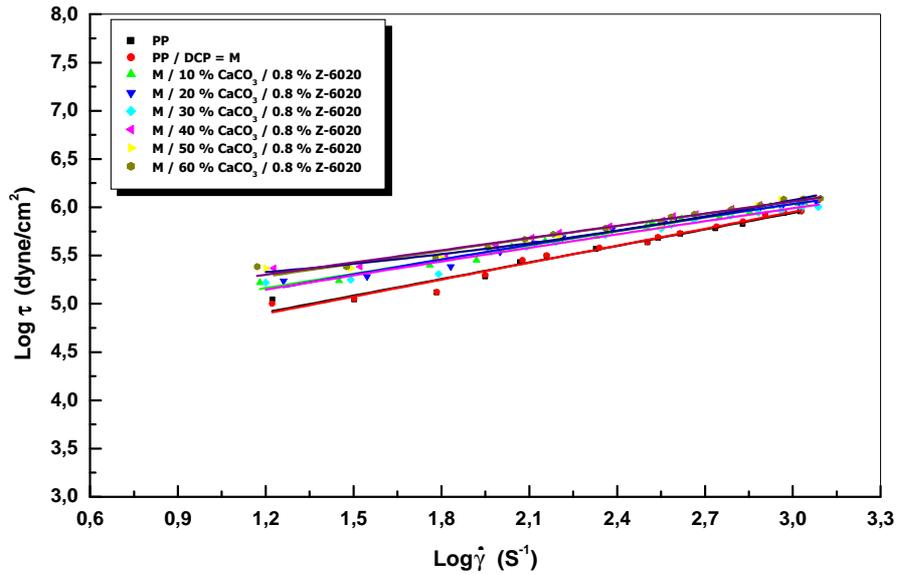
**Figure VI-21** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4% Z-6020 à 220°C



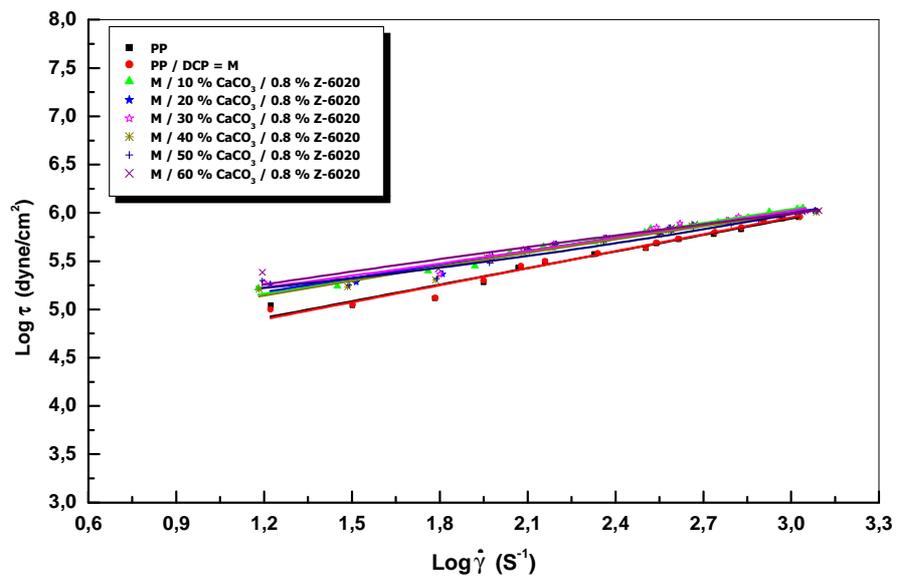
**Figure VI-22** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 200°C



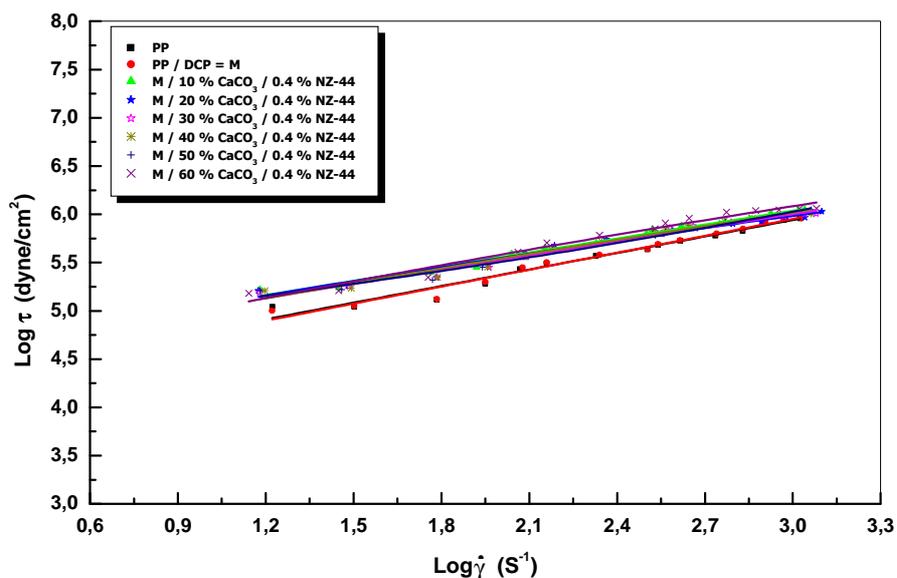
**Figure VI-23** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% Z-6020 à 220°C



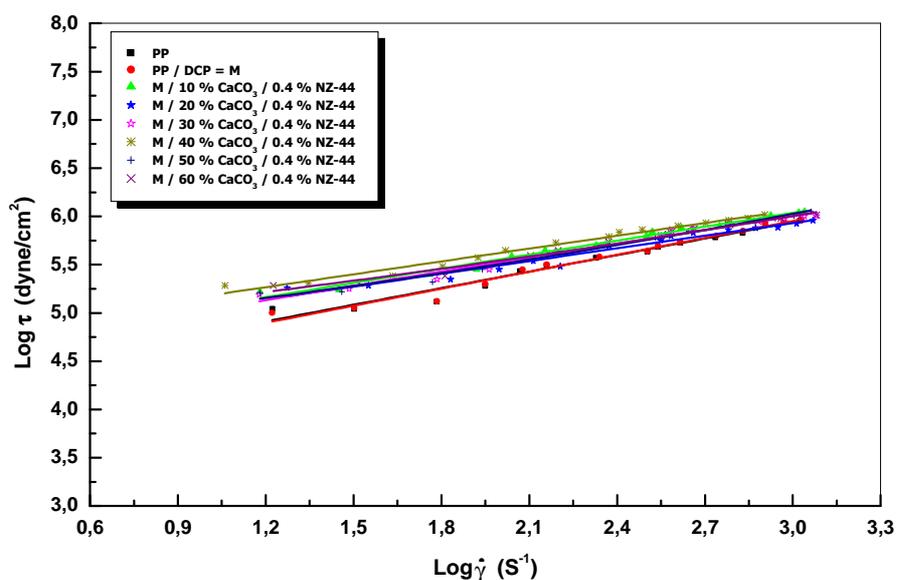
**Figure VI-24** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 200°C



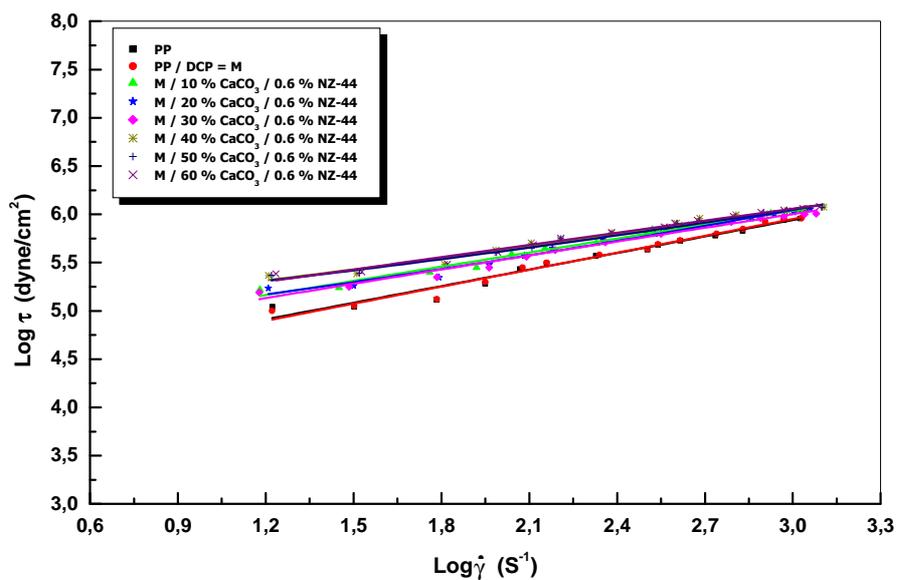
**Figure VI-25** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% Z-6020 à 220°C



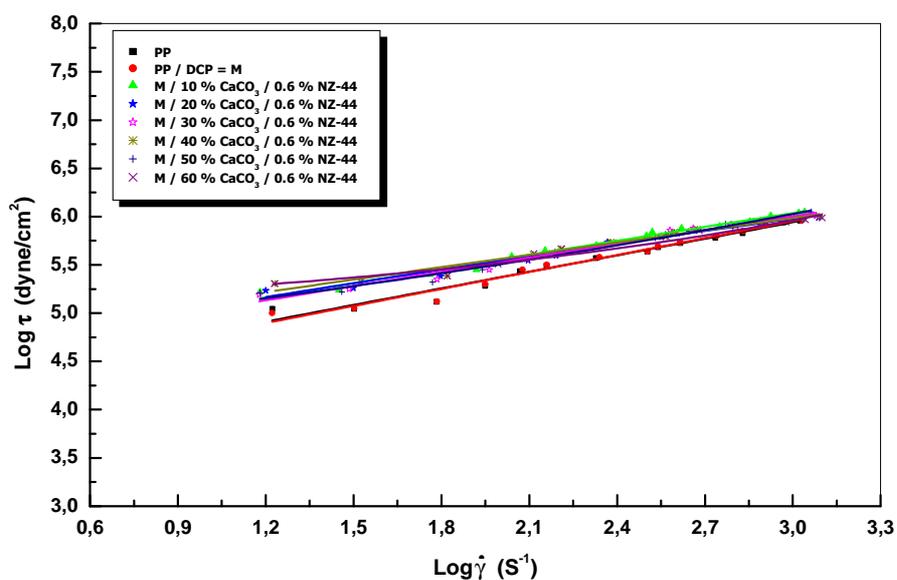
**Figure VI-26** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4% NZ-44 à  $200^\circ\text{C}$



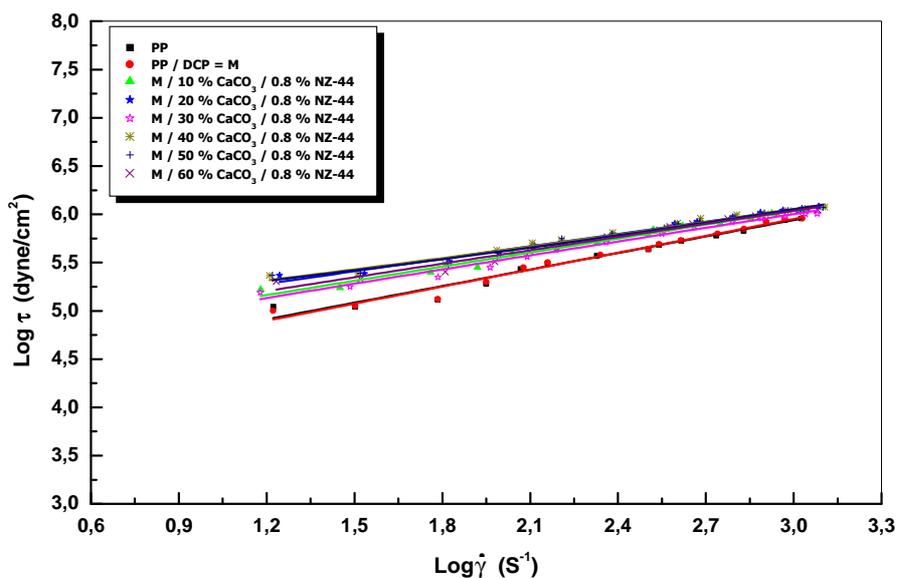
**Figure VI-27** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4% NZ-44 à  $220^\circ\text{C}$



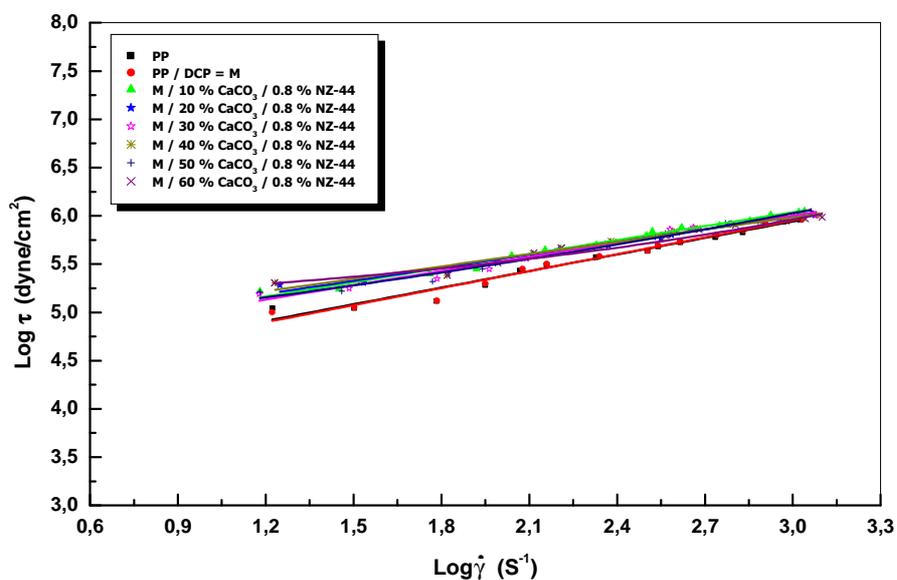
**Figure VI-28** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% NZ-44 à 200°C



**Figure VI-29**: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6% NZ-44 à 220°C



**Figure VI-30** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% NZ-44 à 200°C



**Figure VI-31** : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8% NZ-44 à 220°C

**Tableau VI-13 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité**

| T (°C)     | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |       |
|------------|---|---|-------|-------|-------|-------|
|            |   | 0%  | 10%   | 20%   | 30%   | 40%   |
| <b>200</b> | 11.83   | 0.379                                       | 0.272 | 0.304 | 0.143 | 0.270 |
|            | 71.28   | 0.503                                       | 0.414 | 0.461 | 0.402 | 0.403 |
|            | 178.24  | 0.567                                       | 0.487 | 0.542 | 0.534 | 0.471 |
|            | 356.45  | 0.615                                       | 0.541 | 0.603 | 0.634 | 0.522 |
|            | 712.85  | 0.651                                       | 0.582 | 0.647 | 0.734 | 0.573 |
|            | 950.60  | 0.683                                       | 0.596 | 0.663 | 0.776 | 0.594 |
| <b>210</b> | 11.83   | 0.319                                       | 0.272 | 0.312 | 0.295 | 0.263 |
|            | 71.28   | 0.425                                       | 0.453 | 0.436 | 0.426 | 0.366 |
|            | 178.24  | 0.479                                       | 0.545 | 0.500 | 0.493 | 0.425 |
|            | 356.85  | 0.520                                       | 0.615 | 0.548 | 0.544 | 0.523 |
|            | 712.85  | 0.561                                       | 0.685 | 0.596 | 0.594 | 0.580 |
|            | 950.60  | 0.578                                       | 0.714 | 0.616 | 0.615 | 0.602 |
| <b>220</b> | 11.83   | 0.260                                       | 0.574 | 0.413 | 0.315 | 0.315 |
|            | 71.28   | 0.363                                       | 0.842 | 0.494 | 0.470 | 0.439 |
|            | 178.24  | 0.415                                       | 0.979 | 0.535 | 0.549 | 0.503 |
|            | 356.85  | 0.455                                       | 1.083 | 0.566 | 0.608 | 0.551 |
|            | 712.85  | 0.495                                       | 1.159 | 0.589 | 0.652 | 0.587 |
|            | 950.60  | 0.503                                       | 1.229 | 0.611 | 0.693 | 0.619 |

**Tableau VI-14 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites** PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2 % de A-1100

| T (°C)     | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|------------|---|---|-------|-------|-------|
|            |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| <b>200</b> | 11.83   | 0.379                                       | 0.443 | 0.147 | 0.462 |
|            | 71.28   | 0.503                                       | 0.460 | 0.324 | 0.448 |
|            | 178.24  | 0.567                                       | 0.469 | 0.415 | 0.440 |
|            | 356.45  | 0.615                                       | 0.475 | 0.484 | 0.435 |
|            | 712.85  | 0.651                                       | 0.482 | 0.552 | 0.430 |
|            | 950.60  | 0.683                                       | 0.485 | 0.581 | 0.427 |
| <b>210</b> | 11.83   | 0.319                                       | 0.326 | 0.324 | 0.323 |
|            | 71.28   | 0.425                                       | 0.384 | 0.374 | 0.348 |
|            | 178.24  | 0.479                                       | 0.414 | 0.392 | 0.361 |
|            | 356.85  | 0.520                                       | 0.436 | 0.436 | 0.371 |
|            | 712.85  | 0.561                                       | 0.458 | 0.433 | 0.380 |
|            | 950.60  | 0.578                                       | 0.467 | 0.452 | 0.384 |
| <b>220</b> | 11.83   | 0.260                                       | 0.335 | 0.417 | 0.391 |
|            | 71.28   | 0.363                                       | 0.413 | 0.422 | 0.422 |
|            | 178.24  | 0.415                                       | 0.453 | 0.438 | 0.438 |
|            | 356.85  | 0.455                                       | 0.483 | 0.450 | 0.450 |
|            | 712.85  | 0.495                                       | 0.513 | 0.462 | 0.462 |
|            | 950.60  | 0.503                                       | 0.526 | 0.467 | 0.467 |

**Tableau VI-15 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4 % A-1100**

| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.369 | 0.456 | 0.325 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.427 | 0.432 | 0.381 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.443 | 0.420 | 0.410 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.479 | 0.411 | 0.432 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.501 | 0.402 | 0.453 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.510 | 0.399 | 0.462 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.326 | 0.385 | 0.305 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.384 | 0.407 | 0.394 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.414 | 0.418 | 0.440 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.436 | 0.426 | 0.474 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.458 | 0.435 | 0.508 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.467 | 0.438 | 0.522 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.407 | 0.310 | 0.374 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.436 | 0.405 | 0.418 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.452 | 0.454 | 0.440 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.463 | 0.490 | 0.457 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.474 | 0.527 | 0.474 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.479 | 0.542 | 0.481 |

**Tableau VI-16 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP/ DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % A-1100**

| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.452 | 0.410 | 0.396 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.455 | 0.410 | 0.410 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.457 | 0.409 | 0.418 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.458 | 0.409 | 0.423 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.459 | 0.400 | 0.428 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.459 | 0.401 | 0.431 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.315 | 0.306 | 0.318 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.348 | 0.407 | 0.425 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.161 | 0.418 | 0.479 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.02  | 0.426 | 0.520 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.122 | 0.435 | 0.561 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.181 | 0.438 | 0.578 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.450 | 0.304 | 0.441 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.459 | 0.384 | 0.444 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.463 | 0.425 | 0.446 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.467 | 0.455 | 0.447 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.470 | 0.486 | 0.448 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.471 | 0.499 | 0.449 |

**Tableau VI-17 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP/ DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4 % Z-6020**

| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.365 | 0.370 | 0.517 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.420 | 0.426 | 0.501 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.448 | 0.455 | 0.493 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.469 | 0.477 | 0.487 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.490 | 0.498 | 0.481 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.498 | 0.507 | 0.478 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.367 | 0.318 | 0.345 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.444 | 0.385 | 0.401 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.483 | 0.420 | 0.430 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.512 | 0.445 | 0.452 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.542 | 0.471 | 0.473 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.554 | 0.482 | 0.482 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.404 | 0.465 | 0.385 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.431 | 0.466 | 0.444 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.445 | 0.467 | 0.474 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.455 | 0.468 | 0.497 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.462 | 0.468 | 0.520 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.469 | 0.469 | 0.529 |

**Tableau VI-18: Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % Z-6020**

| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.381 | 0.395 | 0.402 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.452 | 0.406 | 0.405 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.502 | 0.412 | 0.437 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.556 | 0.416 | 0.398 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.468 | 0.420 | 0.392 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.457 | 0.422 | 0.385 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.354 | 0.367 | 0.352 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.375 | 0.394 | 0.371 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.435 | 0.408 | 0.385 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.463 | 0.418 | 0.390 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.452 | 0.428 | 0.406 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.476 | 0.432 | 0.412 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.402 | 0.351 | 0.325 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.426 | 0.413 | 0.365 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.436 | 0.445 | 0.406 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.471 | 0.469 | 0.427 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.472 | 0.493 | 0.426 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.475 | 0.503 | 0.436 |

**Tableau VI-19 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8 % Z-6020**

| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.316 | 0.368 | 0.499 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.382 | 0.408 | 0.477 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.415 | 0.429 | 0.466 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.440 | 0.445 | 0.458 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.476 | 0.460 | 0.449 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.485 | 0.467 | 0.446 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.336 | 0.359 | 0.323 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.397 | 0.390 | 0.396 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.428 | 0.406 | 0.434 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.451 | 0.418 | 0.462 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.475 | 0.430 | 0.490 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.484 | 0.435 | 0.502 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.381 | 0.465 | 0.438 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.422 | 0.467 | 0.441 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.443 | 0.467 | 0.443 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.458 | 0.468 | 0.444 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.474 | 0.468 | 0.445 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.480 | 0.469 | 0.445 |

**Tableau VI-20 : Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites** PP /  
DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4 % NZ-44

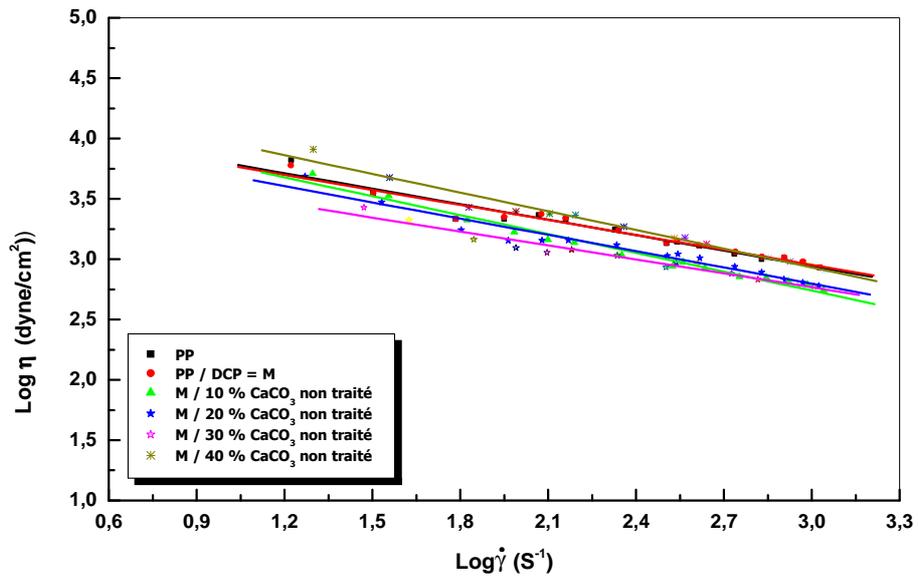
| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.486 | 0.432 | 0.593 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.466 | 0.476 | 0.548 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.455 | 0.498 | 0.524 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.448 | 0.515 | 0.507 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.440 | 0.532 | 0.490 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.437 | 0.539 | 0.482 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.382 | 0.352 | 0.319 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.402 | 0.400 | 0.425 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.413 | 0.476 | 0.439 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.420 | 0.457 | 0.420 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.428 | 0.429 | 0.461 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.431 | 0.435 | 0.578 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.300 | 0.355 | 0.372 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.389 | 0.380 | 0.417 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.435 | 0.436 | 0.441 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.469 | 0.458 | 0.458 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.503 | 0.480 | 0.475 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.517 | 0.485 | 0.483 |

**Tableau VI-21:** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % NZ-44

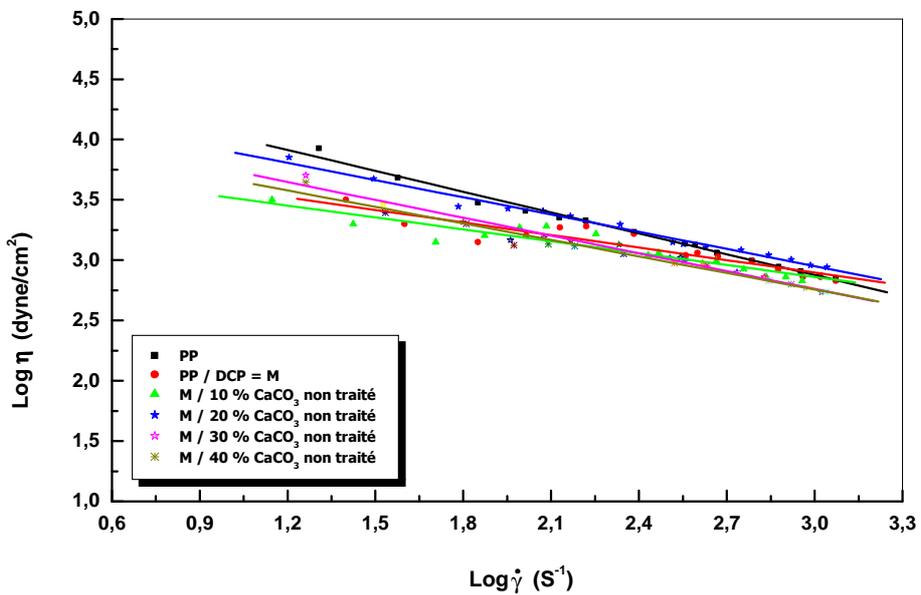
| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.406 | 0.403 | 0.357 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.464 | 0.410 | 0.397 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.494 | 0.414 | 0.418 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.516 | 0.417 | 0.434 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.538 | 0.420 | 0.449 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.547 | 0.422 | 0.456 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.334 | 0.361 | 0.377 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.384 | 0.389 | 0.394 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.409 | 0.403 | 0.403 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.428 | 0.414 | 0.409 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.448 | 0.425 | 0.416 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.456 | 0.429 | 0.419 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.425 | 0.361 | 0.367 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.441 | 0.400 | 0.395 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.449 | 0.420 | 0.409 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.455 | 0.435 | 0.420 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.461 | 0.450 | 0.431 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.464 | 0.456 | 0.435 |

**Tableau VI-22:** Indices d'écoulement de la matrice et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8 % NZ-44

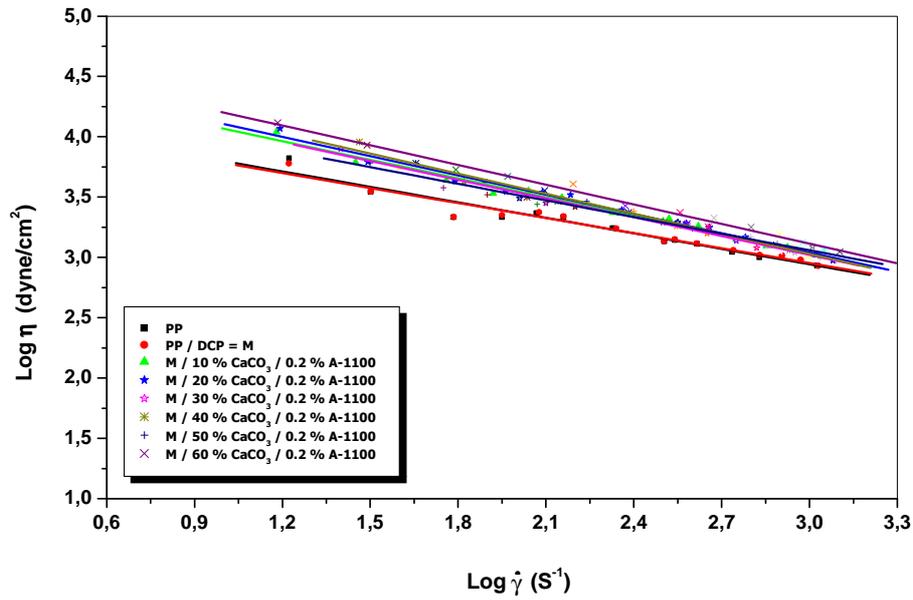
| T (°C) | Vitesse de cisaillement apparente $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) | Taux massique de la charge dans le matériau |       |       |       |
|--------|---|---|-------|-------|-------|
|        |   | 0%  | 20%   | 40%   | 60%   |
| 200    | 11.83   | 0.379                                       | 0.342 | 0.432 | 0.360 |
|        | 71.28   | 0.503                                       | 0.395 | 0.476 | 0.426 |
|        | 178.24  | 0.567                                       | 0.422 | 0.498 | 0.459 |
|        | 356.45  | 0.615                                       | 0.443 | 0.515 | 0.484 |
|        | 712.85  | 0.651                                       | 0.463 | 0.532 | 0.510 |
|        | 950.60  | 0.683                                       | 0.472 | 0.539 | 0.520 |
| 210    | 11.83   | 0.319                                       | 0.357 | 0.351 | 0.319 |
|        | 71.28   | 0.425                                       | 0.405 | 0.402 | 0.425 |
|        | 178.24  | 0.479                                       | 0.430 | 0.439 | 0.439 |
|        | 356.85  | 0.520                                       | 0.448 | 0.425 | 0.420 |
|        | 712.85  | 0.561                                       | 0.467 | 0.465 | 0.461 |
|        | 950.60  | 0.578                                       | 0.475 | 0.478 | 0.578 |
| 220    | 11.83   | 0.260                                       | 0.336 | 0.325 | 0.312 |
|        | 71.28   | 0.363                                       | 0.403 | 0.380 | 0.387 |
|        | 178.24  | 0.415                                       | 0.438 | 0.426 | 0.421 |
|        | 356.85  | 0.455                                       | 0.463 | 0.438 | 0.438 |
|        | 712.85  | 0.495                                       | 0.489 | 0.480 | 0.465 |
|        | 950.60  | 0.503                                       | 0.500 | 0.485 | 0.473 |



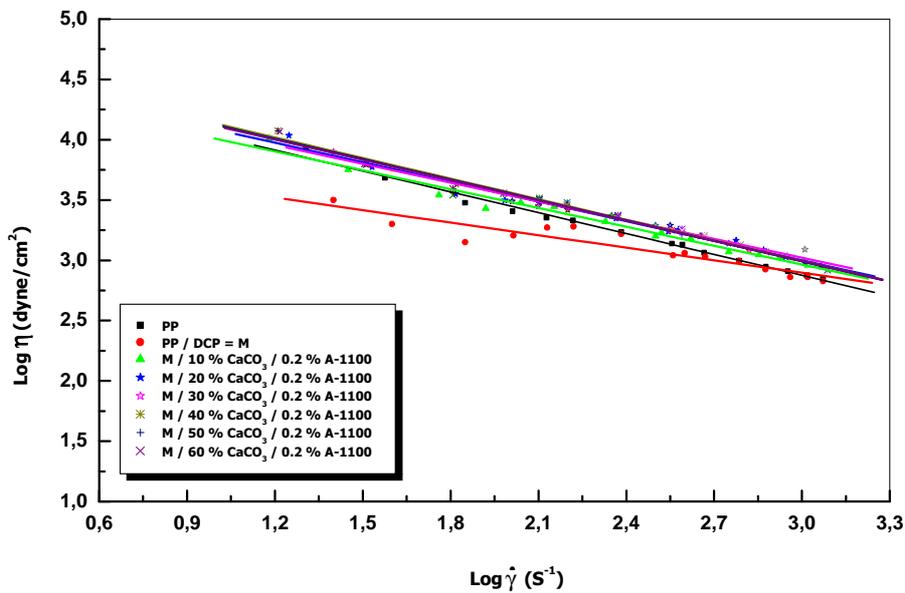
**Figure VI-32 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité à 200°C



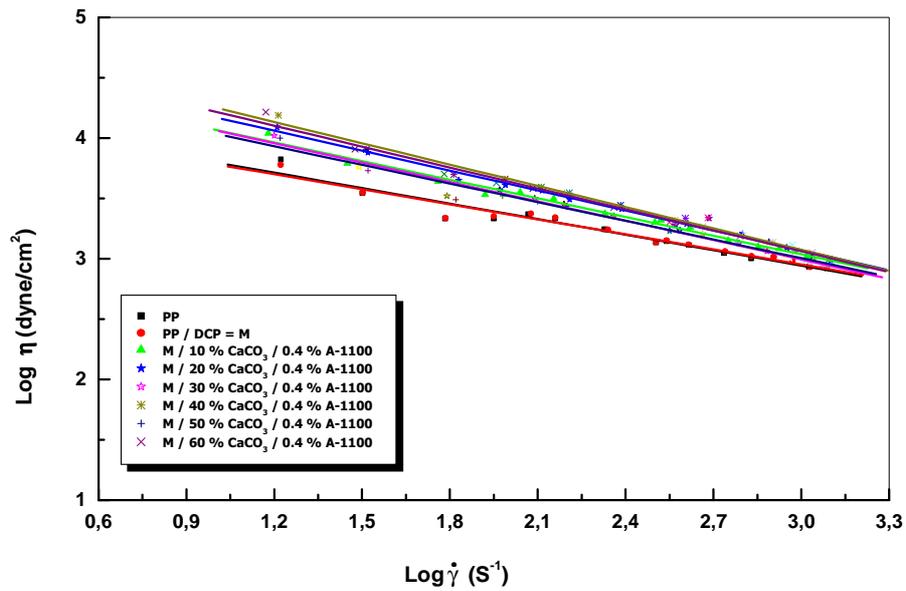
**Figure VI-33 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité à 220°C



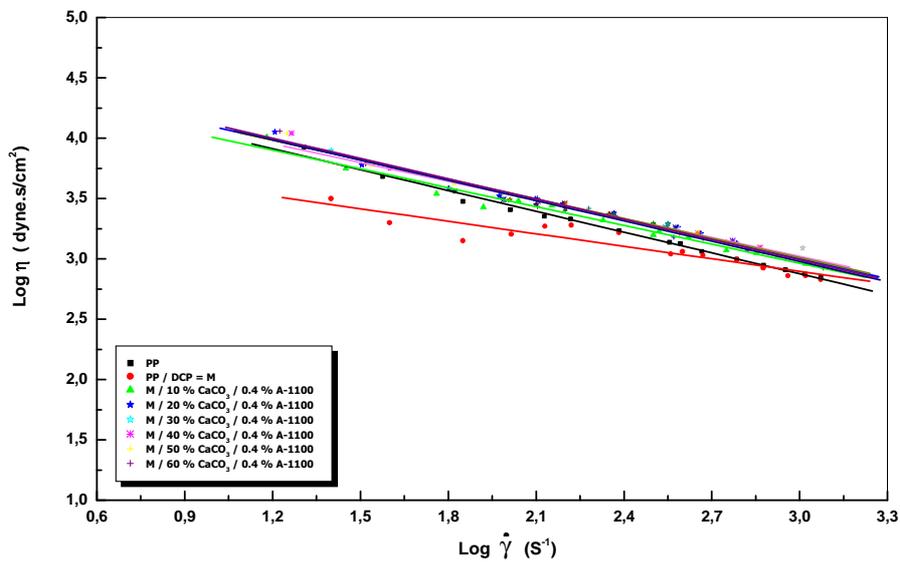
**Figure VI-34 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2 % A-1100 à 200°C



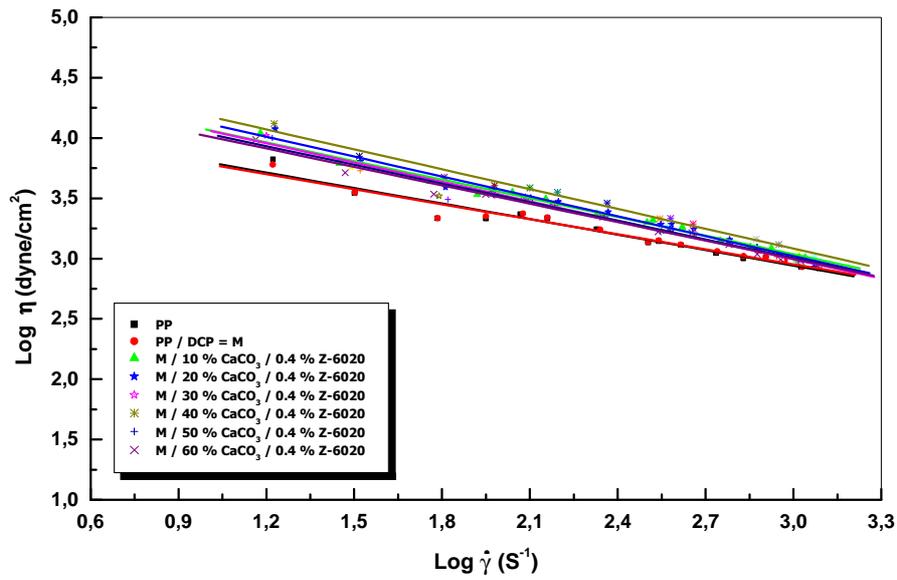
**Figure VI-35 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.2 % A-1100 à 220°C



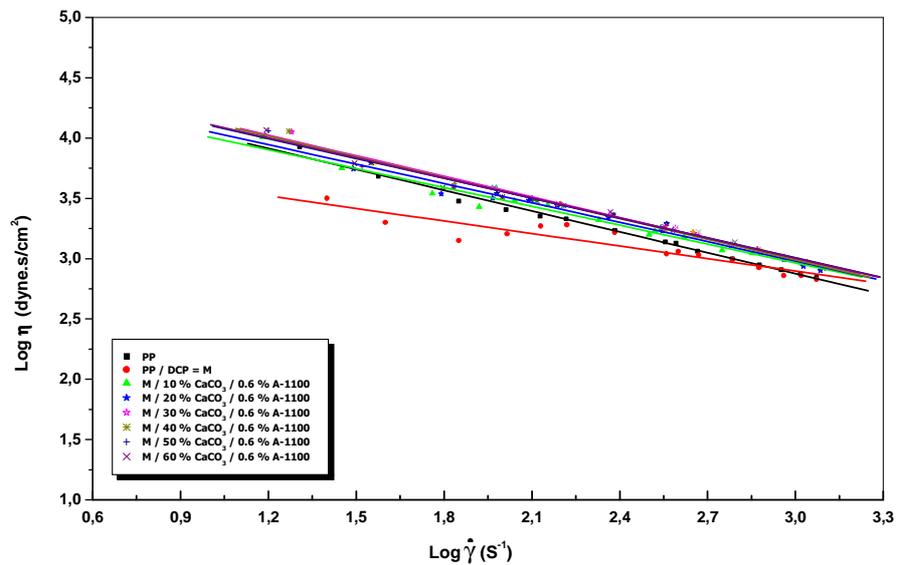
**Figure VI-36 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % A-1100 à  $200^\circ\text{C}$



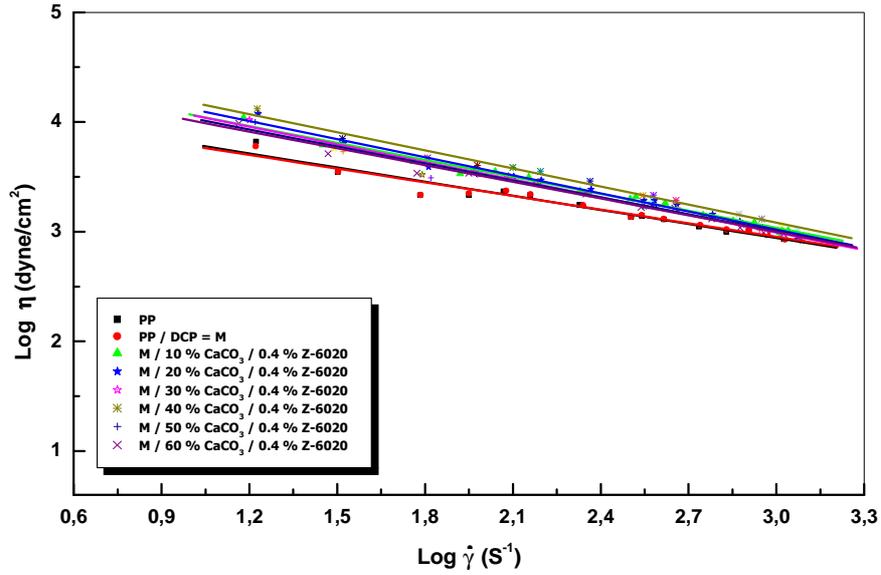
**Figure VI-37 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % A-1100 à  $220^\circ\text{C}$



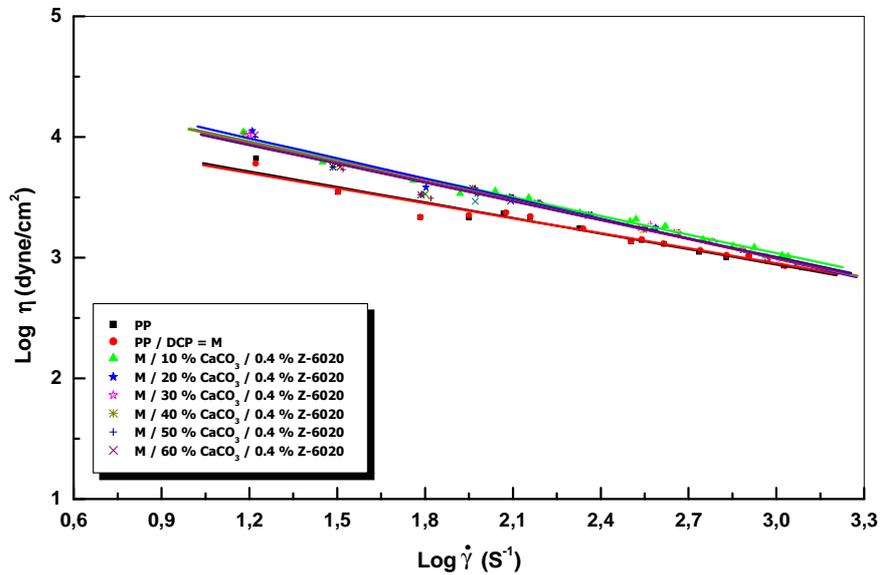
**Figure VI-38** : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % A-1100 à 200°C



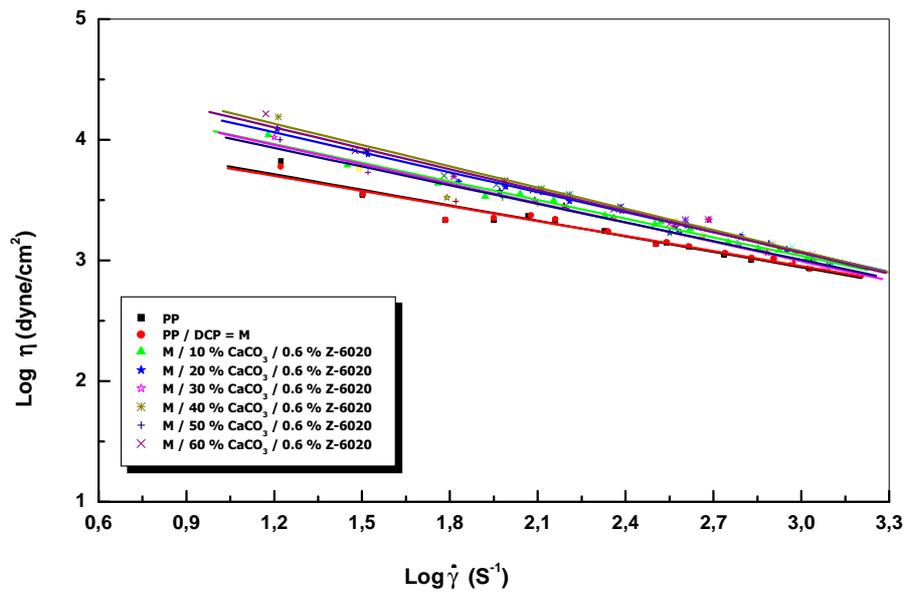
**Figure VI-39** : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % A-1100 à 220°C



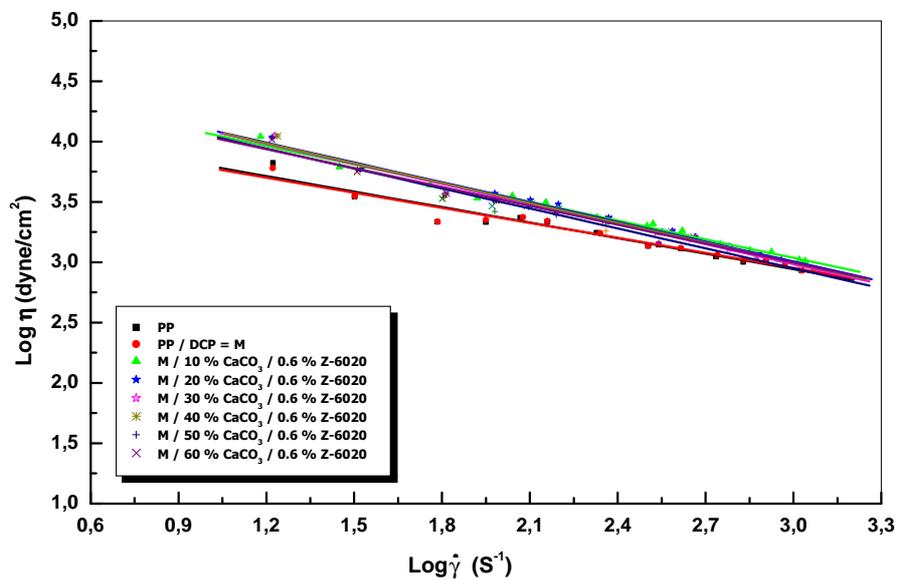
**Figure VI-40** : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4 % Z-6020 à 200°C



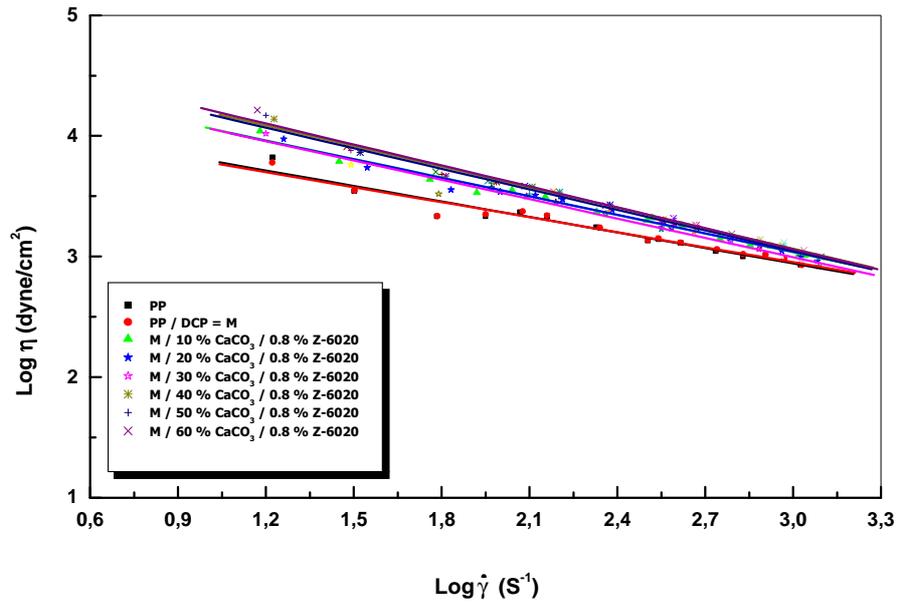
**Figure VI-41** : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.4 % Z-6020 à 220°C



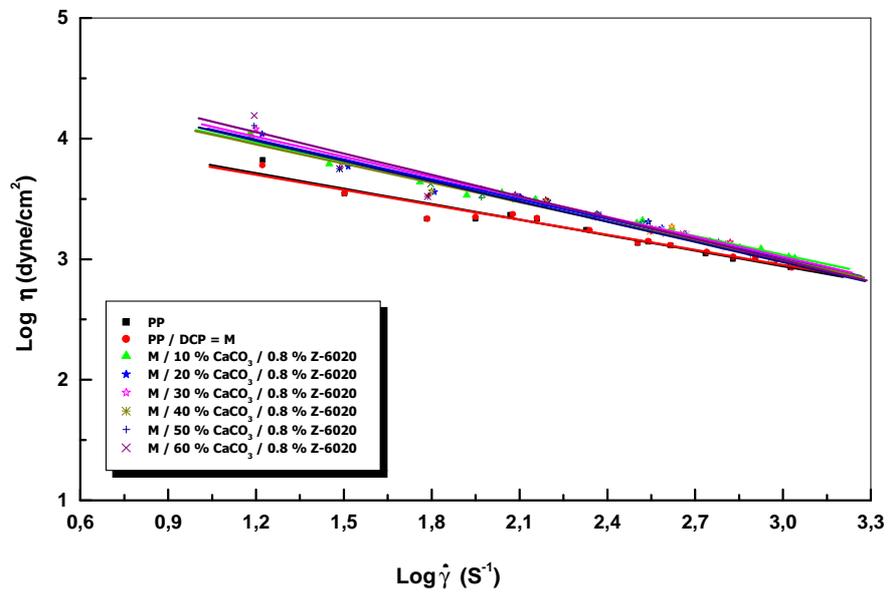
**Figure VI-42 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % Z-6020 à  $200^\circ\text{C}$



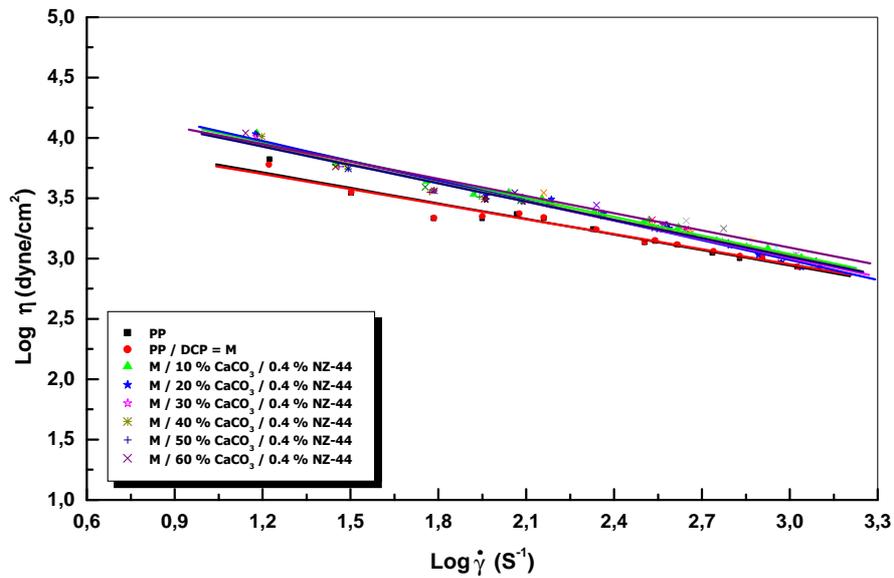
**Figure VI-43 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % Z-6020 à  $220^\circ\text{C}$



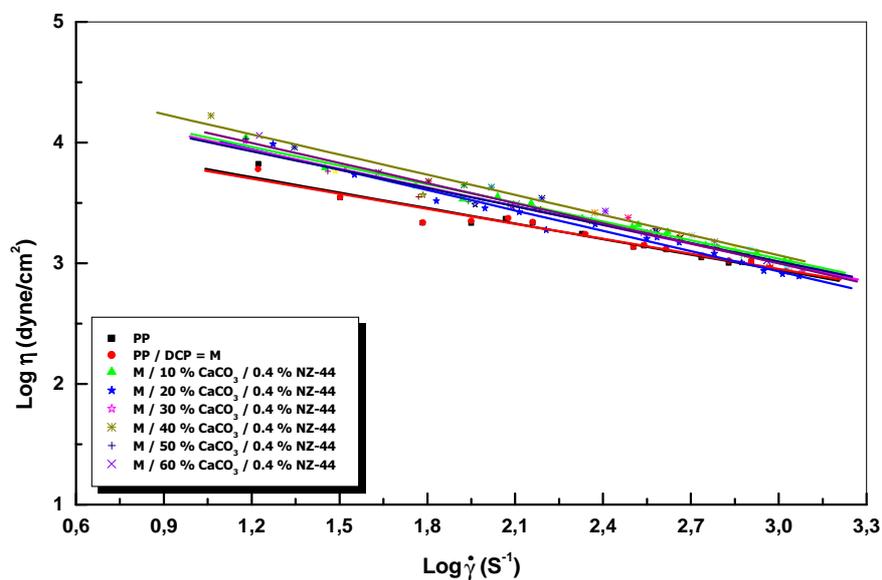
**Figure VI-44 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8 % Z-6020 à 200°C



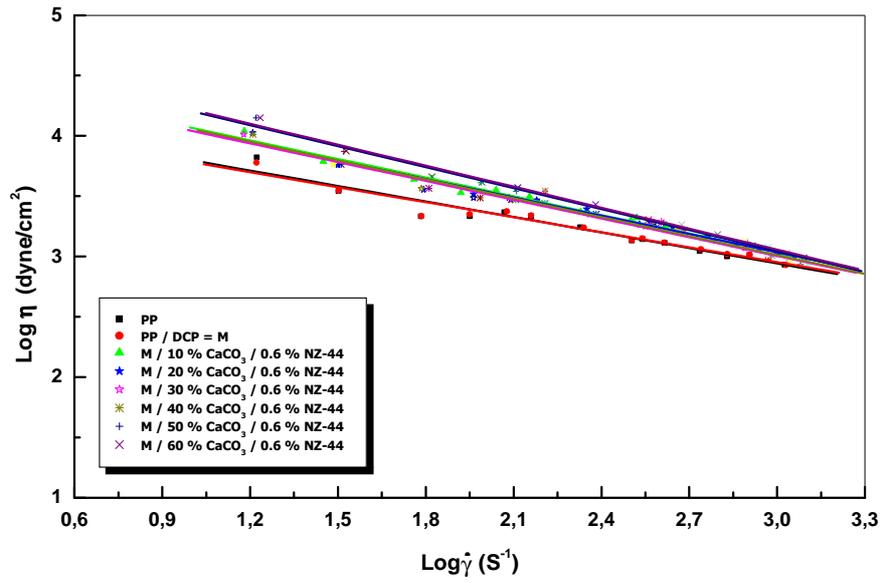
**Figure VI-45 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8 % Z-6020 à 220°C



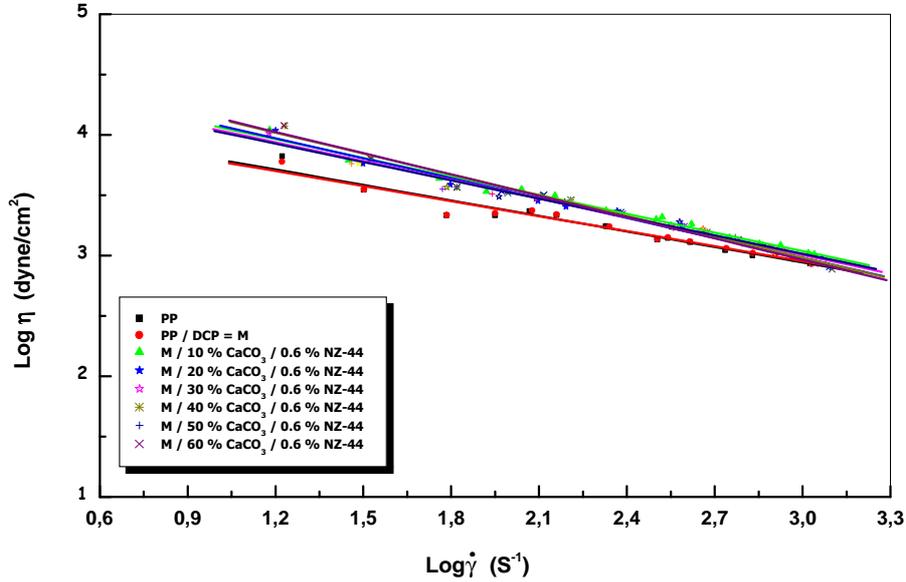
**Figure VI-46 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP/DCP/ $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4% Z-6020 à  $200^\circ\text{C}$



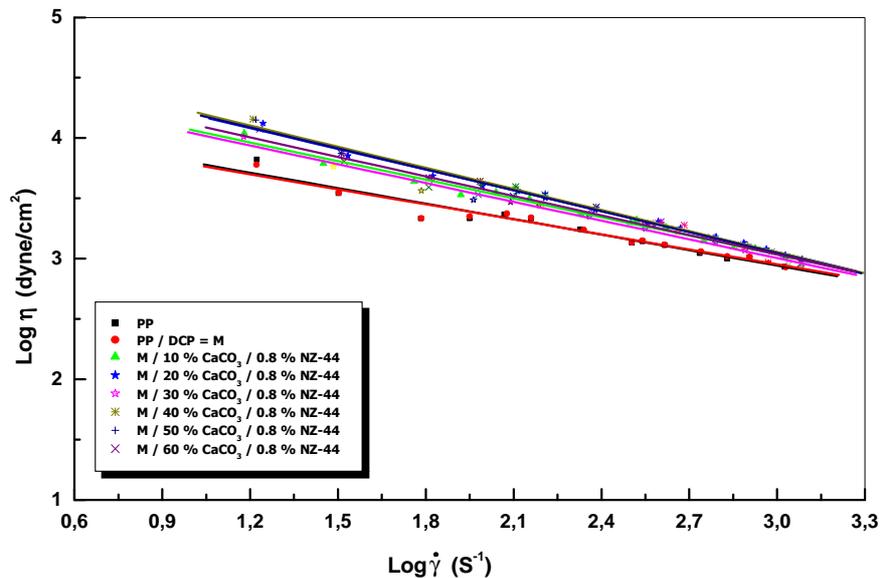
**Figure VI-47 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % Z-6020 à  $220^\circ\text{C}$



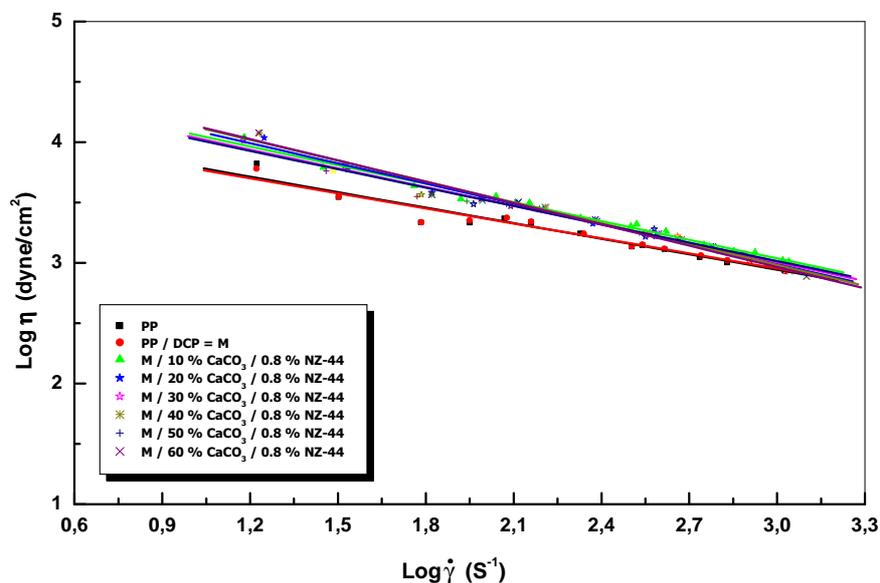
**Figure VI-48 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % Z-6020 à 200°C



**Figure VI-49:** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.6 % Z-6020 à 220°C



**Figure VI-50 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8 % Z-6020 à 200°C



**Figure VI-51 :** Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement réel de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.8 % Z-6020 à 220°C

## VI.9.2. Energie d'activation d'écoulement

La viscosité corrigée  $\eta_c$  dans le domaine viscoélastique non linéaire dépend non seulement de la température mais aussi de la tension ou de la vitesse de cisaillement.

Dans le cadre de cette étude, il est intéressant de considérer la fonction  $\eta_c = f(1/T)$  à vitesse de cisaillement constante pour calculer l'énergie d'activation d'écoulement au moyen d'une loi d'Arrhenius de la forme :

$$\eta_c = A \cdot e^{\left(\frac{\Delta E \dot{\gamma}}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{VI-4})$$

$$\log \eta_c = \log A + \frac{E \dot{\gamma}}{R \cdot T} \quad (\text{VI-5})$$

L'équation VI-4 est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue  $1/T$ , en traçant les courbes  $\eta_c = f(1/T)$  on peut calculer l'énergie d'activation.

$$\text{Soit} \quad E \dot{\gamma} = R \cdot \left( d \log \eta_c / d \left( \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{VI-6})$$

Dans laquelle :

$\eta_c$  : est la viscosité corrigée;

$T$  : la température absolue en Kelvin;

$A$  : une constante;

$E \dot{\gamma}$  : l'énergie d'activation à vitesse de cisaillement constante;

$R$  : la constante des gaz parfaits.

Les valeurs de l'énergie d'activation à vitesse de cisaillement constante pour l'ensemble des matériaux étudiés sont rassemblées dans les [Tableaux \(VI.23,..., VI.26\)](#).

Pour un mélange donné, l'énergie d'activation diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Ceci est évident compte tenu de la destruction des interactions existantes entre les différents constituants du système composite. La même tendance est observée concernant l'évolution de l'énergie d'activation avec le taux d'incorporation non traitée. Cependant, l'énergie d'activation a tendance à augmenter quand le taux de charge augmente pour tous les composites. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'accroissement de la concentration en

groupements fonctionnels qui permet d'augmenter les interactions entre la charge et la résine. Ainsi, l'énergie calorifique nécessaire pour assurer une meilleure fluidification du matériau est augmentée.

D'autre part, l'énergie d'activation augmente avec la modification de la charge par les agents de couplage. Ceci est logique étant donné la multiplication du nombre d'interaction et les réactions possibles entre les groupements fonctionnels de l'agent de couplage et matrice.

**Tableau VI-23** : L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> non traité

| CaCO <sub>3</sub><br>(% pds) | Energie d'activation (Kcal /mol)                          |       |        |        |       |        |
|------------------------------|---|-------|--------|--------|-------|--------|
|                              | Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) |       |        |        |       |        |
|                              | 11.83   | 71.28 | 178.24 | 356.85 | 712.6 | 950.60 |
| <b>0</b>                     | 13,95   | 12,1  | 7,84   | 9,85   | 9,7   | 9,57   |
| <b>10</b>                    | 9,74  | 9,04  | 9,02   | 9,74   | 8,52  | 8,40   |
| <b>20</b>                    | 8,45  | 8,03  | 7,88   | 7,69   | 7,66  | 7,55   |
| <b>30</b>                    | 9,12  | 7,67  | 7,17   | 5,57   | 4,79  | 3,31   |
| <b>40</b>                    | 7,80  | 6,31  | 5,53   | 4,84   | 3,42  | 2,42   |

**Tableau VI-24** : L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec A-1100

| CaCO <sub>3</sub><br>(% pds) | Energie d'activation (Kcal /mol)                          |       |        |        |       |        |
|------------------------------|---|-------|--------|--------|-------|--------|
|                              | Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) |       |        |        |       |        |
|                              | 11.83   | 71.28 | 178.24 | 356.85 | 712.6 | 950.60 |
| <b>0</b>                     | 10,95   | 10,1  | 8,84   | 8,74   | 7,52  | 8,45   |
| <b>20</b>                    | 7,45  | 7,03  | 7,88   | 7,69   | 7,66  | 7,55   |
| <b>40</b>                    | 8,13  | 7,67  | 7,17   | 5,57   | 4,79  | 3,31   |
| <b>60</b>                    | 8,80  | 7,31  | 6,53   | 4,84   | 3,52  | 2,52   |
| <b>20</b>                    | 7,45  | 7,03  | 7,88   | 7,69   | 7,66  | 7,55   |
| <b>40</b>                    | 8,13  | 7,67  | 7,17   | 5,57   | 4,79  | 3,31   |
| <b>60</b>                    | 8,80  | 7,31  | 6,53   | 4,84   | 3,52  | 2,52   |
| <b>20</b>                    | 6,45  | 6,06  | 6,87   | 6,71   | 6,67  | 6,55   |
| <b>40</b>                    | 5,13  | 6,68  | 6,19   | 5,47   | 4,68  | 3,21   |
| <b>60</b>                    | 7,80  | 6,35  | 5,56   | 4,74   | 3,42  | 2,42   |

**Tableau VI-25 : L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec Z-6020**

| CaCO <sub>3</sub><br>(% pds) | Energie d'activation (Kcal /mol)                          |       |        |        |       |        |
|------------------------------|---|-------|--------|--------|-------|--------|
|                              | Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) |       |        |        |       |        |
|                              | 11.83   | 71.28 | 178.24 | 356.85 | 712.6 | 950.60 |
| <b>0</b>                     | 10,95   | 10,1  | 8,84   | 8,74   | 7,52  | 8,45   |
| <b>20</b>                    | 8,45  | 8,03  | 7,98   | 7,69   | 7,86  | 7,65   |
| <b>40</b>                    | 9,13  | 8,97  | 7,27   | 5,67   | 4,69  | 4,31   |
| <b>60</b>                    | 9,80  | 8,61  | 6,73   | 5,44   | 3,62  | 3,52   |
| <b>20</b>                    | 8,45  | 8,03  | 8,58   | 7,59   | 7,56  | 7,45   |
| <b>40</b>                    | 9,13  | 8,57  | 7,27   | 6,57   | 5,17  | 3,21   |
| <b>60</b>                    | 9,80  | 8,21  | 6,33   | 5,84   | 4,52  | 3,52   |
| <b>20</b>                    | 7,55  | 7,06  | 6,97   | 6,81   | 6,97  | 6,85   |
| <b>40</b>                    | 7,33  | 6,68  | 6,19   | 5,47   | 4,68  | 4,21   |
| <b>60</b>                    | 7,80  | 6,35  | 5,66   | 5,54   | 4,52  | 3,82   |

**Tableau VI-26: L'énergie d'activation de la matrice pure et des systèmes composites  
PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec NZ-44**

| CaCO <sub>3</sub><br>(% pds) | Energie d'activation (Kcal /mol)                          |       |        |        |       |        |
|------------------------------|---|-------|--------|--------|-------|--------|
|                              | Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> ) |       |        |        |       |        |
|                              | 11.83   | 71.28 | 178.24 | 356.85 | 712.6 | 950.60 |
| <b>0</b>                     | 10,95   | 10,1  | 8,84   | 8,74   | 7,52  | 8,45   |
| <b>20</b>                    | 8,88  | 7,56  | 8,02   | 8,52   | 8,32  | 8,05   |
| <b>40</b>                    | 8,89  | 8,79  | 7,77   | 6,02   | 5,55  | 5,42   |
| <b>60</b>                    | 8,75  | 7,45  | 8,52   | 5,88   | 4,78  | 4,55   |
| <b>20</b>                    | 8,56  | 7,54  | 7,85   | 7,80   | 7,65  | 7,28   |
| <b>40</b>                    | 8,42  | 7,85  | 7,77   | 5,68   | 5,60  | 4,51   |
| <b>60</b>                    | 8,56  | 7,92  | 7,80   | 5,42   | 4,57  | 4,50   |
| <b>20</b>                    | 8,42  | 7,49  | 7,56   | 7,52   | 7,50  | 7,38   |
| <b>40</b>                    | 7,86  | 7,16  | 6,19   | 6,08   | 5,52  | 4,41   |
| <b>60</b>                    | 7,80  | 7,18  | 5,56   | 5,44   | 5,00  | 4,50   |

## **VI.10. Comportement Mécanique des composites**

### **VI.10.1. Comportement en traction**

Les propriétés en traction (contrainte et allongement) ont été relevées en même temps que le module pour approcher au mieux d'une part le simple effet d'incorporation de particules rigides et par voie de conséquence de restriction de matière organique sur les propriétés mécaniques du polymère chargé, et d'autre part de dégager l'influence du traitement de surface de la charge avec les différentes molécules d'agents de couplage sur les propriétés interfaciales des composites.

L'effet de l'incorporation de la charge ainsi que son traitement avec des taux variables d'agents de couplage a été analysé en comparant les comportements des composites formulés à partir de 60 % de  $\text{CaCO}_3$ , de la matrice pure et du polymère malaxé en présence du dicumyle de peroxyde (**Figures VI.52, ..., VI.58**).

On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour les composites que pour la matrice vierge et/ou malaxé avec le peroxyde. Une telle évolution peut traduire d'une part, la manifestation de la phase inorganique rigide incapable de se déformer et d'autre part de l'établissement d'une adhésion interfaciale entre le polymère et la charge par l'intermédiaire des agents de couplage.

L'incorporation de  $\text{CaCO}_3$  brut ou modifié dans le polypropylène se traduit par une diminution de l'allongement et une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement. L'augmentation de la contrainte est d'autant plus importante que le taux de charge est élevé. L'évolution observée peut être associée à une perte du caractère ductile du polymère. Le seuil d'écoulement à peine atteint, le composite se casse de manière fragile (**Figure VI.53**). L'augmentation des contraintes subies par les systèmes les plus chargés se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice, avant tout autre mécanisme de déformation, des microcavités apparaissent et se réunissent formant des défauts macroscopiques menant ainsi à une rupture des matériaux.

Parallèlement, les déformations au seuil d'écoulement pour l'ensemble des matériaux chargé avec le  $\text{CaCO}_3$  brut deviennent inférieures par rapport à celle de la matrice. En effet, les mécanismes d'amplification des déformations amènent les chaînes à leur extension maximale, seul le polymère immobilisé sur la charge peut encore participer au renforcement en intervenant sur le mécanisme d'amplification et de distributions des déformations.

Ultérieurement, les chaînes commencent à se rompre, une rupture du matériau peut alors se produire. Ce sont alors les caractéristiques propres de la matrice qui deviennent prépondérantes, le rôle de la charge se limitant à la modification des conditions de propagation de fissures.

En effet, les composites formulés à partir de  $\text{CaCO}_3$  traité avec le Dow Corning Z-6020 (Figure VI.54), représente le caractère le plus fragile en comparaison avec les autres agents de couplage, la chute brutale de la capacité de déformation est révélatrice d'une forte adhésion interfaciale.

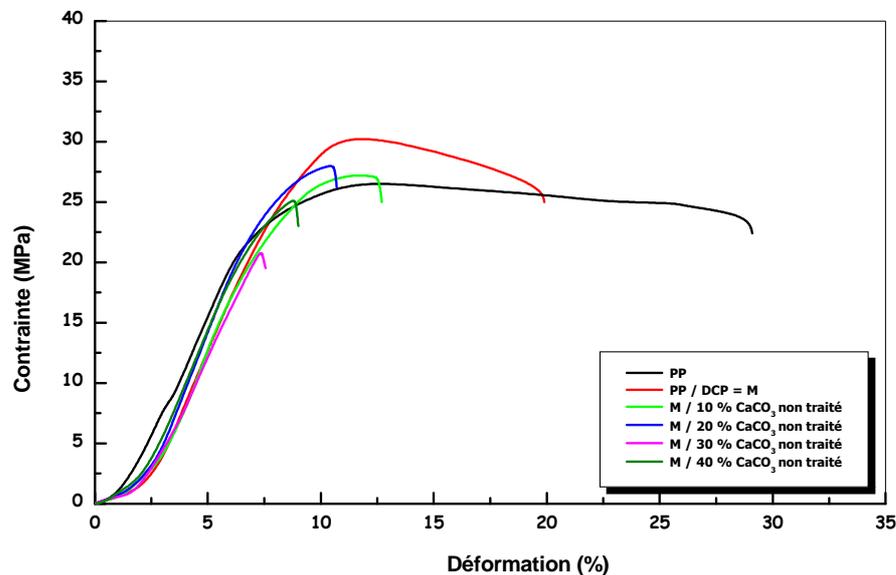
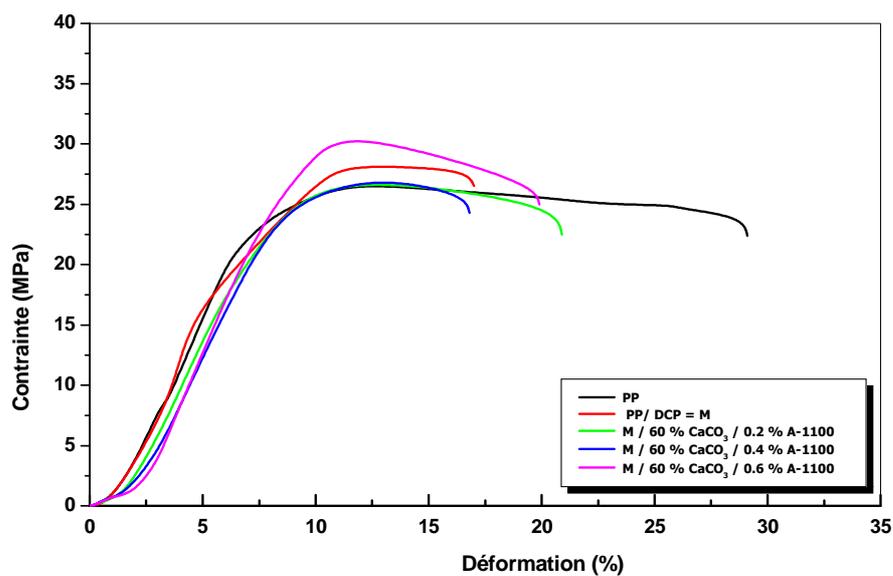
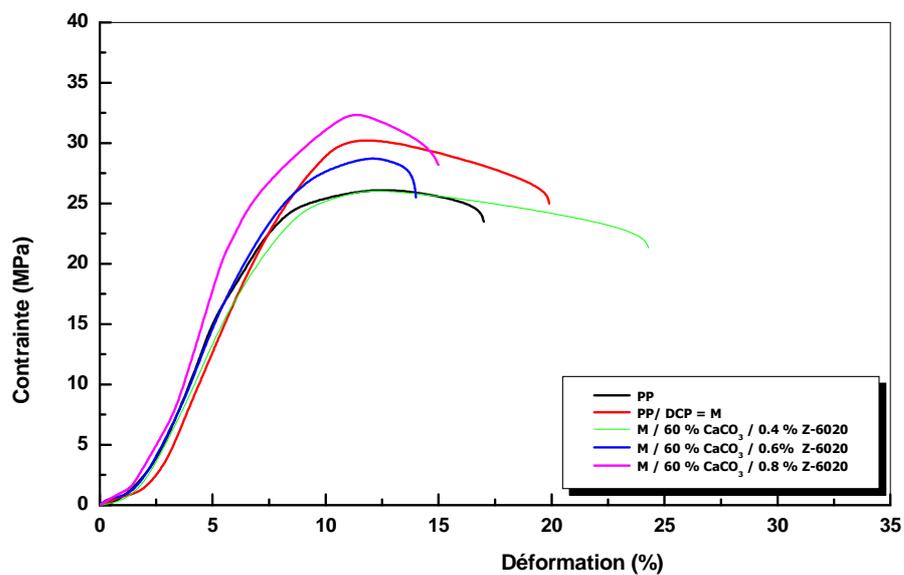


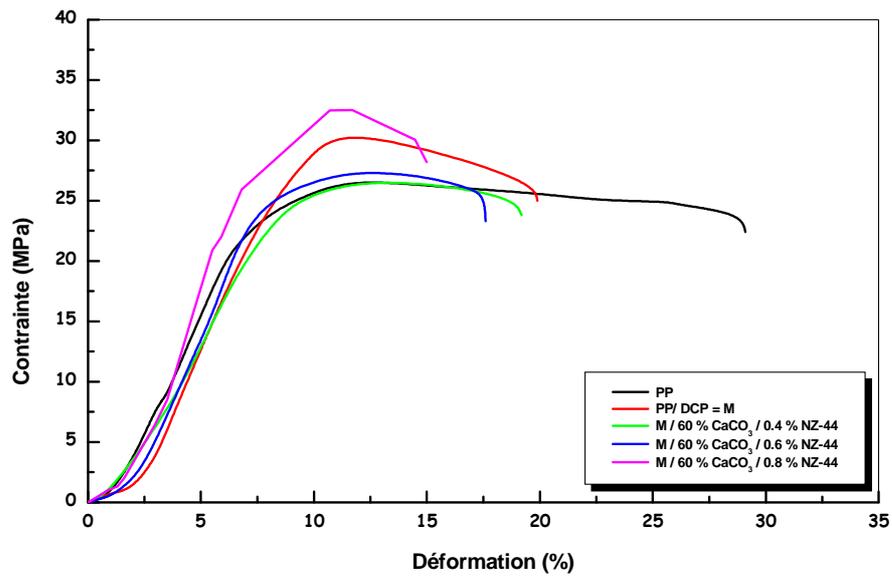
Figure VI-52 : Courbes de traction des composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  à charge non traitée et de la matrice pure



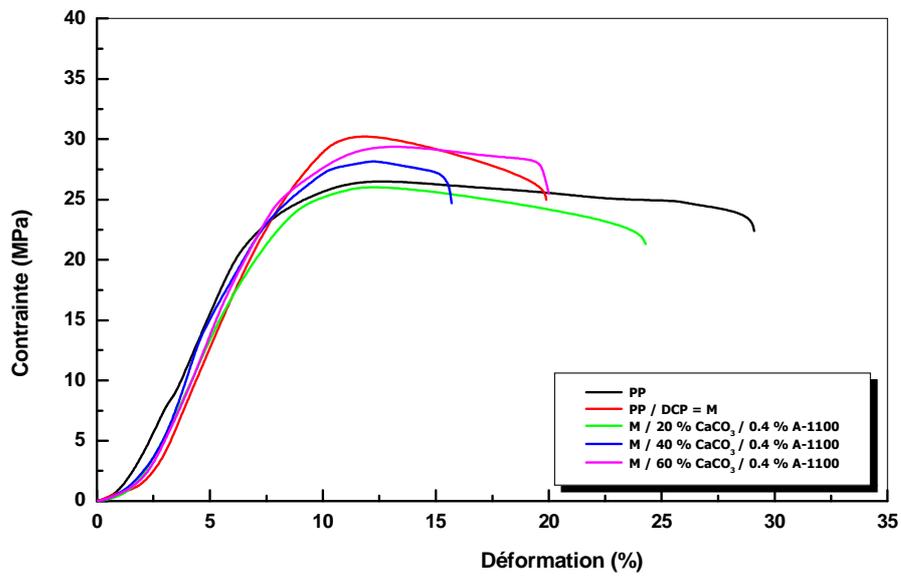
**Figure VI-53** : Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à 60 % de charge traitée avec différentes concentrations de A-1100 et de la matrice pure



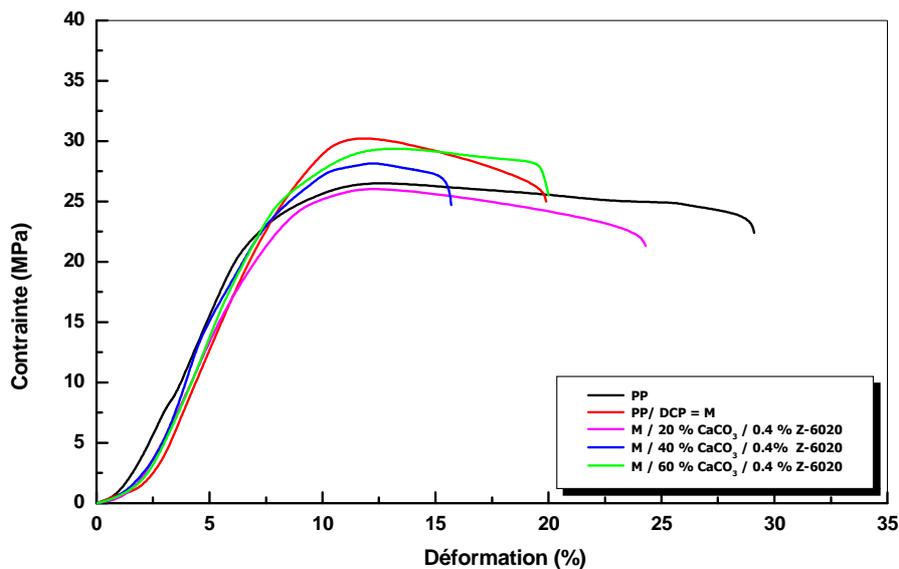
**Figure VI-54** : Courbes de traction des composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> à 60 % de charge traitée avec différentes concentrations de Z-6020 et de la matrice pure



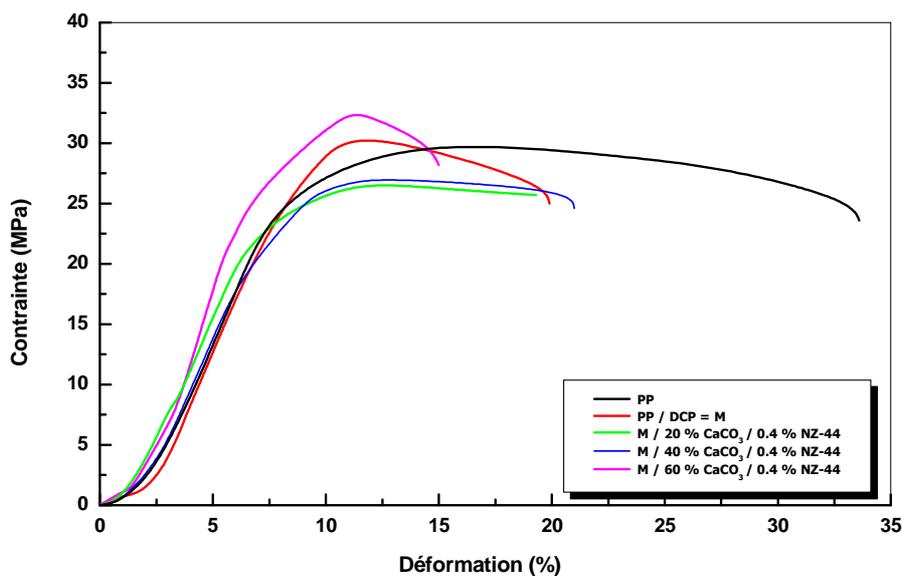
**Figure VI-55** : Courbes de traction des composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> à 60 % de charge traitée avec différentes concentrations de NZ-44 et de la matrice pure



**Figure VI-56** : Courbes de traction des composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> à différents taux de charge traitée avec 0.4 % de A-1100 et de la matrice pure



**Figure VI-57** : Courbes de traction des composites PP/DCP/CaCO<sub>3</sub> à différents taux de charge traitée avec 0.4 % de Z-6020 et de la matrice pure



**Figure VI-58** : Courbes de traction des composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> à différents taux de charge traitée avec 0.4 % de NZ-44 et de la matrice pure

Afin de pouvoir comparer le comportement des différents composites, les évolutions de la contrainte au seuil d'écoulement relative en fonction du taux de charge brute et modifiée avec les différents agents de couplages ont été étudiées ainsi, les **Figures (VI.59,..., VI.62)** présentent les variations de la contrainte au seuil des systèmes composites.

Au vu des variations observées, la contrainte au seuil d'écoulement relative paraît invariable avec le taux d'incorporation de la charge. De plus la distinction entre les différents agents de couplage apparaît clairement et peut avoir pour origine une qualité d'adhésion interfaciale différente liée probablement à la structure et aux propriétés propres de l'agent de couplage. En effet, le Ken-React NZ-44 paraît permettre une meilleure adhésion interfaciale et donc un renforcement mécanique supérieur à celui des organosilanes.

L'étude de l'influence du taux d'agent de couplage a été également conduite sur les différents composites étudiés. On remarque que l'introduction des agents de couplages à des concentrations variables affecte très peu les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement relative. Ce qui montre que les effets observés ne sont imputables qu'au paramètre d'adhésion interfaciale.

Afin de pouvoir comparer le comportement des différents composites, **Pukanszky** et al [108] ont proposé l'équation VI-7 rendant compte de l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative en fonction du taux de charge :

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \cdot \frac{1 - V_f}{1 + 2,5 V_f} \cdot \exp(B_y \cdot V_f) \quad (\text{VI-7})$$

Ainsi les **Figures (VI.63,..., VI.65)** présentent l'évolution du seuil d'écoulement relatif des systèmes composites à charge brute et celle modifiée avec les différents agents de couplage.

La contrainte au seuil d'écoulement relative augmente linéairement avec le taux de CaCO<sub>3</sub> contenu dans la matrice notamment avec le Silquest A-1100. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice ainsi qu'une distribution uniforme des contraintes qui seront essentiellement supportées par la phase inorganique.. L'effet de renforcement semble d'autant moins marqué avec le Dow Corning Z-6020 et diminue légèrement avec le Ken-React NZ-44. Cette chute traduit

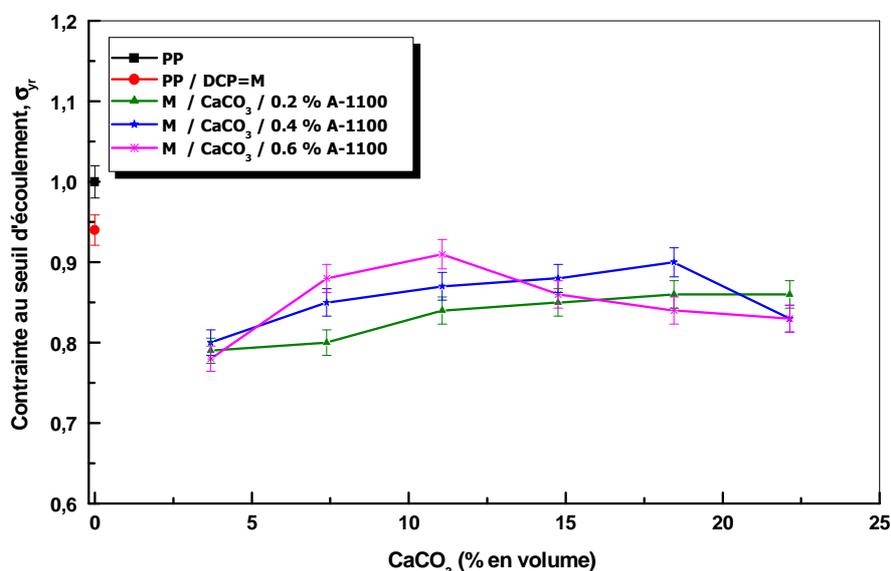
une rigidification rendant le matériau plus dur mais plus fragile excessive de la zone interfaciale.

D'autre part la linéarisation de l'équation VI-7 doit pouvoir nous permettre de déterminer le paramètre B en calculant la pente de la droite correspondante.

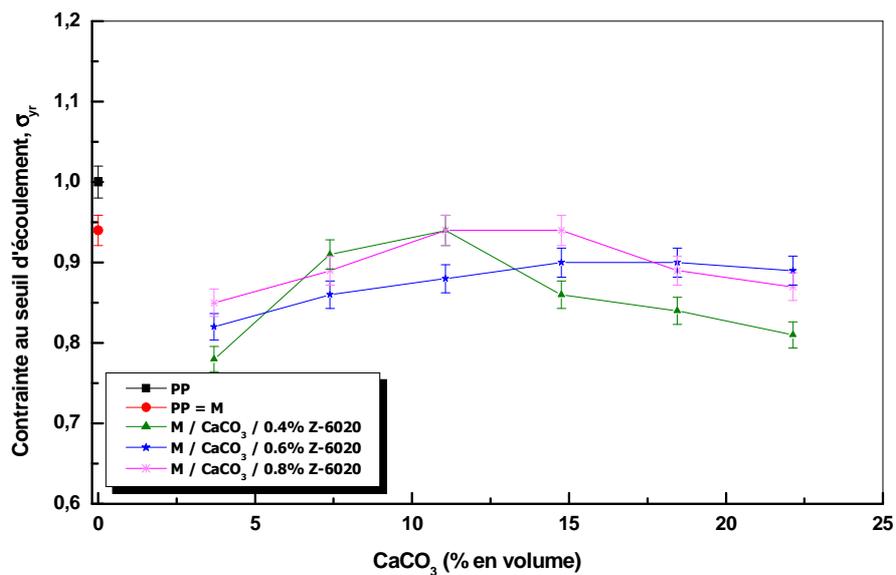
Au vu des valeurs atteintes par le paramètre B, le traitement de surface de la charge conduit à un renforcement relativement important. De plus la distinction entre les différents agents de couplage apparaît clairement et peut avoir pour origine une qualité d'adhésion interfaciale différente liée probablement, à la structure et aux propriétés de l'agent de couplage.

Le Silquest A-1100 paraît permettre en effet une meilleure adhésion interfaciale et de ce fait donne un renforcement mécanique supérieure.

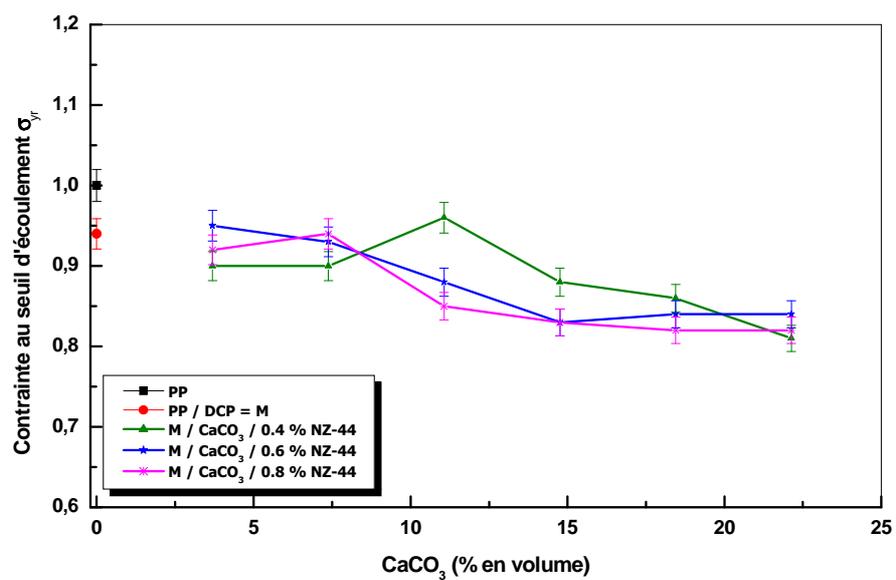
L'introduction des agents de couplage à des concentrations variables affecte très peu les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et ainsi le facteur de renforcement. Ceci montre que les effets observés ne sont imputables qu'au paramètre d'adhésion interfaciale.



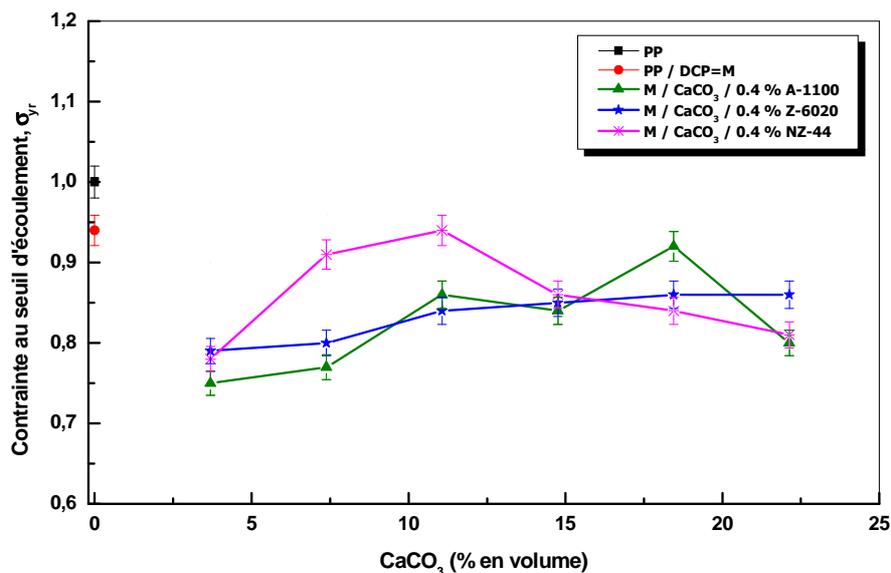
**Figure VI-59** : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de A-1100



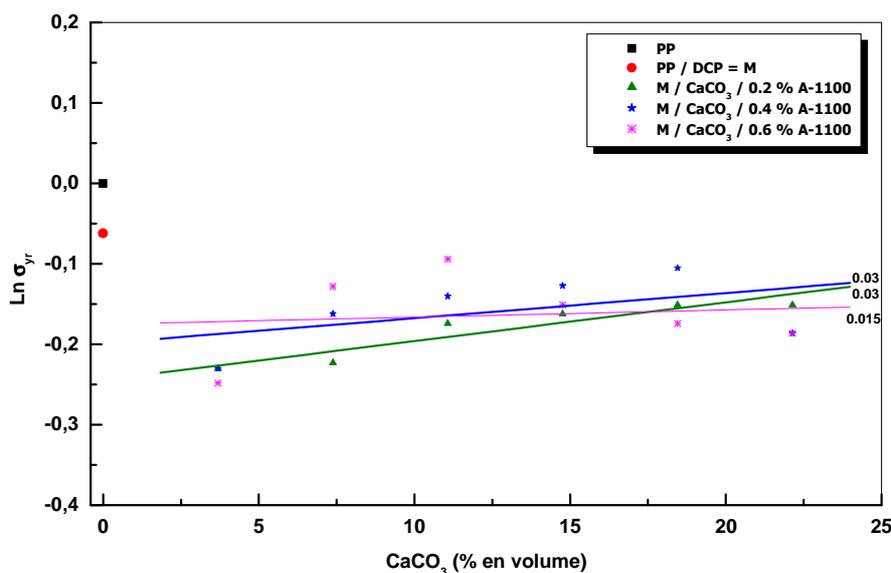
**Figure VI-60** : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de Z-6020



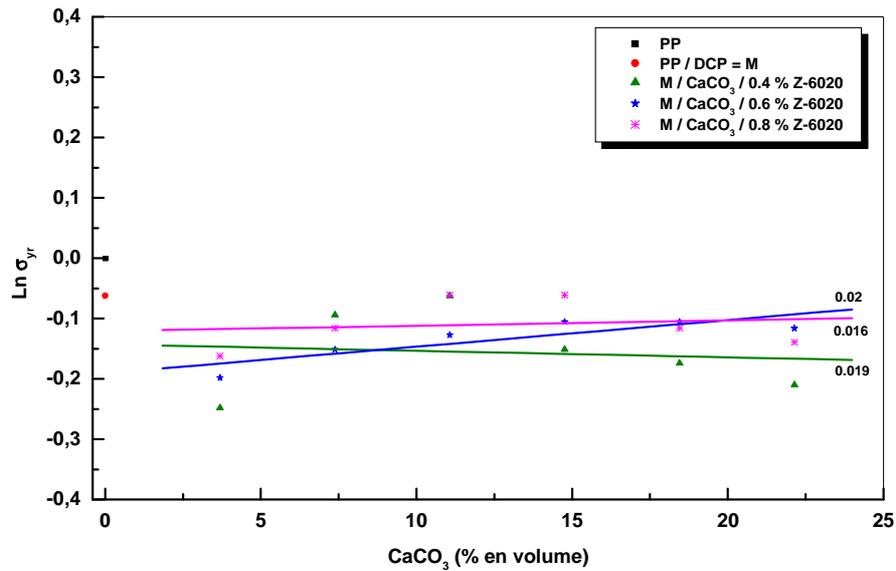
**Figure VI-61** : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations de NZ-44



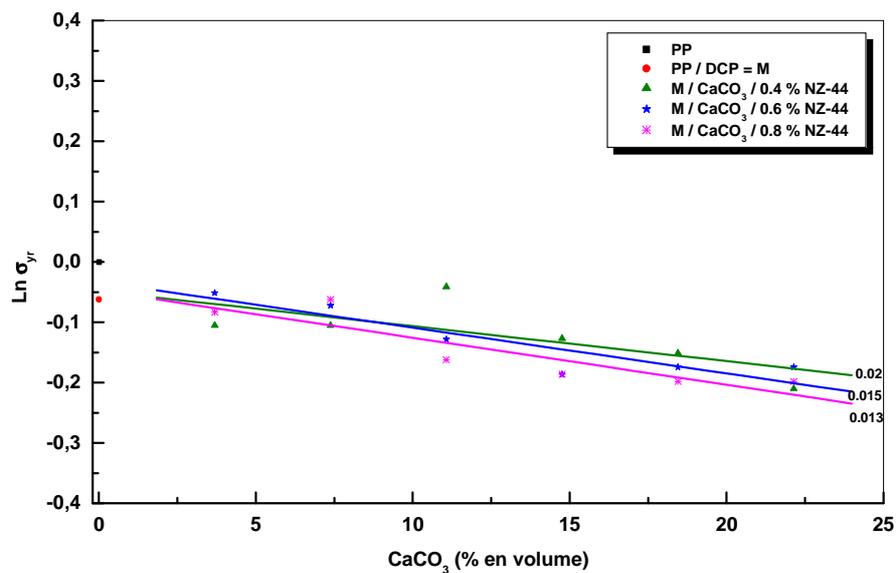
**Figure VI-62** : Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % des différents agents de couplage



**Figure VI-63** : Evolution linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations de A-1100



**Figure VI-64 :** Evolution linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations de Z-6020



**Figure VI-65 :** Evolution linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations de NZ-44

## VI.10.2. Résistance au choc

La résistance au choc prise en fonction des taux de  $\text{CaCO}_3$  et des agents de couplages confirme l'intérêt de l'incorporation de la charge et de son traitement de surface.

Les variations de la résistance au choc  $a_K$  et  $a_N$  en fonction de la teneur en carbonate de calcium et agents de couplage sont données par les **Figures (VI.66,..., VI.71)** pour rendre compte des variations observées, les calculs d'incertitudes sur les valeurs d'énergie au pendule conduit à une erreur expérimentale de l'ordre de 10 %.

Globalement l'incorporation de la charge au polymère conduit à une augmentation de la résistance au choc. Néanmoins, une légère diminution est observée pour les composites formulés à partir de la charge brute (non traité), toutefois les valeurs de  $a_K$  restent légèrement supérieures à celle de la matrice sans charge. Il peut être envisagé que le partage de l'énergie entre particule et polymère soit responsable du renforcement observé.

La diminution de la résistance au choc avec le taux d'incorporation de la charge vierge serait due à une réduction de la distance interparticulaire. Le choc appliqué sera donc absorbé par des zones particulières du matériau créant ainsi un phénomène de concentration de forces localisées conduisant à un système hétérogène du point de vue énergétique. Les particules agglomérées (tendance aux regroupements) constituent de ce fait un site d'initiation et de propagation de défaut réduisant la résistance au choc des matériaux.

La modification de l'activité superficielle de la charge semble contribuer à une augmentation rapide de la résistance au choc de l'ensemble des matériaux étudiés. Les variations enregistrées apparaissent comme fortement dépendante de la concentration et du type de l'agent de couplage.

Les **Figures VI.66 et VI.67** mettent en évidence un maximum de renforcement pour des concentrations de solides variables selon le taux du Silquest A-1100. En considérant les valeurs de la résistance au choc, on peut dire que les mélanges préparés à partir de 40 % en poids de  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.2 % de l'aminosilane et de 20 à 30 % pour la charge modifiée respectivement avec 0.4 et 0.6 % en poids par rapport au poids total de la charge représentent le maximum de renforcement mécanique.

Au delà des concentrations citées la chute de la résistance au choc est observée pour l'ensemble des matériaux étudiés. Cette régression s'explique vraisemblablement par la présence d'un excès de particules rigides jouant de ce fait le rôle d'un diluant.

Les évolutions de la résistance au choc  $a_K$  en fonction du taux d'incorporation de la charge et de son traitement avec le Dow Corning Z-6020 sont données par la **Figure VI.68**. Les variations observées confirment à l'évidence l'intérêt du traitement. D'une façon globale et aux erreurs expérimentales près. Les variations restent peu différentes surtout aux faibles taux de charge. En effet le maximum de renforcement est observé pour la charge traité avec 0.4 % de Dow Corning Z-6020. Une certaine baisse est observée pour les composites préparés à partir de 40 % de  $\text{CaCO}_3$  est traité avec 0.4 % de Don Corning Z-6020.pour les concentrations égales à 0.6 et 0.8 % de l'agent de couplage une certaine baisse est enregistré à partir de 30 %.

L'addition de  $\text{CaCO}_3$  traité avec le Ken React NZ-44 conduit à un effet de renforcement similaire à celui constaté avec le Silquest A-1100, mais à un degré plus important. De ce point de vue, le maximum de résistance au choc  $a_K$  est observé pour le matériau chargé avec 50 % de  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % du Ken-React NZ-44. Ceci peut résulter d'une meilleur réactivité ou plutôt affinité de l'agent de couplage pour le polymère chargé.

Les **Figures VI.69** et **VI.71** ont mis en évidence les mêmes évolutions que précédemment. Le maximum de  $a_N$  est observé pour les matériaux chargés avec 40 % de  $\text{CaCO}_3$  traité avec 0.4 % d'agents de couplage. Au delà, une chute significative de la résistance au choc des éprouvettes entaillées est observée. A la lueur de ces résultats la présence de la charge dans le mélange a pour effet de fragiliser les matériaux étudiés. De plus l'introduction de l'entaille qui a pour effet de concentrer les contraintes est probablement démesuré comparé à l'effet induit par la présence de la charge.

En effet, lorsque des tests d'impacts sont réalisés sur des éprouvettes entaillées, l'énergie globale nécessaire à la rupture est partagée en deux parties. La première est l'anergie requise pour initier la fissure, alors que la seconde est l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure.

Dans les matériaux fragiles, l'énergie d'initiation est dominante, cette énergie est réduite lors des tests avec entaille. Il en résulte que la présence d'une entaille est avantageuse si le matériau à caractériser est ductile, mais s'avère être un inconvénient si le comportement du matériau est fragile [128].

On peut conclure qu'une modification chimique adéquate de la charge inorganique facilite la dispersion des particules de  $\text{CaCO}_3$  dans la matrice et améliore le mouillage du minéral par le polymère. L'accroissement de la résistance au choc résulte d'une part, des interactions chimiques accrues entre la charge et le polymère et d'autre part d'une meilleure dispersion des particules de  $\text{CaCO}_3$  dans la matrice.

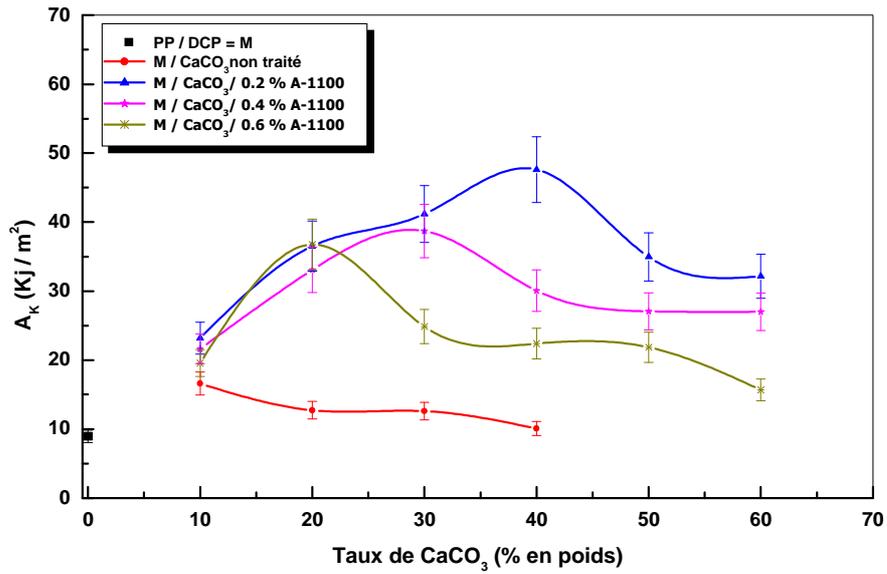
L'accroissement de la résistance au choc avec la modification chimique de la charge est une conséquence de la présence d'une interphase complexe et d'une forte adhésion conjointement entre charge/agent de couplage et polymère/agent de couplage. La nature de cette interphase et/ou interface est fonction de l'influence mutuelle qui peut s'établir entre l'agent de couplage et le polymère.

Les **Figures VI.72** et **VI.73** permettent par ailleurs une comparaison entre les différents composites. Les histogrammes sont représentatifs de l'effet du taux de l'incorporation de la charge, son traitement ainsi que la nature et la structure de l'agent de couplage.

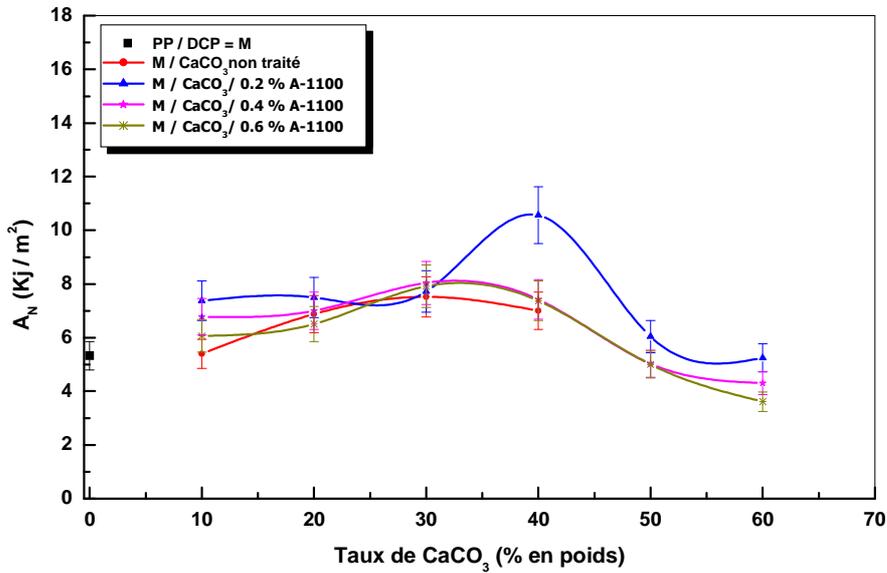
Comme révélé précédemment, les améliorations les plus importantes sont observées pour les composites formulés à partir de  $\text{CaCO}_3$  modifié avec le Silquest A-1100 et le Ken-React NZ-44 pour des taux de charge respectivement égaux à 40 et 50 % modifiées avec les plus concentrations d'agents de couplage. Il peut être suggéré que le comportement observé est une manifestation d'une interface ou plutôt d'une interphase aux propriétés supérieures.

Il paraît également adéquat d'attribuer les chutes de résistance au choc  $a_K$  observées pour les composites à charge brute à une mauvaise dispersion des particules dans toute la masse. Cela peut se traduire par des interactions interfaciales faibles, ce qui peut entraîner l'apparition de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à l'impact.

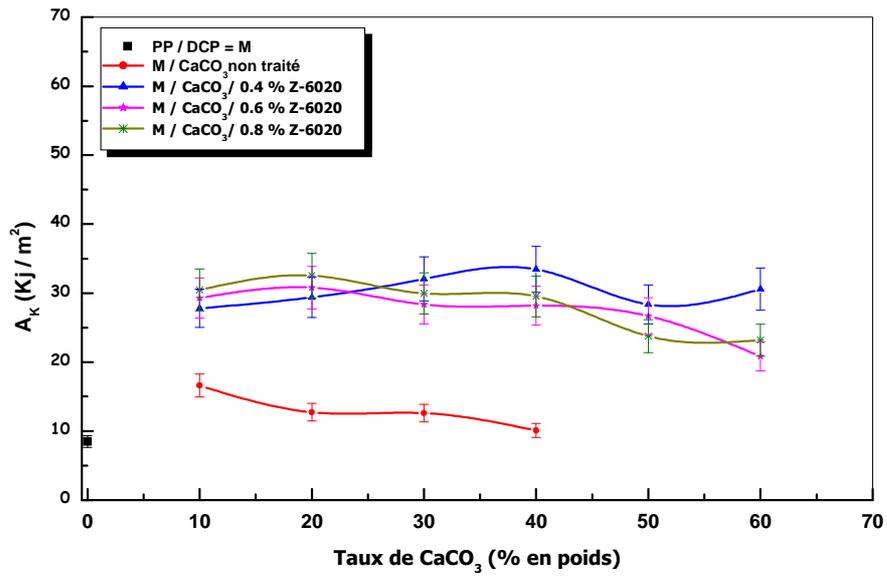
La chute assez conséquente de la résistance au choc  $a_N$  des composites élaborés à partir de  $\text{CaCO}_3$  traité avec le Ken-React NZ-44 est attribuée à un important couplage charge / matrice. On note que l'amélioration de l'interface donne un matériau dur mais moins résistant.



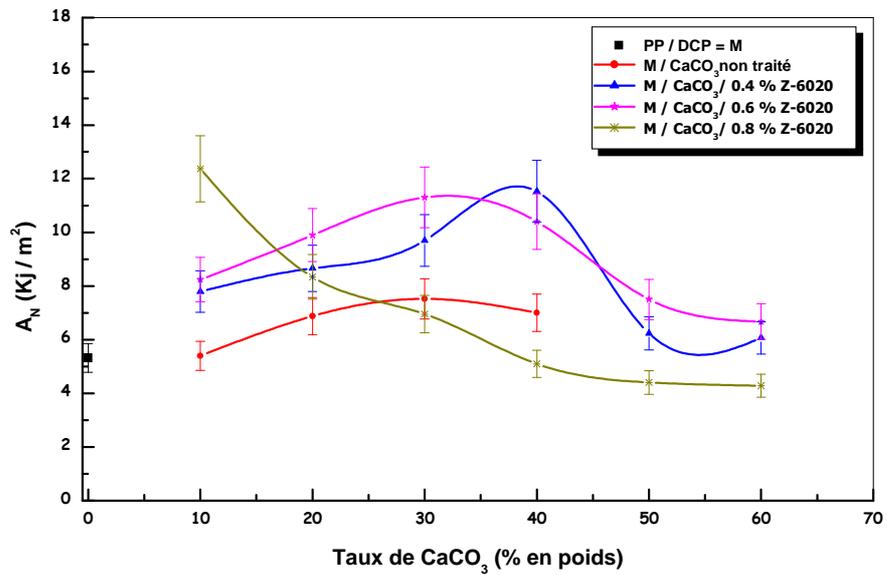
**Figure VI-66** : Evolution de la résistance au choc  $A_K$  des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Silquest A-1100



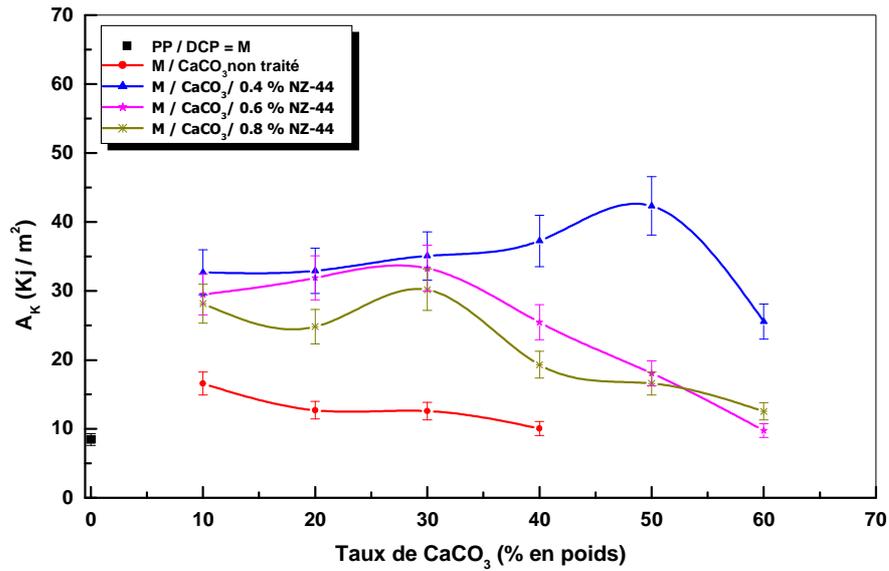
**Figure VI-67** : Evolution de la résistance au choc  $A_N$  des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec différentes concentrations du Silquest A-1100



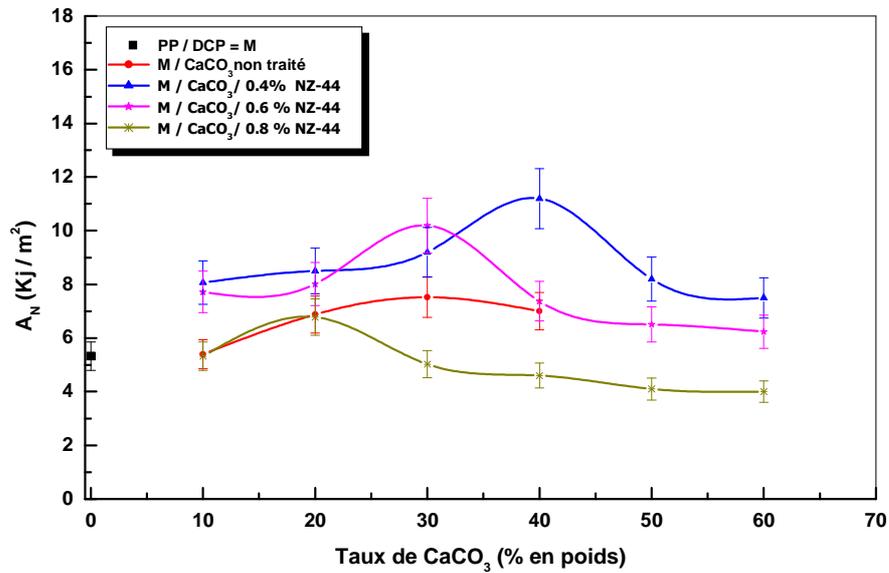
**Figure VI-68 :** Evolution de la résistance au choc  $A_K$  des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations du Dow Corning Z-6020



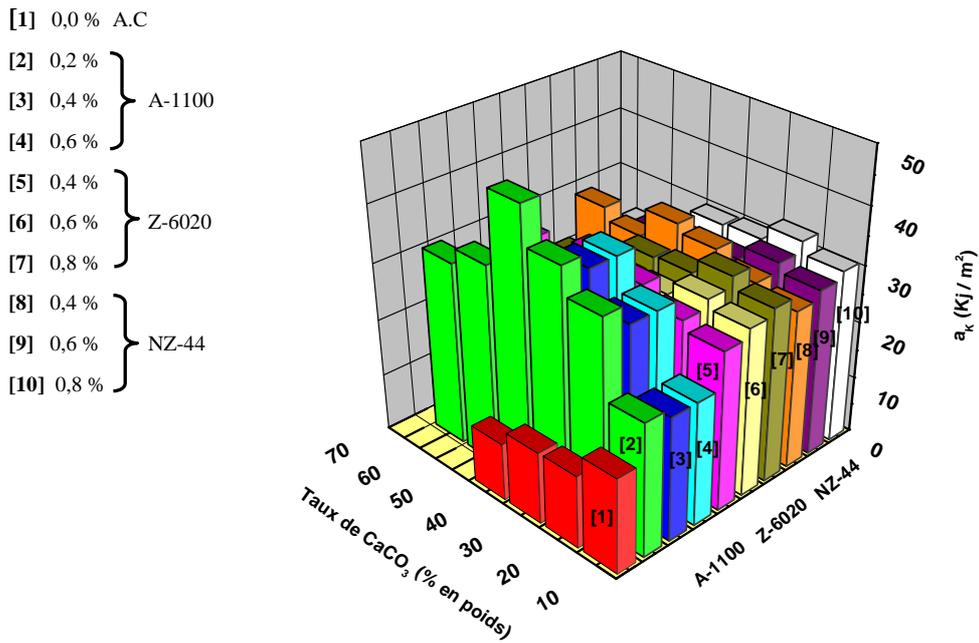
**Figure VI-69:** Evolution de la résistance au choc  $A_N$  des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations du Dow Corning Z-6020



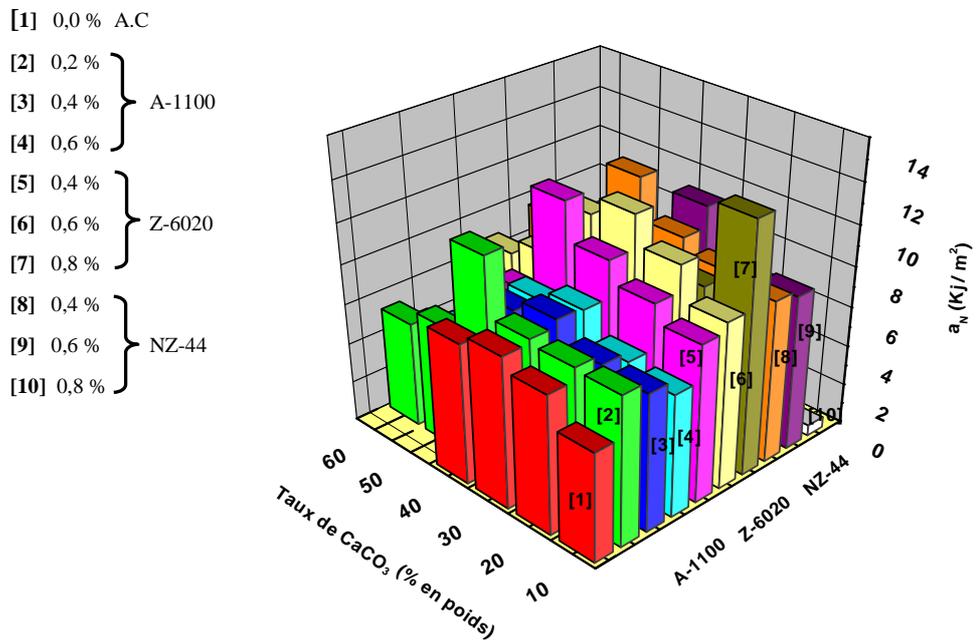
**Figure VI-70** : Evolution de la résistance au choc  $A_K$  des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations du Ken –React NZ-44



**Figure VI-71** : Evolution de la résistance au choc  $A_N$  des systèmes composites PP / DCP /  $\text{CaCO}_3$  traité avec différentes concentrations du Ken –React NZ-44



**Figure VI-72:** Evolution de la résistance au choc  $A_K$  des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec les différents agents de couplage



**Figure VI-73 :** Evolution de la résistance au choc  $A_N$  des systèmes composites PP / DCP / CaCO<sub>3</sub> traité avec les différents agents de couplage

## VI.11. Comportement thermique des composites

### VI.11.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle sont compilés dans le [Tableau VI.27](#). Les données des enthalpies de fusion et de cristallisation des différents composites ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion et à la cristallisation des échantillons et sont exprimées en  $\text{J.g}^{-1}$ . La mesure de  $\Delta H_f$  doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène parfaitement cristallin [\[129\]](#).

Les températures de fusion et de cristallisation ont été prises aux sommets des pics et correspondent respectivement à la fusion totale ou quasi-totale, ainsi qu'à la cristallisation du matériau. L'examen des résultats inspire notamment les remarques suivantes :

- a) Globalement la présence des particules inorganiques dans le polypropylène influence le comportement thermique de fusion de tous les composites élaborés.
- b) Le point de fusion qu'atteint le polypropylène pur reste toujours plus élevé par rapport au polymère malaxé avec le dicumyle de peroxyde ou aux systèmes composites contenant 10 et 20 en poids de  $\text{CaCO}_3$ . Sont particulièrement élevés les points de fusion des composites aux pourcentages de charge les plus élevés.
- c) Les points de fusion qu'atteignent les composites sont toujours plus élevés que ceux qu'ont les composites à base de  $\text{CaCO}_3$  brut. Ce déplacement de la température de fusion, a un rapport selon certains auteurs [\[1.50\]](#) avec l'existence d'interfaces complexes et avec l'adhésion charge / polymère. Des adhésions fortes, déplacent la température de fusion vers des valeurs plus élevées du fait qu'il y a création de nouvelles liaisons à l'interface. Tout cela confirme la théorie selon laquelle quand il y a modification de l'activité superficielle de la charge par un agent de couplage, il y a variation de l'effet qu'exerce sur la matrice polymère en modifiant la structure et en créant d'autres phases différentes de celle d'origine.
- d) L'énergie globale nécessaire à la fusion de la partie cristalline semble être particulièrement influencée par l'incorporation de la charge ou par le traitement de surface des particules. La réduction de l'enthalpie de fusion observée avec l'accroissement du taux de charge peut alors s'expliquer en disant que les particules minérales défavorisent la phase cristalline du polymère. Il en résulte que

les particules de CaCO<sub>3</sub> modifient le degré de cristallinité des échantillons. La diminution résultante de la phase cristalline pourrait s'expliquer par l'entrave que constitue la charge à la formation de germes responsables de la cristallisation du polymère.

- e) Dans la limite de la sensibilité du dispositif expérimentale, aucune tendance significative ne semble se dégager sur les variations des taux de cristallinité en fonction de la nature du traitement.
- f) La présence des particules inorganiques dans le polypropylène a entraîné une diminution de la température de cristallisation de l'ensemble des matériaux composites étudiés. La morphologie des lamelles cristallines serait donc très influencée par la charge. Ce retard à la cristallisation pour les composites, comparativement au polypropylène pur traduit une entrave à la formation de germes responsables de la cristallisation du polymère.
- g) Enfin, les variations observées de la température de cristallisation des composites apparaît comme très peu influencé par le traitement de surface.

**Tableau VI-27** : Données obtenues lors de la fusion et la cristallisation des composites PP /DCP /CaCO<sub>3</sub> traité ou non en surface

| Matériau                         | Taux de CaCO <sub>3</sub> (% en poids) | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | ΔH <sub>f</sub> J.g <sup>-1</sup> | X <sub>c</sub> (%) |
|----------------------------------|--|---------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------|
| PP                               | —                                      | 167.00              | 112.00              | 54.70                             | 45,00              |
| PP /DCP                          | 0                                      | 152.00              | 107.20              | 65.00                             | 31.33              |
| M / CaCO <sub>3</sub> non traité | 20                                     | 156.50              | 109.10              | 72.20                             | 34.80              |
|                                  | 40                                     | 160.70              | 111.50              | 72.80                             | 35.00              |
| M / CaCO <sub>3</sub> / A-1100   | 20                                     | 160.00              | 109.60              | 72.40                             | 35.00              |
|                                  | 40                                     | 164.00              | 111.40              | 75.60                             | 36.45              |
|                                  | 60                                     | 166.10              | 111.60              | 76.20                             | 36.80              |
| M / CaCO <sub>3</sub> / Z-6020   | 20                                     | 160.50              | 109.10              | 70.30                             | 33.89              |
|                                  | 40                                     | 164.60              | 110.70              | 68.50                             | 33.00              |
|                                  | 60                                     | 167.20              | 111.80              | 68.20                             | 32.87              |
| M / CaCO <sub>3</sub> / NZ-44    | 20                                     | 160.70              | 110.30              | 74.10                             | 35.72              |
|                                  | 40                                     | 167.60              | 111.50              | 76.80                             | 37.00              |
|                                  | 60                                     | 168.40              | 112.10              | 83.40                             | 40.20              |

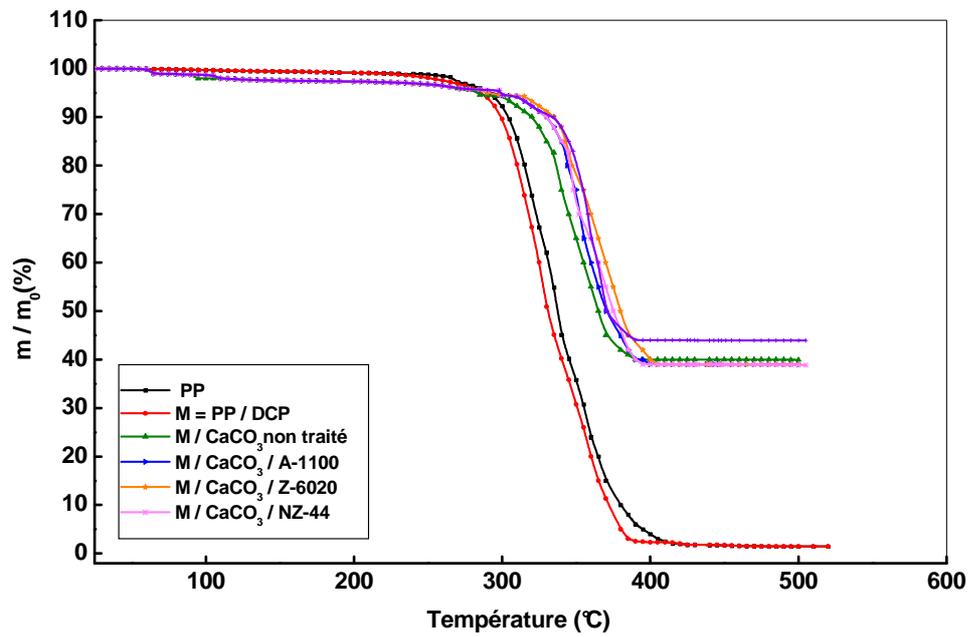
## VI.8.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des mesures d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées sur les différents matériaux afin de voir l'influence du traitement sur la stabilité thermique des échantillons.

A titre d'exemple, nous avons reporté sur la **Figure VI.74** l'évolution relative de la perte de masse des différents composites à 40 % en poids de  $\text{CaCO}_3$  obtenue par ATG en fonction de la température.

Deux phénomènes peuvent être clairement distingués :

- a) La principale perte de masse des différents matériaux étudiés se produit entre 300 et 350°C. Les thermogrammes enregistrés sont caractérisés par deux températures; la première correspond à la température du début de décomposition s'amorçant vers 300°C et la seconde marquant le début du poids constant et celle de fin de la réaction vers 400°C annonçant la dégradation ou la décomposition totale du polymère.
- b) Entre 50 et 100°C, une faible perte de masse des composites est également observée. Cette diminution de masse provient de l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée à la surface des particules minérales.
- c) L'incorporation du peroxyde de dicumyle dans la matrice de base n'induit aucune modification significative de la stabilité thermique de l'échantillon par rapport au polymère initial.
- d) Les tendances observées quant à l'influence du traitement de surface de la charge sur la stabilité thermique des composites restent identiques pour les différents échantillons considérés.
- e) Une nette amélioration de la stabilité thermique est enregistrée avec la modification chimique de la charge. Ce qui pourrait être représentatif d'une distribution uniforme des particules au sein du polypropylène. Cet état de dispersion provoque un effet barrière au départ des gaz de volatilisation lors de la dégradation thermique des composites. Comme on peut l'attribuer à un effet d'adsorption de ces gaz à la surface inorganique, ce qui ralentit la décomposition du polymère.



**Figures VI-74 :** Thermogrammes ATG du PP, PP / DCP et des composites contenant 40 % en poids de CaCO<sub>3</sub> traité avec 0.6 % d'agents de couplage

## CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le présent travail avait pour objectif principal de comprendre le rôle du peroxyde dans la promotion de l'adhésion polymère / charge et la présence d'agents de couplage. L'étude s'articule autour d'un mélange binaire constitué d'une matrice thermoplastique, le polypropylène (PP) et d'une charge minérale, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

Une série de modification chimique du carbonate de calcium a été effectuée dans le but de moduler les interactions développées à l'interface entre les deux constituants. Les molécules utilisées pour la modification chimique du carbonate de calcium ont été choisies dans le but de créer une interface présentant une complexité structurelle croissante.

L'intérêt est particulièrement porté sur l'influence de la structure des agents de couplage ainsi que le type et la quantité des interactions développées à l'interface sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques des composites.

Globalement, il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont notoirement très sensibles à l'état de dispersion des particules au sein du polymère mais aussi du potentiel d'interactions développées conjointement entre la charge et le polymère.

La caractérisation initiale de la charge a permis de mettre en évidence les propriétés physico-chimiques du minéral. Les analyses ont montré que le carbonate de calcium en provenance de l'Entreprise Nationale des Granulats (ENG) d'El-Khroub répond aux exigences des normes en termes de pureté (98.8 %).

La structure des dépôts issus des agents de couplage et leurs interactions avec les particules de  $\text{CaCO}_3$  ont été étudiées par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les résultats montrent que le dépôt des aminosilanes est essentiellement formé de structures polymérisées d'oligoaminosiloxanes.

L'étude de la structure chimique du Ken-React NZ-44 déposé sur le carbonate de calcium montre la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement.

La formation et les propriétés des zones interfaciales ont été décrites en considérant les propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques des composites étudiés.

L'examen des propriétés rhéologiques en régime permanent des matériaux a conduit à la connaissance des lois de comportement sous diverses conditions de température et de cisaillement. Elle a permis de montrer que la mise en œuvre de ces composites à faible taux de charge peut être conduite de la même manière que pour la matrice vierge. Par ailleurs d'un

point de vue fondamental, les matériaux composites présentent un caractère pseudoplastique plus marqué que celui du polymère brut.

L'examen des propriétés mécaniques et d'impact montre des comportements typiques de matériaux hybrides organique-inorganique. L'étude du comportement mécanique au seuil d'écoulement a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation de particules solides sur les propriétés du polymère et d'autre part, de mettre en évidence le rôle du traitement sur les propriétés des zones interfaciales. La détermination du paramètre B de renforcement traduit une qualité d'interface relativement bonne, assurant le transfert de contraintes entre la charge et le polymère.

Les propriétés d'impacts sont grandement influencées par la composition. La teneur massique en carbonate de calcium doit être inférieure à 40 % pour avoir une amélioration significative de la résistance à l'impact. Une teneur trop élevée a pour effet de diluer la matrice et de réduire les propriétés.

Les résultats issus de l'analyse calorimétrique différentielle montrent une influence notable de la présence de la charge et son traitement sur les températures de fusion et de cristallisation. Parallèlement, le taux de cristallinité semble être également dépendant de la quantité introduite dans le mélange. Par contre aucune influence significative ne semble se dégager sur les variations des taux de cristallinité en fonction de la nature du traitement.

L'analyse thermogravimétrique a permis également de rendre compte de l'influence de la charge ainsi que son traitement sur la stabilité thermique des échantillons. Il apparaît que la modification chimique de  $\text{CaCO}_3$  améliore la stabilité thermique des différents composites.

Comme travaux futurs, il serait intéressant d'utiliser des polypropylènes greffés. Le greffage de groupements polaires tels que le glycidyle méthacrylate (**GMA**), le diéthyle maléate (**DEM**) et l'anhydride maléique (**MAH**) pourrait permettre l'obtention d'un bon agent compatibilisant.

De plus, il serait important d'orienter les travaux futurs vers l'utilisation des modifiants d'impacts permettant d'améliorer les propriétés mécaniques et d'impacts.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.L.Acosta, A.Lineares et M.C.Ojeda, Eur.Polym.J., **1985**, 21, 821-824, « Influence de la structure interfaciale sur les propriétés thermiques et dynamiques de composites de polypropylène à base de sepiolite superficiellement acétalées ».
- [2] C.M.Vaz, R.L.Reis et A.M.Cunhs, Biomaterials, **2002**, 23, 629-635, « Use of coupling agents to enhance the interactions in starch EVOH / hydroxylapatite composites ».
- [3] K.Kendall et F.R.Sherliker, Brit.Polym.J. **1980**, 12, 85-88, « Colloidal reinforcement: The influence of bound polymer ».
- [4] J.Rault : «Les polymères solides : Amorphes, élastomères, semi-cristallins », Cépadués, France, **2002**.
- [5] B.Bonnet, « Comportement au choc de matériaux composites pour application automobiles », Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure des Mines de Paris, (France), **2005**.
- [6] J. M. Bechet: « Techniques de l'ingénieur : Polypropylène », J. 6545, **1995**.
- [7] « Method for transformation and /or recycling of polymers or copolymers », disponible sur le site web: [http://: www.specialchem-polymers.com](http://www.specialchem-polymers.com).
- [8] N.Temimi-Maaref, « Comportement thermomécanique et rupture de polypropylènes : étude expérimentale et modélisation », Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure des Mines de Paris, **2006**.
- [9] C. Duval : « Techniques de l'ingénieur : Polypropylène », AM3. 320, **1991**.
- [10] M. Fontanille, Y. Gnanou : « Chimie et Physico-Chimie des Polymères », Ecole d'Ingénieurs de Paris, Dunod, **2002**.
- [11] M. Sugimoto, M. Ishikawa, K. Hatada, Polymer, **1995**, 36, 3675-3682, « Effect of molecular weight on mechanical properties of polypropylene».
- [12] B. Fayolle : « fragilisation du polypropylène induite par oxydation », Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure d'Arts et Métiers de Paris (France), **2001**.
- [13] N. Billon : « Comportement mécanique des polymères », Centre de mise en forme des matériaux, Mines de Paris (France), **2007**.
- [14] E. Duguet, J. L. Pariente, P. Conord : « Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en urologie », Progrès en urologie, Dunod, **2005**.
- [15] J.M. Haudin : « Structure et morphologie des polymères semi-cristallins : Introduction à la mécanique des polymères », Institut National Polytechnique de Lorraine, G'Sell et Haudin, **1995**.
- [16] D. C. Miles, J. H. Briston : « Technologie des polymères », Dunod, **1968**.
- [17] R. Farhi, C. Morel, I. Cheron : « Matières plastiques et adjuvants, hygiène et sécurité », Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), **2006**.

- [18] A.Pabedinkas, W.R.Cluet, S.T.Blake, Poly .Eng.Sci. , **1998**, 29, 993-998, « Process control for polypropylene degradation during reactive extrusion».
- [19] C. Tzoganakis, « Peroxide degradation of polypropylene during reactive extrusion », PhD Thesis, department of chemical engineering, Mc. Master University, **1988**.
- [20] M. Asteasuain, C. Sarmoria, A. Brandolin, J. Appl. Polym.Sci., **2003**, 88, 1676-1685, « Controlled rheology of polypropylene (CRPP): Modeling of molecular weight distribution ».
- [21] M. Shroff, H. Mavridis, J. Appl. Polym. Sci. **1995**, 57, 1605-1626, « New measures of polydispersity from rheological data on polymer melts ».
- [22] D. Suwanda, R Lew, S.T. Balke: J.Appl.Polym.Sci. **1995**, 57, 1605-1626, « Reactive extrusion of polypropylene: Degradation kinetic modelling ».
- [23] « Controlled rheology of polypropylene », **2007**, disponible sur le site web: [http:// www.specialchempolymers.com](http://www.specialchempolymers.com).
- [24] « Dégradation peroxydique de polymères en présence de radicaux libres multifonctionnels », disponible sur le site web : <http://www.specialchempolymers.com>.
- [25] P.A. Callais, L.H. Palys, R.T. Kazmierczak, « Procédé de fabrication d'une résine de polypropylène à rhéologie contrôlée », Proc. 51<sup>th</sup> ANTEC93", Annual Technical Conference, May **1993**.
- [26] F.Gugumus, Polymer degradation and stability, 1998, 62, 235-243, «Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Kinetics of thermal oxidation of polypropylene».
- [27] Polymerisation Initiators Center: « Organic peroxide; PP controlled rheology using organic peroxide », disponible sur le site web: [http //: www.specialchem-polymers.com](http://www.specialchem-polymers.com).
- [28] J. Lemarquand, J. Triolet: « les peroxydes et leur utilisation », Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) ,2002.
- [29] B. D. Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A .Momtaz, J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem., **1995**, 33, 829-842, «Carboxylation of polypropylene by reactive extrusion with fonctionalised peroxides».
- [30] Arkema : « Initiateurs de polymérisation Luperox », **2008**, disponible sur le site web: <http://www.Luperox.com>.
- [31] D.Braun, S.Richter, G.P.Hellman, M.R.Ratzscm, Polymer. Journal, **1997**, 12, 196-198, « Peroxy-initiated chain degradation, crossling and grafting PP-PE Blends ».
- [32] V.J.Triacca, P.E.Gloor, S.Zhu, A.N.Hrymak et A.E.Hamielec, Polym. Engn. Sci., **1993**, 33, 8, 445-454, « Free Radical Degradation of Polypropylene: Random Chain Scission ».
- [33] J.Peacok, Polymer communication, **1987**, 22, 259-265, « The efficiency of crosslinking linear polyethylene by using dicumyle peroxide ».
- [34] M.C.G.Rocha, F.M.B.Coutinho et S.T.Balke, Polymer Testing **1995**, 14, 369-380, « Controlled degradation of polypropylene using organic peroxide ».

- [35] K.Belkoucem, «Effet du peroxyde sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et spectrales du polypropylène». Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, **1999**.
- [36] S.H.Ryu, C.G.Gogos, M.Xanthos, *Advances in Polymer Technology*, **1992**, 11, 121-131, « Parameters affecting process efficiency of peroxide-initiated controlled degradation of polypropylene ».
- [37] H.Azzizi, I.Ghasemi, *Polymer Testing*, **2004**, 23, 137-143, « Reactive Extrusion of Polypropylene: Production of Controlled-Rheology of Polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation ».
- [38] A.Psarreas, « Nitroxide-mediated controlled degradation of polypropylene ». Master thesis, University of Waterloo, Canada, **2006**.
- [39] F.Berzin, V.Bruno, « Experimental study and modelling of a reactive extrusion operation ». Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des mines, Paris, **1998**.
- [40] J.J.Bikerm, « The science of adhesive joints », (2<sup>ed</sup> edition), Academic Press, Inc, New York, **1968**.
- [41] L.A.Stigter, « Renforcement minéral des polyamides », journée d'étude sur les hauts polymères, charges, renforts et compatibilisants », Organisée par la société française des ingénieurs plasticiens (SFIP), D, Paris, novembre, **1986**.
- [42] L.Mascia, « The role of additives in plastics », Edward. Arnold, London, **1974**.
- [43] E.Papirer, *Caoutchoucs et plastiques*, **1979**, 81, 592-598, « Interaction charge-polymère en relation avec les problèmes de renforcement ».
- [44] C.A.Naudin, C.Clozza, *Techniques de l'ingénieur*, « Charges », A 3320, Paris, **2004**.
- [45] «Glossaire des matériaux composites», Centre d'animation régional des matériaux avancés (C.A.R.M.A), actualisation décembre (2004).
- [46] C.Prat, « Carbonate de calcium», Journée d'étude sur les Hauts polymères, charges, renforts et comptabilisants. Organisée par la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP), G, Paris, Novembre **1986**.
- [47] « Carbonate de calcium », disponible sur le site web : <http://www.grandroc.com/geologie.htm>.
- [48] J.G.Doh, I.Cho, *Polymer bulletin*, **1998**, 41, 511-520, « Synthesis and properties of polystyrene organoammonium mormorillonite hybrid ».
- [49] P.S.Theocaris, *Colloid Polymer Science* **1985**, 263, 145-150, «Phase transformation at the boundary layer between polymer and solid surfaces».
- [50] R.Doufnoune, « Contribution à l'étude du comportement de composites PP/CaCO<sub>3</sub> en présence d'agents de couplage ». Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, **2005**.
- [51] H.Nakagana, H.Sano, *Polym. Prep.* **1985**, 26, 249-250, « Improvement of impact resistance of calcium carbonate filled polypropylene and polyethylene bloc copolymer».
- [52] Y.K.Choi, K.I.Sugimoto, S.M.Sang, *Advances in Polymer Technology*, **2005**, 6, 35, 1-9, « Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon ».

- [53] Y.S.Thio, A.S.Argon, R.E.Cohen, M.Weinberg, *Journal of Composites Materials*, **2002**, 43, 3661-3674, « Tensile strengths of notched composites ».
- [54] E.Fekete, S.Z.Molnàr, G.M.Kim, G.H.Michler, B.Pukanzsky, *J.Macromol.Sci.Phys.* 1999, 38, 5-6, « Aggregation, fracture, initiation and strength of PP/CaCO<sub>3</sub> composites ».
- [55] Y.Li, Q.F.Fang, Z.G.Yi, K.Zheng, *Mat.Sci.Engn.* **2004**, 370, 268-272, « Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nanoparticles ».
- [56] J.W.Gilman, *Applied Clay Science*, **1999**, 15, 31-38, « Flammability and thermal stability studies of polymer silicate composite ».
- [57] « Composition for use as reinforcing filler in polymer compositions », **2001**, disponible sur le site web: <http://www.materiatech.carma.net>.
- [58] C.Kogyo, « Procédé pour le traitement de surface d'une substance solide en poudre ou en grain », Brevet d'invention Français, N°2428067, INAPI, Paris (France), **1984**.
- [59] A.Arthur, A.Dehut, P.Canard, « Nouvelle composition de carbonate de calcium, son procédé de fabrication et son application dans des compositions de polymères », Brevet d'invention Français, N°8608852, INAPI, Paris (France), **1984**.
- [60] Documentation technique groupe Alpha (R.D.A.), calcite füll stoff geseuschaft, MBH et Co K.G.
- [61] H.F.Douglas, « Procédé pour augmenter l'éclat du calcaire », Brevet d'invention Français, N°8603908, INAPI, Paris (France), **1984**.
- [62] E.Papirer, J.Schultz and C.Turchi, *Eur.Polym.J.* **1984**, 20, 12, 1155-1160, «Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid ».
- [63] H.Mekhalfi, « Sélection et utilisation de quelques poudres de carbonate de calcium dans la matrice de polychlorure de vinyle». Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, **1995**.
- [64] J.Stepeek, H.Daoust, «Additives for plastics », Edited by Spring Verlag, New York, **1988**.
- [65] J.M.Salvatore, «Titanate and aluminate coupling agents», Ken-React, reference manual, Bayonne, USA, **1994**.
- [66] J.M.Salvatore, «Titanate and zirconate coupling agents, additives-Making Nanotechnology work », Kenrich Petrochemical, Inc., Bayonne, USA, **2007**.
- [67] J.M.Salvatore, « agents de couplage néoalkoxy titanates et zirconates dans les plastiques chargés et non chargés », journée d'étude sur les hauts polymères, chargés, renforts et compatibilisants. Organisée par la société française des ingénieurs plasticiens (SFIP), H, Paris (France), novembre **1986**.
- [68] R.Doufnoune, « Contribution à l'étude de comportement des composites à base de carbonate de calcium modifié superficiellement par des néoalkoxytitanates ». Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas, Sétif, **1997**.
- [69] « Silanes coupling Agents: Connecting Across Boundaries », Gelest .Inc, **2006**, disponible sur le site web: [http://: www.gelest.com](http://www.gelest.com).
- [70] E.P.Plueddemann, « Interfaces in polymer matrix composites », Academic Press, New York, **1974**.

- [71] C.J.Brinker, G.W.Scherrer, « The plastics and chemistry of the sol-gel processing », Academic Press, San diego, **1989**.
- [72] C.R.Kessel, S.Granick, Langmuir, **1991**, 7, 532-538, « Formation and characterization of highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly ».
- [73] S.E.Rankin, J.Sefcik, A.V.Mc cormick, Ind.Eng.Res., **1999**, 38, 3191-3198, « Similarities in the hydrolysis pseudoequilibrium behaviour of methyl-substituted ethoxysilanes ».
- [74] Y.Sugahara, T.Inone, K.Kurada, J.Mater.Chem. **1997**, 7, 53-59, «<sup>29</sup> NMR study of co-hydrolysis processes in Si (OEt)<sub>4</sub>-RSi (OEt)<sub>3</sub>-EtOH-Water-HCl systems (R = Me, Ph): effect of R groups».
- [75] H.Schmidt, H.Scholze, A.Kaiser, J. Non\_Cryst.Solids, **1984**, 63, 1-11, « Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes ».
- [76] F.Devreux, J.P.Boilot, F.Chaput, Phys.Rev. A, **1990**, 6901-6909, « Sol-gel condensation of rapidly hydrolysed silicon alkoxydes: A Joint 29Si <sup>29</sup>NMR and small-angle X-ray scattering study ».
- [77] B.J.Jeon, H.J.Hah, S.M.Koo, Ceramic Transactions, **2001**, 122, 35-40, « The preparation of surface modified silica particles by tow step process ».
- [78] C.R.Silva, C.Airoidi, Journal of Colloid and Interface science, **1997**, 195, 381-388, « Acid and base catalysts in the hybrid silica sol-gel process ».
- [79] J.Blanchard, M.B.Schaudel, C.Sanchez, European Journal of Inorganic Chemistry, **1998**, 8, 115-1127, « Hydrolysis and condensation reactions of transition metal alkoxides ».
- [80] C.Sanchez, F.Ribot, New Journal of Chemistry, **1994**, 18, 1007-1047, « Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry ».
- [81] Y.Sugahara, S.Okada, S.Sato, K.Kuroda, C.Kato, J. Non-Cryst. Solids, **1994**, 167, 21-28, « <sup>29</sup>Si NMR Study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. II .Methyl / triethoxy silane ».
- [82] C. Pathmamonoharan, P. Wijkens, D.M.Grove, A.P.Philpse, Langmuir, **1996**, 12, 4372-4377, « Paramagnetic silica particles: Synthesis and grafting of a silane coupling agent containing nickel ions onto colloidal silica particles ».
- [83] J.R.Chipperfield, G.E.Gould, J.S.C.Perkin II, **1974**, 1324-1330, « Nucleophile cleavage of the silicon oxygen bond: Acid catalysed hydrolysis of tributyl phenoxysilanes in aqueous organic solvents ».
- N.Nishiyama, K.Horie, T.Akasura, J.Appl. Polym. Sci, **1987**, 34, 1619-1630, « Hydrolysis and condensation mechanisms of a silane coupling agent ».
- [84]
- [85] Z.Demjén, B.Pukànzsky, J. Nagy, Polymer, **1997**, 40, 1763-1773, « Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene ».
- [86] E.P.Pluedmann, Plenum. Press, **1986**, 5, 1, 113-117, « Silane coupling agent ».
- [87] A.T.Dibenedetto, D.A.Scola, J.Coll.Inter.Sci. **1978**, 64, 480-487, « Organosilanes and adhesion ».
- [88] B.Chabert, J.Chauchard, M. Escoubes, P. Jeanne, T.M.Lam, « Fixation sur fibre de verre d'un agent de pontage », Bulletin de la société française chimique de France, N°1, 11, **1986**.

- [89] B.SCHRADER: « Raman / Infrared atlas organic compounds», 2<sup>ed</sup> edition C H, verlagsgesellschaft, **1989**.
- [90] M.Dupy, C.Martin, Composites, **1991**, 12, 691-700, « Indirect determination of interphase thickness from the mechanical properties of particulate filled polymers ».
- [91] F.Bauer, A.Freyer, H.Ernest, H.J.Glasel, R.Mehnert, Applied Surface Science, **2001**, 119-122, « Application of temperature programmed oxidation, multinuclear, NMR, and drift spectroscopy of the surface characterization of modified silica nanoparticles ».
- [92] P.Sutra, F.Fajula, D.Brueel, P.Lentz, G.Darlen, J.B Nagy, Colloids and Surfaces, **1999**, 158, 21-27, « <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C MAS-NMR Characterization of surface modification of micelle templated silicas during the grafting of organic moieties and end capping ».
- [93] A.Y.Fadeev, Y.V.Kazakevich, Langmuir, **2002**, 18, 2665-2672, « Covalently attached monolayers of oligo(dimethylsiloxane) on silica: a siloxane chemistry approach for surface modification ».
- [94] C.E.H.Berger, K.O.Van Der Werf, R.P.H. Kooyman, B.G.D.Grooth, J.Greve, Langmuir, **1995**, 11, 4188-4192, «Functional group imaging by adhesion AFM applied to lipid monolayers ».
- [95] M.J.Wirth, R.W.P.Fairbank, J.Liq. Chrom.Rel.Technol, **1996**, 19, 2799-2810, « Preparation of mixed C<sub>18</sub>/C<sub>1</sub> horizontally polymerized chromatographic phases ».
- [96] H.Engelhardt, H.Low, W.Gotzinger, J.Chromatography, **1991**, 544, 371-379, « Chromatographic characterization of silica based reversed phases ».
- [97] J.D.Bright, D.K.Shetty, C.W.Griffin, J.Chromatography, **1995**, 600, 250-255, « Chromatographic characterization of fillers based reversed phases ».
- [98] D.F.Adams, composites interfaces, **1986**, 24, 351-365, « Micromechanical predictions / experimental correlations of the influence of the interface of a composite ».
- [99] M. Reyne, « Technologie des composites », Hermès (2<sup>o</sup> édition), Paris, **1995**.
- [100] J.M.Berthelot, « Composite materials mechanical behaviour and structural analysis», Springer, Berlin, **1998**.
- [101] P. Nguyen, « Les polymères utilisés dans les composites dentaires : Concept, développement et perspectives », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, **2006**.
- [102] M.J.Wang, S.Wolff, E.H.Tan, Rubb.Chem.Technol, **1991**, 66, Part III, « Filler- polymer interaction ».
- [103] E.Kermer, Proc. Phys .Soc, **1986**, 69, 808-814, «The elastic and thermo-elastic properties of composite media ».
- [104] W.E.A.Davies, J. Phys. B, Appl .Phys, **1991**, 6, 1325-1328, « The theory of elastic composite materials ».
- [105] R.Bronstra, J. Appl. Polym. Sci, **1985**, 40, 1075-1079, « Characterization of the polymer- filler interaction ».
- [106] J.N.Goodier, J. Appl. Mech., **1993**, 39-42, « Répartition des contraintes autour d'une particule sphérique rigide ».

- [107] B.Turcsanyi, B.Pukanzsky, F.Tudos, J.Mat. Sci., **1992**, 3, 205-209, « Effect of interfacial interaction on the tensile yield stress of polymer composites».
- [108] B.Pukanzsky, Composites, **1990**, 21, 255-262 « Influence of interaction on the ultimate tensile properties ».
- [109] L.E.Nielsen, R.F.Landel, « Mechanical properties of polymers and composites », 2<sup>ed</sup> edition, Marcel Dekker Inc, **1994**.
- [110] N.Amdouni, « caractérisation et rôle d'une interphase élastomère au sein de matériaux composites polyépoxyde / renfort de verre (particulaire ou fibreux) », Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France) ,**1989**.
- [111] « A guide to silane solutions; from Dow Corning », disponible sur site web: <http://www.dowcorning.com>.
- [112] S.Schultz, L.Lavielle, C.Martin, J.Chim.Phys. **1987**, 84, 2-7, « The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites ».
- [113] K.U.Schaefer, A.Thiesen, M.Hess, R.kosfeld, Polym.Eng.Sci. **1993**, 16, 1009-1012, « Preparation and characterization of PP-kaolin composite in presence of EPDM ».
- [114] Y.S.Lipatov, Adv.Polym.Sci. **1977**, 22, 1-7, « Interface in polymer matrix composites ».
- [115] P.S.Theocaris, Adv.Polym.Sci., **1985**, 66, 149-153, « The unfolding model for the representation of the mesophase layer on the properties of composites ».
- [116] K.Mai, E.Maeder, M.Muhle, Composites, 1998, 29A, 1111-1115, « High strength, high fracture toughness fiber composites with interface control-A ».
- [117] V.Lacrampe, « Influence du type d'ensimage sur la nature des zones interfaciales dans les matériaux composites polyépoxy / fibres de verre», Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées, Lyon, France, **1992**.
- [118] B.Heikens, J.Polym.Sci., 1984, 21, 2839-2843, « The effect of filler shape on the mechanical properties of composites ».
- [119] B.Puskanzsy, F.Tudos, « Ternary composites polypropylene / elastomer / filler: Tensile and impact properties», Ishida and Elsevier, New York, **1988**.
- [120] F.Collas, G.Seytre, N.Zydowicz, J.P.Bazille, J.P.Cohen Addad, « Etudes des interactions polymères-charge par RMN du solide », résumé de la présentation de la 9<sup>ème</sup> journée nationale sur les composites, Paris, **1994**, disponible sur le site web : <http://www.nte-serveur-univ-lyon1.fr>.
- [121] M.Shaterzdah, « Etude et modélisation physique et mécanisme du comportement viscoélastique et plastique de composites particulaires à matrice polymère ». Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France), **1997**.
- [122] Fiche technique du polypropylène fournie par la société internationale Alcurdia (Espagne).
- [123] C.A.Sperati et W.A.Franta, J.Appl.Polym.Sci. **1983**, 75, 6127-6133, « The effect of chain branching and molecular weight on physical properties ».
- [124] Fiche technique fournie par la firme Witco Corporation (USA), Disponible sur le site web : <http://www.witco.co.Jp.html>.

- [125] Fiche technique fournie par la firme Dow Corning Corporation (USA), Disponible sur le site web : <http://www.dow.co.efpg.com>.
- [126] M.Xanthos, « Reactive extrusion, principles and practices », First Edition, Hanser, New York, 1980.
- [127] R.Khouatra et N.Yadir, « Effet de la modification de surface du carbonate de calcium par un agent de couplage sur les propriétés d'un blend de polypropylène », mémoire de fin d'étude d'ingénieur, Université Ferhat-Abbas de Sétif, **2002**.
- [128] R.Doufnoune, N.Haddaoui, et F.Riahi, J.Polym.Mat., **2008**, 57, 295-318, « Effects of coupling agents on the tensile properties of calcium carbonate filled LDPE compatibilized with maleic anhydride-g-LDPE ».

## RESUME

Le travail présenté porte sur l'effet de l'incorporation d'un peroxyde organique sur les comportements rhéologiques, mécaniques et thermiques de systèmes composites constitués d'une matrice thermoplastique et d'une charge inorganique. L'objectif étant d'améliorer la compatibilité des matériaux étudiés en jouant sur les interactions à l'interface matrice/charge par l'emploi d'agents de couplage multifonctionnels. Ce choix a été fait dans le but de créer des sites actifs superficiels sur les particules minérales capables de construire des liaisons intenses avec la résine polymérique, mais également de développer des interfaces présentant des propriétés variables.

L'investigation a porté sur des composites à base de polypropylène (PP) et de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) modifié par deux organosilanes à savoir : le Silquest A-1100, le Dow Corning Z-6020 et un organozirconate tel que le Ken-React NZ-44. Néanmoins pour pouvoir contrôler la rhéologie du polypropylène et améliorer l'adhésion à l'interface PP/ $\text{CaCO}_3$ , l'introduction du peroxyde de dicumyle dans les différents mélanges s'est avérée nécessaire.

Le dépôt des différents agents de couplage sur le carbonate de calcium a été étudié par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La caractérisation a permis de mettre en évidence le traitement appliqué au solide.

L'étude des propriétés rhéologiques en régime permanent a conduit à la connaissance des lois d'écoulement. Elle a permis de mettre en évidence le caractère pseudoplastique très marqué des composites par rapport à la matrice vierge. L'examen des propriétés mécaniques (traction et résistance au choc montre des comportements typiques des matériaux hybrides.

Les données obtenues lors de l'analyse thermique différentielle ont permis de montrer une variation sensible de la température de fusion et de cristallisation à la présence de la charge ou des agents de couplage. L'analyse thermogravimétrique a montré une amélioration de la stabilité thermique de l'ensemble des composites étudiés en fonction de l'incorporation de la charge et de son traitement de surface.

**Mots clés :** Polypropylène / carbonate de calcium / traitement de surface/ agents de couplage

---

## ABSTRACT

In this work the effect of an organic peroxide on the rheological, mechanical and thermal properties of thermoplastic matrix-inorganic filler composite is investigated. The aim of this study is to improve compatibility of the two constituents of the system by the addition of multifunctional coupling agents. The existence of surface active sites onto the mineral particles creates strong bounding with the polymeric matrix, but also develops various properties at the interface.

In this work, Silquest A-1100 and Dow Corning Z-6020 organosilanes, and Ken-React NZ-44 organozirconate coupling agents were used to modify the filler surface.

The addition of dicumyle peroxide seems to be necessary in controlling PP/ $\text{CaCO}_3$  rheological behaviour and improving the interfacial adhesion.

The filler modified surface has been characterized by Infrared spectroscopy (FTIR). Studying the rheological behaviour is of great importance in flow rules acknowledgement. It helps to determine the pseudoplastic nature of the composites in comparison with the virgin polymer. The mechanical properties characterization (tensile and impact tests) has revealed a typical behavior usually known for hybrid materials.

Differential thermal analysis (DTA) data allowed to put out a sensitive variation of melting and crystallization temperatures due to the presence of filler and coupling agents. Thermogravimetric analysis (TGA) results have shown an improvement in the thermal stability in all the studied systems with increasing the filler content and treatment.

**Key words:** Polypropylene / calcium carbonate / surface treatment / coupling agents.

---

## ملخص

هذا العمل المقدم يتمثل في تأثير إضافة بيروكسيد عضوي على السلوك الريولوجي، الميكانيكي والحراري لنظام المركبات المشكلة أساسا من بلمر حراري وشحنة غير عضوية ( $\text{CaCO}_3$ ).

الهدف من العمل هو تحسين التجانس من مواد اعتمادا على التداخل السطحي بين مادة بلمرية والشحنة باستعمال عوامل ترابط متعددة الوظائف (Silquest A-1100, le Dow Corning Z-6020, Ken-React NZ-44) هذا الاختيار طبق من أجل خلق نقاط فعالة سطحية على جزيئات الشحنة المعدنية قابلة لتكوين روابط الراتينج البلمري وذات خواص متنوعة بين السطوح ، بعد تثبيت عوامل الترابط على ( $\text{CaCO}_3$ ) تمت دراسة الخواص باستعمال (IRTF) وأكدت حدوث عملية التثبيت.

دراسة الخواص الريولوجية (نظام ثابت) سمحت لنا بمعرفة نظام السيولة وكدليل اثبات الخاصية البسيدوبلاستيكية للمركبات مقارنة بالمادة البلمرية الأصلية، من خلال نتائج التحليل للخواص الميكانيكية والحرارية من نسيج المركبات ذات خواص نوعية .

كذلك نتائج تحليل المسح التفاضلي (DSC)، بينت لنا مدى تأثير وجود عامل الترابط من خلال التغيير في درجة التبلور ونقطة الذوبانية (IF) .

**الكلمات المفتاحية :** متعدد البر وبلين/ كربونات الكالسيوم / المعالجة السطحية / عوامل الترابط .