

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 des polymères

Par

BOUFASSA SAMIA

THEME

**Etude des relations morphologie- propriétés de composites hybrides
polymères-charge minérale : applications au renforcement mécanique
du mélange PP/PEHD**

Soutenu le : 04/07/2009

Devant la commission d'examen :

<u>Président :</u>	N. HADDAOUI , Professeur, Université Ferhat ABBAS, Sétif
<u>Rapporteur :</u>	R. DOUFNOUNE , Maître de conférences, Université Ferhat ABBAS, Sétif
<u>Examineur :</u>	B. DJELLOULI , Professeur, Université Ferhat ABBAS, Sétif
<u>Examineur :</u>	M.T. BENANIBA , Professeur, Université Ferhat ABBAS, Sétif

DEDICACE

***A Mon Mari,
A Mes enfants, et
A Toute ma famille***

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat-Abbas, Sétif.

Je tiens d'abord à remercier le bon Dieu, qui m'a donné la force pour accomplir ce travail, ainsi que mon mari qui m'a accordé toute l'aide dont j'avais besoin.

*Je tiens à remercier vivement le **Pr. N.HADDAOUI**, Directeur du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères à l'Université de Sétif, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je désire témoigner au **Dr. R. DOUFNOUNE**, maître de conférences à l'Université FERHAT ABBAS, pour l'honneur qu'elle m'a fait en me confiant ce travail, mes vifs remerciements et mon profond respect.*

*J'adresse à **Mr. KOUARI** et à **Mr I. DIAB** de l'Entreprise de Chiali, l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour leurs aides.*

*Je remercie le **Pr. B. DJELLOULLI** et le **Pr. M.T. BENANIBA** de m'avoir honorés de juger ce travail et participer à mon jury.*

Je n'oublierai pas de remercier toute l'équipe du laboratoire de Génie des Polymères ainsi que toutes mes amies sans citer de noms.

TABLE DES MATIERES

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Table des Matières.....	iii
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xiii
Nomenclature.....	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : MELANGES POLYMERIQUES.....	5
I-1- Introduction.....	5
I-2- Définition.....	5
I-3- Préparation des mélanges de polymères.....	5
I-4- Techniques de mélange.....	6
I-4-1- Malaxage mécanique.....	6
I-4-2- Mélange en solution.....	6
I-5- Les avantages et inconvénients des deux méthodes.....	6
I-6- Utilisation des mélanges dans l'industrie.....	6
I-7- Compatibilité des polymères.....	7
I-8- Notion de miscibilité thermodynamique.....	7
I-9- Modèle mathématique de l'énergie libre de mélange.....	9
I-10- Critère pratique de miscibilité.....	10
CHAPITRE II : LES MELANGES POLYPROPYLENE / POLYETHYLENE	12
II-1- Introduction.....	12
II-2- Origine de l'incompatibilité PP/PE.....	12
II-3- Cristallisation, morphologie et mécaniques des mélanges à base de PP/PEHD.....	13

II-3-1- Cristallisation des mélanges PP/PEHD.....	14
II-3-2- Morphologie des mélanges PP/PEHD.....	15
II-3-3- Propriétés mécaniques des mélanges PP/PEHD.....	15
CHAPITRE III : MORPHOLOGIE DES MELANGES	17
III-1- Morphologie des mélanges.....	17
III-2- Aspect théorique de la morphologie.....	17
III-2-1- Etude de rupture de gouttes.....	18
III-2-2- Etude de la coalescence.....	19
III-3- Aspect pratique de la morphologie.....	20
III-3-1- Développement de la morphologie pendant la mise en œuvre.....	20
III-3-2 - Les différents types de morphologie.....	20
III-3-3- Facteurs fondamentaux affectant la morphologie.....	21
III-3-3-1- Effet du rapport de viscosité sur la morphologie.....	21
III-3-3-2- Effet de la vitesse de cisaillement sur la morphologie.....	21
III-3-3-3- Effet de la concentration sur la morphologie.....	22
III-3-3-4- Effet de la cristallisation sur la morphologie.....	22
III-4- Compatibilité des mélanges hétérogènes.....	22
III-4-1- Objectif de la compatibilisation.....	23
CHAPITRE IV : LES COMPOSITES DE CHARGES PARTICULAIRES	25
IV-1- Introduction.....	25
IV-2- Définition des composites.....	26
IV-3- Caractérisation générales des composites.....	26
IV-4- Classification des composites.....	27
IV-5- Interface et interphase.....	27
IV-5-1- Adsorption physique.....	28

IV-5-2- Nature du mode d'adsorption.....	28
IV-5-3- Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	28
IV-5-3-1- Faibles synergie ou interphase mole.....	29
IV-5-3-2- Fortes synergie ou interphase rigide.....	30
IV-6- Charge particulière.....	30
IV-6-1- Les caractéristiques de la charge.....	31
IV-6-1-1 - La surface spécifique de la charge.....	31
IV-6-1-2- L'activité chimique de surface.....	31
IV-6-1-3- La structure.....	31
IV-6-2- Classification des charges.....	32
IV-6-2-1- Classification selon l'origine.....	32
IV-6-2-2- Classification selon la couleur.....	32
IV-6-2-3- Classification par objectif.....	33
IV-6-3- Les carbonates de calcium.....	33
IV-6-4 Application de carbonate de calcium dans les matériaux plastiques	33
IV-6-5- Traitement de surface de CaCO_3	34
IV-6-5-1 Traitement par les acides gras	35
IV-6-5-2 Traitement par les agents de couplage	35
IV-7- Les agents de couplage.....	35
IV-7-1- Introduction.....	35
IV-7-2- Les organosilanes.....	35
IV-7-3- Procédure d'imprégnation de la charge minérale	36
IV-7-3-1 Méthode I	36
IV-7-3-2 Méthode II	36
IV-7-3-3 Méthode III	38

IV-7-4- Hydrolyse des silanes	38
IV-7-5- Mécanisme de couplage des silanes	39
IV-7-6- illustration de quelques effets des organosilanes sur les propriétés des composites.	42
IV-8- Les organotitanates et/ou les organozirconates.....	44
IV-8-1- Mécanisme de couplage.....	44
IV-8-2- illustration de quelques effets des organotitanates et /ou des organozirconates sur les propriétés des composites	47
Chapitre V : EFFETS DE L'INCORPORATION DES COMPATILISANTS ET DES CHARGES SUR LE COMPORTEMENT GLOBALE DES MELANGES PP/PE	48
Chapitre VI : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....	57
VI-1-Matériaux utilisés.....	57
VI-1-1-Résines.....	57
VI-1-1-1-Polyéthylène haute densité (PEHD)	57
VI-1-1-2-Polypropylène (PP).....	57
VI-1-2-Charge.....	58
VI-1-2-1-Propriétés physico-chimique de la charge.....	58
VI-1-3-Agents de couplage.....	59
VI-1-3-1-Organosilanes.....	59
VI-1-3-2-Organozirconates.....	59
VI-2-Imprégnation du carbonate de calcium.....	60
VI-2-1-Imprégnation du carbonate de calcium avec le silquest A-172.....	60
VI-2-2-Imprégnation du carbonate de calcium avec le Ken-React NZ-12.....	61
VI-3- Elaboration des matériaux composites.....	62
VI-4- Techniques expérimentales.....	63
VI-4-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF).....	63

VI-4-2- Comportement mécaniques des composites.....	64
VI-4-2-1- Essai de choc.....	64
VI-4-2-2- Essai de traction.....	64
VI-4-3- Comportement thermiques des composites.....	65
VI-4-3-1-Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	65
VI-4-4- Rayon X (RX).....	65
VI-4-5- Caractérisation microscopique des composites.....	65
Chapitre VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS	66
VII-1-Mécanisme de fonctionnalisation de CaCO₃ par les agents de couplage.....	66
VII-1-1- Mécanisme de fonctionnalisation du Silquest A-172 avec le carbonate de calcium...	66
VII-1-2-Mécanisme de fonctionnalisation du Ken React NZ-12 avec le carbonate de calcium	69
VII-2- Caractérisation du dépôt des agents de couplage sur le carbonate de calcium.....	70
VII-2-1- Caractérisation du dépôt du Silquest A-172 sur le carbonate de calcium.....	70
VII-2-2- Caractérisation du dépôt de Ken-React NZ-12 sur le carbonate de Calcium.....	70
VII-3- Comportement Mécanique des composites.....	72
VII-3-1- Résistance au choc.....	72
VII-3-2-1- Approches au seuil d'écoulement.....	78
VII-3-2-2- Poursuite de la déformation.....	81
VII-4- Comportement thermique des composites.....	97
VII-4-1-Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	97
VII-5-Caractérisation des composites par diffraction des rayons-X.....	104
VII-6- Caractérisation des composites par microscopie optique.....	111
CONCLUSION GENERALE.....	116
RECOMMANDATIONS	117
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118

LISTE DES FIGURES

- Figure I-1:** Variation de l'énergie libre d'un mélange binaire en fonction de la composition
- Figure I- 2:** Modèle de réseau de FLORY
- Figure I-3:** Illustration de l'influence de l'énergie d'interaction entre polymère Λ_{AB} sur la structure et les propriétés des mélanges
- FigureII-1:** Structure chimique de PE et de PP
- Figure III-1:** Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires
- Figure III-2:** Types des morphologies possibles dans le mélange polymérique
- FigureIII-3:** Evolution **(a)** de la contrainte limite et **(b)** de l'élongation à rupture et **(c)** du module de Young en fonction de la composition pour différents mélanges PP/PEHD avec des taux croissants de copolymère à bloc PP-PE.
- Figure III-4:** Développement de la morphologieet l'effet de la compatibilisation dans un mélange de polymère immiscible
- Figure IV-1:** Matériau composite
- Figure IV-2:** Evolution de la quantité liée de Silquest A-1100 sur le carbonate de calcium en fonction de la concentration initiale et du mode de traitement
- Figure IV-3:** Evolution de la quantité liée du Dow Corning Z-6020 sur le carbonate de calcium en fonction de la concentration initiale et du mode de traitement
- Figure IV-4:** Schémas d'hydrolyse d'une molécule d'organosilane
- Figure IV-5:** Mécanisme de couplage des molécules de silanes avec la charge
- Figure IV-6:** Couplage de la matrice avec la charge traitée
- Figure IV-7:** Structure et liaison interfaciale du 3-aminopropyltriéthoxy silane hydrolysé à la structure de CaCO_3
- Figure IV-8:** Représentation du réseau de silane en surface d'une fibre de verre E (---) liaisons hydrogènes ; $\text{R}=\text{NH}_2 (\text{CH}_2)_3$
- Figure IV-9:** Réaction d'un agent de couplage titanate à la surface d'une substance inorganique porteuse de protons
- Figure IV-10:** Représentation schématique du mécanisme de couplage entre une surface organique et un polymère organique en présence d'une quantité excessive de titanate

- Figure IV-11:** Evolution du module des systèmes composites PP/ CaCO₃ traité avec différentes concentrations de Lica 12
- Figure V-1:** La morphologie de PP/ PEHD **(a)** sans compatibilisant **(b)** avec compatibilisant (EPDM)
- Figure V-2:** Diminution du rayon de volume moyen des mélanges PP/PEHD (80/20) avec L'ajout de différents compatibilisants (EPDM, EVA et SEBS)
- Figure V-3:** Spectre de relaxation de PP/PEHD (80/20) compatibilisé avec 10% d' EPDM
- Figure V-4:** Morphologie des mélanges (H₁₀-H₉₀) obtenues par (SEM)
- Figure V-5:** Micrographes de PP/PEHD avec CaCO₃ non traité **(a)** et traité avec le Lica 12 **(b)**
- Figure V-6 :** Micrographies obtenues au MEB pour différentes concentrations en PP-g-MA
- Figure V-7:** Micrographes de PP/ PEHD avec deux tailles de CaCO₃ **(a)** 3.0 µm, **(b)** 1.8 µm
- Figure VI-1:** Organigramme de l'imprégnation de CaCO₃ avec le Silquest A-172
- Figure VI-2:** Organigramme de l'imprégnation de CaCO₃ avec le Ken –React NZ-12
- Figure VI-3:** Organigramme de la méthodologie expérimentale
- Figure VII-1 :** Interactions possibles entre le Silquest A-172 en une surface de CaCO₃
- Figure VII-2:** Spectres IRTF **(a)** Silquest A-172 pur, **(b)** CaCO₃ brut et **(c)** CaCO₃ traité avec le Silquest A-172
- Figure VII-3:** Spectres IRTF **(a)** Ken-React NZ-12 pur, **(b)** CaCO₃ brut et **(c)** CaCO₃ traité avec le Ken-React NZ-12
- Figure VII-4:** Variation de la résilience des composites M₁ (20/80) en fonction de taux de CaCO₃ brut et traité avec le Silquest A-172
- Figure VII-5:** Variation de la résilience des composites M₁ (20/80) en fonction de taux de CaCO₃ brut et traité avec le Ken-React NZ-12
- Figure VII-6:** Variation de la résilience des composites M₂ (50/50) en fonction de taux de CaCO₃ brut et traité avec le Silquest A-172
- Figure VII-7:** Variation de la résilience des composites M₂ (50/50) en fonction de taux de CaCO₃ brut et traité avec le Ken-React NZ-12
- Figure VII-8:** Variation de la résilience des composites M₃ (80/20) en fonction de taux de CaCO₃ brut et traité avec le Silquest A-172

- Figure VII-9 :** Variation de la résilience des composites M_3 (80/20) en fonction de taux de CaCO_3 brut et traité avec le Ken-React NZ-12
- Figure VII-10 :** Variation de la résilience a_k des différents composites en fonction de taux de CaCO_3 brut et traité avec 0.6% d'agents de couplage
- Figure VII-11:** Variation de la résilience a_k des différents composites en fonction de taux de CaCO_3 brut et traité avec 1 % d'agents de couplage
- Figure VII-12:** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des composites M_1 (80/20) en fonction des taux de CaCO_3 , brut et traité avec les agents de couplage.
- Figure VII-13:** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des composites M_2 (50/50) en fonction des taux de CaCO_3 , brut et traité avec les agents de couplage
- Figure VII-14:** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des composites M_3 (20/80) en fonction des taux de CaCO_3 , brut et traité avec les agents de couplage
- Figure VII-15:** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents composites avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec 0.6% d'agents de couplage
- Figure VII-16 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec 1 % d'agents de couplage
- FigureVII-17:** Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges M_1 en fonction du taux de CaCO_3 (% Vol) : Non traité $\square$; 1% A-172 $\diamond$; 0.6% A-172 $\star$; 1% NZ-12 $\triangle$; 0.6% NZ-12 $+$
- Figure VII-18:** Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges M_2 (50/50) en fonction des taux de CaCO_3 (% Vol) : Non traité $\square$; 1% A-172 $\diamond$; 0.6% A-172 $\star$; 1% NZ-12 $\triangle$; 0.6% NZ-12 $+$
- FigureVII-19:** Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges M_3 (80/20) en fonction des taux de CaCO_3 (% Vol) : Non traité $\square$; 1% A-172 $\diamond$; 0.6% A-172 $\star$; 1% NZ-12 $\triangle$; 0.6% NZ-12 $+$
- FigureVII-20:** Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_1 / CaCO_3 brut et traité avec 0.6 % des deux agents de couplage
- FigureVII-21:** Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_1 / CaCO_3 brut et traité avec 1 % des deux agents de couplage

- Figure VII-22:** Variation de la force en fonction de l'allongement des composites $M_2/ CaCO_3$ brut et traité avec 0.6 % des deux agents de couplage
- Figure VII-23:** Variation de la force en fonction de l'allongement des composites $M_2 / CaCO_3$ brut et traité avec 1 % des deux agents de couplage
- Figure VII-24:** Variation de la force en fonction de l'allongement des composites $M_3/ CaCO_3$ brut et traité avec 0.6 % des deux agents de couplage
- Figure VII-25:** Variation de la force en fonction de l'allongement des composites $M_3/ CaCO_3$ brut et traité avec 1 % des deux agents de couplage
- Figure VII-26:** Variation de la contrainte à la rupture relative des composites M_1 (20/80) en fonction des taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les agents de couplage
- Figure VII-27:** Variation de la contrainte à la rupture relative des composites M_2 (50/50) en fonction des taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les agents de couplage
- Figure VII-28:** Variation de la contrainte à la rupture relative des composites M_3 (80/20) en fonction des taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les agents de couplage
- Figure VII-29:** Variation de la déformation à la rupture relative des composites M_1 avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage
- FigureVII -30 :** Variation de la déformation à la rupture relative des composites M_2 avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage
- Figure VII-31 :** Variation de la déformation à la rupture relative des composites M_3 avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage
- Figure VII-32 :** Variation du module relative des composites M_1 (20/80) avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage
- Figure VII-33 :** Variation du module relative des composites M_2 (50/50) avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage
- Figure VII-34 :** Variation du module relative des composites M_3 (80/20) avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage
- Figure VII-35 :** Variation du module des différents composites en fonction du taux de $CaCO_3$ brut et traité avec 0.6 % d'agents de couplage
- Figure VII-36 :** Variation du module des différents des composites en fonction du taux de $CaCO_3$ brut et traité avec 1 % d'agents de couplage
- Figure VII-37 :** Variation de l'enthalpie de fusion des composites $M_1 / 8\% CaCO_3$ traité avec les agents de couplage en fonction de la température

- Figure VII-38 :** Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_2 / 8% CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température
- Figure VII-39 :** Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_3 / 8% CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température
- Figure VII-40 :** Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_1 / 16% CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température
- Figure VII-41 :** Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_2 / 16 % CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température
- Figure VII-42 :** Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_3 / 16 % CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température
- Figure VII-43:** Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M_1 / 8 % CaCO_3 traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage
- Figure VII-44 :** Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M_1 / 16 % CaCO_3 traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage
- Figure VII-45 :** Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M_2 / 8 % CaCO_3 traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage
- Figure VII-46:** Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M_2 / 16 % CaCO_3 traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage
- Figure VII-47 :** Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M_3 / 8 % CaCO_3 traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage
- Figure VII-48 :** Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M_3 / 16 % CaCO_3 traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage
- Figure VII-49 :** Photographies au microscope optique du **(a)** PP, **(b)** PEHD, **M=** PP/PEHD, **(c)** M_1 (20/80), **(d)** M_2 (50/50), **(e)** M_3 (80/20)
- Figure VII-50 :** Photographies au microscope optique des composites M_1 (20/80): **(a)** 8% CaCO_3 , **(b)** 16% CaCO_3 , **(c)** 8% CaCO_3 / 1% A-172, **(d)** 16% CaCO_3 / 1% A-172, **(e)** 8% CaCO_3 / 1% NZ-12, **(f)** 16% CaCO_3 / 1% NZ-12
- Figure VII-51 :** Photographies au microscope optique des composites M_2 (50/50): **(a)** 8% CaCO_3 , **(b)** 16% CaCO_3 , **(c)** 8% CaCO_3 / 1% A-172, **(d)** 16% CaCO_3 / 1% A-172, **(e)** 8% CaCO_3 / 1% NZ-12, **(f)** 16% CaCO_3 / 1% NZ-12
- Figure VII-52 :** Photographies au microscope optique des composites M_3 (80/20): **(a)** 8% CaCO_3 , **(b)** 16% CaCO_3 , **(c)** 8% CaCO_3 / 1% A-172, **(d)** 16% CaCO_3 / 1% A-172, **(e)** 8% CaCO_3 / 1% NZ-12, **(f)** 16% CaCO_3 / 1% NZ-12

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V-1:	Propriétés mécaniques des différents mélanges de PP / PEHD
Tableau V-2:	Propriétés mécaniques de PP / PEHD / nf - EPR / CaCO ₃
Tableau VI-1:	Les principales caractéristiques de PEHD
Tableau VI-2:	Les principales caractéristiques de PP
Tableau VI-3:	La composition chimique de CaCO ₃
Tableau VI-4:	Les principales caractéristiques physiques de CaCO ₃
Tableau VI-5:	Les principales caractéristiques du Silquest A-172
Tableau VI-6 :	Les principales caractéristiques du Ken-React NZ-12
Tableau VII-1:	Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites M ₁ / CaCO ₃ / Agents de couplage
Tableau VII-2 :	Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites M ₂ / CaCO ₃ / Agents de couplage
Tableau VII-3 :	Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites M ₃ / CaCO ₃ / Agents de couplage
Tableau VII-4:	Taux de cristallinité des composites M ₁ /CaCO ₃ /Agent de couplage déterminé par RX
Tableau VII-5:	Taux de cristallinité des composites M ₂ /CaCO ₃ /Agent de couplage déterminé par RX
Tableau VII-6:	Taux de cristallinité des composites M ₃ /CaCO ₃ /Agent de couplage déterminé par RX

NOMENCLATURE UTILISEE

PEHD:	Polyéthylène Haute Densité
PP:	Polypropylène
EPDM:	Copolymère Ethylène- propylène- Diène Monomère
LDPE:	Polyéthylène Basse Densité
SEBS:	Copolymère à blocs Styrène- Ethylène- Butadiène- Styrène
EVA:	Copolymère Ethyle -Vinyle- Acétate
EPR:	Caoutchouc Ethylène- Propylène
r PEHD:	Polyéthylène Haute Densité recyclé.
nf - EPR:	Caoutchouc Ethylène- Propylène non fonctionnalisé
PS:	Polystyrène
PB:	Polybutadiène
PVA:	Polyvinyle Acétate
<u>PET :</u>	Poly (éthylène téréphtalate)
PαMeS:	Poly (α - Méthyle Styrène)
PMMA:	Poly (Méthacrylate de Méthyle)

INTRODUCTION GENERALE

Les mélanges de polymères constituent actuellement un point fort de l'innovation et du développement dans le domaine des matériaux plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples ou plurifonctionnels, les chercheurs ont développés toute une gamme de mélanges de polymères.

Développer un mélange à partir de polymères existants revient considérablement moins cher que mettre au point une nouvelle molécule. En effet, une mise en œuvre assez simple (mélangeur interne, extrudeuse..) comparée à une synthèse chimique parfois plus coûteuse, moins flexible et moins accessible, rend ces mélanges très intéressants. On peut aussi penser qu'un mélange de polymères connu sera plus facilement accepté par le transformateur et l'utilisateur qu'un matériau nouveau. Enfin le principal avantage des mélanges est d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur une même molécule, avec possibilité de fabriquer un matériau sur mesure. Dans certains cas, il est possible de faire varier les propriétés du matériau de façon continue avec la composition, dans d'autres cas, on observe un synergisme.

Si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas évidente : la réalisation de mélanges est un processus complexe. La non miscibilité des polymères entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Heureusement, on sait aujourd'hui qu'il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité pour obtenir d'excellentes propriétés. Au contraire une dimixion et une morphologie biphasique contrôlée peuvent être à l'origine de synergies surprenantes. Comme dans le domaine des polymères chargés, les propriétés du matériau seront conditionnées par la qualité et la nature de l'interface entre les constituants. La compatibilisation est une notion vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci ; comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange. L'objectif principal est le contrôle de la morphologie (distribution de tailles de phases, nature et composition de phases, adhésion interfaciale) [1].

Il est bien connu que l'adhésion interfaciale contrôle les propriétés mécaniques, telles que la résistance au choc et à la rupture. Les caractéristiques rhéologiques, les conditions de transformations et la résistance chimique sont aussi associés aux phénomènes d'adhésion.

Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre phases, impliquent l'ajout d'un tiers-corps qui assure le contrôle et la stabilisation de la morphologie par réaction ou co-interaction entre les sites sur chacune des phases en présence. Ce produit à différentes appellations : agent de couplage, promoteur d'adhésion, agent comptabilisant interfacial. Dans tout les cas, cet agent induit une diminution de la tension interfaciale.

Le polypropylène et le polyéthylène comptent parmi les polymères les plus répandus et constituent en conséquence une part importante des déchets plastiques industriels et mélanges pour lesquels des méthodes de recyclage devront être développés. Difficiles à séparer dans un processus de tri et incompatibles, leur simple mélange physique à l'état fondu conduit à de faibles propriétés mécaniques des mélanges PP/PE de part la faible adhésion interfaciale et la morphologie grossière obtenue. La compatibilisation par extrusion réactive peut constituer une voie d'amélioration de la compatibilité de ces deux polymères non miscibles et par là conduire à des mélanges ayant un comportement mécanique intéressant. Des travaux de recherches rapportent une compatibilisation avec l'utilisation des charges particulières et des peroxydes [2]. Une telle voie est délicate à contrôler puisqu'elle passe par la maîtrise de la dispersion des charges et la dégradation du polypropylène. Les études menées au laboratoire ont clairement mis en évidence le rôle joué par l'interface polymère-charge et par les aspects de surface des particules et de leur dispersion. Un bon renforcement nécessite une interaction entre les sites actifs présents à la surface des particules et certains groupements fonctionnels du polymère. De plus, une mauvaise dispersion limite le potentiel renforçant d'une charge donnée.

Au cours des dernières années, les polymères composites ont suscité un très vif intérêt. La compréhension des mécanismes moléculaires impliqués dans des polymères, a conduit à la recherche de nouveaux matériaux à propriétés mécaniques données obtenus en jouant sur l'interface polymère-charge.

Parmi tous les systèmes composites en développement les polyoléfinés renforcés par des particules inorganiques ont été qualifiés de borne inférieure en matière de renforcement mécaniques. En effet, il est reconnu que le comportement mécanique des composites particuliers dépend fortement de la liaison interfaciale. Or les caractéristiques de ces liaisons (ou l'interface) sont fonctions de plusieurs paramètres.

La plupart des charges ont une surface polaire et sont chimiquement inertes vis-à-vis du polymère. Donc, afin d'assurer le contact entre la charge et le polymère et aussi faciliter la dispersion des particules au sein de la matrice, on procède à son traitement par des agents de couplage. Ce traitement peut augmenter l'énergie adhésive entre la charge et le polymère jusqu'à ce que l'interface devienne aussi résistante que le polymère lui-même. Dans ce cas le composite présente des propriétés améliorées.

En fonction du caractère chimique des composants, différents agents de couplage ont été utilisés pour consolider l'interface, avec une dominance pour les silanes et les titanates dont le rôle est de lier la charge à la matrice polymérique par des liaisons covalentes [3].

Dans le cas du couple PP/PEHD la charge s'incorpore difficilement et tend à s'agglomérer dans le mélange incompatible du fait de leurs natures chimiques différentes. En effet, la chimie de surface des charges inorganique permet grâce à différents traitements de surface de moduler l'activité chimique de celles-ci et ainsi de contrôler les interactions entre la charge et le mélange polymérique.

De ce fait, notre contribution a pour objectif d'améliorer la compatibilité des matériaux composites hybrides constitués d'un mélange de deux polyoléfinés (PP/PEHD) initialement incompatibles et de charge particulaire (CaCO_3) traité en surface avec deux agents de couplages à savoir : (l'organosilane vendu sous la désignation Silquest A-172 et l'organozirconate commercialisé sous la référence Ken-React NZ-12). Le but étant d'étudier les relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques des composites. Cette mémoire comporte sept chapitres :

Le **premier chapitre** est consacré à une synthèse bibliographique sur les mélanges polymériques. Il comporte une présentation générale sur la thermodynamique des mélanges et quelques notions sur la miscibilité et la compatibilité.

Le **deuxième chapitre** décrit les mélanges à base de PP/PEHD, il illustre l'origine de l'incompatibilité de ces deux polymères ainsi que la morphologie du système étudié. Il expose également quelques travaux de recherches permettant la description surtout des propriétés mécaniques du mélange polyoléfinique.

Le **troisième chapitre** expose quelques notions sur la morphologie, sont développés essentiellement les aspects théoriques et pratiques ainsi que les facteurs fondamentaux affectant la morphologie des mélanges PP/PEHD.

Le **quatrième chapitre** donne une présentation générale sur les caractéristiques des composites ainsi que les charges particulières. L'intérêt porte sur l'influence de l'incorporation des particules sur les propriétés globales des composites. Une attention particulière a été accordée aux différents traitements de surface appliqués sur la surface des charges. Plus particulièrement, il a été mis l'accent sur quelques travaux de recherches décrivant les synergismes issus des modifications chimiques apportées par les agents de couplage sur les propriétés mécaniques des composites.

Le **cinquième chapitre** est consacré aux effets de l'incorporation des compatibilisants et des charges sur le comportement globale des mélanges PP/PE. Quelques travaux de recherches ont été exposés afin de mieux cerner les techniques et les phénomènes décrivant les interactions spécifiques pouvant être générées dans l'interface.

Le **sixième chapitre** décrit la méthodologie expérimentale ainsi que quelques techniques mises en œuvre pour la caractérisation des matériaux étudiés. Ceux-ci concernent d'une part, les essais mécaniques (traction et choc), thermique (DSC) et d'autre part, les essais spectroscopiques (IRTF et RX) et morphologique (microscopie optique).

Le **septième chapitre** est consacré à l'ensemble des résultats trouvés et à leur interprétation ainsi qu'une conclusion générale et des recommandations.

CHAPITRE I

MELANGES POLYMERIQUES

I-1-Introduction

Depuis de longues années, les études sur la structure et les propriétés des systèmes polymériques ont reçu beaucoup d'intérêt. Ces matériaux, formés par combinaison de deux ou plusieurs polymères par des méthodes variées permettent d'atteindre des améliorations considérables dans les propriétés physiques, dans la transformation et même une réduction dans le coût de production par le mélange de matériaux appropriés. Les propriétés des produits résultants dépendent de la morphologie des deux polymères, qui dépend à son tour de leur compatibilité. La plupart des mélanges sont incompatibles et, même s'ils sont compatibles à l'état fondu, ils présentent une séparation de phase lors du processus de refroidissement.

I-2-Définition

Les mélanges sont des polymères et/ou copolymères chimiquement différents, ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de fabrication. Ils peuvent être classifiés suivant la miscibilité et la morphologie (amorphe, semi-cristallin, cristallin) mais aussi de la méthode de préparation (mécanochimique – thermomécanique, solvation) [4].

I-3-Préparation des mélanges de polymères

Il existe trois voies principales pour préparer de nouveaux matériaux polymères :

1- Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouvelles méthodes de polymérisation.

2- Copolymérisation d'au moins deux monomères. Les propriétés du matériau final sont liées à sa structure.

- ✓ Copolymère statistique : extension de la fenêtre d'utilisation des homopolymères correspondants.
- ✓ Copolymère à blocs : système hétérogène (exemple : élastomères thermoplastiques).

3- Mélange de deux polymères ou plus :

- ✓ Mélanges de polymères miscibles : propriétés moyennes par rapport aux homopolymères qui les composent ;
- ✓ Mélanges de polymères immiscibles : systèmes hétérogènes, propriétés intéressantes et parfois inattendues.

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples.

I-4-Techniques de mélange

La structure des mélanges polymériques est très étroitement dépendante de la technique utilisée pour les préparer :

I-4-1-Malaxage mécanique

Dans cette méthode, la température de transformation doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est semi-cristallin ou cristallin). Pour que la dispersion soit efficace, les forces de cisaillement engendrées par le malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle des mélanges.

I-4-2-Mélange en solution

Le mélange peut être réalisé à partir de la mise en solution des deux polymères dans un même solvant. Si les deux solutions sont miscibles, le mélange se fait dans des conditions idéales. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par évaporation du solvant, ou par co-précipitation.

I-5-Avantages et inconvénients des deux méthodes

La technique de malaxage mécanique paraît comme la technique la plus utilisée industriellement, cette méthode permet une bonne dispersion d'une phase dans l'autre grâce aux forces de cisaillements engendrés par le malaxage, par contre la deuxième méthode semble être plus coûteuse.

I-6-Utilisation des mélanges dans l'industrie

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que :

- La réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux);
- La réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût;
- La diminution du nombre de grades à produire et des stocks;
- L'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique et chimique).

I-7-Compatibilité des polymères

Selon **TAGER** [5], Le terme compatibilité était utilisé pour les mélanges homogènes ayant de bonnes propriétés mécaniques. Il reflète la solubilité mutuelle des composants et la formation d'une solution vraie. Mais il est difficile d'estimer cette solubilité à l'état solide des deux polymères. Alors en premier lieu, la compatibilité des polymères a été estimée en solution. Dans ce cas, lorsque la solution reste claire, il est supposé que les polymères sont compatibles, mais lorsqu'elle devient trouble et se sépare en deux couches, ils sont incompatibles. L'utilisation de cette méthode pour étudier 78 paires de polymères conduisait à l'obtention de 3 paires seulement qui sont compatibles, même si les polymères sont similaires l'un à l'autre par la structure chimique, ils se séparent en solution. Il s'ensuit donc que la compatibilité est une exception quant à l'incompatibilité, elle restera une règle générale.

Jusqu'à présent, il n'existe pas une dénomination unique pour les termes solubilité, compatibilité et miscibilité. **OLABISI** et al [6] considèrent que la solubilité est un terme valable au mélange solvant-solvant, ou polymère-solvant, qui forme une seule phase, tandis que le terme miscibilité est valable au mélange polymère-polymère qui présente un système monophasique stable.

On peut avoir une miscibilité totale comme dans le cas du mélange PS / PαMeS où la miscibilité en toute proportion est atteinte lorsque chacun des deux composés possèdent un poids moléculaire inférieur à 75000 g/mole [7]. Ainsi qu'une miscibilité limitée lorsqu'une forte adhésion entre les deux polymères s'exerce à l'interface. On peut distinguer la non-miscibilité (immiscibilité) si le mélange se manifeste comme un système biphasique ou polyphasique. Dans ce cas, les deux polymères peuvent être compatibles et forment un système micro-hétérogène de grande adhésion entre les constituants, ou non compatibles et forment un système macro-hétérogène.

Dans son sens industriel, la compatibilité est reliée à la facilité de fabrication et à la résistance pour la séparation de phase durant le refroidissement à partir d'un mélange fondu homogène ou hétérogène [6].

I-8 - Notion de miscibilité thermodynamique

La notion de miscibilité est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélanges s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \dots\dots\dots (I.1)$$

Dans l'équation I.1, ΔG_m représente l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

La **Figure I-1** montre trois dépendances possibles, pour lesquelles l'énergie libre de mélange peut varier avec la composition du mélange binaire, exprimée en fraction volumique Φ d'un des constituants.

Dans le cas **(i)**, l'énergie libre de mélange est toujours positive et les deux composants ne sont jamais miscibles, quelles que soient les proportions.

Dans le cas **(iii)**, c'est l'inverse qui se produit et les composants sont complètement miscibles en toute proportion.

Néanmoins, une énergie libre de mélange négative est une condition nécessaire, mais insuffisante, pour qu'un mélange homogène ne démixe pas, comme l'illustre le cas **(ii)** dans cette configuration, le mélange peut développer des niveaux d'énergies faibles en se séparant en deux phases, ceci résulte de la miscibilité partielle pour certaines valeurs de la composition. Le critère complet pour avoir une miscibilité totale devient :

$$\Delta G_m < 0 \text{ et } [\partial^2 \Delta G / \partial \Phi^2]_{T,P} > 0 \dots\dots\dots \text{(I.2)}$$

L'expression **(I-2)** doit être vérifiée sur toute la gamme de composition. La deuxième inégalité permet de s'assurer de l'absence de point d'inflexion sur la courbe.

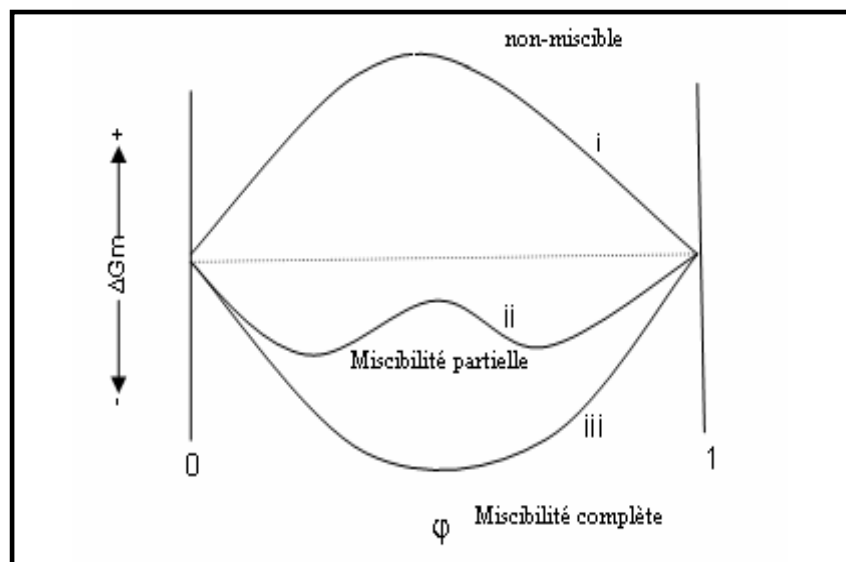


Figure I-1 : Variation de l'énergie libre d'un mélange binaire en fonction de la composition [8]

L'entropie de mélanges, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est positif, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négatif ou proche de zéro.

I-9-Modèle mathématique de l'énergie libre de mélange (ΔG_m)

La théorie de **Flory-Huggins** [9] permet de calculer l'énergie libre d'un mélange de polymères. Il est traité comme une solution régulière. Le mélange est représenté sur un maillage régulier **Figure I-2** ou chaque nœud est occupé par une unité d'une chaîne macromoléculaire. Différentes hypothèses simplificatrices ont été utilisées dans le développement de ce modèle:

- ❖ Isomolécularité des chaînes (les chaînes ont presque la même longueur);
- ❖ Chaînes idéales (modélisation des chaînes par une marche au hasard sur le réseau);
- ❖ Système incompressible;
- ❖ Interaction effective entre les monomères constante dans l'ensemble du système (forces de type London et Van der Waals).

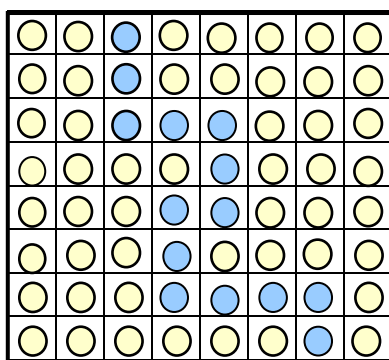


Figure I-2 : Modèle de réseau de FLORY [9]

Dans le modèle de **Flory-Huggins**, l'énergie libre de mélange de deux polymères, polymère **A** et polymère **B**, est alors donnée par l'équation :

$$\Delta G_m = kT (\theta_A/N_A \ln \theta_A + \theta_B / N_B \ln \theta_B + X_{AB} \theta_A \theta_B) \dots \dots \dots (I.3)$$

Où θ_A et θ_B sont les fractions volumiques des motifs constitutifs **A** et **B**, X_{AB} le paramètre d'interaction de **Flory** qui caractérise l'interaction effective entre un motif **A** et un motif **B**, N_A et N_B les degrés de polymérisation des polymères **A** et **B**, **k** est la constante de Boltzmann et **T** représente la température absolue.

Le paramètre d'interaction de Flory, X_{AB} , peut être exprimé à partir de la variation d'énergie consécutive au remplacement d'une liaison A-A et d'une liaison B-B par deux liaisons A-B :

$$kT X_{AB} = \xi_{AB} - \frac{1}{2} (\xi_{AA} + \xi_{BB}) \dots \dots \dots (I.4)$$

Où ξ_{AB} est l'énergie d'interaction entre **A** et **B**, ξ_{AA} et ξ_{BB} sont les énergies d'interaction entre deux motifs **A** et **B**.

I-10-Critère pratique de miscibilité

La relation **I.2** peut être modifiée pour faire apparaître un critère pratique de miscibilité, Λ_{AB} , la densité d'énergie libre du mélange (par cm³) est donné par l'équation :

$$\Delta G = RT [\theta_A / V_A \ln \theta_A + \theta_B / V_B \ln \theta_B] + \Lambda_{AB} \theta_A \theta_B \dots \dots \dots (I.5)$$

Où Λ_{AB} est l'énergie d'interaction entre les polymères **A** et **B**, V_A et V_B constituent les volumes molaires des motifs **A** et **B**. En fonction de la valeur de Λ_{AB} , on distingue trois cas, la **Figure I-3** est l'illustration de l'influence de l'énergie d'interaction entre polymères sur la structure et les propriétés des mélanges:

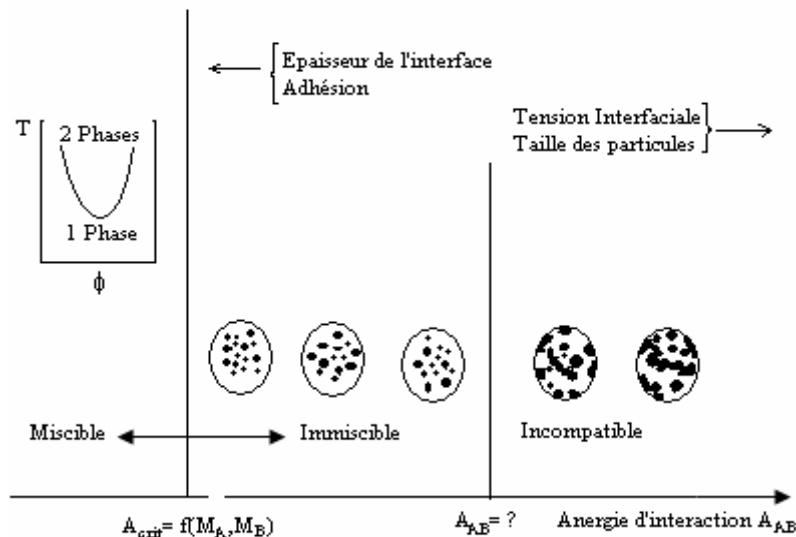


Figure I-3 : Illustration de l'influence de l'énergie d'interaction entre polymère Λ_{AB} sur la structure et les propriétés des mélanges [4]

- Si $\Lambda_{AB} < \Lambda_{crit}$, le mélange est thermodynamiquement miscible. La valeur Λ_{crit} dépend entre autre de la nature et de la masse molaire des constituants.
- Si $\Lambda_{AB} \geq \Lambda_{crit}$, les composants du mélange sont immiscibles, le système est constitué de deux phases. La tension interfaciale est cependant faible, une bonne dispersion peut donc être obtenue. L'interface entre phases est large, l'adhésion est forte, le mélange présente alors de bonnes propriétés et est dit compatible.
- Si $\Lambda_{AB} \gg \Lambda_{crit}$, la tension interfaciale est plus forte, la dispersion est mauvaise (inclusion de grande taille). L'adhésion entre phases est faible et l'interface très fine. Les propriétés de ce mélange, dit incompatible, sont faibles.

Λ_{AB} est un paramètre d'interaction empirique entre les polymères qui composent le mélange. Il dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. Il peut être calculé à partir des paramètres de solubilité d'Hildebrand par la relation :

$$\Lambda_{AB} = V_r / RT (\delta_A - \delta_B)^2 \dots\dots\dots (I.6)$$

Où δ_A et δ_B sont les paramètres de solubilité des polymères **A** et **B**, V_r est le volume molaire de référence, **R** est la constante des gaz parfaits, **T** est la température absolue [9].

CHAPITRE II

LES MELANGES POLYPROPYLENE / POLYETHYLENE

II-1-Introduction

Les mélanges polypropylène/polyéthylène sont étudiés depuis de nombreuses années. Les mélanges à matrice polypropylène ont surtout attiré l'attention des chercheurs universitaires et industriels, du fait de l'intérêt commercial que représente l'amélioration de la résistance aux chocs de ce polymère à basse température. A cette fin, la voie qui consiste à mélanger le polypropylène avec un composé de plus basse température de transition vitreuse ou de plus grande ductilité (élastomères, PE...) a été beaucoup exploitée.

Malgré des structures chimiques très similaires, le polypropylène et le polyéthylène sont immiscibles et incompatibles dans la majorité des cas. Leurs mélanges présentent des propriétés mécaniques souvent peu intéressantes et imprévisibles, du fait de l'influence sur celles-ci de nombreux paramètres tels que la morphologie et la cristallinité. Afin d'améliorer les propriétés des mélanges, des méthodes de compatibilisation ont été développées. Elles permettent en général d'améliorer l'une des propriétés (résistance aux chocs, par exemple), au détriment d'une autre (rigidité, par exemple) [10].

II-2-Origine de l'incompatibilité PP/PE

Le polypropylène et le polyéthylène sont deux polyoléfines. Ils sont donc constitués de chaînes hydrocarbonées saturées. Les structures chimiques de ces deux polymères sont données sur la [Figure II-1](#)

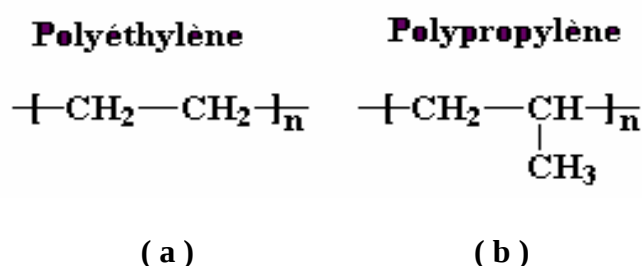


Figure II-1 : Structure chimique de PE et de PP [10]

Commercialement, il existe un type principal de polypropylène et plusieurs types de polyéthylènes qui se distinguent par le nombre et la longueur des branchements portés par la chaîne principale :

- Le polypropylène isotactique (iPP), dans lequel, les groupements méthyle sont tous orientés du même côté de la chaîne. La cristallinité du polypropylène dépend, entre autre, de sa stéréorégularité et de la longueur de ses chaînes.
- Le polyéthylène haute densité (PEHD) est généralement obtenu par catalyse Ziegler-Natta, il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements.
- Le polyéthylène basse densité (PEBD) est synthétisé par voie radicalaire sous pression, ces chaînes portent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire.

Malgré la similarité chimique de leurs chaînes et des paramètres de miscibilité très proches (16.8 et $17 \text{ (J / cm}^3\text{)}^{1/2}$ pour le PP et le PE respectivement), le polypropylène et le polyéthylène sont immiscibles. **Wignall** et al [11] ont été les premiers à mettre en évidence la séparation de phases à l'état fondu dans un mélange polypropylène / polyéthylène, par des mesures de diffraction des neutrons aux petits angles. Cependant, même si ces mélanges sont immiscibles au repos, il a été montré plus récemment que sous des conditions de température élevée et de gradient de cisaillement important, le PP et le PEHD pouvaient être miscibles l'un dans l'autre. Il semblerait que cette miscibilité, tout au moins partielle, dépend en partie de la structure du polyéthylène mélangé au polypropylène [12].

Une séparation de phase est de toute façon toujours observée lors du refroidissement du mélange, quelle que soit la composition de celui-ci. Celles-ci est liée à la cristallisation séparée des deux polymères. En effet, même s'ils cristallisent tous deux dans une structure lamellaire et une morphologie sphérulitique, les deux polymères cristallisent lors du refroidissement sous des formes différentes. Le polyéthylène cristallise sous une forme **orthorhombique**, alors que le polypropylène peut cristalliser sous deux formes, l'une **α -monoclinique** et l'autre **β -hexagonale** (et même éventuellement une troisième forme γ sous certaine condition de cisaillement).

De plus, même si aucune répulsion n'existe entre les deux types de chaînes, aucune interaction spécifique ne peut intervenir entre les carbones saturés qui les composent. Ainsi, en plus d'être immiscibles, les mélanges PP / PE sont souvent incompatibles, leurs propriétés sont en général non intéressantes par rapport à celles des homopolymères purs qui les composent [12,13].

II-3-Cristallisation, morphologie et mécanique des mélanges à base de PP/PEHD

Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés d'un mélange polypropylène / polyéthylène dépendent non seulement des caractéristiques propres à chaque phase

et de la composition du système, mais aussi de l'adhésion entre les phases et de la morphologie, comme dans tous les mélanges de polymères incompatibles. Ainsi elles sont liées à :

- ✓ La structure macromoléculaire des chaînes en présence (possibilité d'enchevêtrement à l'interface, miscibilité partielle...);
- ✓ Le rapport de viscosités entre les phases;
- ✓ Les conditions de mise en œuvre (nature du procédé, température...), dans le sens où elles influent sur la morphologie du mélange;
- ✓ Les traitements thermiques et le vieillissement subis par le système après sa mise en œuvre. Un refroidissement rapide peut par exemple piéger des macromolécules aux interfaces, alors qu'un refroidissement lent ou un recuit favorise l'organisation des phases en présence. Le traitement thermique et le vieillissement influencent également la cristallinité.

II-3-1-Cristallisation des mélanges PP/PEHD

Les mélanges PP/PEHD sont extrêmement complexes d'un point de vue de la cristallisation. Il existe au moins deux phases cristallines et deux phases amorphes. Même s'il peut être mis en évidence qu'aucune cocrystallisation n'a lieu dans les mélanges polypropylène / polyéthylène haute densité, il ressort de façon évidente de la littérature que la cristallinité de chaque phase en mélange est différente de celle du polymère pur pris isolément. En mélange, la cristallisation est également perturbée par la dispersion d'une phase dans l'autre.

La présence de polyéthylène dans le polypropylène entraîne une diminution de la taille des sphérulites de polypropylène (réduction de 100 à 30 μm de diamètre), cet effet est peut-être lié au rôle d'agent nucléant joué par les chaînes de polyéthylène. Aucune autre tendance ne peut être tirée concernant les températures de cristallisation et de fusion de chaque phase, ainsi que le taux de cristallinité de celles-ci.

Les propriétés thermiques de chaque phase sont influencées par la composition du mélange et le type de processus de refroidissement adopté. Les deux phases ne cristallisent ni à la même température, ni à la même vitesse.

La vitesse de refroidissement est également importante car un refroidissement rapide peut piéger des macromolécules aux interfaces et ainsi créer des interconnexions entre les phases. La cristallinité de chacune des phases en présence dans le milieu est donc l'un des facteurs à prendre en compte pour interpréter les propriétés des mélanges PP/PEHD [\[14-20\]](#).

II-3-2-Morphologie des mélanges PP/PE

La morphologie des mélanges dépend du rapport de viscosité entre chacune des phases. Une taille minimale de phase dispersée est obtenue pour un rapport de viscosité proche de 1 dans le cas d'un mélange à matrice polypropylène; alors que dans le cas d'une matrice polyéthylène, la morphologie la plus fine est observée pour le polypropylène de plus faible viscosité [21].

Généralement, la phase minoritaire est dispersée sous forme de particules sphériques dans la matrice. La composition à l'inversion de phases dépend de la viscosité et de la nature de chacun des constituants du mélange. Au cours de la transformation à l'état fondu, il se produit une conversion de la phase dispersée à partir d'un état de gouttelettes à un état fibrillaire. Le paramètre majeur pour la formation de la fibre est le rapport des viscosités μ_d / μ_m du fluide dispersé dans le milieu ou la matrice. Lorsque le rapport de viscosité est proche de l'unité, il se forme des fibrilles sous forme de filaments uniformes. Par exemple, pour le système PE/PS, la morphologie de ces filaments uniformes se produit lorsque μ_d / μ_m est entre 0.3 - 1. Les gouttelettes dispersées se forment quand μ_d / μ_m est supérieur à 2.2. On peut donc conclure que lorsque la phase dispersée présente une viscosité inférieure à celle de la phase continue, les gouttelettes peuvent s'allonger par effet de la contrainte de cisaillement et forment des fibrilles parallèles à la direction de l'écoulement [22].

II-3-3-Propriétés mécaniques des mélanges PP/PE

Certains auteurs ont cependant mis en évidence l'existence de mélanges « techniquement compatibles », c'est-à-dire qui présentent une propriété mécanique intéressante, même si c'est aux dépens d'une autre :

- L'ajout d'une faible quantité de PE dans le PP permet d'obtenir une augmentation de la résistance aux chocs du PP à basse température [23,25].
- L'incorporation d'un faible pourcentage de PP dans le PE donne un PE plus transparent, mais moins résistant à la fissuration sous contrainte environnementale.

Globalement les mélanges polymériques à base de polypropylène et de polyéthylène, montrent une diminution rapide dans l'allongement à la rupture qui est attribuée au caractère biphasique de ces mélanges vu l'incompatibilité des deux homopolymères. Le relâchement est observé pour toute les compositions [23]. Cependant dans une autre étude [26] les auteurs ont trouvés que ce relâchement ne se produit qu'avec les homopolymères et la composition 80/20 du mélange PP/PE. Pour les autres compositions la rupture se fait avant tout relâchement et l'étirage à basse température montre clairement que les deux polymères sont incompatibles et les mélanges

résultants ressemblent à un composite formé de sphérulites individuelle du polypropylène et du polyéthylène respectivement.

La présence d'une seconde phase, même si elle présente une morphologie sphérulitique similaire, produit un affaiblissement des liaisons intersphérulitiques aboutissant à la rupture des mélanges sans aucun étirage à basse température. La contrainte augmente avec l'augmentation du taux de polypropylène.

Le mécanisme par lequel on aboutit à une meilleure résistance au choc est analogue à celui qui fait intervenir un caoutchouc au niveau d'une matrice fragile lors de la modification. Ainsi pour les mélanges à base de polypropylène / polyéthylène où le polyéthylène est la phase dispersée, il peut être considéré comme une phase caoutchoutique qui améliore la résistance au choc [\[27\]](#)

CHAPITRE III

MORPHOLOGIE DES MELANGES

III-1-Morphologie des mélanges

La morphologie est la forme prise par les deux phases et/ou l'arrangement des deux phases. Les mélanges hétérogènes sont des mélanges de polymères non miscibles, ils se caractérisent donc par une structure multiphase. Ces mélanges sont généralement également incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. La notion de compatibilité n'a qu'une signification qualitative : un mélange est dit incompatible, si ses propriétés ne sont pas intéressantes économiquement. En plus d'être mauvaises par rapport à celles des constituants du mélange, les propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent imprévisibles et non reproductibles. Ceci résulte du fait qu'elles dépendent non seulement des propriétés intrinsèques et du taux de chaque constituant, mais aussi de la morphologie. La qualité de la dispersion d'une phase dans l'autre dépend elle-même du procédé et des conditions de mise en œuvre.

Les propriétés d'un mélange polymérique dépendent intimement de sa morphologie, la forme et la dimension de la phase mineure jouent un rôle particulier par rapport aux propriétés finales du mélange comme sa résistance au choc, son élongation à la rupture sa perméabilité et ses propriétés d'écoulement. Les mauvaises propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent liées à une morphologie grossière associée à une faible adhésion inter faciale. Donc, la morphologie est l'un des principaux facteurs influençant les propriétés des mélanges hétérogènes. Celle-ci dépend de nombreux paramètres, tels que les conditions de mise en œuvre et les propriétés élastiques de chacune des phases. Quand les polymères sont immiscibles, la morphologie est souvent instable et difficilement prévisible. De fait, les propriétés des mélanges sont souvent peu intéressantes.

La façon la plus importante de modifier la morphologie d'un mélange non miscible est de modifier la quantité relative de chacun des polymères dans le mélange. Dans le cas des composites la morphologie c'est l'état de dispersion des particules de charges dans la matrice polymère. La morphologie c'est en générale tout ce qui concerne la granulométrie [\[28\]](#).

III-2-Aspect théorique de la morphologie

Selon la rhéologie, en régime permanent, il a été montré expérimentalement que la morphologie d'un mélange hétérogène est établie après quelques minutes de malaxage en mélangeur interne qui n'est plus modifiée par la suite dans le temps. Cette morphologie atteinte correspond à un équilibre entre rupture et coalescence des gouttelettes de phase dispersée. Celui-ci dépend bien des conditions de mise en œuvre [\[29,30\]](#).

III-2-1-Etude de la rupture de gouttes

Dans ce domaine, les travaux effectués sur les mélanges de polymères se sont inspirés des recherches de **Taylor** [31-32] concernant la rupture d'une goutte de fluide newtonien dans un champ de cisaillement simple. Cet auteur a modélisé la taille de goutte à partir du rapport de viscosités, et du nombre capillaire

$$\eta_r = \eta_d / \eta_m \dots \dots \dots (III.1)$$

$$Ca \equiv \dot{\gamma} \eta_m D / 2\Gamma \dots \dots \dots (III.2)$$

Où η_m est la viscosité de la matrice, η_d la viscosité de la phase dispersée, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement, D le diamètre de la goutte et Γ la tension interfaciale.

En égalisant les forces interfaciales et les forces de cisaillement, Taylor obtient une relation permettant le calcul du diamètre maximal stable en régime de cisaillement simple, ce qui correspond au diamètre minimal accessible :

$$D = 4\Gamma(\eta_r + 1) / \dot{\gamma} \eta_m (\frac{19}{4} \eta_r + 4) \dots \dots \dots (III.3)$$

L'équation **III-3** n'est valable que dans le cas de petites déformations des fluides newtoniens. La théorie de Taylor prévoit une impossibilité de rupture de goutte pour $\eta_r > 2,5$. Ces résultats ont été plus ou moins confirmés, la rupture de gouttes n'a pu être observée lorsque le rapport de viscosités est supérieur à 4. En écoulement élongationnel pur, il a été montré que la rupture de gouttes pouvait se produire même pour des rapports de viscosité supérieurs à 2.5.

Le caractère viscoélastique des chaînes macromoléculaires implique que la théorie développée par Taylor n'est pas valable dans le cadre des mélanges de polymères. Le diamètre de Taylor peut tout de même être considéré comme la valeur minimale de diamètre que peuvent atteindre les particules de phase dispersée. Dans le cas des mélanges de polymères, l'effet de la valeur du rapport de viscosité sur la morphologie a été étudié expérimentalement [33-35].

Wu [36] a établi expérimentalement la relation **III-4** donnant le diamètre final des particules de phase dispersée en fonction du rapport de viscosité :

$$D = 4 \Gamma \cdot \eta_r^{\pm 0.84} / \dot{\gamma} \eta_m \dots \dots \dots (III.4)$$

Si $\eta_r > 1$, l'exposant prend le signe (+)

III-2-2-Etude de la coalescence

Les études théoriques et expérimentales de la coalescence dans les mélanges de polymères se placent dans des conditions voisines de celles supportées par les matériaux après leur préparation, de sorte à prévoir l'évolution de la morphologie lors des étapes de transformation et de mise en forme. Deux types de conditions modèles sont utilisés :

✓ **Coalescence en statique** : le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure

✓ **Coalescence en dynamique** : le mélange est remis en œuvre dans des conditions de cisaillement contrôlées.

Dans les deux cas, les auteurs étudient l'évolution du diamètre moyen des particules de phase dispersée, ainsi que de leur distribution de tailles, en fonction du temps. En statique, et plus de la coalescence, un second processus de grossissement des particules de phase dispersée a été envisagé, il correspond au mécanisme de murissement d'Ostwald (migration de macromolécules des petites particules vers les plus grosses) [37,38].

Le processus de coalescence entre deux gouttes peut être divisé en quatre étapes [39-40] :

- 1 - Rapprochement de deux gouttelettes;
- 2 - Déformation des particules sous l'effet de forces axiales et évacuation de la matrice emprisonnée entre les gouttes;
- 3 - Pour une épaisseur critique, rupture du film de matrice;
- 4 - Coalescence des deux particules.



Figure III-1 : Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires [40]

La première étape est gérée par la force de rapprochement entre les particules. La nature de celle-ci est différente en fonction des conditions de coalescence.

✓ **En dynamique** : les particules sont amenées en contact par le champ de cisaillement. Le temps de contact est limité, il est inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement [33].

✓ **En statique** : les forces impliquées dans le rapprochement des gouttes peuvent être le mouvement brownien, la gravité, des interactions au niveau macromoléculaire (Van der Waals) le temps de contact n'est pas a priori limité [41,42].

La seconde étape dépend de la mobilité interfaciale et de la capacité de déformation des gouttelettes. Pour ce qui est de la mobilité interfaciale, trois cas modèles ont été distingués : **i)** interface mobile, **ii)** interface partiellement mobile et **iii)** interface immobile [39].

La mobilité de l'interface dépend à la fois des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée et de l'interface. Dans le cas des mélanges de polymères immiscibles, l'interface est considérée comme partiellement mobile.

III-3-Aspect pratique de la morphologie

III-3-1- Développement de la morphologie pendant la mise en œuvre

Lors de la préparation d'un mélange de polymères immiscibles en malaxeur, il a été constaté que le maximum de réduction de tailles avait lieu au cours des toutes premières minutes de mise en œuvre [30,43]. **Plochoki** et al [44] ont proposé un mécanisme initial de dispersion correspondant à l'abrasion des granules solides ou partiellement fondus sur les parois de l'appareillage de transformation. **Macosko** et al [45] ont expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films et de rubans se rompant rapidement sous l'effet de la tension interfaciale et du cisaillement, pour donner une taille de particules de l'ordre du micromètre. Après une dizaine de minutes, la morphologie à l'équilibre, correspondant aux conditions de mise en œuvre, semble atteinte [45,46].

D'autres études ont été réalisées en extrudeuse; elles ont montré que le maximum de réduction de taille avait lieu dans la zone de fusion des granules [47-49]. D'autres ont étudié l'évolution de la morphologie tout au long du profil et ont montré que la morphologie finale dépend des conditions de cisaillement subies par le matériau juste avant sa sortie de l'extrudeuse [50,52].

III-3-2- Les différents types de morphologies

Les morphologies des mélanges polymériques non miscibles peuvent être divisées en trois classes :

✓ **Les morphologies à phase dispersée** : la phase dispersée peut adapter une forme quelconque (nodule, *fibrille*, ... etc) exemple : PS / PB. Le polybutadiène se met sous forme de petites sphères et forme la phase dispersée et le polystyrène forme la phase continue, le mélange obtenu est ductile.

- ✓ **Les morphologies à phases stratifiée ou lamellaire** : les deux constituants s'interpénètrent dans deux dimensions. Exemple : PET/PVA le mélange obtenu se sépare sous forme de couches. Ce mélange est utilisé pour fabriquer des bouteilles en plastique destinées à contenir des boissons gazeuses, le PET rend les bouteilles solides, alors que les couches de PVA ont un rôle très important car le dioxyde de carbone ne peut pas passer à travers le PVA.
- ✓ **Les morphologies Co-continues** : les phases sont simultanément continues et forment un réseau de type éponge

La **Figure III-2** montre les différentes morphologies possibles dans les mélanges polymériques [28].

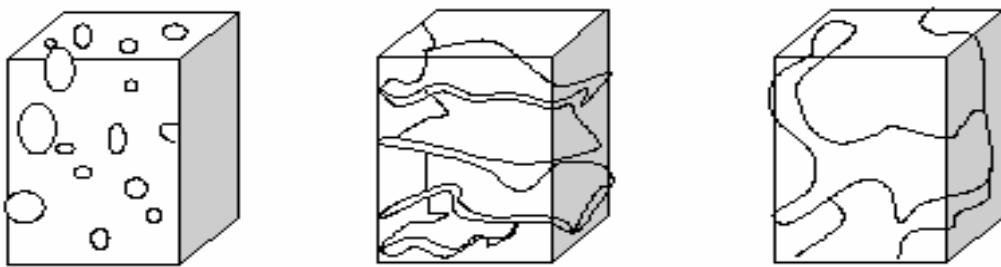


Figure III-2 : Types des morphologies possibles dans les mélanges polymériques [28]

III-3-3-Facteurs fondamentaux affectant la morphologie

Le contrôle de la morphologie des mélanges durant la transformation est très important car les dimensions ainsi que la distribution de la phase dispersée dépendent du mode de préparation de mélange et de transformation [53].

III-3-3-1- Effet du rapport de viscosité

L'équation III.4 établie expérimentalement par Wu [36] prévoit que la rupture de goutte est facilitée pour un rapport de viscosité égal à 1. Pour ce rapport de viscosité, la taille de la phase dispersée devrait donc être la plus faible. Ceci a été vérifié par l'auteur ainsi que dans d'autres travaux [54,56].

III-3-3-2-Effet de la vitesse de cisaillement

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de la phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Expérimentalement, il a été plusieurs fois observé que le diamètre des particules de phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente [29, 34,54].

Ce phénomène résulte des effets superposés de la coalescence et de la viscosité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente :

- La vitesse des gouttelettes augmente, la collision est donc plus brutale, mais parallèlement, le temps de contact est diminué ;
- La viscosité (élongation elles) de la matrice diminue, le film de matrice peut donc s'évacuer plus rapidement lors de la coalescence ;
- Le diamètre critique minimal de phase dispersée diminue.

III-3-3-Effet de la concentration

Pour de très faibles concentrations en phase dispersée (au maximum quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte [30-56,58]. Les morphologies alors obtenues sont en général peu sensibles à la coalescence. Pour des concentrations en phase dispersée plus élevée, la taille de la phase dispersée est plus élevée et la morphologie est instable.

III-3-3-4-Effet de la cristallisation sur la morphologie du mélange

La plupart des travaux théoriques et pratiques sur les propriétés des mélanges polymériques ont porté principalement sur les systèmes ayant des composés amorphes. Récemment, pour des raisons fondamentales et pratiques, les mélanges contenant au moins un composé cristallisable ont reçu une très grande attention. Ces mélanges sont hétérogènes au dessous des températures de fusion de leurs constituants bien que le phénomène de miscibilité dans les phases amorphes restantes peut être possible. C'est en les refroidissant de l'état fondu ou une compatibilité peut exister que la cristallisation va séparer les constituants. Les aspects les plus intéressants de ces systèmes cristallisables concernent l'influence de la composition, de transformation et des conditions de cristallisation de morphologie, de vitesse de cristallisation, de nucléation primaire et de cristallinité.

Il est important de connaître que lorsqu'un polymère cristallise en présence d'un état fondu dans lequel une quantité du polymère non cristallisable est présente la vitesse de croissance des sphérulites est influencée, non seulement par la composition initiale du mélange, mais aussi par les changements locaux de la composition à l'état fondu. Ce qui conduit à un rejet des espèces non cristallisables à partir des cristaux en formation [30].

III-4 Compatibilisation des mélanges hétérogènes

La compatibilisation est une notion très vague désignant globalement toute action sur un mélange visant à améliorer les propriétés de celui-ci. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie. Les deux voies de

compatibilisation typiquement utilisées sont : **1/** Introduction dans le milieu d'un copolymère préformé et **2/** Synthèse in-situ d'un copolymère compatibilisant.

III-4-1- Objectifs de la compatibilisation

Par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion;
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau;
- Augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

L'utilisation d'un copolymère à bloc polypropylène/polyéthylène partiellement cristallin semble permettre d'éviter la perte de rigidité. Par exemple, l'ajout de 15% d'un tel copolymère dans un mélange PP/PEHD permet de tripler la contrainte à la rupture, tout en maintenant le module constant et en doublant l'élongation à la rupture.

La présence de gouttelettes de compatibilisant seul dans le système peut entraîner une amélioration des propriétés aux chocs [59]. La **Figure III-3** montre l'évolution des propriétés mécaniques au seuil d'écoulement et à la rupture des mélanges PP / PEHD.

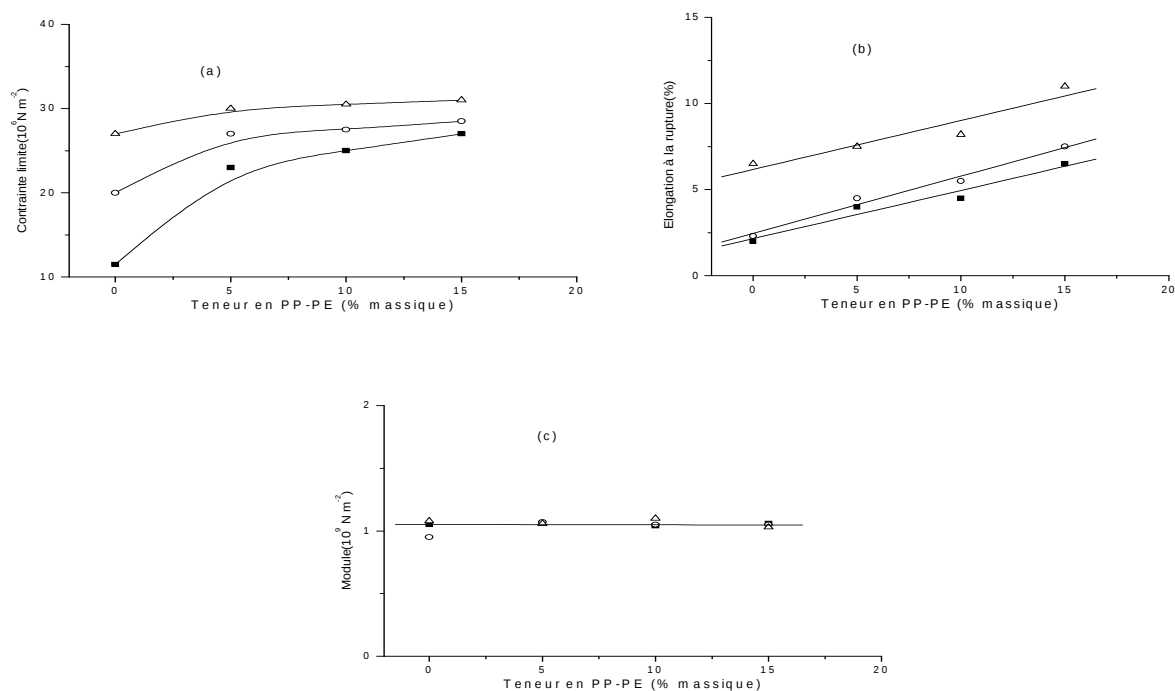


Figure III-3 : Evolution **(a)** de la contrainte limite et **(b)** de l'élongation à rupture et **(c)** du module de Young en fonction de la composition pour différents mélanges PP/PEHD avec des taux croissants de copolymère à bloc PP-PE [59]

Le développement de la morphologie et l'effet de la compatibilisation dans un mélange de polymères immiscibles sont illustrés par la [Figure III-4](#).

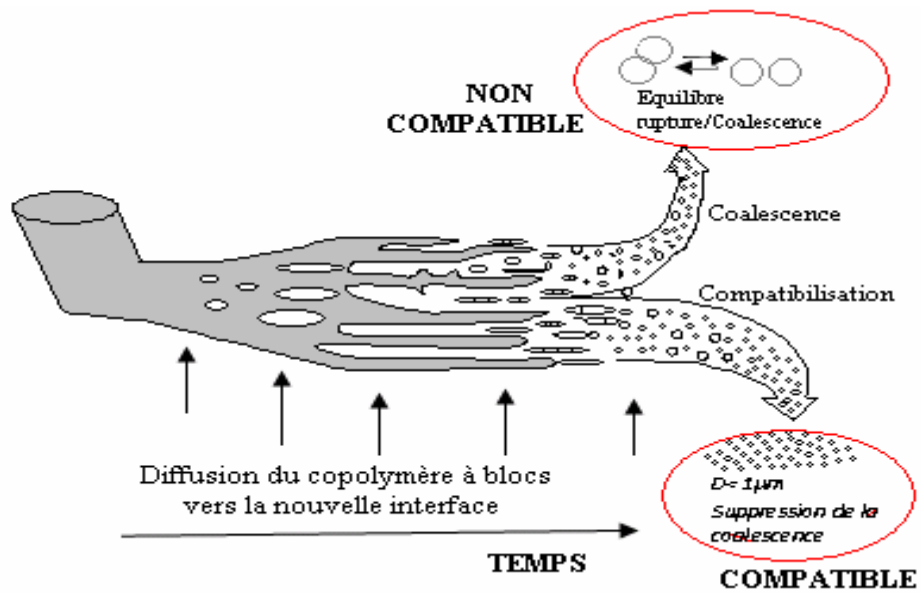


Figure III-4 : Développement de la morphologie et l'effet de la compatibilisation dans un mélange de polymères immiscibles [\[59\]](#)

CHAPITRE IV

LES COMPOSITES A CHARGES PARTICULAIRES

IV-1-Introduction

L'introduction des charges dans les plastiques a donné naissance à la science et la technologie des composites dont les principes sont basés sur l'ancien concept de combinaisons des différents systèmes pour obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants.

L'étude du renforcement des polymères par les charges particulières avait pris une ampleur dans la littérature qui devenait très vaste durant les dernières décennies. 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 du composite à cause de l'existence des interactions entre la charge et le polymère [60].

Avec les composites à base de plastiques et selon le choix des éléments qui vont le constituer, on distingue deux cas [61] :

- Le matériau plastique est utilisé pour encapsuler la charge qui est sous forme de fibres longues. Dans ce cas le plastique est de 20 à 50 % volumique, ou le composite est généralement sous forme de laminés, ce qui est considéré comme un renforcement de haute performance.
- Dans le cas où les propriétés du plastique sont favorisées par l'incorporation de faibles quantités (5 à 25 %) de fibres courtes ou bien de charges particulières, on parle d'un renforcement de faible performance du fait que les propriétés du composite sont plus proches de celles du plastique que celles de la charge.

Les propriétés mécaniques de composites (polymères/charges particulières) dépendent de la géométrie, de la taille de la particule, de l'adhésion et du contact interfacial des deux phases. A cause de la concentration de contraintes créées à l'interface, une fissure peut se produire dans la matrice même aux faibles taux de contraintes. L'intensité de la concentration de contraintes est d'autant plus importante que la forme des particules est irrégulière. Les microfissures sont présentes à l'interface à cause de la faible mouillabilité de la charge par la matrice, ce qui se traduit par un renforcement moindre par rapport aux charges ayant des particules régulières [60].

La plupart des charges ont une surface polaire et sont chimiquement inertes vis-à-vis du polymère qui est généralement apolaire. Donc, afin d'améliorer le contact entre la charge et le polymère et aussi faciliter la dispersion, on procède à son traitement.

Les propriétés mécaniques des composites dépendent aussi de la résistance de l'interface et donc une forte adhésion est désirée. Pour cela l'interaction polymère/charge peut être modifiée par

un traitement de surface qui peut augmenter l'énergie adhésive entre la charge et le polymère jusqu'à ce que l'interface devienne aussi résistante que le polymère lui-même. Dans ce cas le composite présente des propriétés améliorées [3].

En fonction du caractère chimique des deux composants, différents agents de couplage ont été utilisés pour consolider l'interface, avec une dominance pour les silanes et les titanates dont le rôle est de lier la charge à la matrice polymérique par des liaisons covalentes, résultant de la présence des sites réactifs sur la surface de la charge et sur le polymère.

IV-2- Définition des composites

Un matériau composite est formé de l'assemblage de deux ou plusieurs produits élémentaires non miscibles de natures différentes se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont généralement supérieures à celles des composants pris séparément [62].

IV-3- Caractéristiques générales des composites

Un matériau composite dans le cas le plus général, consiste en une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celle de la phase continue. La phase continue est appelée matrice et la phase discontinue est appelée renfort.

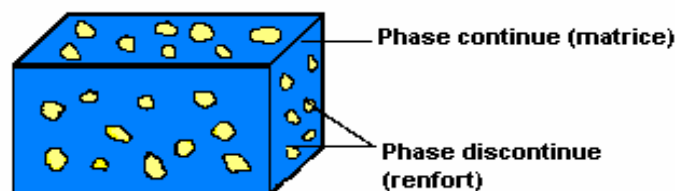


Figure IV-1 : Schéma d'un matériau composite [63]

Les propriétés des matériaux composites résultent :

- Des propriétés des matériaux constituants;
- De leur distribution géométrique;
- de leur 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 et la morphologie du système;
- La nature de l'interface (ou l'interphase) matrice renfort.

IV-4- Classification des composites

Un composite [64] est un système formé d'un nombre relativement important de constituants. La classification des composites se fait suivant la forme ou suivant la nature des composants.

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en :

- ❖ Matériaux composites à particules (particulaires);
- ❖ Matériaux composites à fibres.

En fonction de la nature, les composites sont classés en :

- ❖ Composites à matrice organique;
- ❖ Composites à matrice métallique;
- ❖ Composites à matrice céramique.

IV-5-Interface et interphase

L'interaction entre deux constituants d'un composite peut se décrire par le travail d'adhésion. Le travail d'adhésion correspond à la somme des énergies superficielles des deux composants diminuée de l'énergie interfaciale. Cette grandeur représente le gain d'énergie obtenu par le recouvrement d'un composant par l'autre et est donnée par la relation de **Young-Dupré**. Elle dépend de l'angle de contact θ établi entre les deux constituants et de l'énergie libre γ_m appelée tension de surface.

$$W_{ad} = \gamma_m(1 + \cos\theta) \dots \dots \dots (IV.1)$$

En terme d'énergie de surface, il y a l'énergie libre de surface non polaire résultant des forces dispersives de London et l'énergie de surface polaire résultant d'interaction du type dipôle-dipôle, dipôle induit liaison hydrogène. Le rôle du mouillage apparaît donc primordial pour l'adhésion de l'interface qui est le lieu privilégié du transfert des contraintes entre la matrice et le renfort. Si l'on considère un matériau neutre comme le polypropylène qui n'est capable que d'interactions de dispersion, le travail d'adhésion sera uniquement déterminé par l'énergie de surface dispersive des deux composants.

L'adsorption est défini comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption[65].

IV-5-1-Adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal / mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé.

IV-5-2-Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal / mol) et elle correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la Surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

IV-5-3-Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importants sont :

- Liaison de London -Van der Waals;
- Liaison ionique;
- Liaison hydrogène;
- Liaison covalente;
- Liaison par transfert de charge.

IV-5-4 -Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées;
- La taille de ces molécules;
- La nature de leurs groupements fonctionnels;
- Leurs pKa;
- Leur solubilité;

- La composition du milieu adsorbant (teneur en charge, en eau,...);
- Le pH du milieu.

Donc l'incorporation d'une charge particulaire au sein d'un matériau polymère provoque des interactions qui vont avoir lieu entre les particules de la charge et les chaînes macromoléculaires. Ces dernières vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- Etre réactives vis-à-vis de la matrice, et ainsi participer à sa polymérisation. Comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone.
- Avoir un effet nucléant et favoriser la croissance préférentielle de la phase cristalline dans le cas des matrices semi-cristallines.
- Provoquer la formation de liaisons covalentes à l'interface [66,67].

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les charges particulières, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre les particules de la charge et la matrice appelée interphase. De nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés de la matrice pour des taux de charge très faibles inférieur à 5 %. On peut se demander quels paramètres microstructuraux sont à l'origine de ces améliorations.

Pour certaines charges particulières, à grande surface spécifique, le volume de l'interphase va très vite devenir non négligeable par rapport à celui de la matrice.

En pratique, deux synergies extrêmes entre les charges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains composites:

IV-5-4-1-Faible synergie ou interphase molle

De nombreux travaux réfèrent ce type d'interphase lorsqu'il y a sorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc). Diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions types Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.

IV-5-4-2-Forte synergie ou interphase rigide

L'hypothèse de la formation d'une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires en surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l'interphase.

Les propriétés variées des renforts (module élastique, stabilité thermique, etc.) et leur géométrie (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le développement de matériaux multifonctionnels promettant des combinaisons infinies des propriétés. Par exemple, l'insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin de minimiser entre – autre le retrait de la matrice. A l'inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d'obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité [68].

IV-6-Charges particulières

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé .

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 chimique, 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 la granulométrie;
- ❖ Faible action abrasive sur l'outillage de mise en œuvre.
- ❖ Bas pris de revient.

Les charges réunissant l'ensemble de ces qualités sont rares, mais on peut toutefois pallier certains défauts par traitement spécial de la charge ou utilisation d'agents de couplage appropriés.

IV-6-1-Les caractéristiques de la charge

Les paramètres qui permettent de caractériser les charges sont :

IV-6-1-1-La surface spécifique de la charge

C'est la surface développée de la charge par unité de masse exprimée en m^2/g . Plus la taille de la particule est petite plus la surface spécifique est grande. La surface spécifique est un paramètre qui détermine le nombre de point d'adhésion qui sont possibles entre les chaînes de polymères et la matière de charge. Une large surface de la matière de charge entraîne beaucoup de points d'adhésion et ainsi des caractéristiques mécaniques améliorées en comparaison avec une surface petite. Mais une surface trop large peut entraîner des problèmes de dispersions ou des problèmes de viscosité non contrôlable en présence des efforts de cisaillement insuffisants. Quand il y a des problèmes de dispersion, des agglomérats de particules de charge restent dans la matrice, ce qui baisse surtout la résistance au choc de manière considérable [69].

IV-6-1-2-L'activité chimique de surface (énergie de surface)

Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interaction) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface est un aspect qui détermine les forces d'interactions entre les molécules du polymère et la surface de la charge et qui influence ainsi les caractéristiques mécaniques du mélange. L'équation IV-1 comprend deux composantes :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \dots\dots\dots(IV-1)$$

où γ_s^d est la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge et γ_s^{sp} est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge-charge.

IV-6-1-3- La structure

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges découle du regroupement lors de l'élaboration sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations.

Le choix de l'association matrice-particules dépend des propriétés souhaitées. Par exemple, des inclusions de plomb dans des alliages de cuivre augmentent leur facilité d'usinage. Les cermets sont également des exemples de composites métal-céramique à particules, adaptés à des utilisations

à températures élevées. Egalement, des particules d'élastomère peuvent être incorporées dans des matrices polymères fragiles, de manière à améliorer leurs propriétés à la rupture et au choc, par diminution de la sensibilité à la fissuration [69].

IV-6-2-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 leur distinction on assiste généralement à des classifications d'ordre technique.

IV-6-2-1-Classification selon l'origine des charges

Les charges peuvent être organiques ou inorganiques et chaque groupe se compose des types fibreux et non fibreux , différentes charges sont disponibles dans certains nombres de catégories :

- ✓ Les dimensions particulières.
- ✓ La forme.
- ✓ La porosité des particules.
- ✓ La nature chimique de la surface.
- ✓ Impuretés.

IV-6-2-2-Classification selon la couleur

Ce classement est basé sur la couleur, c'est-à-dire à la possibilité qu'elles ont ou non de donner des mélanges clairs. Selon ce système on distingue les charges blanches et les charges noires ou les noirs de carbone.

- * Les charges blanches comprennent la plupart des charges minérales ayant des compositions chimiques différentes comme le calcaire, l'oxyde de Zinc, les barytes, l'acier, l'oxyde de plomb, l'argile, le mica, le talc, l'amiante, le carbonate de calcium, la silice et le carbonate de magnésium.
- * Les charges noires comme le noir de carbone utilisé dans la plupart de temps dans le caoutchouc naturel [69].

IV-6-2-3-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.

IV-6-3-Carbonates de calcium :

Les carbonates de calcium [3] sont très répandus dans la nature à l'état de roches calcaires, formées de carbonate de calcium plus ou moins pur , certaines variétés de calcaires sont nettement cristallisées, d'autres possèdent seulement une texture plus ou moins cristallisée, d'autres sont amorphes.

Ces carbonates de calcium sont des poudres blanches, non toxiques, inodores, insolubles dans l'eau pure, mais se dissolvent dans l'eau chargée de gaz CO₂.

- **Calcaire cristallisé**, se présente sous deux aspects :
 - ✓ La calcite , dont la variété est le spath.
 - ✓ L'aragonite , qui cristallise en aiguilles prismatiques.
- **Calcaire à texture cristalline**, les principales variétés sont :
 - ✓ Le marbre blanc ou diversement coloré, et l'albâtre calcaire, sorte de marbre blanc translucide.
 - ✓ La pierre lithographique, calcaire compact à grain très fin.
- **Calcaire amorphe** : entre autres variétés, on distingue :
 - ✓ La craie (calcaire tendre).
 - ✓ Calcaire commun, plus ou moins mélangé de silice.
 - ✓ La marne, mélange de calcaire et d'argile.

IV-6-4- Application du carbonate de calcium dans les polymères

Le carbonate de calcium représente la charge la plus employée dans le secteur des plastiques. Le polychlorure de vinyle se place comme le plus grand débouché pour ce type de charge. La présence de carbonate de calcium dans les polyoléfiniques modifie évidemment à la fois les conditions de mise

en œuvre des mélanges, les propriétés mécaniques et physico-chimiques. La présence de carbonate de calcium permet d'améliorer notablement la rigidité des pièces fabriquées, mais au prix d'une certaine perte de la résistance au choc. Cela est dû à la nature chimique de la charge et à l'absence d'adhérence entre les polymères et la charge. Donc une modification superficielle de la charge par un traitement chimique adéquat est souhaitable [70].

IV-6-5-Traitement de surface du carbonate de calcium

Le traitement de surface du carbonate de calcium est effectué essentiellement pour réduire la tension superficielle et améliorer la dispersion de charge dans la matrice. Plusieurs méthodes ont été employées pour faire la modification superficielle du carbonate de calcium tels l'utilisation des acides gras comme l'acide stéarique, ou bien la modification faite par des agents de couplage.

IV-6-5-1-Traitement par les acides gras

Différentes solutions ont été proposées pour augmenter l'adhésion et pallier le manque d'affinité du carbonate de calcium vis-à-vis de matériaux comme les polymères. L'acide gras habituellement utilisé est l'acide stéarique ou ses sels de métaux alcalins ou d'ammonium. La quantité des groupes acides peut varier largement en fonction de la surface spécifique de la charge. Ainsi, pour un carbonate de calcium obtenu par précipitation de surface spécifique comprise entre 20 et 40 m²/g, il suffit d'apporter entre 1 et 6 % en poids. Grâce à un large éventail de caractéristiques intéressantes, des groupes acides gras peuvent être considérés comme agent de traitement universel pour le carbonate de calcium. 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 est 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.

Dans le procédé mixte de préparation, le carbonate de calcium est traité au moyen de deux agents de couplage. L'un est introduit par voie humide, la suspension est ensuite essorée, lavée et séchée puis le deuxième agent de traitement est incorporé sur le produit résultant sec. Ce procédé mixte est préférable surtout quand on vise une économie en agent de traitement [71].

IV-6-5-2- Traitement par les agents de couplage

Des substances à activité superficielle sont utilisées comme agents de traitements des charges calcaires pour modifier la tension interfaciale à la séparation des phases, favoriser les interactions charge - polymère et améliorer la dispersion des particules au sein de la matrice. Il s'agit de composés organo – métalliques à base de titane, de zirconium ou de silicium. Les agents de couplage dérivés d'esters trouvent un avantage dans leur relative facilité de fabrication et de construction moléculaire [70].

IV -7-Les agents de couplage

IV-7-1-Introduction

L'agent de couplage est un composé dont la présence augmente remarquablement l'adhérence entre la charge et le polymère. Les agents de couplage peuvent être fixés aux charges avant leur addition aux polymères et ils peuvent être ajoutés directement au polymère [70].

La modification de surface entre la charge et l'agent de couplage offre plusieurs avantages qui sont :

- ❖ Amélioration de la stabilité dimensionnelle;
- ❖ Modification des caractéristiques de surface (perméabilité de l'eau);
- ❖ Amélioration de l'interaction entre la résine et la charge;
- ❖ Amélioration de la dispersion de la charge (diminue les agglomérations);
- ❖ Amélioration des propriétés mécaniques;
- ❖ Amélioration des propriétés électriques.

IV-7-2- Les organosilanes

Les organosilanes sont des molécules qui à l'interface entre la surface minérale et un polymère permettent d'établir des liaisons covalentes. La structure typique des organosilanes est $\mathbf{R' Si (OR)_3}$ où $\mathbf{R'}$ et $\mathbf{OR}$ sont deux fonctions bien distinctes ce qui leur permet de se prêter à d'utiles réactions chimiques. $\mathbf{OR}$ est généralement un groupement hydrolysable qui assure la liaison avec la charge quelle que soit sa nature, $\mathbf{R'}$ est un dérivé organique qui peut être par exemple (amine, isocyanate, méthacrylate ...), ce groupe permet un greffage de la matrice par liaison covalente de molécules organiques. Le groupe $\mathbf{R'}$ 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 composites organique et minéral et d'obtenir des composites homogènes à l'échelle nanométrique [72].

IV-7-3- Procédure d'imprégnation de la charge Minérales

L'imprégnation de la charge par voie humide est en principe le procédé le plus simple et le plus coûteux. Cette technique de pontage classique consiste à imprégner la charge à partir d'une solution obtenue en dissolvant l'agent de couplage dans l'eau ou dans un solvant approprié. Après introduction de la solution d'agent de couplage le mélange est homogénéisé, essoré puis séché par étuvage.

IV-7-3-1- Méthode I

Dans la procédure dite sèche les silanes sont appliqués sur la surface de la charge préalablement bien agitée. Afin d'obtenir un rendement maximum, une dispersion uniforme du silane est requise, ceci peut être obtenu en appliquant une grande vitesse de cisaillement avec des équipements spécifiques. Le contrôle du taux d'ajout du silane, le temps de résidence ainsi que la température sont des facteurs très importants. Une température légèrement élevée est désirée afin d'assurer la réaction entre les molécules de silane et la charge. Par contre une température trop élevée conduit à la perte de réactivité du silane. En général la charge traitée doit être étuvée après addition du silane afin d'éliminer les produits secondaires tels que l'eau et les solvants. De ce fait l'interaction entre les molécules de silanes (la condensation de celles-ci) à la surface de la charge est assurée.

IV-7-3-2- Méthode II

Dans cette méthode, Le milieu réactionnel peut être un mélange d'eau et d'alcool ou un système de solvants polaire et non polaire. Habituellement de faible concentration de silanes jusqu'à 5 % sont dissouts dans l'eau. L'élimination de l'eau, les solvants ou les sous produits formés lors de la réaction nécessitent des opérations additionnelles telles que la déshydratation ou le séchage [3].

Les traitements par voie humide et sèche sont deux méthodes qui ont été employées par **Doufnoue** [73] dans le traitement du CaCO_3 avec les organosilanes (Silquest A-1100 et Dow Corning Z-6020). Les **Figures IV-2** et **IV-3** illustrent l'évolution de la quantité liée des deux organosilanes sur le carbonate de calcium en fonction de la concentration initiale et du mode de traitement.

Il est important de remarquer que les courbes sont caractérisées par une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration initiale, une deuxième partie où la pente mesurant la quantité correspondant au recouvrement total de la surface, celle-ci est désignée par C_m , enfin une pente horizontale où la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration initiale $C_{\max}$ (quantité maximale d'agent de couplage qui peut être liée à la surface dans les conditions expérimentale adoptées).

Dans le cas du Silquest A-1100, un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire est observé, une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer la formation de multicouches. Dans le traitement par voie sèche la courbe indique que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'adsorption du Dow Corning Z-6020 montre un comportement à la surface tout à fait différent de la molécule précédente. L'allure obtenue est comparable à l'isotherme d'adsorption de type S selon la classification de Gilles.

D'après l'auteur l'imprégnation à sec ou **spray-coating** est un procédé présentant un grand intérêt industriel, préférable surtout quand on vise une économie du solvant. Néanmoins, l'inconvénient majeur que l'on rencontre dans ce type de procédé résulte de la difficulté avec laquelle on peut réaliser une dispersion uniforme dans toute la masse surtout pour les faibles concentrations de l'agent de couplage.

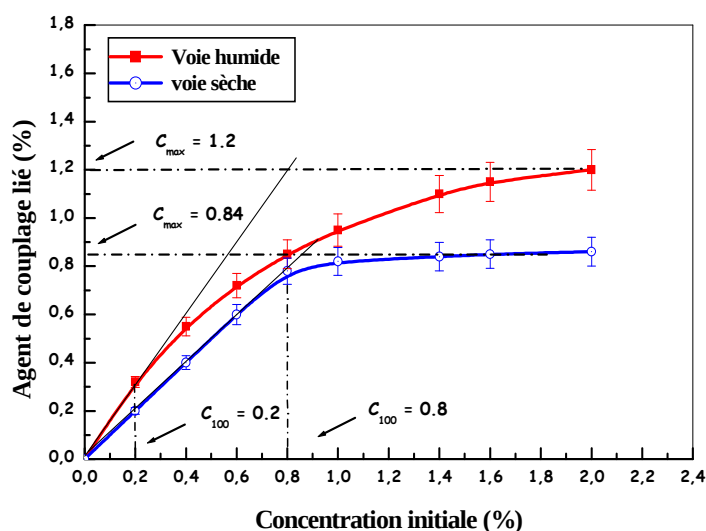


Figure IV-2 : Evolution de la quantité liée du Silquest A-1100 sur le carbonate de calcium en fonction de la concentration initiale et du mode de traitement [73]

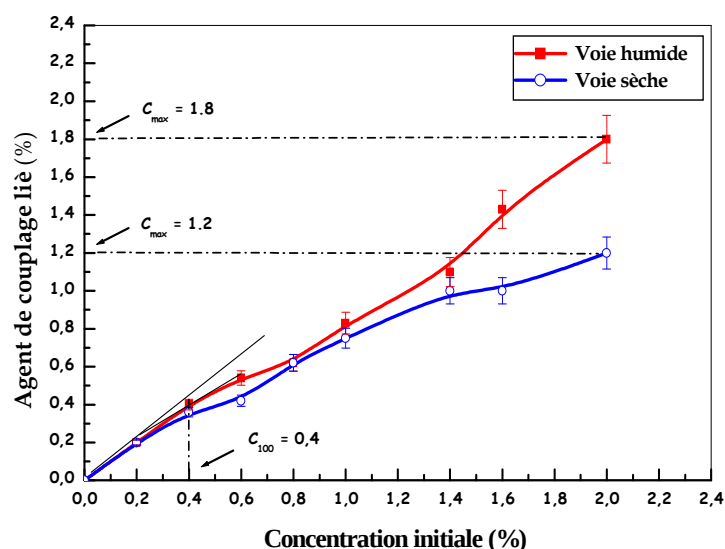


Figure IV-3 : Evolution de la quantité liée du Dow Corning Z-6020 sur le carbonate de calcium en fonction de la concentration initiale et du mode de traitement [73]

IV-7-3-3- Méthode III

Les silanes peuvent être utilisés directement dans les mélanges à sec (sans traitement préalable de la charge). Cette méthode in situ est utilisée par exemple lors de l'incorporation des silicates dans le caoutchouc. Les silanes non dilués sont ajoutés directement au polymère avant ou après addition de la charge. La résine ne doit pas réagir prématurément avec les silanes, sinon l'efficacité de ces derniers sera réduite. Parmi les équipements utilisés pour ce genre de mélange, on cite le mélangeur interne (Bunbury), le mélangeur à deux cylindres et l'extrudeuse. Cette dernière technique est la plus utilisée à cause de son faible coût malgré la nécessité d'incorporer une grande quantité des silanes afin de favoriser une bonne interaction, c'est une méthode directe qui ne nécessite qu'une seule opération [3].

IV-7-4-Hydrolyses des silanes

Le couplage est principalement le résultat de la formation des liaisons éthers entre les silanes et la surface de la charge par un traitement à température ambiante avec la présence d'eau. La réaction d'hydrolyse dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et la concentration de silane. La Figure IV-4 donne le schéma d'hydrolyse d'un organosilane.

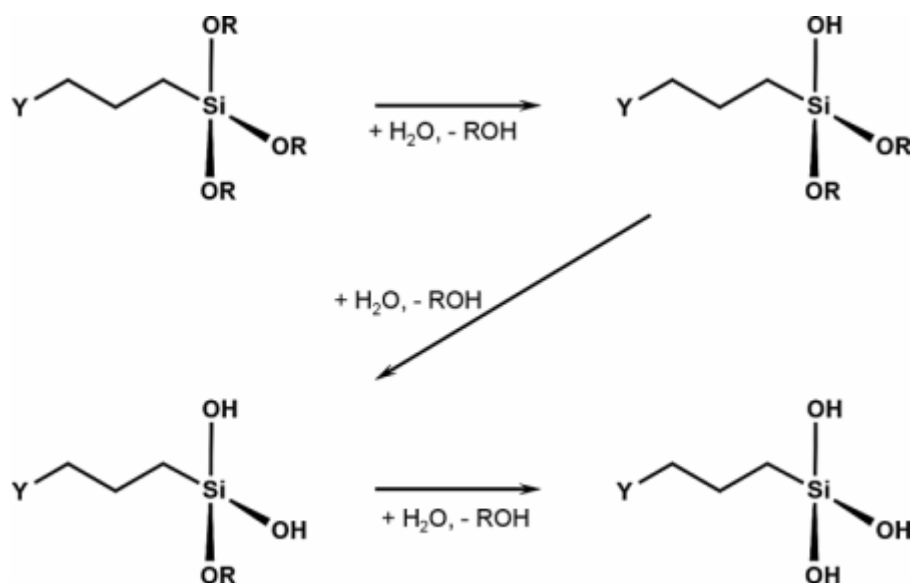
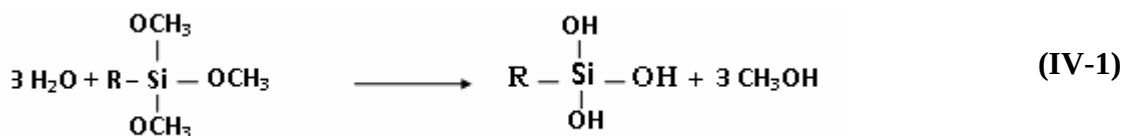


Figure IV-4 : Schéma d'hydrolyse d'une molécule d'organosilane [70]

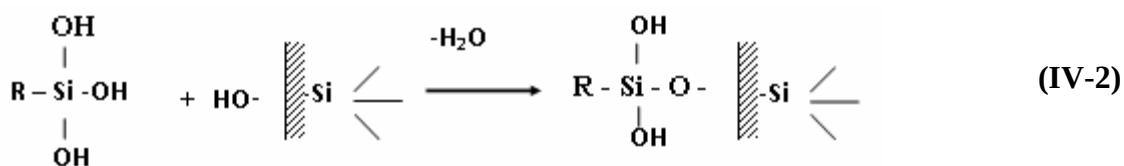
IV-7-5- Mécanismes de couplage des silanes

Les silanes possèdent un grand pouvoir de lier un polymère organique et une charge inorganique à base de minéraux, d'oxyde de métaux et de verre. Un grand nombre de molécules silanols se condense simultanément sur la surface du substrat minéral pour former un enduit irrégulier de multicouches. Cependant, les groupements silanols sont liés à la surface du minéral par des liaisons hydrogène du groupement hydroxyle ou des molécules d'eau. Ces liaisons jouent un rôle mineur dans le couplage entre la charge et le polymère. Ceci est principalement le résultat de la liaison éther entre le silane et la surface de la charge par traitement à haute température. Le schéma réactionnel est illustré par la [Figure IV-5](#) [69]:

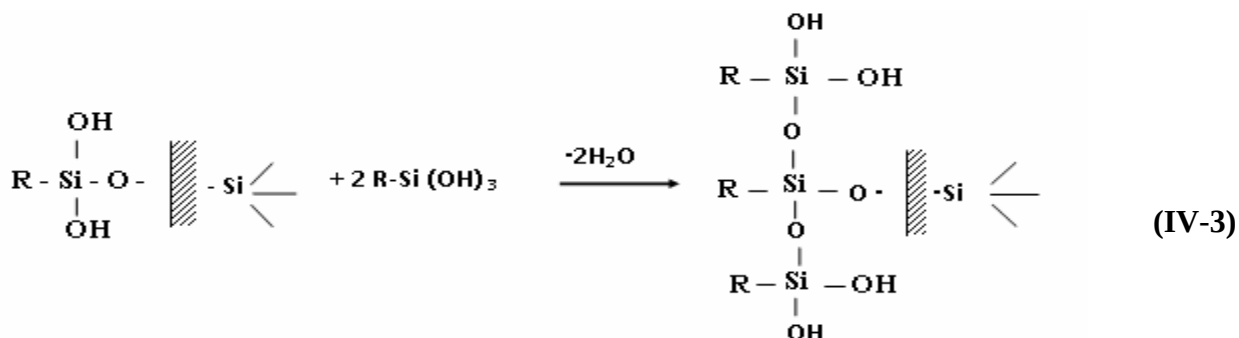
a) Formation de silanols



b) Formation de liaison siloxane entre silanols et surface de la charge



c) Formation de liaisons siloxane par condensation des molécules à la surface de la charge



d) La formation des liaisons hydrogène entre silanols et la surface solide de la charge est illustrée par la réaction

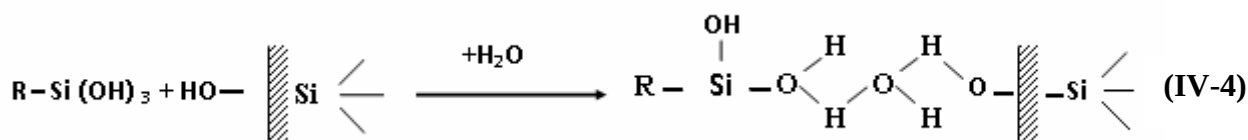


Figure IV-5 : Mécanisme de couplage des molécules de silanes avec la charge [69]

Les organosilanes sont appliqués aux surfaces inorganiques à partir de solutions aqueuses ou hydroalcooliques. Leur hydrolyse dans l'eau dépend de la nature du groupement **R-Y**, néanmoins cette réaction d'hydrolyse est rapide et peut être considérée complète en 1h à 30 minutes à pH acide de 3 à 4. Les silanols de l'organosilane se condensent pour former des oligomères par une réaction beaucoup plus lente et dépendante de la température (100-110°C). Dans le cas idéal, une monocouche peut être obtenue sur la surface du minéral par condensation des silanols à la surface. Expérimentalement une structure de plusieurs couches non complètement condensées est obtenue en surface.

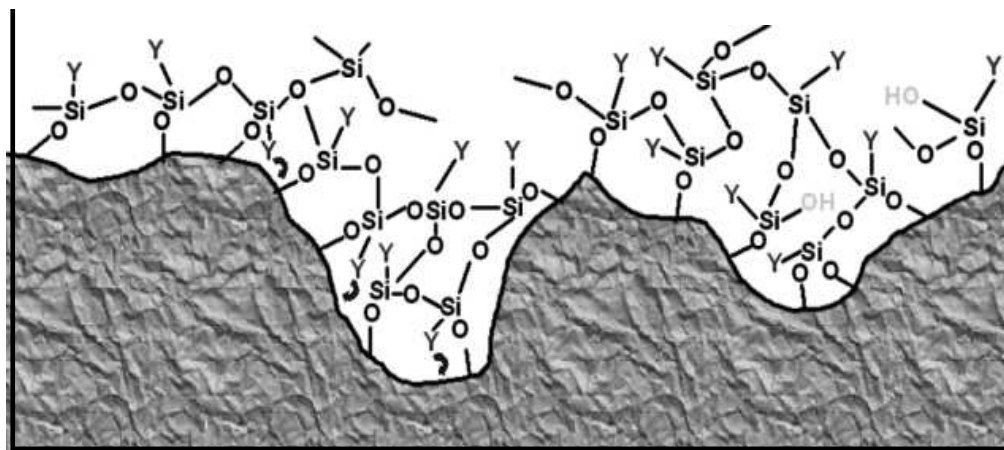


Figure IV-6 : Couplage de la matrice avec la charge traité [3]

Plueddmann [74], a montré que la famille des organosilanes se distingue par une grande solubilité au sein de la solution. Celle-ci serait attribué à la formation d'espèces Zwitterioniques et/ou cycliques qui stabilisent la structure moléculaire et en limitent la condensation. Dans des conditions de pH acide, le silane est rapidement hydrolysé et se trouve principalement sous forme de silanols pour des concentrations relativement faibles. La condensation est limitée, et l'hydrolyse est totale jusqu'à des concentrations relativement élevées de l'ordre de 40 % en masse. A partir d'une concentration critique de silane en solution aqueuse, de l'ordre de 1%, les espèces trisilanols s'associent sous forme de micelles qui forment ensuite des agrégats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres.

Ishida et al [75], ont montré qu'une partie des trisilanols se condensaient au sein des agrégats, et qu'ainsi cette concentration critique pourrait être associée à une transition monomère isolé-oligomères. La structure du réseau organominéral déposé à partir d'une solution aqueuse de silane sur le renfort dépend d'un grand nombre de paramètres, dont la structure du silane en solution, mais également des conditions de séchage, de la topologie et des propriétés de la surface du renfort. De nombreux mécanismes sont proposés pour décrire l'interaction du silane avec la surface du CaCO_3 .

Doufnoue [73] a étudié la structure du 3-aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS) déposé sur la surface du carbonate de calcium, le γ -APS se déposerait essentiellement sous forme cyclisée. La **Figure IV-7** illustre la structure du silane hydrolysé déposé à la surface de CaCO_3 .

Les études les plus récentes mettent en lumière le rôle prépondérant joué par la fonction amine du groupement organique. Le réseau minéral est formé au cours du séchage, généralement à des températures supérieures à 100°C . Les conditions dans lesquelles est effectué ce traitement

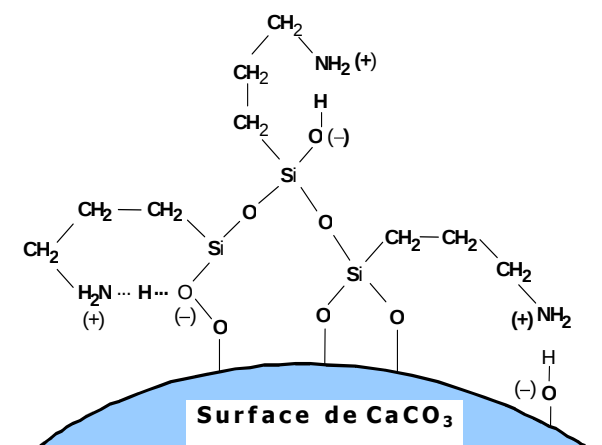


Figure IV-7 : Structure et liaison interfaciale du 3-aminopropyltriéthoxy silane hydrolysé à la surface de CaCO_3 [72]

Chabert et al [76] ainsi que **Doufnoue** [73] montrent par une étude spectroscopique que les amines primaires peuvent former un sel de bicarbonate au contact de l'humidité et du dioxyde de carbone. Ce phénomène est néanmoins réversible et le sel se décompose par un traitement thermique à des températures supérieures à 95°C. Ces deux phénomènes diminuent bien entendu l'efficacité de l'agent de couplage en limitant la formation des liaisons avec les groupements fonctionnels de la matrice.

La **Figure IV-8** illustre la représentation schématique du dépôt issu d'un organosilane sur la surface d'un minérale. La description réelle du dépôt de l'agent de couplage nécessite une connaissance précise des éléments également présents à la surface du solide.

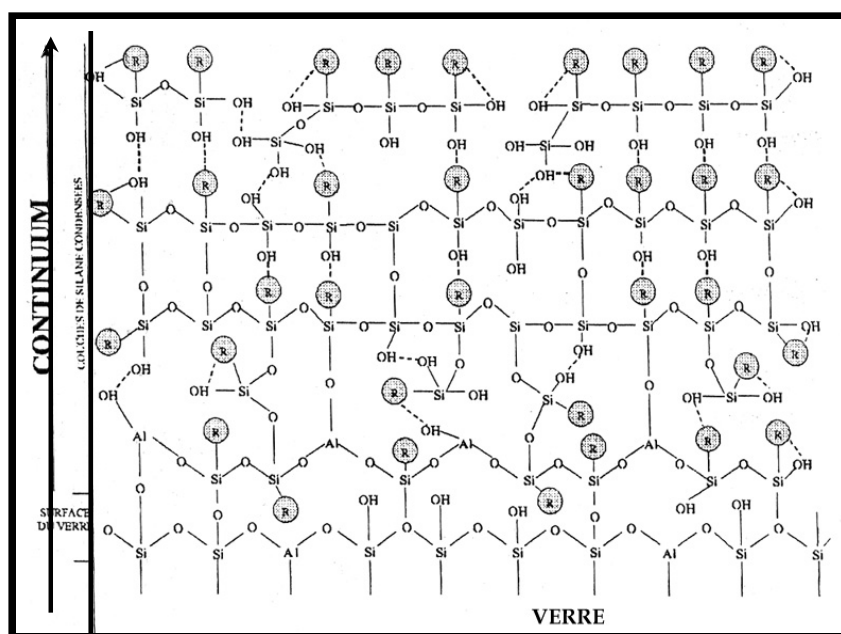


Figure IV-8: Représentation du réseau de silane en surface d'une fibre de verre E
(---) liaisons hydrogènes ; $R = NH_2 (CH_2)_3$ [75]

IV-7-6-Illustration de quelques effets des organosilanes sur les propriétés des composites

Demjen et al [77] étudient huit agents de couplage silanes, ils examinent le cas des mélanges à base de polypropylène et de carbonate de calcium. Les auteurs montrent que les propriétés des mélanges chargés de carbonate de calcium modifié en surface sont susceptibles d'être améliorées par formation d'une structure dense autour des particules, structure qui augmente la résistance à la rupture et diminue l'allongement.

Les caractéristiques mécaniques sont très différentes selon la concentration et la nature de l'agent de couplage. Cette différence peut donc être imputable au caractère chimique des groupements fonctionnels et de là aux couches de polymères immobilisées formées autour des particules de $CaCO_3$. Les résultats montrent aussi que les propriétés finales sont fortement

influencées par la taille du groupe fonctionnel de l'agent de couplage. Théoriquement les propriétés finales d'un mélange peuvent être optimisées seulement si le mécanisme d'interaction ainsi que la structure et les propriétés de l'interphase sont connues. Malheureusement les organosilanes ne s'adsorbent pas en une seule couche sur la surface de la charge mais forment une interphase avec des couches adsorbées chimiquement et physiquement.

Cependant, les études ne paraissent pas suffisamment avancées pour connaître l'effet des couches adsorbées physiquement sur le renforcement des systèmes chargés. Le fait, qu'il convient de souligner est qu'il semble avoir une concentration optimale pour chaque système polymère/charge où les propriétés mécaniques sont à leurs maximums. La structure et la composition de l'interphase formée par l'agent de couplage sont fonctions de la nature de la charge et la matrice polymérique.

Le travail de **Harribart** et al [78] s'articule autour de deux thèmes. Le premier, l'acido-basicité de surface et comprend les études des sites réactifs à la surface du verre et des oxydes de métaux par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution (**HREELS**), de l'adsorption d'un polymère (**PMMA**) sur le verre et des oxydes de métaux simples par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**) et des forces de surface en milieux aqueux, en particulier par microscopie, à forces atomiques (**AFM**). Le second thème, interfaces et adhésion, inclut l'étude de la réaction des organosilanes à la surface de la silice, la caractérisation de couches de silane méthacrylate sur verre plat toutes deux par spectroscopie infrarouge (**IRTF**) et une approche théorique de l'adhésion de couches minces métalliques sur substrats d'oxydes accompagnés d'une étude expérimentale des premiers stades de la croissance.

Chabert et al [76] ont mis en évidence par une étude systématique la structure et le mode de fixation d'un organosilane (**γ -APS**) déposé sur un renfort minéral. Celles-ci ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Pour la compréhension des mécanismes d'interaction à l'interface renfort / matrice lors de la réalisation du composite, il a été adopté une méthodologie basée sur des interactions entre la surface du renfort modifié ou non et entre des composés monofonctionnels modèles de faibles masses moléculaire et vaporisables, représentatifs de l'état initial de la résine.

Le système expérimental est un couplage microcalorimétrie - microgravimétrie, qui permet de mesurer les prises de poids et les effets énergétiques correspondant, pour des incréments de pression de vapeur allant jusqu'à la pression de vapeur saturante. Il apparaît que la quantité d'organosilane déposée sur le renfort dépend de la concentration du bain aqueux d'imprégnation

mais seulement en ce qui concerne la partie physisorbée. La partie chimisorbée qui s'adsorbe beaucoup plus rapidement sur la fibre semble constante en équivalents monocouches théoriques.

Un autre aspect qui a fortement retenu l'attention de **Doufnoue [73]** et qui consiste à l'étude de la structure et du mode de fixation de deux organosilanes (Silquest A-1100, Dow Corning Z-6020) sur le carbonate de calcium. La structure de la couche déposée et les interactions de celle-ci avec les particules de charges ont été étudiées par IRTF.

L'étude met en évidence l'existence de deux fractions dans le dépôt des silanes. Une première fraction constituée de monomères et d'oligomères physisorbée à la surface de la charge et une seconde fraction chimisorbée plus aux moins polymérisée.

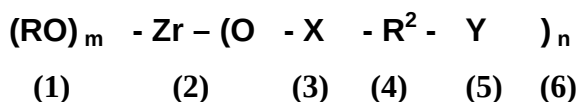
Les résultats font ressortir notamment la formation d'oligomères cycliques de polysiloxanes pontées à la surface de la charge. Cette structure est fortement influencée par les conditions du traitement et est sensiblement affectée par le pH du bain d'imprégnation.

IV-8-Les organotitanates et/ou les organozirconates

Ce sont des agents de couplage 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.

IV-8-1- Mécanismes de couplage

La connaissance du mécanisme de couplage par les organotitanates et/ou les organozirconates a fait l'objet de recherche scientifique très poussées. D'après les constatations pratiques, il apparaît que la partie hydrolysable de la molécule réagit avec la plupart des substances portant des protons [69]. La structure chimique des titanates et/ou zirconates est :



Où $m = 1, n = 3$ pour le type monoalkoxy

$m = 1, n = 3$ pour le type néoalkoxy

$m = 1, n = 2$ pour le type chélate

$m = 4, n = 2$ pour le type coordonné.

Fonction (1) (RO)_m : C'est un groupe hydrolysable assurant la liaison à la surface des substances inorganiques porteuses de protons. La réaction de solvolysse se produit à la température ambiante. La vitesse de réaction avec certains substrats est quelques fois accélérée aux températures comprises entre 60 et 80 °C. Lorsque la fraction hydrolysable est de type néoalkoxy, la stabilité de

l'agent de couplage est renforcée de telle sorte que le prétraitement des particules n'est plus nécessaire et que l'agent de couplage peut être ajouté directement au polymère fondu à des températures supérieures à 200 °C. On suppose que le néoalkoxytitanate ne demeure dans le flux de polymère une ou deux minutes, et se trouve ensuite stabilisé par réaction sur un substrat ou transféré à une température inférieure.

Fonction (2) Zr-O: Elle assure la catalyse des réactions de transestérification et de transalkylation. Ce centre métallique peut agir comme donneur ou accepteur d'électrons et qui détermine par exemple la redistribution de la structure moléculaire, ainsi que le poids moléculaire du polymère.

Fonction (3) -X-: C'est un groupe de liaison qui assure les effets déterminés par la chimie des groupes alkylates, carboxyles, sulfonyles, phénoliques, phosphates, pyrophosphates et phosphites. Ces fonctions améliorent la résistance aux acides et ont un effet antioxydant.

Fonction (4) - R²-: Cette fonction assure la compatibilité et la liaison avec un polymère thermoplastique (isooctadécyle, cumyle, dioctyle, butyle) et améliore la résistance au choc ainsi que la lubrification interne qui permet une plus grande facilité de mise en œuvre.

Fonction (5) -Y-: Elle apporte par des groupes tels que les méthacrylates et les amines la réactivité avec une matrice thermodurcissable. La charge ou le substrat inorganique se lie chimiquement au polymère et se comporte comme un réticulant.

Fonction (6) n: Elle apporte un, deux ou trois groupes organiques pendants, permettant le contrôle de la fonctionnalité du premier au troisième degré.

Le mécanisme de couplage des organotitanates dépend de la structure de la molécule, du substrat, du solvant ainsi que la nature du liant. Ils appartiennent à l'une ou plusieurs des catégories réactionnelles suivantes : **(a)** Alcoolyse (solvololyse), **(b)** chélation de surface, **(c)** échange coordonné, **(d)** coordination avec formation de sels, **(e)** catalyse par échange de ligands polymères.

Selon le mécanisme proposé, les organotitanates et/ou les organozirconates de type monoalkoxy et néoalkoxy, 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 inorganique selon le mécanisme d'alcoolyse suivant :



La **Figure IV-9** montre la couche de titanate monomoléculaire formée par la suite d'une réaction d'alcoolyse d'un agent de couplage type monoalkoxy avec la surface idéale d'une substance inorganique porteuse de protons.

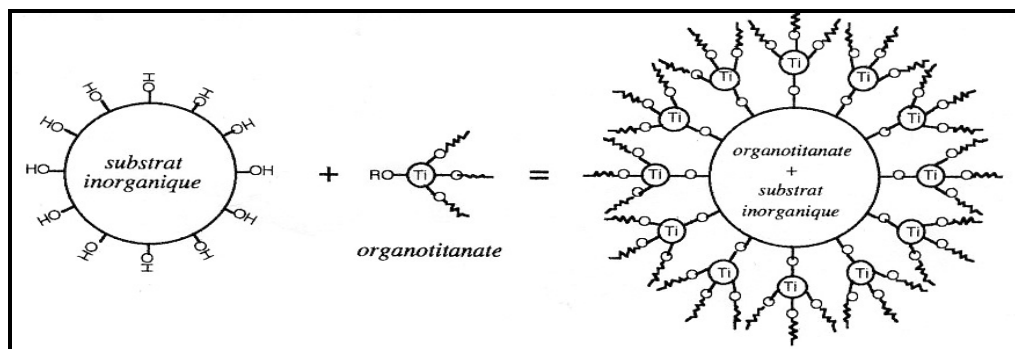


Figure IV-9: Réaction d'un agent de couplage titanate à la surface d'une substance inorganique porteuse de protons [69]

La dose d'emploi des titanates varie de quelques ppm, quand il est utilisé comme catalyseur, à 10 % de la formulation lorsqu'il est utilisé comme co-monomère. La concentration d'agent de couplage à utiliser dans les composites pour former une monocouche est calculée en se basant sur la réaction des groupes alkoxy du titanate avec les protons de surface disponibles apportés par les substances inorganiques et/ou organiques. Des doses de titanates supérieurs aux quantités recommandées laissent souvent des groupes alkoxy libres, qui se manifestent parfois par des effets tels que la perte d'adhérence ou l'instabilité thermique du revêtement. La [Figure IV-10](#) illustre la représentation schématique du couplage charge-polymère.

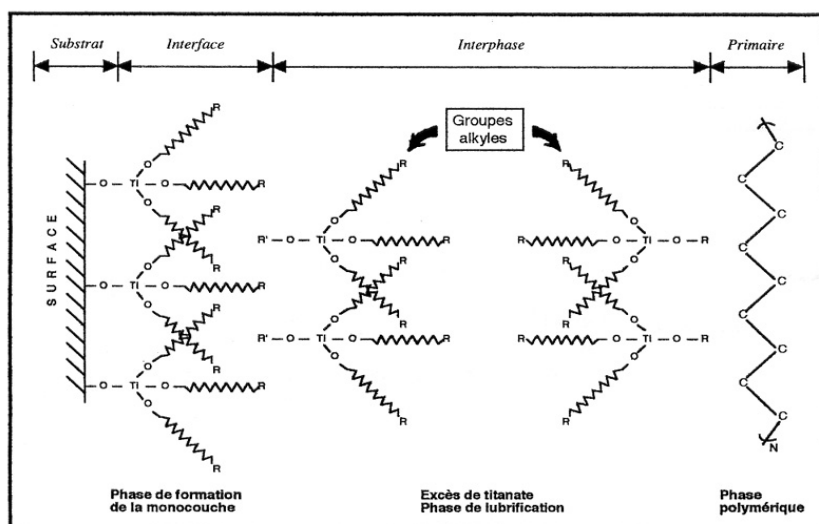


Figure IV-10: Représentation schématique du mécanisme de couplage entre une surface inorganique et un polymère organique en présence d'une quantité excessive de titanate [69]

La quantité de titanate nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur les particules minérales est fonction de nombreuses variables telles que la densité de la charge, la taille des particules, la distribution granulométrique, la mobilité de l'agent de couplage dans le milieu de dispersion, la surface spécifique et la porosité des particules, etc... [69].

IV-8-2-Illustration de quelques effets des organotitanates et/ou des zirconates sur les propriétés des composites

Salvatore [79] par une étude réalisée sur les effets de six néoalkoxytitanates 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 [80] s'est penchée sur l'influence du traitement de surface de CaCO_3 par un organotitanate type néoalkoxy (Lica 12) sur le module de Young et la déformation à la rupture (Figure IV-11) des composites PP/ CaCO_3 .

L'auteur souligne une augmentation sensible du module avec le taux d'incorporation de la charge et atteint des valeurs très élevées par la présence du traitement. Cette plus grande rigidité élastique est attribuée à l'existence d'une adhésion interfaciale entre charge/agent de couplage et polymère/agent de couplage. Sur l'effet de l'incorporation des particules minérales et de leur traitement sur la déformation à la rupture, 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 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 elle cette chute est associée à une rigidité excessive des zones interfaciales ce qui entraîne une transition ductile-fragile dans le comportement des matériaux étudiés.

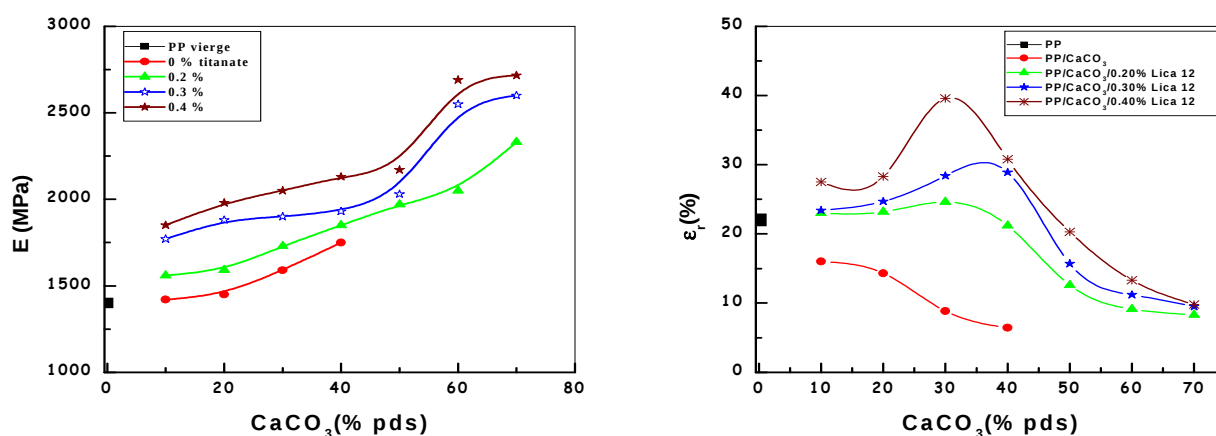


Figure IV-11 : Evolution du module et de la déformation à la rupture des systèmes composites PP/ CaCO_3 traité avec différentes concentrations de Lica 12 [80]

CHAPITRE V

EFFETS DE L'INCORPORATION DES COMPATIBILISANTS ET DES CHARGES SUR LE COMPORTEMENT GLOBALE DES MELANGES PP/PE

Souza et al [81] ont étudié l'influence de la tension interfaciale sur la morphologie des mélanges PP/PEHD compatibilisés par trois différents compatibilisants à savoir l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), l'éthylène vinyle acétate (EVA) et le styrène éthylène butène styrène (SEBS). Trois différentes composition ont été préparés pour ce système PP/PEHD : 80/20, 90/10, 99/1 en poids. Les concentrations du compatibilisant varient entre 0 et 20 % en poids. Les mélanges ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis en deux étapes, la première étape consiste à mélanger le compatibilisant avec la phase mineure (PEHD), puis l'ajout du mélange obtenu à la phase continue (PP).

L'effet des compatibilisants sur la morphologie des mélanges a été étudié par microscopie électronique à balayage en mesurant le rayon volumique moyen. Les micrographes donnés par la **Figure V-1** montre clairement la morphologie du mélange PP/PEHD (80/20) sans et avec l'ajout d'un compatibilisant. Il ressort que la diminution du diamètre de la phase dispersée est clairement observée avec l'incorporation de l'EPDM et que la morphologie est moins grossière.

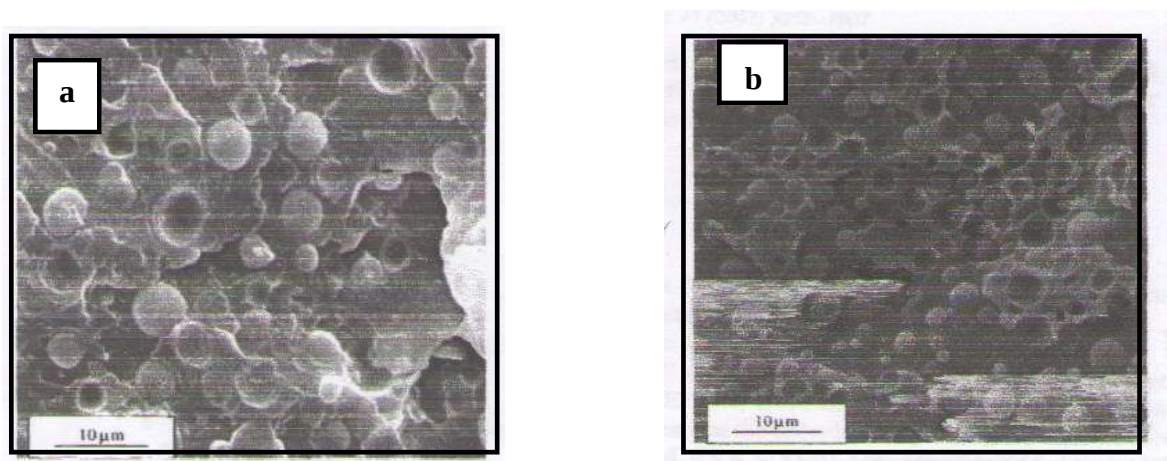


Figure V-1 : La morphologie de PP/PEHD (a) sans compatibilisant (b) avec compatibilisant [81]

Ils ont trouvé aussi que le rayon volumique moyen de la phase continue diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration du compatibilisant dans les mélanges ceci est illustré dans la **Figure V-2**. Les résultats obtenus montrent l'efficacité de l'EPDM en tant qu'émulsifiant pour les mélanges PP / PEHD.

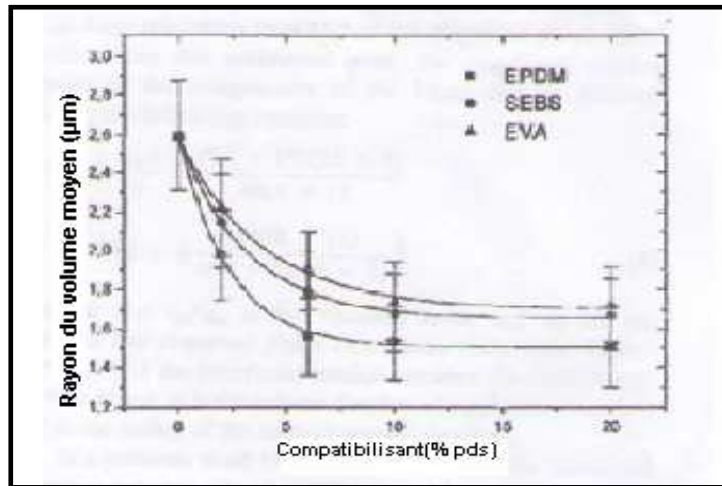


Figure V-2 : Diminution du rayon de volume moyen des mélanges PP/PEHD (80/20) avec l'ajout de différents compatibilisants (EPDM, EVA et SEBS) [81]

L'effet de l'addition du compatibilisant sur la tension interfaciale entre le PP et le PEHD est étudié par la spectroscopie à relaxation moléculaire. Il apparaît d'après la [Figure V-3](#) que les spectres des mélanges PP/PEHD/EPDM 10% représente trois pics, deux pics correspondent aux relaxations des phases PP et PEHD et le troisième pic correspond au temps de relaxation des gouttelettes en dispersion. Ils ont aussi conclus que l'EPDM contribue énormément à la diminution de la tension interfaciale.

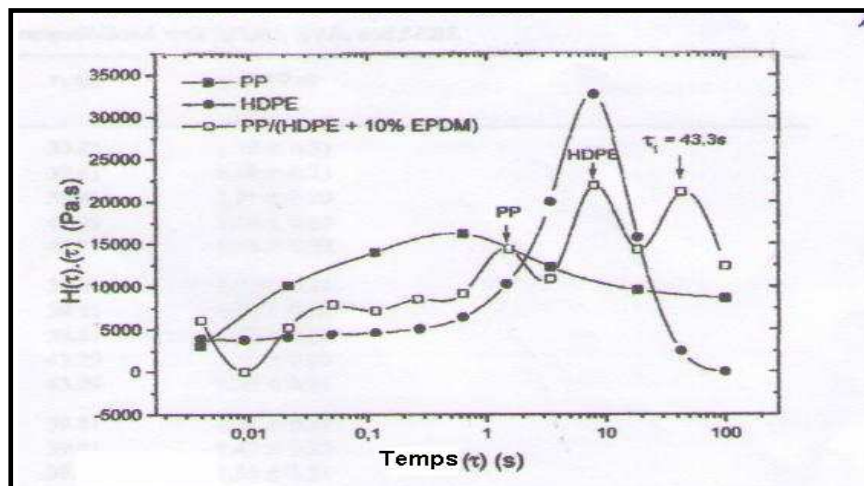


Figure V-3 : Spectre de relaxation de PP/PEHD (80/20) compatibilisé avec 10% d' EPDM [81]

Jose et al [82] ont étudié la morphologie ainsi que le comportement mécanique des mélanges iPP/PEHD. Le grade du PP (isotactique) employé est de 3 (gr/10 min), sa densité est de 900 Kg/m³. Le PEHD avec un grade 20 (gr/10 min) est caractérisé par une densité de 960 Kg/m³. Différents mélanges ont été préparé en variant le taux de PEHD tels que (H₁₀, H₂₀, H₃₀, H₄₀, H₅₀, H₆₀, H₇₀, H₈₀, H₉₀), ou H est le PEHD et l'indice indique le taux en poids du polymère. Les mélanges ont été préparés dans un Brabender à 170 °C avec une vitesse de 60 Tr/min et un temps de

résidence de 5 min. La cristallisation et le comportement thermique ont été étudiés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'histoire thermique a été éliminée en faisant un recuit. Les échantillons destinés à la mesure de la contrainte-déformation ont été préparés selon la norme ASTM D 412-80. Tandis que les échantillons de la résilience ont été préparés selon les spécifications de la norme ASTM D 256. Cependant la morphologie des mélanges a été suivie par un microscope électronique à balayage, tandis que la taille de la phase dispersée a été suivie par l'analyse d'image. Les propriétés mécaniques à part la dureté et le module de Young représentent une déviation négative. Cela est du à l'incompatibilité du mélange. Le **Tableau V-1** résume les propriétés mécaniques des différents mélanges de PP/PEHD.

D'après les résultats trouvés, la dureté diminue au fur et à mesure que l'on on ajoute le PEHD (40-60% en poids) cela signifie que les propriétés de la surface sont reliées à la compatibilité du mélange. La résistance au choc diminue aussi avec l'ajout du PEHD dans la mélange jusqu'à la composition 50/50 ou une augmentation significative est remarquée, ces auteurs ont relié la diminution des propriétés en traction à la morphologie et la cristallisation des deux polymères.

Tableau V-1 : Propriétés mécaniques des différents mélanges de PP / PEHD [82]

Mélange	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance au choc (Kj/ m ²)	Dureté (Shore D)
H0	36.0	30.7	15	21.9	78
H10	30.3	27.7	12	13.8	77
H20	28.0	25.7	10	11.4	76
H30	24.5	24.1	10	8.3	75
H40	19.6	19.3	10	7.6	73
H50	19.0	18.6	10	14.8	71
H60	18.0	15.2	9	15.5	70
H70	22.8	21.7	9	25.3	69
H80	23.5	22.5	11	48.8	68
H90	26.8	26.7	12	53.3	67
H100	28.7	28.6	20	55.6	63

A l'issu de leur travail ils ont aussi conclus que les micrographes des différents mélanges obtenus par SEM révèlent une morphologie non uniforme et instable à cause du phénomène de coalescence. Ces auteurs ont observé que lorsque le PEHD est la phase dispersé, le diamètre de cette phase augmente avec le taux de PEHD ajouté. La **Figure V-4** montre clairement cette incompatibilité.

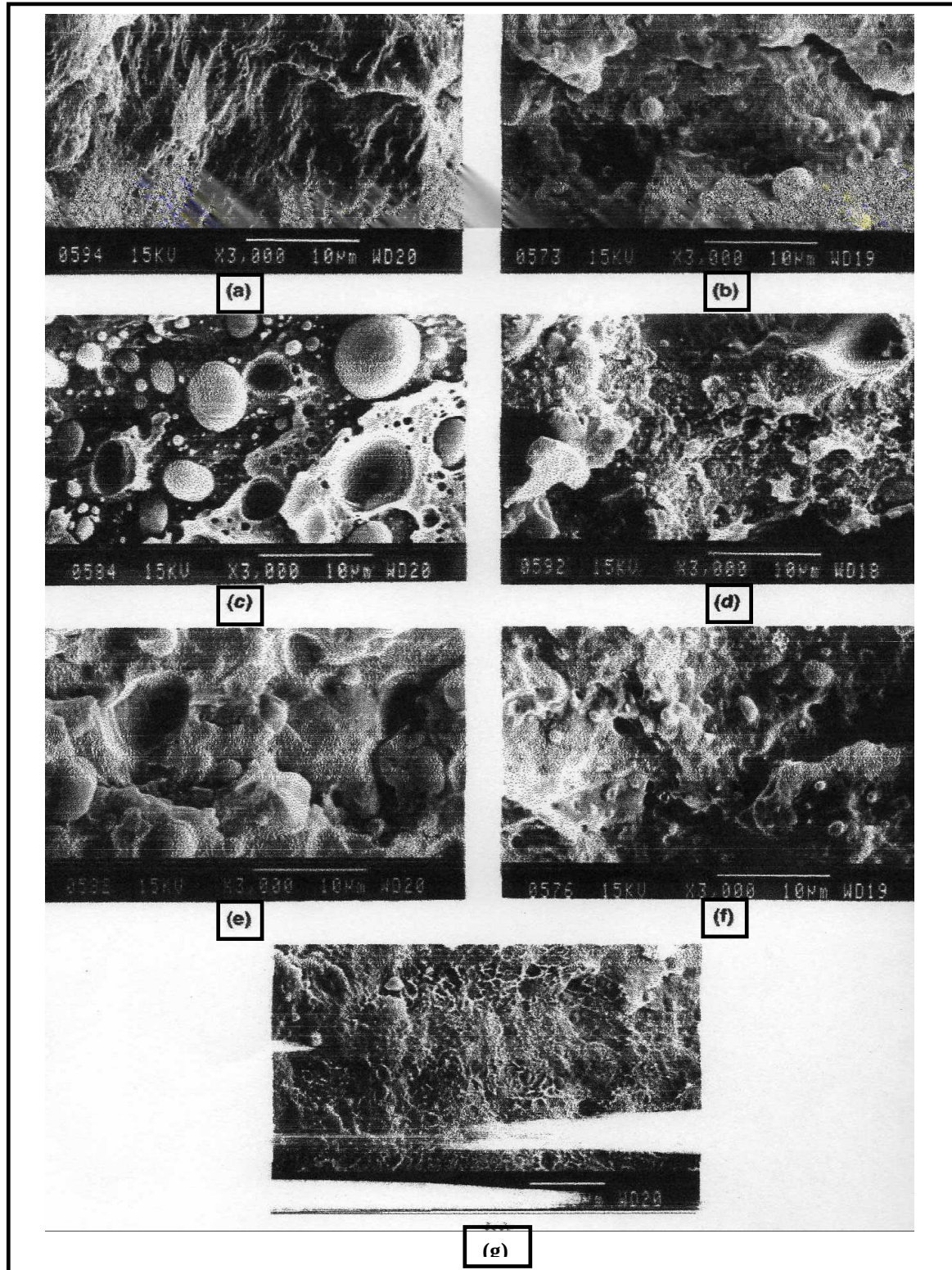


Figure V-4 : Morphologie des mélanges (H₁₀-H₉₀) obtenues par (SEM) [82]

Albano et al [83] ont étudié le comportement morphologique et mécanique des mélanges de polyoléfines en présence de CaCO_3 , ils ont employé le PP avec le PEHD vierge et recyclé (80/20) compatibilisé avec l'EPR (5%) fonctionnalisé et non fonctionnalisé en présence de CaCO_3 (30%) traité avec 1% de titanate. D'après leurs résultats, une légère augmentation du module de Young E est obtenue avec les mélanges PP/PEHD et PP/rPEHD comparé à la valeur du module du PP seul.

Cependant, la contrainte au seuil diminue avec l'incorporation d'un agent compatibilisant (EPDM) traité par le Lica 12, cette diminution est attribuée à l'inclusion des particules et leur dispersion dans le mélange résultant en une augmentation de la concentration de la contrainte qui par contre diminue la ténacité. Ces auteurs ont observé la diminution de l'allongement à la rupture de mélange PP / PEHD et cela est due à la morphologie des mélanges, mais un léger changement est observé grâce au traitement du CaCO_3 par des agents de couplages, une diminution des particules de la phase mineure et une bonne dispersion de la charge.

Dans le **Tableau V-2** sont reportées les propriétés mécaniques comme le module de Young et la contrainte à la rupture pour le même mélange avec CaCO_3 traité avec de lica 12 et non traité, l'ajout de l'EPR non fonctionnalisé aux mélanges diminue la taille de la phase mineure conduisant à une augmentation de la contrainte ainsi que le module comparé au module du PP seul.

Tableau V-2 : Propriétés mécaniques de PP / PEHD / nf - EPR / CaCO_3 [83]

Composites	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PP/ CaCO_3 Traité	1592 ± 130	23.1 ± 0.6	38 ± 2
PP/ CaCO_3 non traité	1613 ± 156	21.9 ± 0.4	83 ± 7
PP/r-HDPE/ CaCO_3 Non traité	1558 ± 156	29.3 ± 0.6	15 ± 2
PP/r-HDPE/rrf-EPR/ CaCO_3 Traité	1629 ± 106	26.9 ± 0.5	24 ± 1

La **Figure V-5** montre les micrographes obtenus par TEM, Les images montrent clairement une séparation de phases, une morphologie moins grossière est obtenue avec les composites formulés partir de CaCO_3 traité avec le Lica 12.

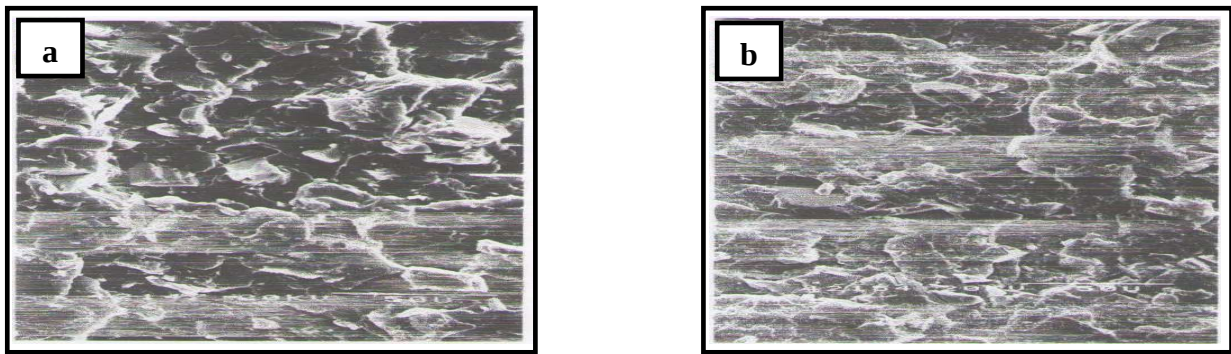


Figure V-5 : Micrographes de PP / PEHD avec CaCO_3 non traité **(a)** et traité avec le Lica 12 **(b)** [83]

ARROYO RAMOS et al [84] se sont intéressés à l'optimisation des propriétés mécaniques des composites à base de PP/PEBD et de talc modifié en surface avec un organotitanate (KR-11). Les auteurs ont montré que lorsque le PP est la phase continue (supérieure à 50%) un effet de renforcement est observé ceci est dû à l'affinité entre le PP et les particules de la charge organophile. L'effet de la composition de la matrice sur le module en traction est notable lorsque le taux de la charge excède 30 %, il augmente lorsque le taux de PP augmente. Cependant à des taux de charges inférieurs à 30 % l'effet est fonction de la composition de la matrice. Lorsque le PP est la phase continue le module varie avec l'ajout de PEBD.

Les auteurs ont conclu que globalement, le traitement de surface du talc donne des composites cassants et rigides et que l'organophilisation du talc améliore le module en flexion de ces mélanges à cause de la bonne adhésion à l'interphase polymère-charge.

ARROYO RAMOS [85] a étudié l'effet de la composition du mélange PP/PEHD/Talc sur le comportement mécanique globale des matériaux obtenus. L'auteur a mis en évidence une augmentation notable du module lorsque les taux de charge de PP augmentent.

L'apport de l'organophilisation du talc est considérable notamment en ce qui concerne l'adhésion polymère/charge. Les résultats indiquent que la résilience est d'autant plus faible que la distribution de la taille des particules de la phase dispersée est large.

Les données auxquelles a abouti l'analyse calorimétrique différentielle a permis de démontrer une sensibilité accrue des températures de fusion et de cristallisation à la présence des particules inorganiques. Les résultats soulignent que la charge pouvait jouer le rôle d'agent de nucléation générant ainsi des structures plus ordonnées à l'interface.

KOLARIK et al [86] ont essayé d'établir des corrélations entre les caractéristiques viscoélastiques des composites PP/EPDM/ CaCO_3 et l'effet de la taille des particules en présence ou non d'un agent de couplage. L'étude de la structure des différentes phases a été réalisée au

moyen de la microscopie électronique à balayage (SEM). Leurs résultats révèlent que les charges non traitées ont tendance à être encapsulées par l'élastomère et que l'encapsulation des particules diminue avec l'augmentation de la taille des particules. Dans les mélanges ternaires PP/EPDM/PE il est observé que les deux phases PP et PE sont séparées par une couche d'EPDM ceci est expliqué par la faible énergie libre de Gibbs et de l'interface des systèmes PP/EPDM et PE/EPDM.

L'étude des propriétés viscoélastiques des différents matériaux élaborés a permis de préciser que la présence de l'agent de couplage entraîne des modifications des paramètres liés aux relaxations moléculaires : **a)** augmentation des temps moyens de relaxation et **b)** augmentation des énergies d'activation apparentes.

D'autre part, les résultats montrent que les mélanges compatibilisés par l'élastomère éthylène propylène-diène (EPDM) conduisent pour les composites à : **c)** une augmentation du module caoutchoutique et **d)** une diminution des capacités d'amortissements.

BOUREMEL [87] a étudié le comportement mécanique et morphologique des composites particuliers à matrice PP/PEBD chargée par le carbonate de calcium modifié en surface par le N-(3-aminoéthyl)-aminopropyltriméthoxysilane (Dow Corning Z-6020). Elle a ainsi montré que la composition des mélanges influence d'une façon notable l'ensemble des propriétés mécaniques.

La résistance au choc augmente avec l'augmentation de la teneur en PEBD. L'amélioration traduirait selon l'auteur, la tendance de cette phase à absorber le choc subi par le matériau étant donnée le caractère ductile du PEBD. Dans ce cas il adopte le comportement d'une phase caoutchoutique dispersée dans la matrice polymérique. Tandis que les évolutions de la résistance au choc en fonction de l'incorporation de la charge et de l'agent de couplage a conduit clairement aux observations suivantes:

► L'incorporation de la charge vierge (non traitée) au mélange (PP/PEBD) donne une certaine diminution de la résistance au choc. Comme une première approche elle a reliée cette diminution à un problème de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, la charge forme sa propre phase et se disperse mal dans le polymère ce qui agit défavorablement sur l'homogénéité du mélange.

► le traitement de la charge a permis d'avoir une certaine amélioration de la résistance au choc ceci est due à une réactivité chimique accrue entre les deux substrats qui conduit à l'établissement de liaisons intenses entre les deux matériaux initialement incompatibles.

Aussi elle a conclu qu'une modification chimique de la charge facilite la dispersion des particules de CaCO_3 dans la matrice et améliore le mouillage du minéral par le polymère en diminuant sa tension superficielle.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction elle a montré que :

► La contrainte à la rupture augmente avec l'augmentation du taux de polypropylène dans le mélange, cela est expliqué par le fait que lorsque le PP est la phase dominante il apporte une certaine rigidité aux mélanges.

► Pour les composites préparés à partir de CaCO_3 non traité la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation de la charge, cette diminution est attribuée à la formation des agglomérats responsable de la création des phases fragiles au niveau de la matrice. Par contre une augmentation significative de la contrainte à la rupture a été remarquée en présence de l'agent de couplage, ce dernier favorise une bonne dispersion des particules de CaCO_3 dans la matrice.

► L'effet de la présence des particules de CaCO_3 et leur traitement sur la déformation à la rupture a été également analysé. La chute de l'allongement à la rupture pour l'ensemble des matériaux composites étudiés a été associé à une variation ductile-fragile dans le comportement du mélange chargé. La diminution de l'allongement à la rupture observé avec l'augmentation de la teneur en PP est le résultat de l'existence d'une certaine incompatibilité entre les deux polymères en question, mais aussi par le fait que le PP est moins flexible que le PEBD.

► Enfin, le module d'élasticité des composites est amélioré avec l'incorporation de la charge traitée. L'auteur a souligné que cette amélioration est liée à la création des interactions interfaciales entre la matrice et la charge et à l'amélioration de la mouillabilité entre les différents constituants du mélange.

H.TABET [88] a étudié les comportements rhéologiques, mécaniques et thermiques des systèmes composites particuliers PEBD/ CaCO_3 en présence de PEBD-g-MAH. La charge a été modifiée par le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (Silquest A-187). Les essais de traction déterminés à la fois au seuil d'écoulement et à la rupture ainsi que le module de Young ont permis d'observer des améliorations importantes notamment de la contrainte et du module d'élasticité, ce qui traduit un important couplage entre la charge et la résine favorisé par la présence de l'agent compatibilisant.

Lertwimolnum et al [89] ont réalisé une étude sur le polypropylène greffé avec l'anhydride maléique employé dans des nanocomposites PP/Argile. Le PP-g-MA présente une grande capacité d'amélioration de la dispersion des particules minérales. La morphologie obtenue par MEB

(Figure V-6) est à la fois intercalée et partiellement exfoliée, et que l'exfoliation est améliorée avec l'accroissement du taux de compatibilisant.

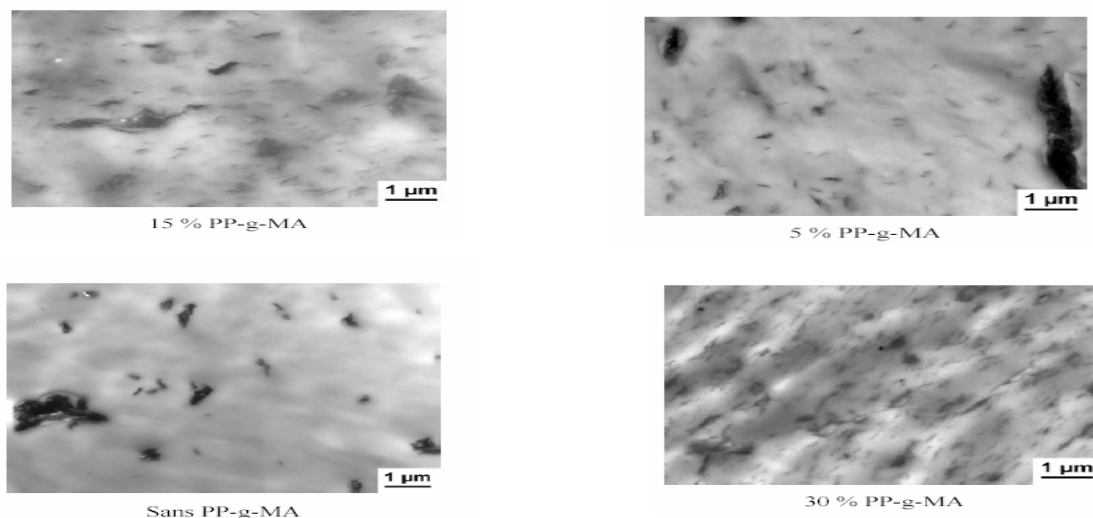


Figure V-6 : Micrographies obtenues au MEB pour différentes concentrations en PP-g-MA [89]

Gonzalez et al [90] ont étudié les propriétés mécaniques du mélange PP/PEHD avec deux différentes tailles de CaCO_3 , traités avec différentes concentrations de Lica 12. Les mélanges montrent que le module d'Young, l'allongement à la rupture et la résistance au choc sont plus élevées lorsque la taille des particules du CaCO_3 est plus petite. Ceci peut être confirmé par les micrographes obtenus pour les mélanges, qui montrent que le carbonate de calcium avec la taille moyenne de $1,8 \mu\text{m}$ a une meilleure dispersion des particules et tendent à former des petits agglomérats. Par contre, en analysant la morphologie du mélange PP/HDPE chargé par du carbonate de calcium de taille $3,0 \mu\text{m}$, des agglomérats de tailles plus importantes apparaissent et qui une influence surtout les propriétés mécaniques d'une manière considérable.

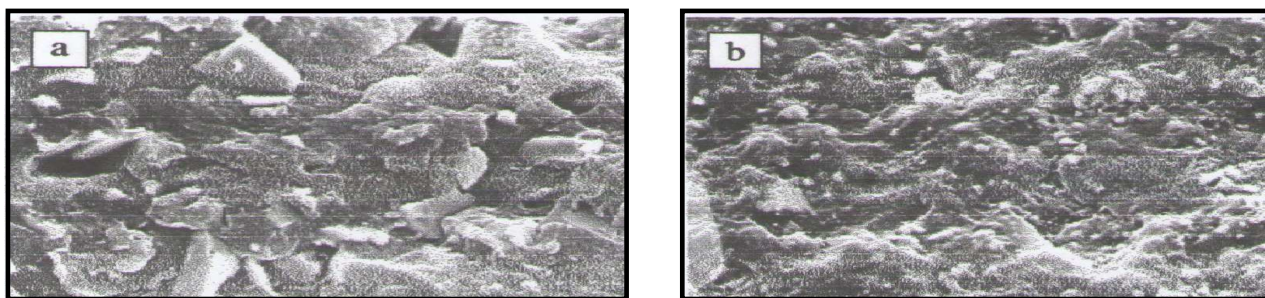


Figure VI-7 : Micrographes de PP/PEHD avec deux tailles de CaCO_3 (a) $3,0 \mu\text{m}$, (b) $1,8 \mu\text{m}$ [90]

CHAPITRE VI

MATERIAUX ET TECHNIQUES

VI-1- Matériaux utilisés

VI-1-1- Résines

Les résines utilisées dans cette étude sont le polyéthylène basse densité (PEHD) et le polypropylène (PP).

VI-1-1-1- Polyéthylène haute densité (PEHD)

C'est un produit commercialisé sous la marque **B-22** vendue par « *l'Entreprise Nationale des Industries Pétrolières (ENIP)* » de Skikda. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de granulés opaque dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le **Tableau VI-1**:

Tableau VI-1 : Les principales caractéristiques de PEHD [91]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
<i>Masse volumique</i>	0,923	g/cm ³	ASTM D-1505
<i>Indice de fluidité</i>	1.2	g/10min	ASTM D-1238-826
<i>Masse moléculaire $\overline{M}_n$</i>	22000	–	Méthode de Sperati et Franta [92]
<i>Taux de cristallinité</i>	56	%	DSC
<i>Température de fusion</i>	120	°C	DSC

VI-1-1-2- Polypropylène (PP)

C'est un copolymère constitué de 8% de polyéthylène commercialisé sous la marque **Basell Moplen RP241** vendue par « *la société Alcudia* » de l'Espagne. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme d'un solide résistant et transparent dont les caractéristiques essentielles sont répertoriées dans le **Tableau VI-2**:

Tableau VI-2 : Les principales caractéristiques de PP [93]

Caractéristiques	Valeurs	Unités	Méthodes
Masse volumique	0,9	g/cm ³	ASTM D-1505
Indice de fluidité	1.7	g/10min	ASTM D-1238-826
Masse moléculaire $\overline{M}_n$	30000	–	Méthode de Sperati et Franta [92]
Taux de cristallinité	10	%	DSC
Température de fusion	140	°C	DSC

VI-1-2- Charge

La charge utilisée est le carbonate de calcium (CaCO_3) 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.

VI-1-2-1- Propriétés physico-chimiques de la charge

La composition chimique ainsi que quelques caractéristiques physiques sont résumées dans les **Tableau VI-3** et le **Tableau VI-4**

Tableau VI-3 : La composition chimique de CaCO_3 [73]

Constituants		Composition pondérale (%)
Dénomination	Symboles	
Carbonate de calcium	CaCO_3	98,50
Oxyde de magnésium	MgO	0,29
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	0,40
Oxyde de fer	Fe_2O_3	0,04
Oxyde de silicium	SiO_2	0,30

Tableau VI-4 : les principales caractéristiques physiques de CaCO₃ [73]

Paramètres	Valeurs
Humidité; %	≤ 0,2
pH d'une solution aqueuse	9,00
Masse volumique; g/cm ³	2,70
Surface spécifique; m ² /g (BET)	2,64 ± 0,2
Diamètre moyen des particules; μm	5
Calcination à 1000 °C; %	43,50

VI-1-3- Agents de couplage

VI-1-3-1-Organosilane

C'est un agent de couplage fourni par la Firme « *Witco corporation* » vendu sous la désignation commerciale *Silquest A-172* dont les caractéristiques les plus générales sont regroupées dans le [Tableau VI-5 \[94\]](#).

Tableau VI-5 : Les principales caractéristiques du Silquest A-172 [94]

Description chimique	Vinyltris-(3-méthoxy-éthoxysilane)
Structure	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{cases}$
Aspect	Liquide transparent
densité à 25°C	1,069
Solubilité	Très soluble dans l'eau

VI-1-3-2-Organozirconate

C'est un agent de couplage fourni par la Firme « *Kenrich Petrochemicals Incorporation* » vendu sous la désignation commerciale Ken-React NZ-12 dont les caractéristiques les plus générales sont regroupées dans le [Tableau VI-6 \[95\]](#).

Tableau VI-6 : les principales caractéristiques du Ken-React NZ-12 [95]

Description chimique	2,2-Bis- (2-propenolatomethyl) butanolato, tris(dioctyl) phosphato) zirconate
Structure	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Zr} - (\text{O} - \text{P}(\text{O}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2)_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 \end{array} $
Aspect	Liquide jaune
densité à 25°C	1,06
Solubilité	Très soluble dans l'isopropanol et le toluène

VI-2-Imprégnation du carbonate de calcium

VI-2-1-Imprégnation du carbonate de calcium avec le Silquest A-172

Le dépôt du Silquest A-172 sur le carbonate de calcium a été réalisé à partir d'une solution obtenue en dissolvant l'agent de couplage dans de l'eau deux fois distillée. Le choix de l'eau comme milieu réactionnel est justifié par la nécessité de convertir les groupements alkoxy du silane en silanols. L'eau peut également jouer le rôle de solvant en permettant la mobilité des molécules.

Avant de faire subir cette modification chimique à la surface de la charge le Silquest A-172 a été au préalable hydrolysé au milieu acide (pH = 3). Le pH est ajusté à la valeur désirée en utilisant l'acide acétique. La **Figure VI-1** donne l'organigramme d'imprégnation de CaCO_3 avec le Silquest A-172.

Deux bains aqueux d'imprégnation ont été préparés avec des concentrations pondérales égales à 0.6 et 1% en poids par rapport au poids total de la charge. Les suspensions sont agitées pendant 3h dans le but de désagréger et homogénéiser la masse. Après agitation la plus grande partie de solvant est débarrassée par filtration. Enfin la masse récupérée sera séchée dans une étuve à une température de 105°C afin d'obtenir la condensation des groupes silanols à la surface et d'évacuer l'eau et/ou les traces de méthanol ou d'éthanol.

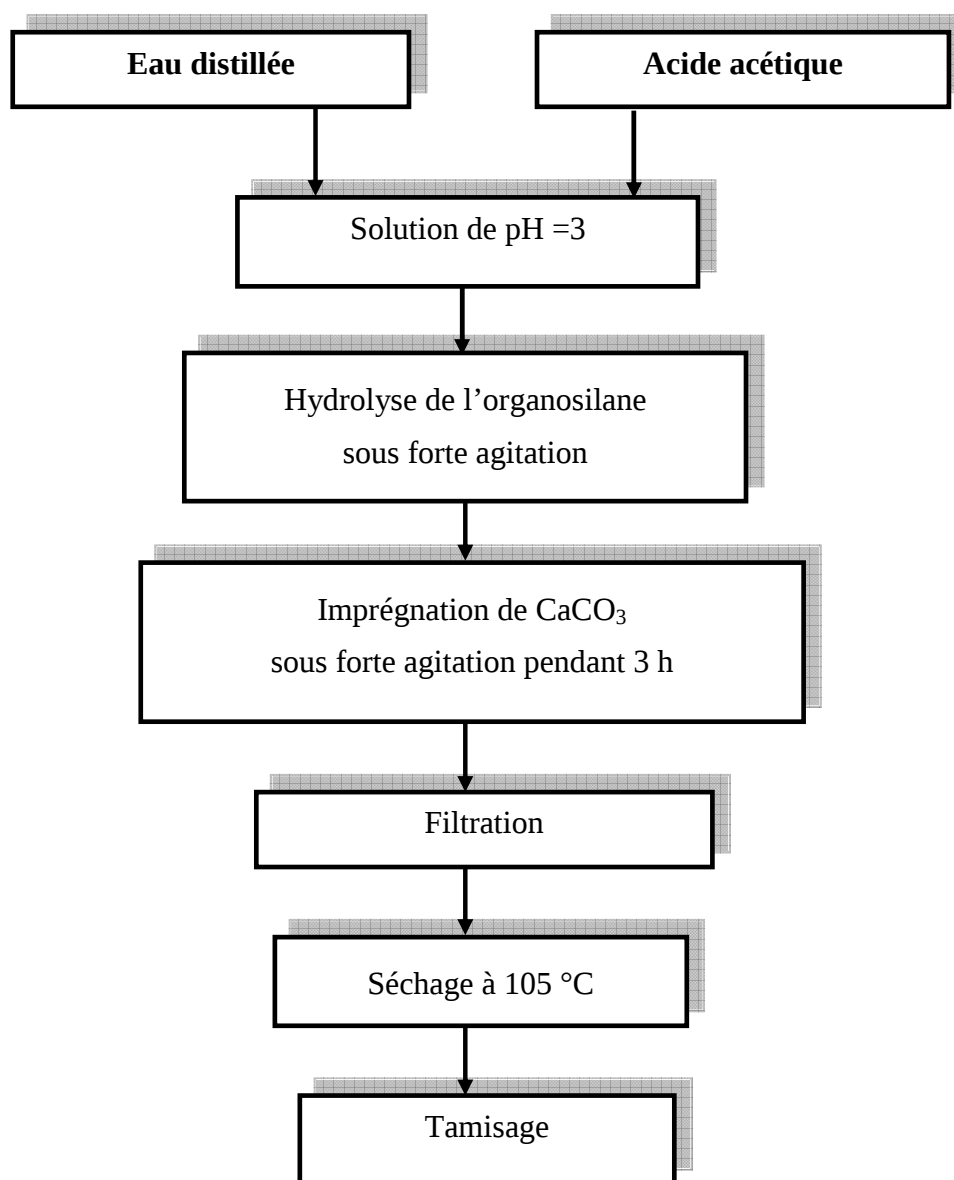


Figure VI-1 : Organigramme d'imprégnation de CaCO_3 avec le Silquest A-172

VI-2-2- Imprégnation du carbonate de calcium avec le Ken-React NZ-12

Le Zirconate comme l'organosilane s'applique sur la surface minérale selon le même protocole expérimental, mais à partir d'une solution issue de la dissolution du Ken-React NZ-12 dans le toluène sec. Le mélange est agité pendant 3 h dans le but d'homogénéiser la masse qui sera par la suite filtrée puis séchée à 80°C. La [Figure VI-2](#) donne le protocole d'imprégnation de la charge avec le Ken-React NZ-12.

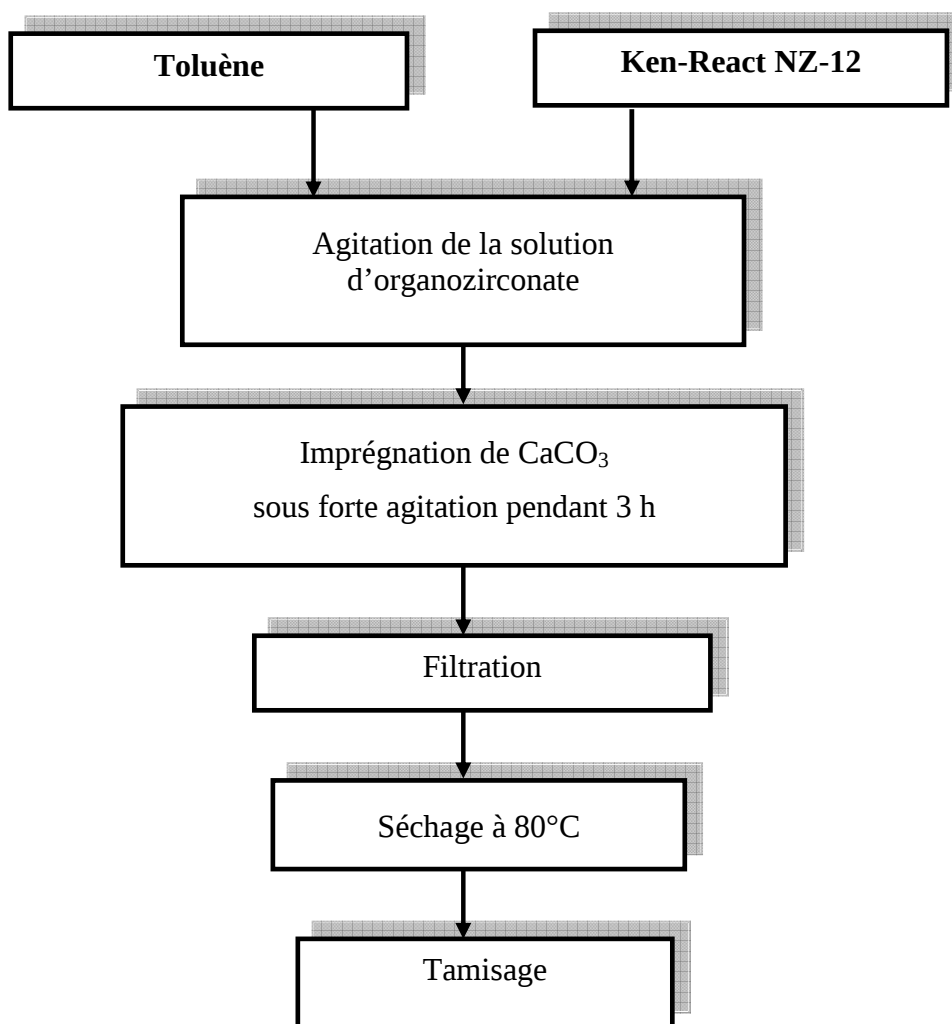


Figure VI-2 : Organigramme d'imprégnation de CaCO₃ avec le Ken-React NZ-12

VI-3-Elaboration des matériaux composites

Les composites ont été obtenus en dispersant la charge dans les résines préalablement fondues sur un mélangeur à deux cylindres marque « **SCHWABENTHAN** ». Les différents mélanges ont été malaxés et homogénéisés à 190 °C pendant 10 minutes. Enfin, un broyage est nécessaire pour les mesures aussi bien mécaniques que thermiques ou spectroscopiques des matériaux élaborés. Les taux de charge incorporés dans les différents mélanges varient de 4 à 20 % en poids par pas de 4; tandis que les mélanges PP/PEHD choisis sont respectivement 20/80, 50/50 et 80/20 en poids. Pour simplifier l'écriture le mélange PP/PEHD sera noté par la lettre M, les divers mélanges seront alors désigner par la nomenclature M₁, M₂ et M₃ pour les trois compositions signalées dans l'ordre donné plus haut. Les composites seront notés M/CaCO₃/Agent de couplage.

Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « **Zwick** » modèle 7102 à 220 °C et sous une pression de

150 kg/cm² pendant un temps total égal à 6 minutes (2 minutes pour le préchauffage et 4 minutes concernant la compression).

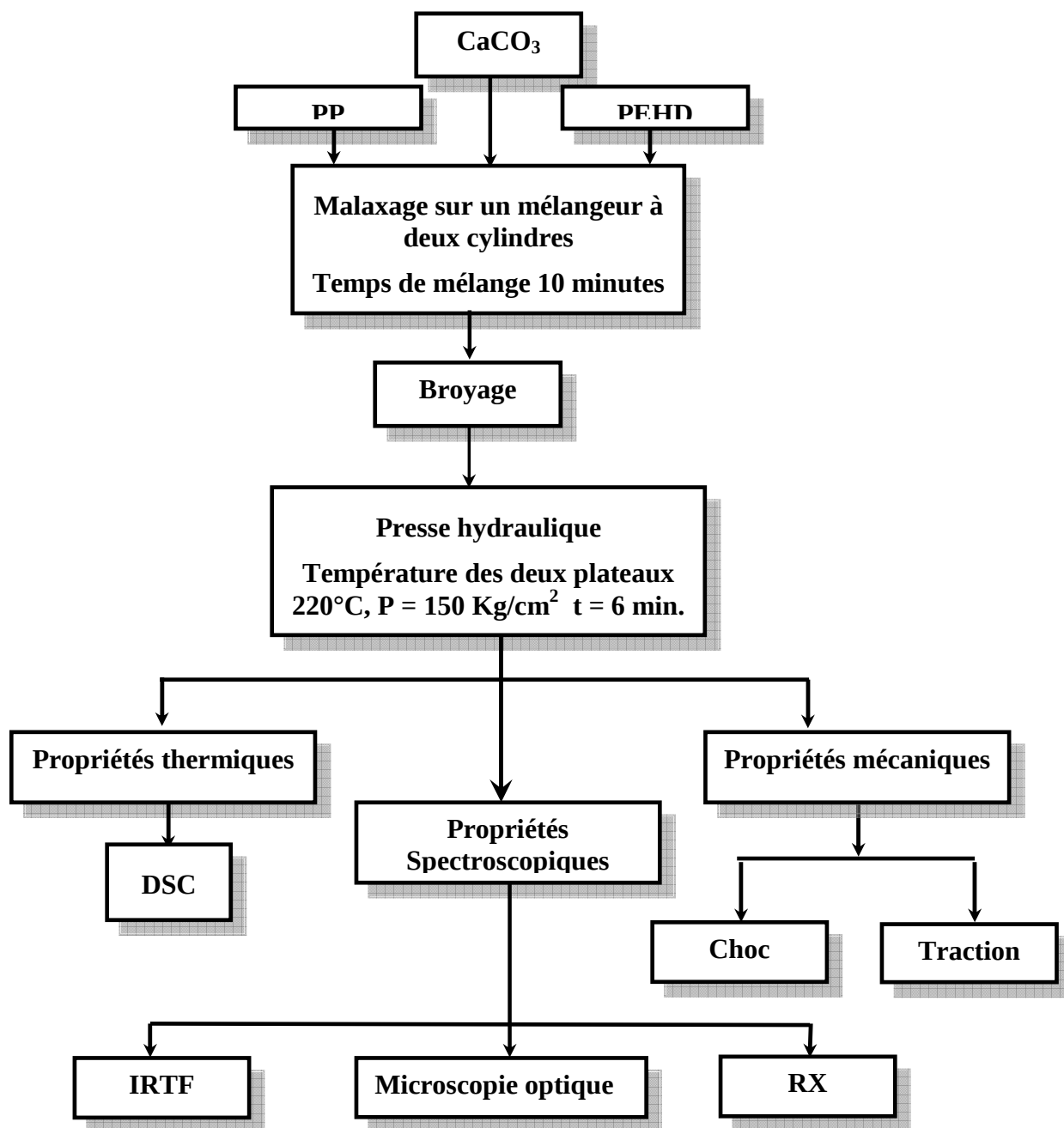


Figure VI-3 : Organigramme de la méthodologie expérimentale

VI-4-Techniques expérimentales

VI-4-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF type « **SHIMADZU** » modèle 8400 S travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes. La résolution est de 2 cm⁻¹ pour un domaine d'étude

de 4000 à 400 cm^{-1} . Le dépôt de l'agent sur la surface du minéral est analysé en transmission à partir des pastilles CaCO_3/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 cm^2 . Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges avec 600 accumulations au minimum.

VI-4-2-Comportement mécanique des composites

VI-4-2-1-Essai de choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil type « **IMPACTOR CEAST** », et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7.5 Kg, un emplacement pour l'éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée aux 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 résilience d'une éprouvette entaillée désignée par a_K est donnée par l'équation VI-1:

$$a_K = A_K / (L-P) \times e \dots\dots\dots (VI.1)$$

Où :

A_K : énergie de l'éprouvette (Kj);

L : longueur de l'éprouvette (cm);

e : Epaisseur de l'éprouvette (cm);

P : profondeur de l'entaille (cm).

VI-4-2-2-Essai de traction

L'essai de traction a été effectué en utilisant des éprouvettes obtenues selon les spécifications de la norme A.S.T.M D-638. La machine de traction utilisée est de type « **MTS/50 LP** » assistée par un micro ordinateur.

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. L'essai a été effectué dans les conditions normales de température et de pression.

VI-4-3-Comportement thermique des composites

VI-4-3-1-Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre DSC marque « **PERKIN ELMER** », série 7 qui a une sensibilité de 0.1 mcal/s en pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la masse de l'échantillon (typiquement 5 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 un micro-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 sous atmosphère inerte avec un débit de 30 cm³/min pour une vitesse de balayage de 10 °C/min. toutes les manipulations ont été effectuées sous capsule scellée en aluminium.

VI-4-4-Rayon - X (R-X)

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre « **X R D 3000 TT SEIFERT** » qui comprend outre l'anode en cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), un monochromateur arrière et un montage $\theta - 2\theta$. Les enregistrements donnent l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Pour notre étude, nous avons utilisé une tension de 40 KV et un courant de 35 mA. Les expériences ont été faites à la température ambiante dans une gamme angulaire $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ avec des pas de 0.05° et une vitesse de balayage de $0.05^\circ \text{min}^{-1}$. L'analyse est effectuée sur des films fins (100-200 μm) et ce pour l'évaluation du taux de cristallinité des différents échantillons élaborés.

VI-4-5-Caractérisation microscopique des composites

Les observations au microscope optique ont été réalisées sur microscope « **Laica Laborlux 12 Pols** » avec un objectif à immersion pour les grossissements importants. Cet appareil est muni d'un dispositif en lumière polarisée et est relié à une camera qui permet l'acquisition de films et/ou de photos. Les observations ont été faites sur des films obtenus par pressage de la matière entre deux feuilles de toile téflonnée à 220°C sous une pression de 150 kg/cm².

CHAPITRE VII

RESULTATS ET DISCUSSIONS

VII-1- Mécanisme de fonctionnalisation de CaCO_3 par les agents de couplage

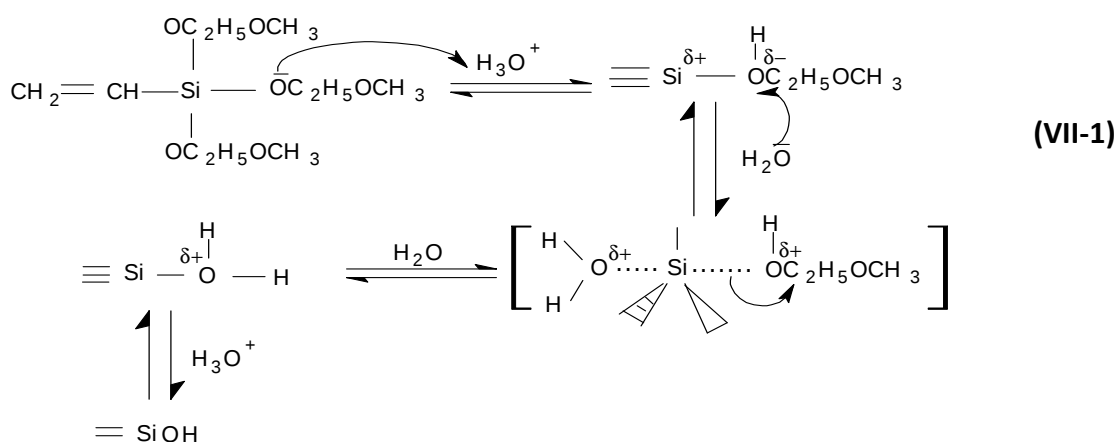
VII-1-1- Mécanisme de fonctionnalisation du Silquest A-172 avec le carbonate de calcium

La fonctionnalisation de la surface de CaCO_3 consiste à former un lien covalent entre celle-ci et une molécule, afin de modifier ses propriétés physiques ou chimiques de façon contrôlée. En effet, le carbonate de calcium présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement, il a une bonne tenue mécanique et est très peu chère.

La surface de CaCO_3 est couverte de groupements hydroxyles dues aux nombreux hydroxyles métalliques entrant dans la composition du minéral. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de CaCO_3 et des chaînes de polymères, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des hydroxyles.

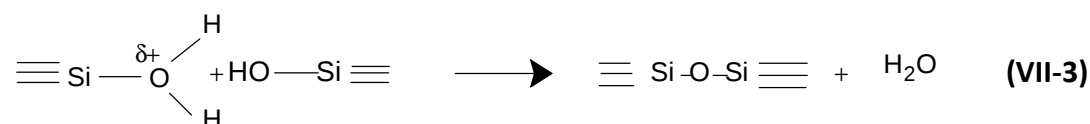
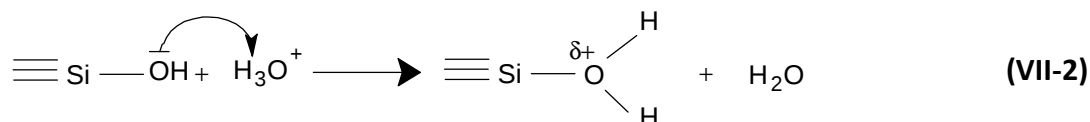
De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de CaCO_3 se recouvre de plusieurs molécules d'eau. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de CaCO_3 . La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte [73].

Le principal objectif de ce travail est de modifier la surface de CaCO_3 en milieu aqueux. Pour des raisons pratiques dues à la cinétique d'hydrolyse très lente de l'organosilane étudié, la réaction est effectuée en présence d'un acide (acide acétique). En effet, en milieu acide, la réaction d'hydrolyse consiste en un équilibre de protonation rapide du groupement alkoxy (équation VII-1), qui va favoriser l'addition nucléophile de la molécule d'eau par l'augmentation de la charge positive de l'atome de silicium.

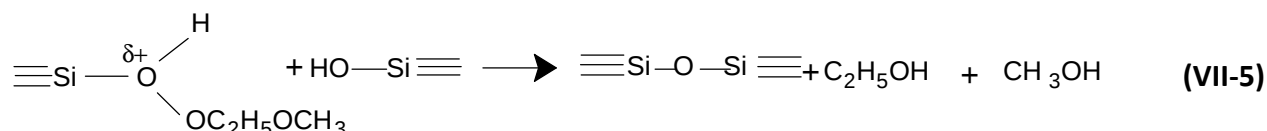
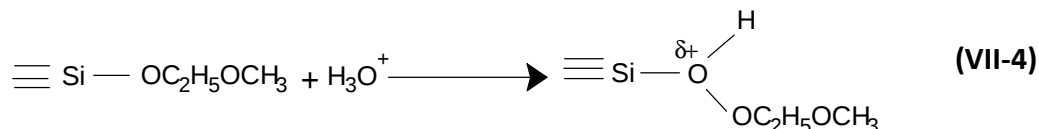


Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions silanols formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si. Il s'agit de réactions de substitutions nucléophiles qui procèdent selon des mécanismes similaires à ceux de l'hydrolyse (attaque nucléophile suivie d'un transfert de proton) et qui s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau (oxalation) ou d'alcool (alcoxolation). Les équations (VII-2,..., VII-5) donnent les réactions de condensation en milieu acide.

- Oxalation

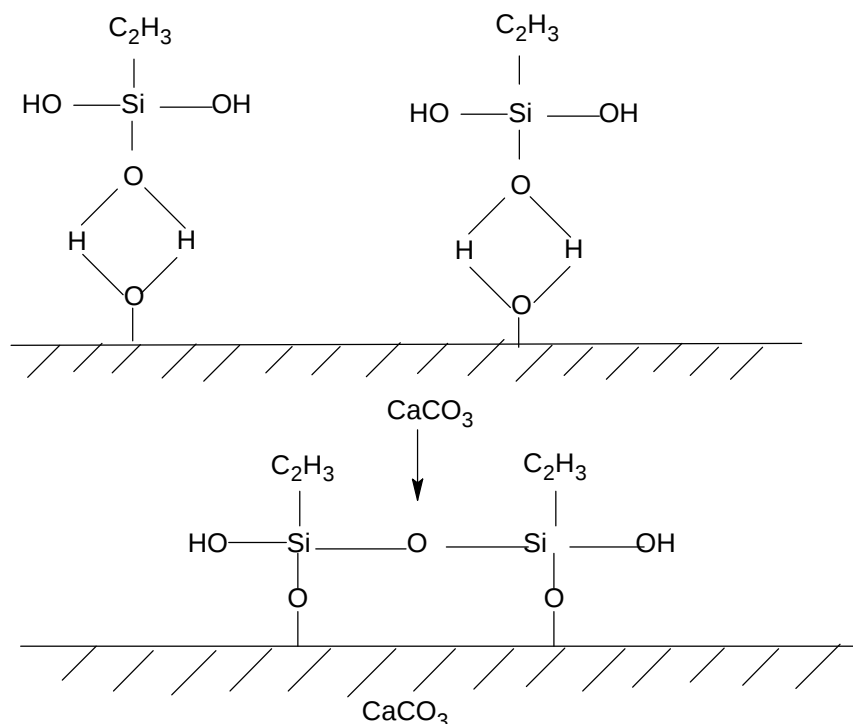


- Alcoxolation



Assez peu de travaux dans la littérature sont consacrés aux mécanismes de greffage de CaCO_3 proprement dit. Il est généralement admis que le greffage d'une molécule organique sur le CaCO_3 a lieu via son interaction avec les hydroxyles de la surface.

Ainsi le Silquest A-172 s'accroche à la surface, mais peut aussi réticuler. On parle d'un dépôt horizontal par rapport à la surface de CaCO_3 pour un recouvrement idéal, comme illustré par l'équation VII-6, il peut conduire à des structures totalement anarchiques de couches tridimensionnelles sur la surface. Ce type de structure peut être limité par le choix des conditions expérimentales.



Généralement, c'est le greffage linéaire qui semble avoir lieu, formant ainsi une monocouche de silane en surface de CaCO_3 . Il est nécessaire de rappeler ici que l'étude effectuée par **Doufnoune [73]** a été réalisée par voie sèche, l'hydrolyse du silane ne s'effectuant qu'au voisinage de la surface de CaCO_3 grâce à l'eau d'hydratation de celle-ci. Le mode d'imprégnation choisi permet de contrôler la formation de la monocouche du silane en surface de CaCO_3 . Ceci reste donc beaucoup plus difficile à réaliser en milieu aqueux.

Le schéma de l'équation **VII-6** montre que la création de liaisons covalentes silane/ CaCO_3 n'est pas un processus immédiat. Il peut donc coexister, en surface des espèces chimisorbées et d'autres simplement physisorbées.

Les auteurs considèrent la covalence du lien formé comme acquise quelles que soient les conditions expérimentales. Les différentes techniques de caractérisations choisies par **Doufnoune [73]** ont permis de montrer que les molécules s'adsorbent, condensent et interagissent avec les OH de surface de différentes manières. La **Figure VII-1** montre les interactions possibles entre le Silquest A-172 en une surface de CaCO_3 .

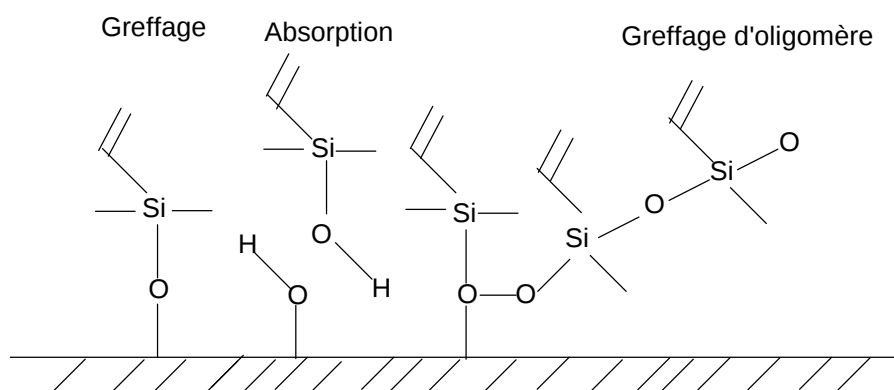
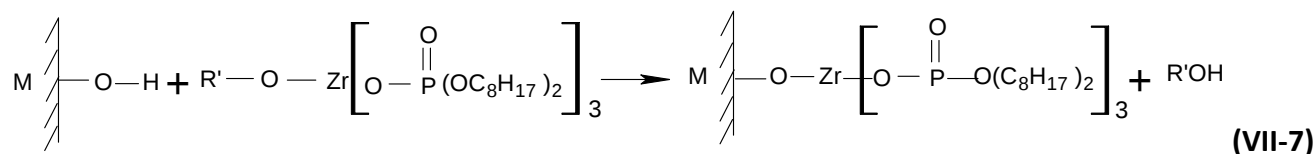


Figure VII-1 : Interactions possibles entre le Silquest A-172 en une surface de CaCO_3

VII-1-2- Mécanisme de fonctionnalisation du Ken-React NZ-12 avec le carbonate de calcium

Le mécanisme classique de greffage des organozirconates sur les minéraux fait intervenir un solvant organique. Lorsque la fonctionnalisation est réalisée en milieu organique totalement anhydre, l'absence d'eau empêche l'hydrolyse de l'agent de couplage. La réaction doit alors se produire directement entre la surface et les groupements réactifs de l'organozirconate.

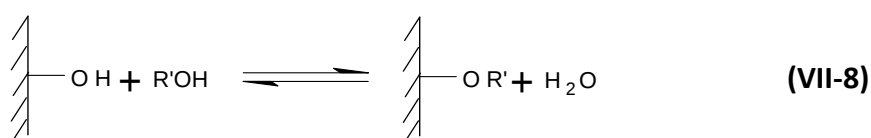
Dans une première étape le groupement hydrolysable de l'organozirconate réagit avec les protons de la substance inorganique selon la réaction **VII-7**, ce qui implique une condensation du groupe alkoxy sur un hydroxyle de surface.



En milieu purement organique, le toluène qui est communément utilisé, est le solvant le plus favorable étant donné que la plupart des zirconates sont immiscibles dans l'eau. La présence de l'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 se limite essentiellement à sa capacité de solubiliser les molécules d'agent de couplage.

La réaction parasite, qu'on peut évoquer en présence de l'alcool formé lors de la condensation, est le greffage de fonctions alkoxy sur la surface. La réaction d'estérification entre un hydroxyle de surface de CaCO_3 et un alcool est un équilibre.

La première étape est la physisorption de l'alcool sur la surface par des liaisons hydrogène, suivie d'une réaction de condensation (équation **VII-8**).



Afin d'éliminer les molécules d'eau physisorbées à la surface de CaCO_3 , un séchage sous vide à 80°C est souvent suggéré.

Dans le but de caractériser et maîtriser les réactions de greffage des agents de couplage, l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) s'est avérée être une technique pertinente pour caractériser l'interface entre les molécules greffées et les particules.

VII-2-Caractérisation du dépôt des agents de couplage sur le carbonate de calcium

VII-2-1- Caractérisation du dépôt du Silquest A-172 sur le carbonate de calcium

La **Figure VII-2** illustre les spectres infrarouge du CaCO_3 modifié avec le Silquest A-172 en comparaison avec ceux de l'agent de couplage pur et le carbonate de calcium vierge. Ainsi l'examen du spectre **VII-2 (c)** montre deux bandes d'absorptions situées à 1130 et 1082 cm^{-1} caractéristiques des liaisons siloxanes. Les absorptions situées à 2978 , 2928 et 2874 cm^{-1} traduisent les vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupe $-\text{CH}_2-$ du Silquest A-172 essentiellement. La bande à 3428 cm^{-1} est caractéristique de la déformation de la liaison OH dans le groupement M-OH.

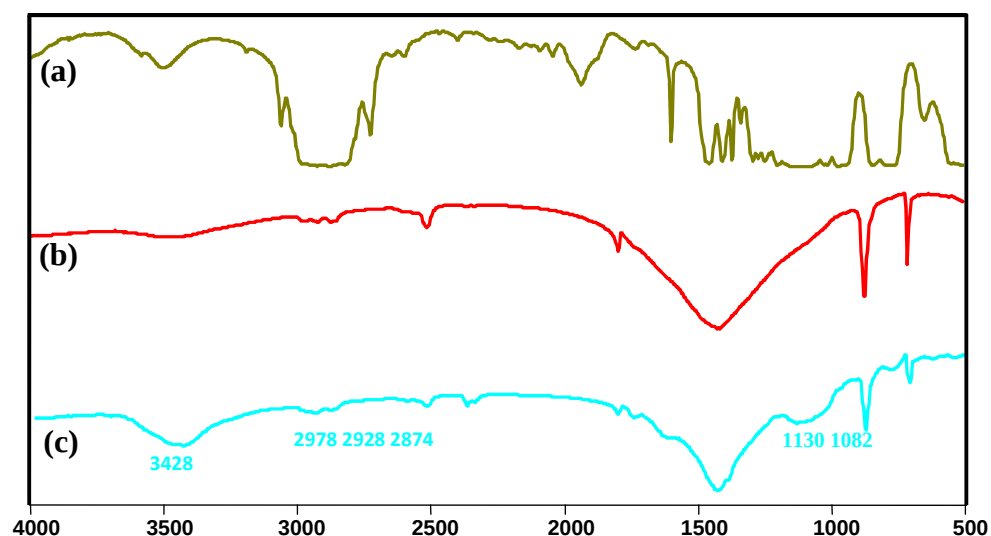


Figure VII-2 : Spectres IRTF **(a)** Silquest A-172 pur, **(b)** CaCO_3 brut et **(c)** CaCO_3 traité avec le Silquest A-172

VII-2-2-Caractérisation du dépôt du Ken-React NZ-12 sur le carbonate de calcium

La **Figure VII-3** illustre les spectres infrarouge du carbonate de calcium modifié avec le Ken-React NZ-12 en comparaison avec ceux de l'agent de couplage pur et le carbonate de calcium vierge. Le spectre **VII-3- (a)** montre des bandes intenses à 2930 et 2860 cm^{-1} , celles-ci sont

attribuées aux vibrations d'élongation C-H asymétriques et symétriques des groupements méthylènes $-\text{CH}_2-$ ou méthyles $-\text{CH}_3$. Les absorptions de faibles intensités situées entre 1380 et 1350 cm^{-1} 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^{-1} est caractéristique du groupement O-H des silanols libres.

Les absorptions du groupe Zr-O-C apparaissent respectivement vers 1080 et 1060 cm^{-1} . L'examen du spectre **VII-3 (c)** montre une multitude de bandes caractéristiques des liaisons Zr-O-M dans la région 1500 jusqu'à 1000 cm^{-1} . Les bandes positionnées vers 1300, 1250 et 1100 cm^{-1} sont attribuées vraisemblablement aux groupements Zr-O-C et Zr-O-M où M représente les métaux entrant dans la composition de CaCO_3 .

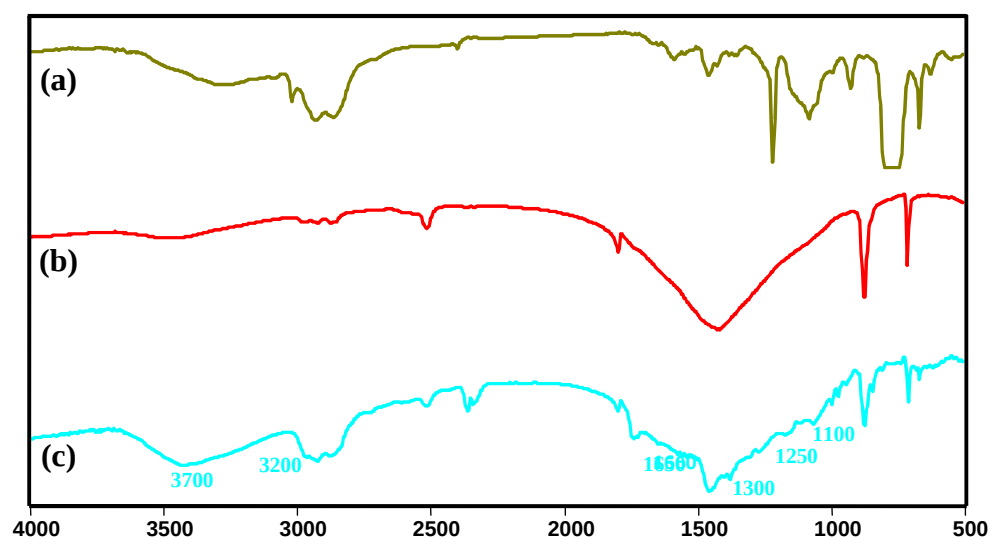


Figure VII-3 : Spectres IRTF **(a)** Ken-React NZ-12 pur, **(b)** CaCO_3 brut et **(c)** CaCO_3 traité avec le Ken-React NZ-12

VII-3-Comportement Mécanique des composites

VII-3-1- Résistance au choc

La dépendance de la résistance au choc a_K en fonction des taux de CaCO_3 et d'agents de couplage est donnée par les **Figures (VII-4,..., VII-9)**.

Pour rendre compte des variations observées, le calcul d'incertitude sur la valeur de la résistance au choc en cours d'acquisition des valeurs d'énergie au pendule conduit à une erreur expérimentale de l'ordre de 10 %. De plus les points expérimentaux sont reliés par des droites dans le but de montrer une tendance.

Globalement, la présence de CaCO_3 affecte notablement les propriétés d'impact. En effet pour des teneurs égales à 4 et 8 % dans la phase polymère de composition M_1 (20/80) les valeurs de l'énergie d'impact sont supérieures par rapport à celle de la matrice vierge (sans charge). Pour des teneurs massiques supérieures, on observe une diminution de la résistance à l'impact.

Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance interparticulaire qui reste plus au moins importante tant que le taux de charge est faible.

L'augmentation du taux de CaCO_3 réduit la distance entre particule, le choc appliqué sera absorbé par des zones particulières du matériau engendrant un phénomène de concentrations de forces localisées menant ainsi à un matériau non homogène du point de vue énergétique. Les particules regroupées (tendance à l'agglomération) constituent de ce fait un site d'initiation de défaut (craquelure) réduisant ainsi la résistance au choc des matériaux. Ces résultats reflètent sans doute d'une part, l'état de dispersion de la charge au sein de la matrice et d'autre part, l'adhésion interfaciale.

Cependant une nette amélioration de la résistance à l'impact est observée avec la modification chimique de CaCO_3 notamment pour les mélanges de composition égale à M_3 (80/20). Ceci est attribuable à la teneur élevée en PP qui a pour effet d'accroître la rigidité du matériau. Mais une chute de la résistance au choc est enregistrée pour les composites formulés à partir des taux de CaCO_3 les plus élevés.

La forte fragilisation des composites élaborés à partir de CaCO_3 traité avec 1 % d'agents de couplage est néanmoins attribuée à une forte rigidification de la zone interfaciale. Des valeurs très moyennes de la résistance au choc sont obtenues avec la charge brute. Cette régression pourrait être due à un problème de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait le carbonate de calcium forme sa propre phase.

L'analyse des évolutions en fonction de la composition des mélanges à mis en évidence un renforcement plus prononcé pour les composites où le PEHD représente la phase continue et le PP la phase dispersée. Cette amélioration est une manifestation d'une meilleure affinité des agents de couplage vis-à-vis du polyéthylène haute densité. Il paraît également adéquat d'attribuer l'augmentation de la résistance à l'impact du mélange à une augmentation de la phase PEHD qui se caractérise par des propriétés ductile capable d'amortir le choc.

Dans cet ordre d'idée **Godfroy [96]** note par une étude portant sur la performance des mélanges polypropylène/polyéthylène-octène/talc que les propriétés d'impact sont fonction de la composition du mélange. Les résultats obtenus confirment l'effet négatif du talc sur les propriétés considérées. Mais une augmentation significative de la résistance à l'impact est obtenu pour les composites contenant une forte teneur en polyéthylène-octène.

Les **Figures VII-10** et **VII-11** permettent par ailleurs une comparaison entre les différents composites. Les histogrammes sont représentatifs de l'effet de la composition du mélange, de la nature et de la concentration des agents de couplage.

Les chutes les plus importantes de la résistance à l'impact sont observées pour les composites à charge brute, notamment pour les mélanges M_1 (20/80) et M_3 (80/20). Comme déjà révélé, la dispersion des particules de CaCO_3 devient de plus en plus problématique en raison de l'énergie superficielle élevée de la surface des particules minérales. Ce qui entraîne une mauvaise dispersion de la charge au sein de la matrice. Cela peut se traduire également par des interactions interfaciales faibles, et une agglomération des particules, ce qui peut entraîner entre autres l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à l'impact. Aussi, l'agglomération des particules peut modifier le mécanisme de propagation de la fissure. Ceci peut conduire à un volume effectif de charge supérieur au volume de la phase inorganique introduite, de part l'emprisonnement d'une partie de la matrice dans la structure des agrégats ainsi formés.

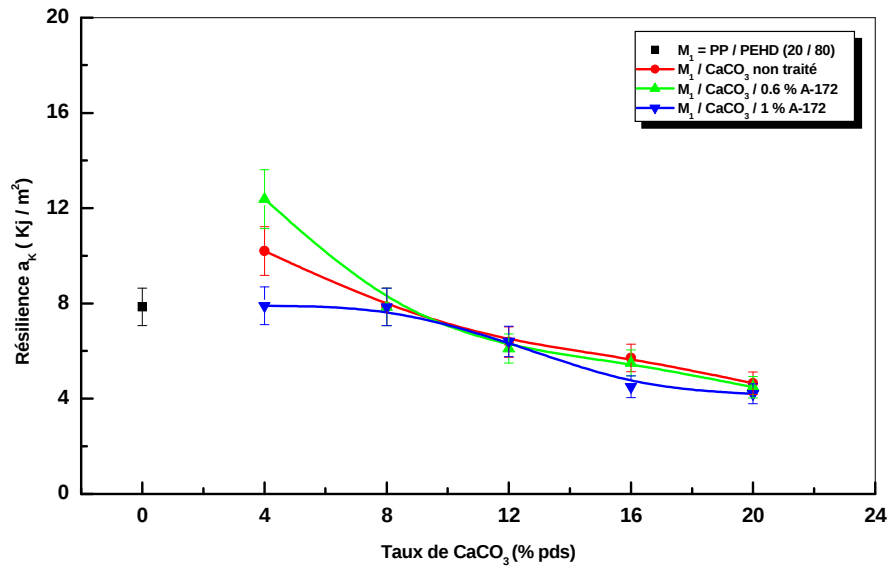


Figure VII-4 : Variation de la résilience des composites M₁ (20/80) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec le Silquest A-172

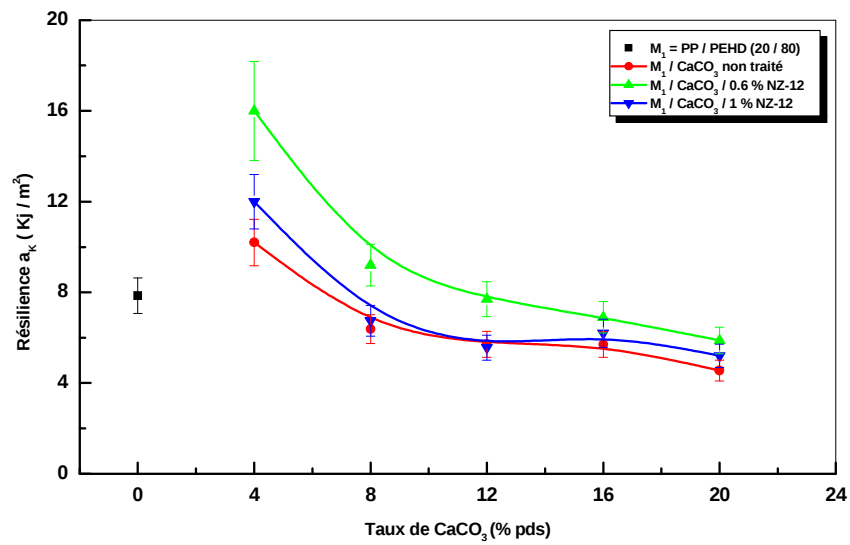


Figure VII-5 : Variation de la résilience des composites M₁ (20/80) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec le Ken-React NZ-12

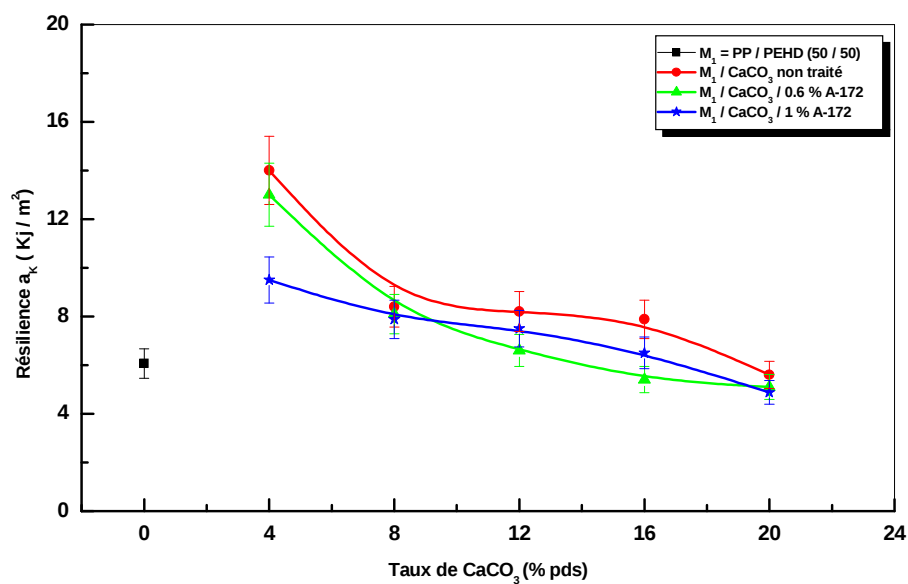


Figure VII-6 : Variation de la résilience des composites M_2 (50/50) en fonction des taux de CaCO_3 brut et traité avec le Silquest A-172

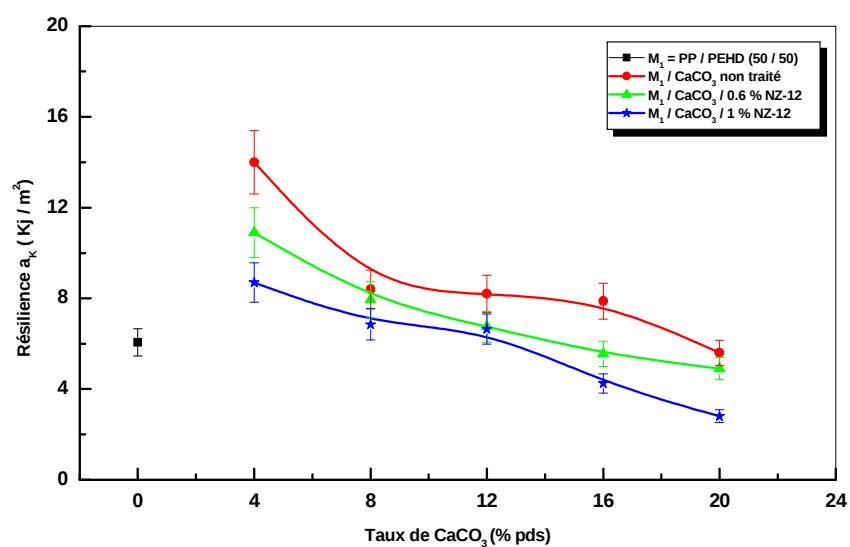


Figure VII-7 : Variation de la résilience des composites M_2 (50/50) en fonction de taux de CaCO_3 brut et traité avec le Ken-React NZ-12

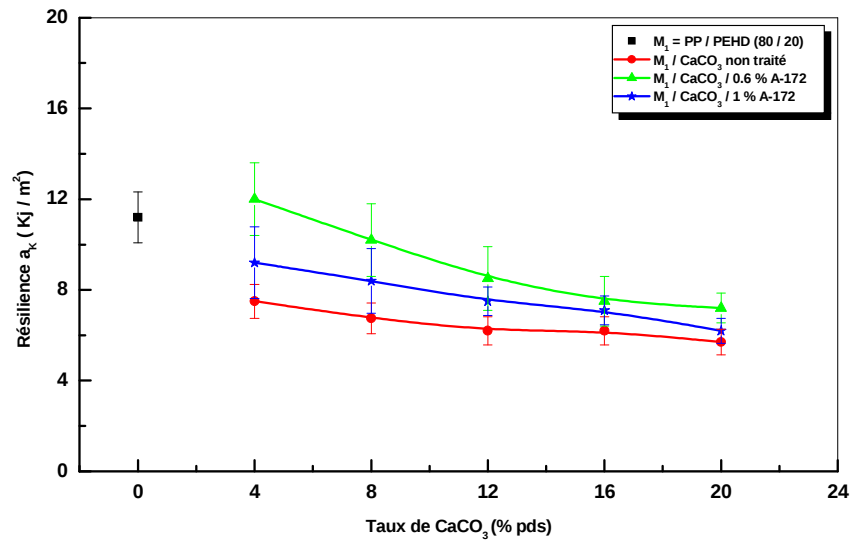


Figure VII-8 : Variation de la résilience des composites M₃ (80/20) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec le Silquest A-172

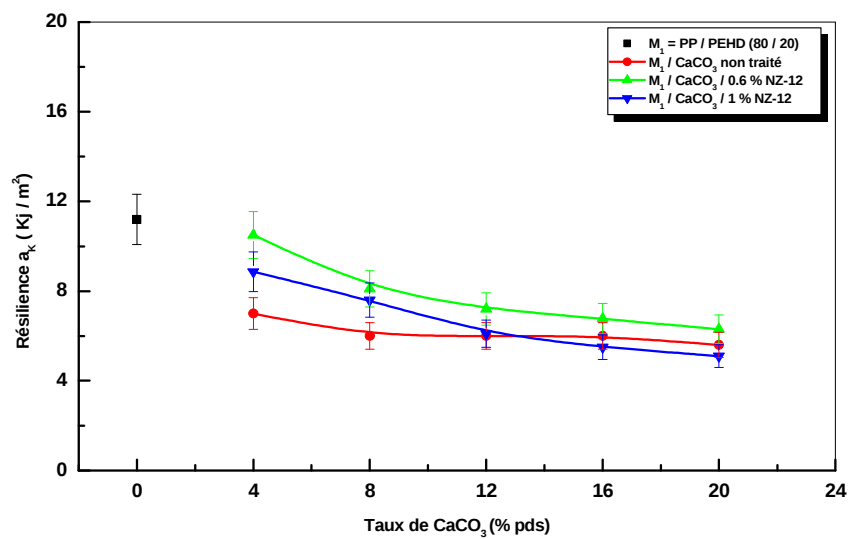


Figure VII-9 : Variation de la résilience des composites M₃ (80/20) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec le Ken-React NZ-12

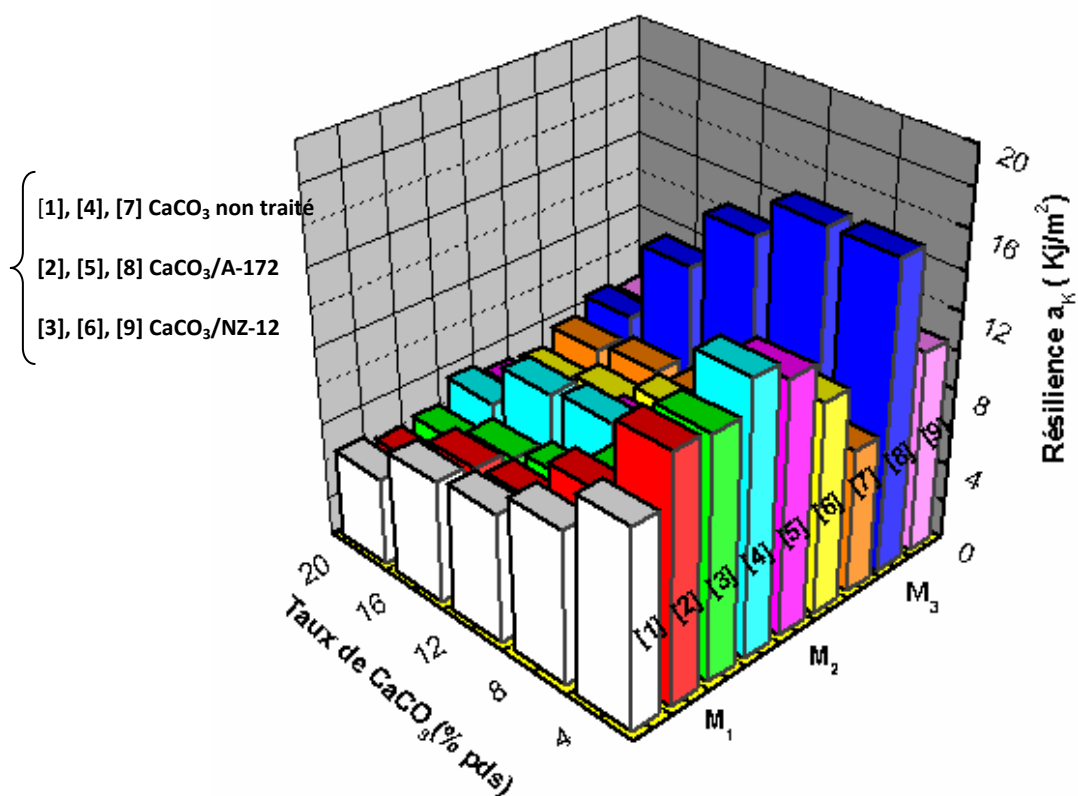


Figure VII-10: Variation de la résilience a_k des différents composites en fonction des taux de CaCO_3 brut et traité avec 0.6% d'agents de couplage

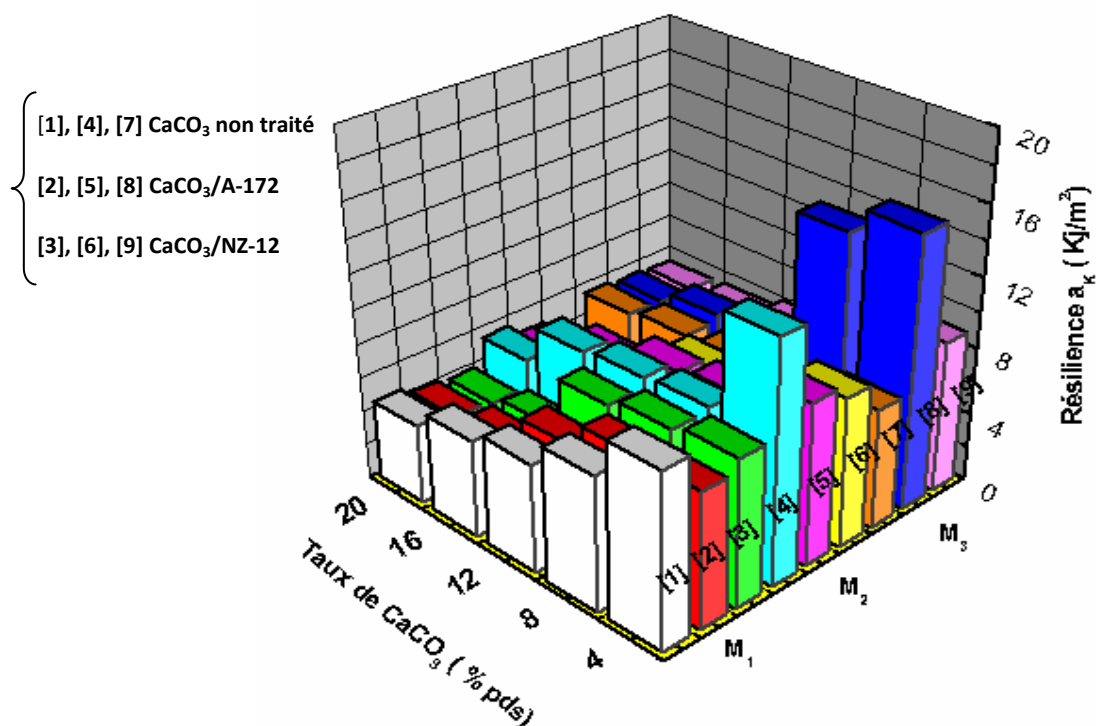


Figure VII-11 : Variation de la résilience a_k des différents composites en fonction des taux de CaCO_3 brut et traité avec 1% d'agents de couplage

VII-3-2. Résistance à la traction

Les propriétés en traction (contrainte et allongement) ont été relevées en même temps que le module pour approcher au mieux d'un côté le simple effet d'incorporation de la charge et en conséquence de restriction de matière organique sur les propriétés mécaniques du polymère chargé, et d'un autre côté, de dégager l'influence de la modification chimique de la charge avec les agents de couplage sur les propriétés des régions interfaciales.

Il est bien établi que 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 est défini comme plastique.

L'ajout d'une phase inorganique au polymère introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire : la décohesion à l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation à partir de l'interface cassée.

VII-3-2-1- 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 σ_{yc} et de la matrice σ_{ym} est donnée par l'expression (VII-1)

$$\sigma_{yc} = (1 - \psi) \sigma_{ym} \dots\dots\dots (VII-1)$$

(1- ψ) étant la section efficace qui supporte la charge.

Turcsanyi et al [97] ont proposé pour l'évolution de la section efficace une fonction hyperbolique (II.5) passant par les points tels que $V_f = \psi = 0$ et $V_f = \psi = 1$

$$1 - \psi = \frac{1 - V_f}{1 + A \cdot V_f} \dots\dots\dots (VII-2)$$

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 (II.6)

$$A = \frac{\psi^* - V_f^*}{(1 - \psi^*) \cdot V_f^*} \dots\dots\dots (VII-3)$$

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 ψ^* 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 particuliers. L'expression du seuil d'écoulement du composite peut s'écrire sous la forme.

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - V_f^*}{1 + 2,5 V_f^*} \cdot \sigma_{ym} (V_f) \dots\dots\dots (VII-4)$$

De même **Pukanszky** et al [98] 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 VII-5 et VII-6 ont été proposées.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \cdot \frac{1 - V_f}{1 + 2,5 V_f} \cdot \exp(B_y \cdot V_f) \dots\dots\dots (VII-5)$$

$$B_y = (1 + l \cdot \rho_f \cdot A_f) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \dots\dots\dots (VII-6)$$

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

L'influence de la présence de $CaCO_3$ se manifeste sur les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement. L'incorporation des particules dans la matrice se traduit par une diminution de la contrainte au seuil des différents systèmes composites étudiés, diminution d'autant plus importante que le taux de charge est élevé.

Les **Figures VII-12, ..., VII-14** montrent les évolutions de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à charge brute et modifiée avec le Silquest A-172 et le Ken-React NZ-12.

Globalement, l'ajout de $CaCO_3$ au mélange conduit à une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement. Néanmoins une légère amélioration est observée pour les composites à charge modifiée. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la

matrice ainsi qu'une répartition meilleure des contraintes qui seront essentiellement supporté par l'interface. Les **Figures VII-15,..., VII-16** permettent en effet une comparaison entre les différents systèmes composites étudiés. La contrainte au seuil d'écoulement des composites formulés à partir des mélanges de composition M₃ (80/20) augmente sensiblement avec l'incorporation de CaCO₃ modifié. Ceci est néanmoins est attribué à une meilleur affinité de l'agent de couplage vis-à-vis du polypropylène. Il paraît également adéquat d'attribuer l'amélioration de la contrainte au seuil d'écoulement à une augmentation de la phase de PP qui se caractérise par une rigidité importante par rapport au PEHD.

Pour une interprétation plus avancée des résultats expérimentaux, il a été envisagé d'analyser les résultats en linéarisant l'équation **VII-5**. Cette méthode doit nous permettre de déterminer le paramètre d'interaction B en calculant les pentes des droites correspondantes. Les **Figures VII-17,..., VII-19** illustrent les variations linéaires de la contrainte au seuil d'écoulement des différents systèmes composites étudiés en fonction du pourcentage volumique de CaCO₃.

Au vu des valeurs atteintes, par le paramètre B, le traitement de la charge à conduit à un renforcement relativement important. De plus, la distinction entre les deux agents de couplage apparaît clairement notamment pour les compositions 50/50 et 80/20 et peut avoir pour origine une qualité d'adhésion interfaciale différente liée probablement à la structure et aux propriétés des agents de couplage étudiés. Le Silquest A-172 paraît permettre en effet une meilleure adhésion interfaciale et donnerait ainsi un renforcement mécanique supérieur à celui du Ken-React NZ-12.

Les variations observées du facteur de renforcement en fonction des taux d'incorporation des agents de couplage reflètent sans doute la manifestation d'une zone interfaciale aux propriétés supérieures. Ceci montre que les effets enregistrés ne sont imputables qu'au paramètre d'adhésion, de fortes interactions à l'interface conduisent à de profonds changements au niveau de la région interfaciale.

L'effet de la présence des particules de charge sur le seuil d'écoulement a été analysé en comparants les comportements des mélanges chargés à 8 % en poids de CaCO₃ brut et modifié avec le Silquest A-172 et le Ken-React NZ-12 et de la matrice pure (**Figures VII-20,..., VII-25**).

On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour le composite que pour la matrice. 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 remarquable entre les différents constituants des systèmes composites, et qui est le reflet d'un important mécanisme de transfert de charge entre particules et matrice.

L'introduction des agents de couplage avec une concentration égale à 1 % conduit à une diminution du caractère ductile du polymère. L'augmentation des contraintes subies par le mélange chargé 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 conduisant ainsi à la rupture du matériau.

Dubnicova et al [99] envisagent différentes combinaisons événements possibles suivant les valeurs relatives des contraintes de décohésion et des seuils d'écoulement théoriques et conduisant au comportement mécanique global. A faible taux de renfort, les mécanismes restent locaux, et c'est la quantité de décohésion au démarrage de la plasticité qui fixe le niveau du seuil d'écoulement atteint. Au delà d'une certaine fraction volumique, les auteurs suggèrent sur une base de minimum énergétique, que les mécanismes de décohésion se corrént et que la déformation plastique se concentre essentiellement dans ces zones particulières.

Moshev et al [100] en modélisant les mécanismes de déformation opérant sur des polymères chargés, ont établi que la décohésion commence au dessus des pôles de la particule, des cavités se développent et progressent rapidement. La rupture survient lorsque la section du polymère assurant la structure du composite subit une contrainte supérieure à la contrainte ultime de la matrice. La rupture se produit lorsque les cavités forment un défaut de taille critique.

Parallèlement, les déformations au delà du seuil d'écoulement deviennent inférieures à celles 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 distribution 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 des fissures.

VII-3-2-2- 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** [101], 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 (VII-7)

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

Où σ_{rm} et σ_{rc} sont respectivement les contraintes de rupture de la matrice et du composite, β 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 (VII-8), rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite (ϵ_{rc}) en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture (ϵ_{rm}) de la matrice :

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

Pour aborder les écarts aux renforcements, les variations de la contrainte à la rupture relative défini comme étant le rapport de la contrainte du polymère chargé sur celui de la matrice ont été tracées sur les **Figures VII-26,...,VII-28** en fonction des taux de charge et d'agents de couplage.

L'augmentation du taux d'incorporation de la charge conduit à une diminution de la contrainte à la rupture relative. En effet, les chutes de propriétés les plus spectaculaires sont observées avec la charge vierge (non traitée).

Les matériaux préparés à partir de CaCO_3 traité se comportent assez remarquablement, même s'il faut noter une certaine baisse de la contrainte à la rupture pour les mélanges de composition 20/80 et 80/20 de PP/PEHD. Pour les composites formulés à partir de la composition 50/50, une nette augmentation de la contrainte à la rupture relative est observée. L'explication proposée est qu'il existe un certain synergisme entre la charge, la matrice et les agents de couplage. Parallèlement la contrainte à la rupture augmente avec le taux d'incorporation de l'agent de couplage. Ceci peut traduire une plus grande rigidité de la zone interfaciale.

Bezhenov et al [102] par leurs études des composites polyéthylènes téréphtalate glycole-carbonate de calcium ont établi une fraction volumique critique au delà de laquelle le mode de rupture change. D'après eux, le paramètre majeur de cette transition est la capacité de consolidation de la matrice résultant de l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon la direction principale de la déformation.

Le comportement très particulier du composite élaboré à partir du mélange 80/20 et de carbonate de calcium traité avec 1% de Ken-React NZ-12 est néanmoins attribué à la formation d'une interface plus rigide dont la quantité est proportionnelle aux interactions développées entre les particules traitées et le polypropylène qui constitue la phase continue.

L'effet de la présence de la charge et son traitement sur la déformation à la rupture du composite sur celle de la matrice. Les **Figures VII-29,..., VII-31** sont l'illustration des variations observées.

La chute de la déformation à la rupture est associée à une variation ductile-fragile dans le comportement du mélange chargé, mais il convient de souligner qu'il y a une certaine amélioration pour les composites formulés à partir du mélange 50/50 et de CaCO_3 traité par rapport à la matrice pure.

Les **Figures VII-32,..., VII-34** montrent les évolutions du module relatif avec le taux d'incorporation de la charge modifiée avec les deux agents de couplage comparées aux systèmes composites réalisés avec la charge vierge (non traitée) ou à la matrice pure.

Globalement l'incorporation de la charge dans la matrice conduit à une plus grande rigidité élastique du polymère chargé dans son ensemble. Ce résultat met en évidence un mécanisme de distribution de la contrainte appliquée entre les différents constituants du matériau.

Comparativement aux composites à charge modifiée, le module atteint par le composite à charge brute de composition 50/50 apparaît moins élevé, mais il convient de souligner qu'il y a une certaine amélioration par rapport à la matrice pure.

L'argument apporté porte alors sur la tendance de la charge brute à l'agglomération en raison de sa forte tension superficielle. Ceci peut néanmoins favoriser d'une part, la formation de structure offrant moins de surface de contact pour un éventuel mécanisme de transfert de charges, et d'autre part, à la présence d'une surface interfaciale sollicitée plus faible à fraction massique de CaCO_3 équivalente.

Les **Figures VII-35 et VII-36** permettent de dégager l'influence de la composition sur le module relatif. L'examen comparatif des histogrammes est révélateur des différences signalées précédemment notamment entre les matériaux à charge traitée avec l'organozirconate. Les excellents résultats obtenus avec le Ken-React NZ-12 prouvent qu'il existe une forte affinité entre charge/agent de couplage et polymère/agent de couplage.

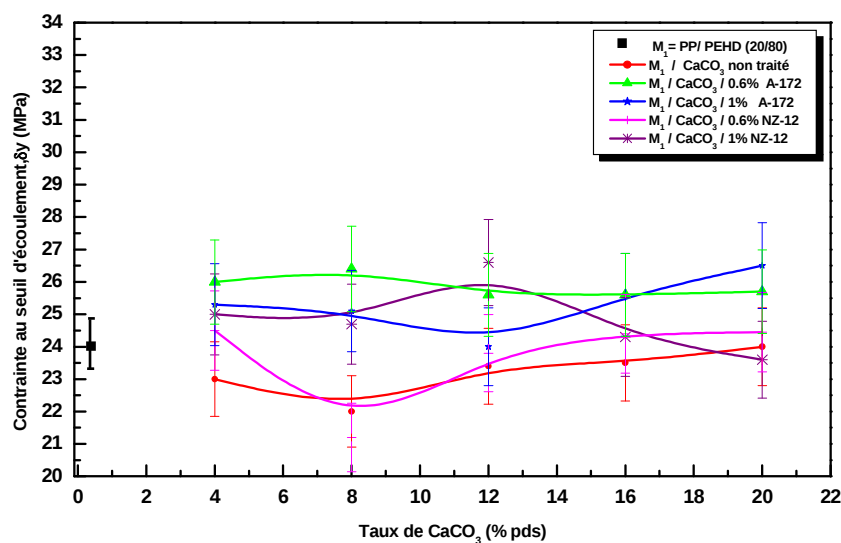
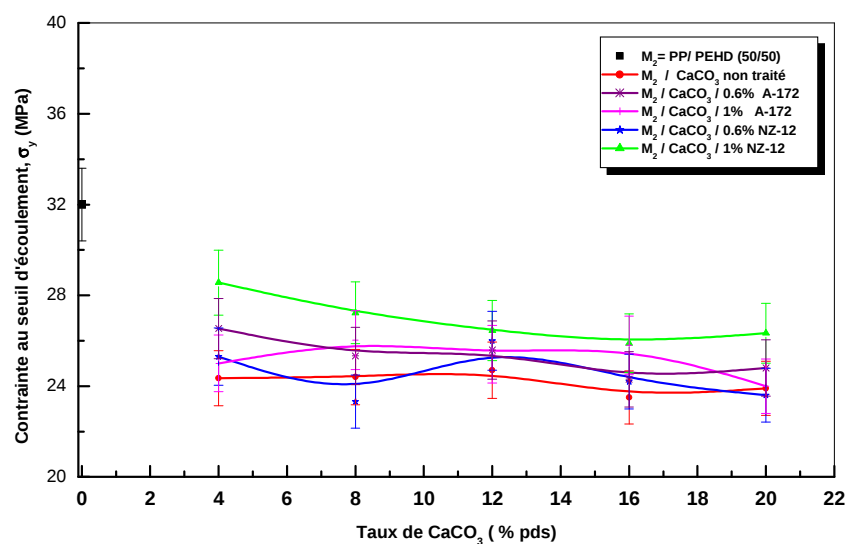


Figure VII-12 : Variation de la Contrainte au seuil d'écoulement des composites M₁ (80/20) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec les agents de couplage



a

Figure VII-13 : Variation de la Contrainte au seuil d'écoulement des composites M₂ (50/50) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec les agents de couplage

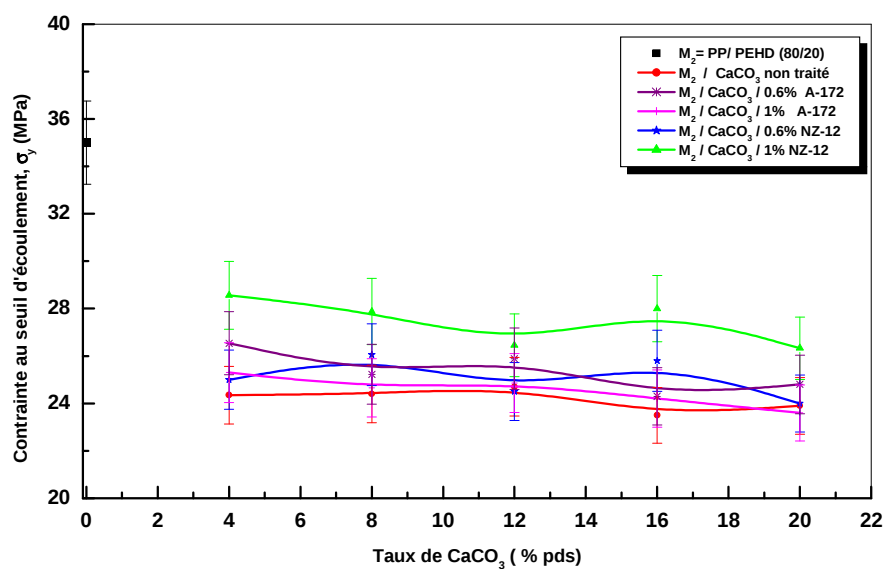


Figure VII-14 : Variation de la Contrainte au seuil d'écoulement des composites M_3 (20/80) en fonction des taux de CaCO_3 brut et traité avec les agents de couplage

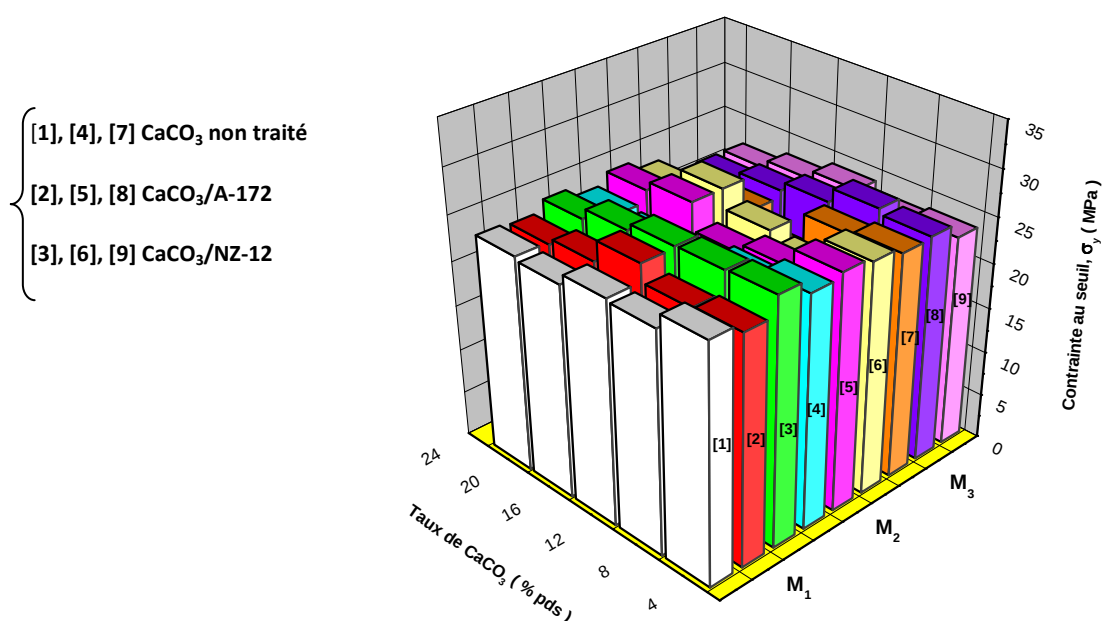


Figure VII-15 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents composites avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec 0.6% d'agents de couplage

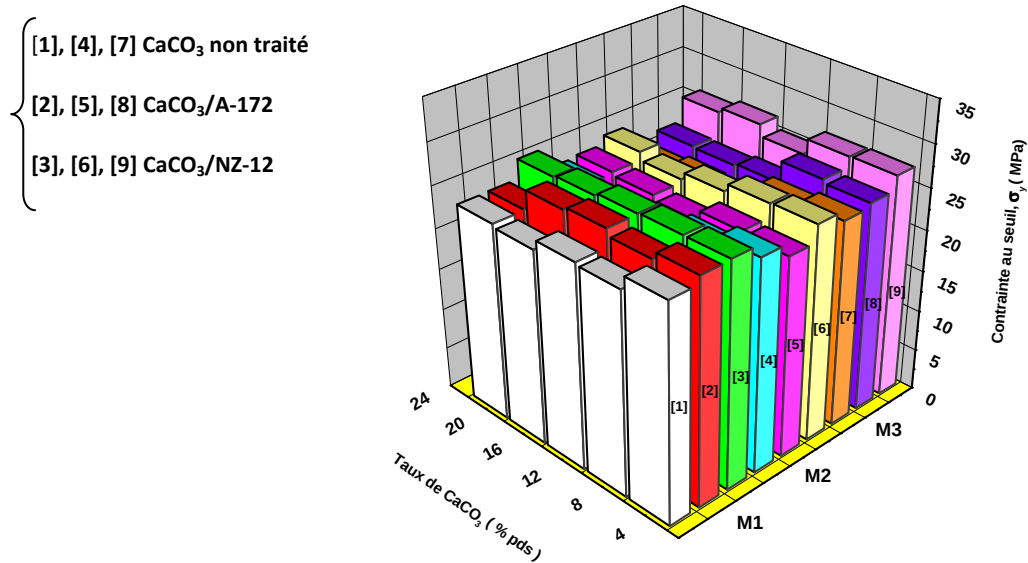


Figure VII-16 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec 1 % d'agents de couplage

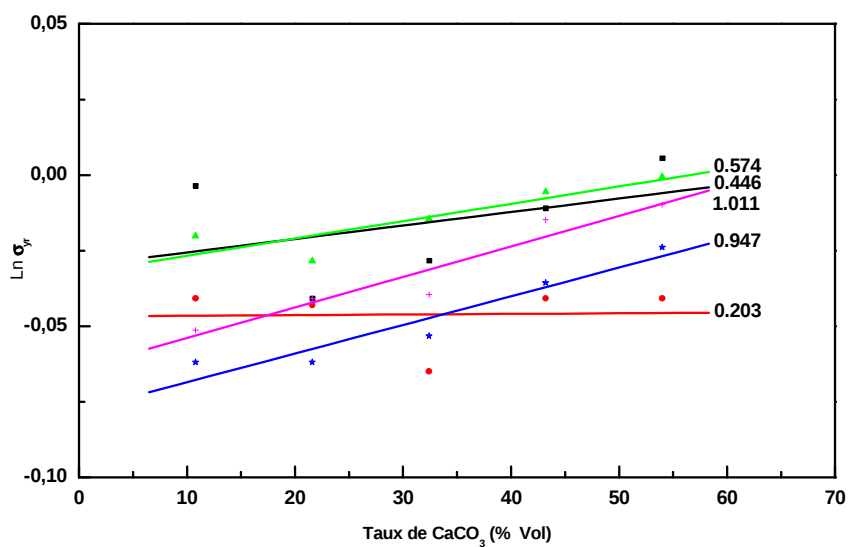


Figure VII-17 : Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges

M_1 en fonction du taux de CaCO_3 (% Vol) : Non traité $\square$; 1% A-172 $\circ$;
 0.6% A-172 $\star$; 1% NZ-12 $\triangle$; 0.6% NZ-12 $+$

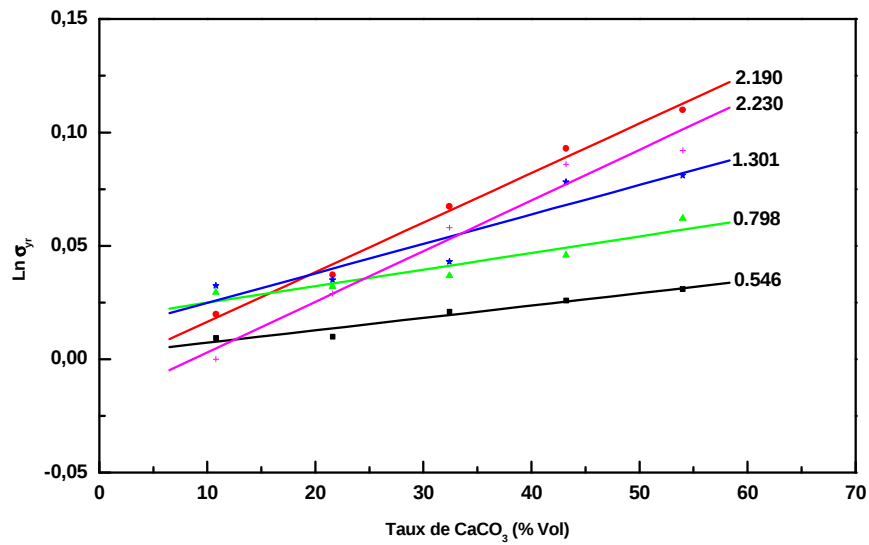


Figure VII-18 : Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges M₂ (50/50) en fonction des taux de CaCO₃ (% Vol) : Non traité $\square$; 1% A-172 $\circ$; 0.6% A-172 $\star$; 1% NZ-12 $\triangle$; 0.6% NZ-12 $+$

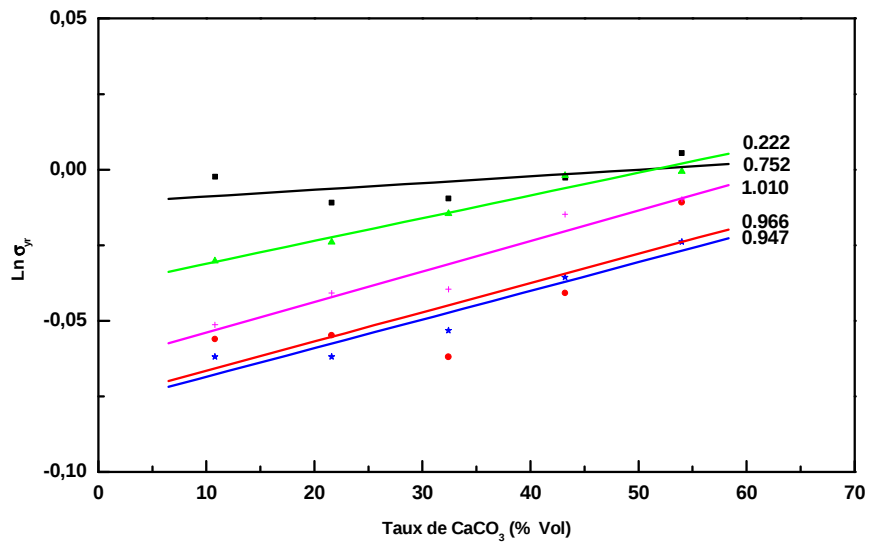


Figure VII-19 : Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges M₃ (80/20) en fonction des taux de CaCO₃ (% Vol) : Non traité $\square$; 1% A-172 $\circ$; 0.6% A-172 $\star$; 1% NZ-12 $\triangle$; 0.6% NZ-12 $+$

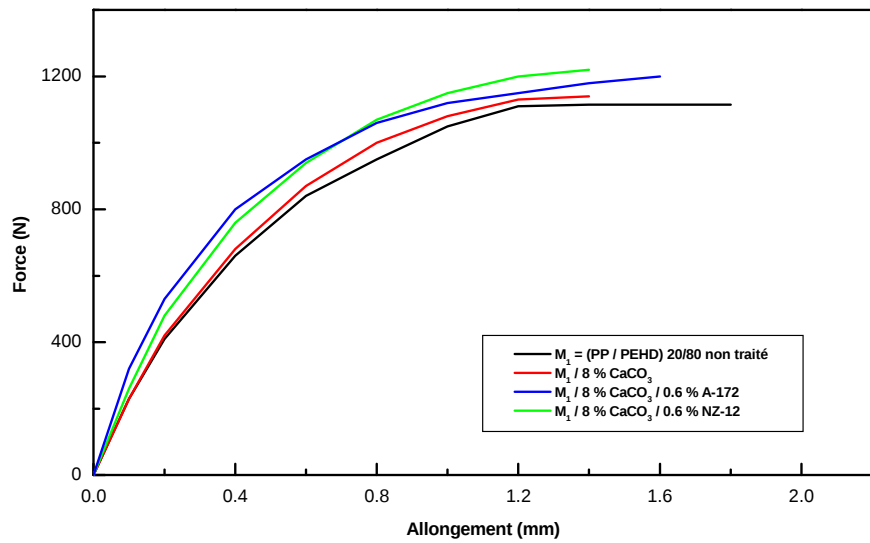


Figure VII-20 : Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_1 / CaCO_3 brut et traité avec 0.6 % des deux agents de couplage

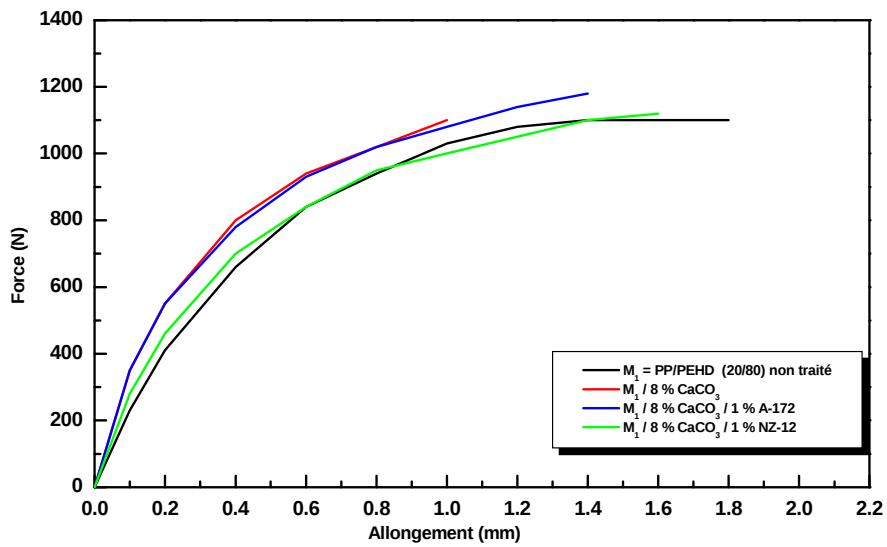


Figure VII-21 : Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_1 / CaCO_3 brut et traité avec 1 % des deux agents de couplage

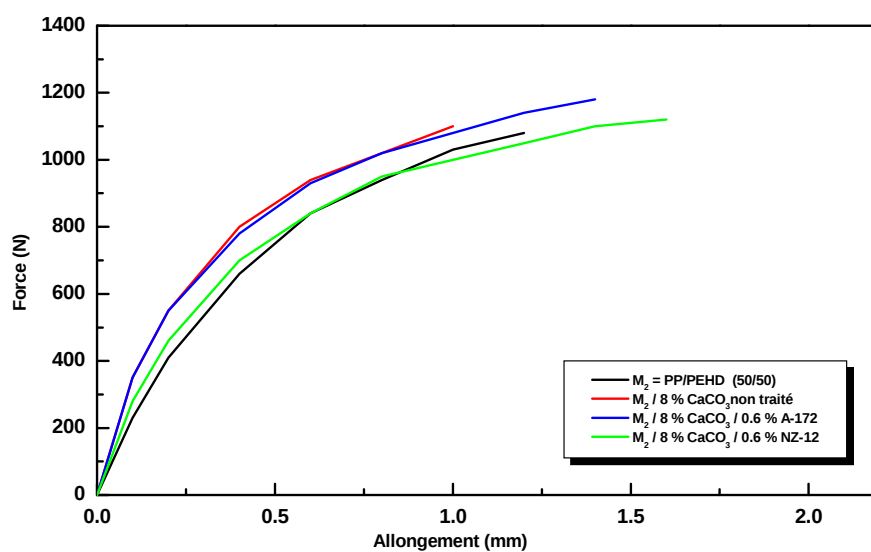


Figure VII-22 : Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_2/ CaCO_3 brut et traité avec 0.6 % des deux agents de couplage

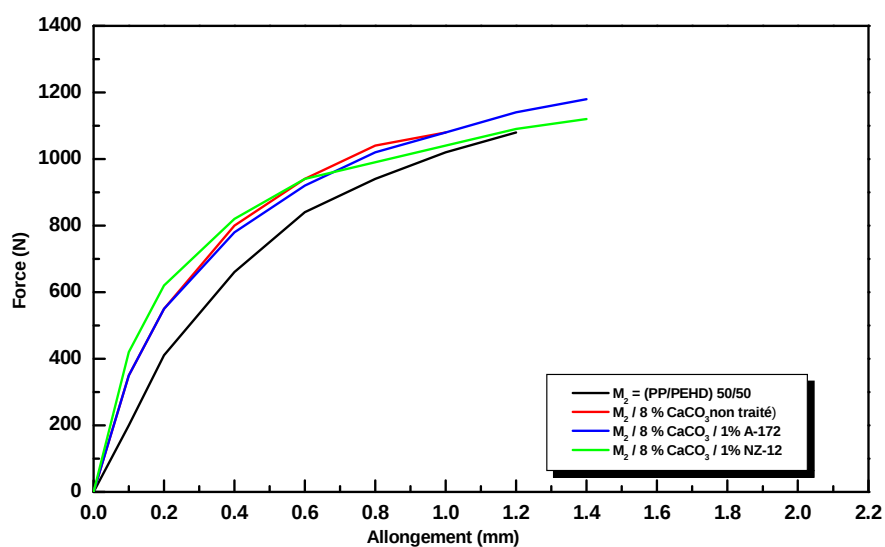


Figure VII-23: Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_2/ CaCO_3 brut et traité avec 1 % des deux agents de couplage

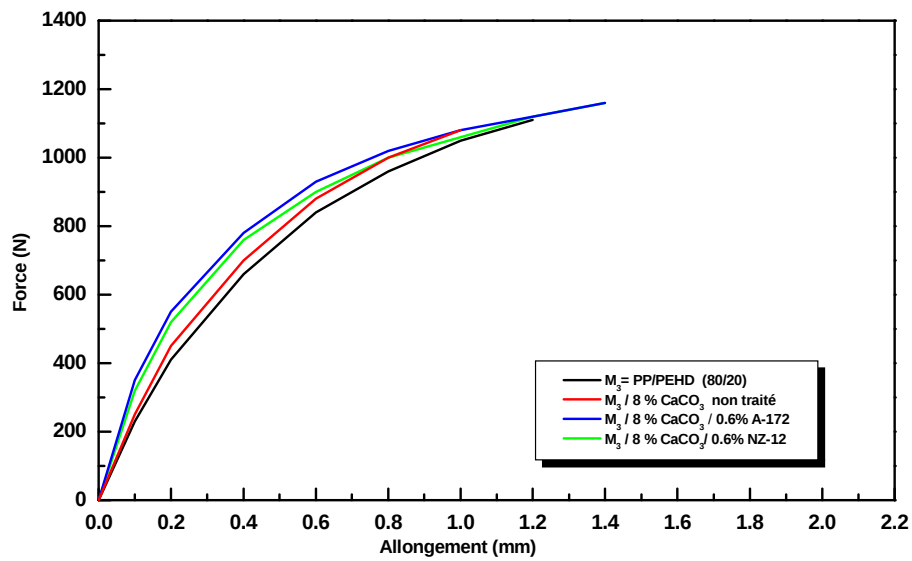


Figure VII-24: Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_3/CaCO_3 brut et traité avec 0.6 % des deux agents de couplage

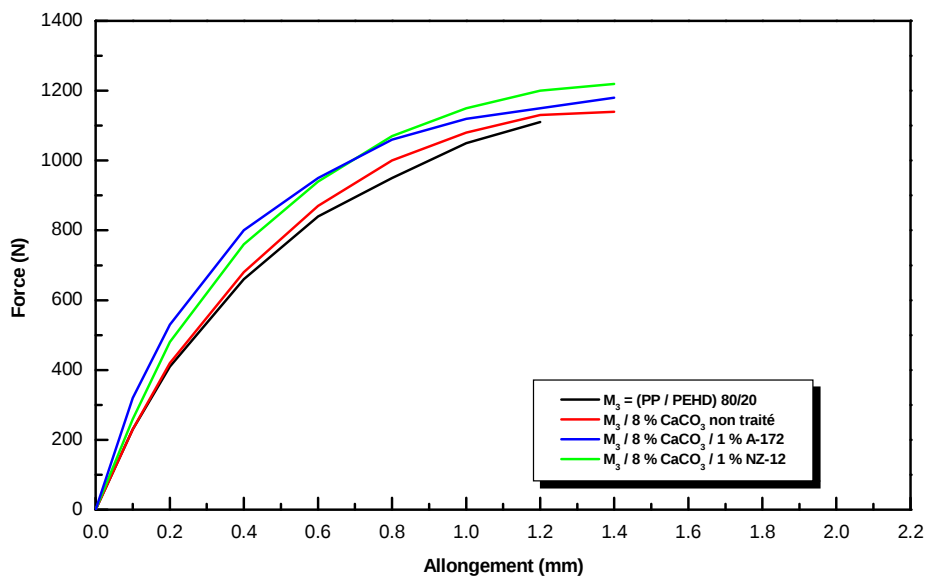


Figure VII-25: Variation de la force en fonction de l'allongement des composites M_3/CaCO_3 brut et traité avec 1 % des deux agents de couplage

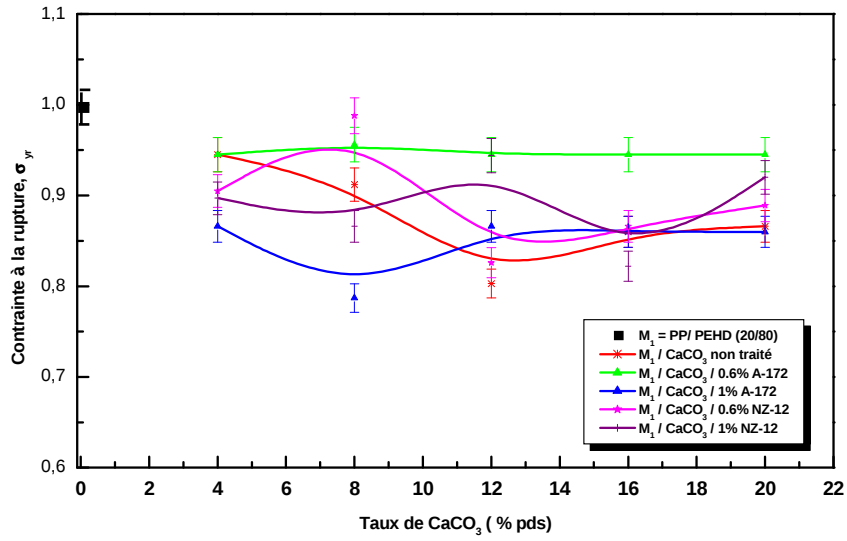


Figure VII-26 : Variation de la contrainte à la rupture relative des composites M₁ (20/80) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec les agents de couplage

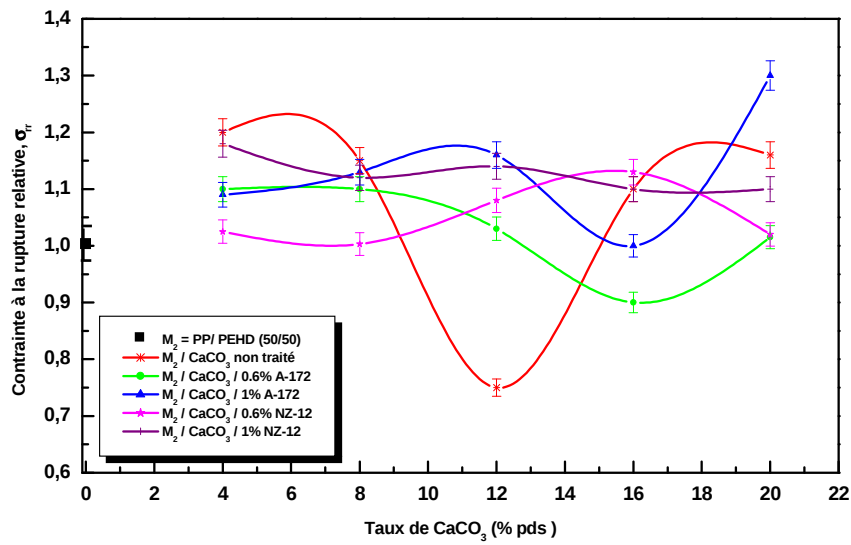


Figure VII-27 : Variation de la contrainte à la rupture relative des composites M₂ (50/50) en fonction des taux de CaCO₃ brut et traité avec les agents de couplage

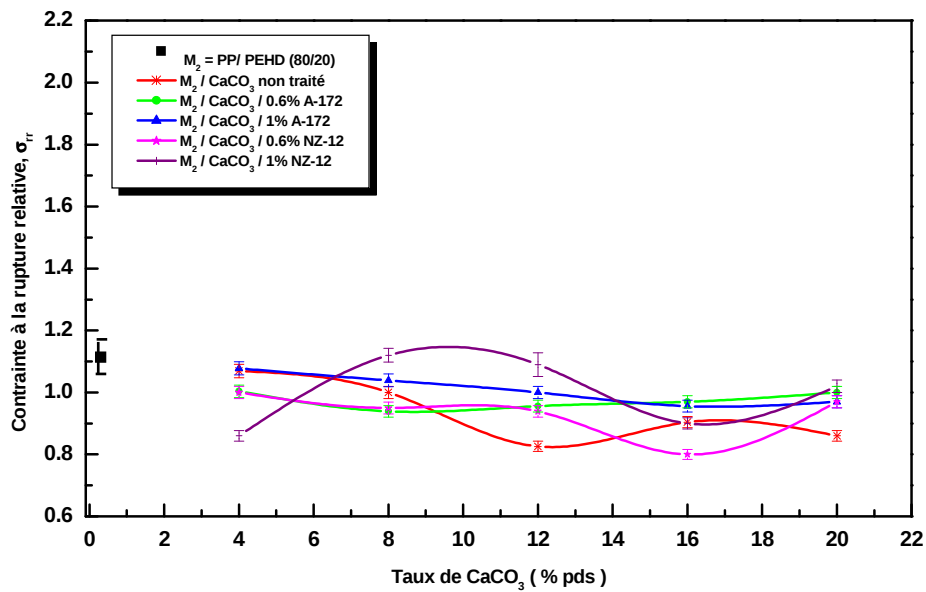


Figure VII-28: Variation de la contrainte à la rupture relative des composites M_3 (80/20)
En fonction des taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les agents de couplage

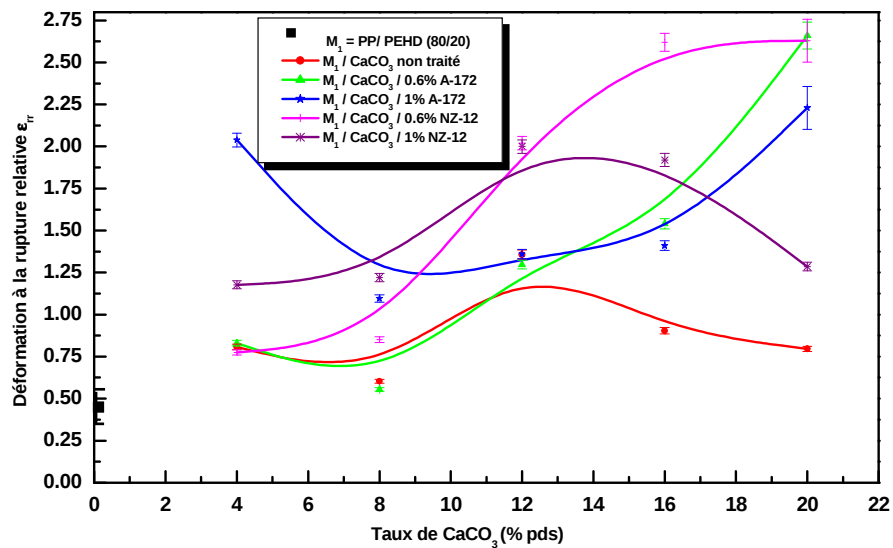


Figure VII-29 : Variation de la déformation à la rupture relative des composites M_1
avec le taux de $CaCO_3$ brut et traité avec les deux agents de couplage

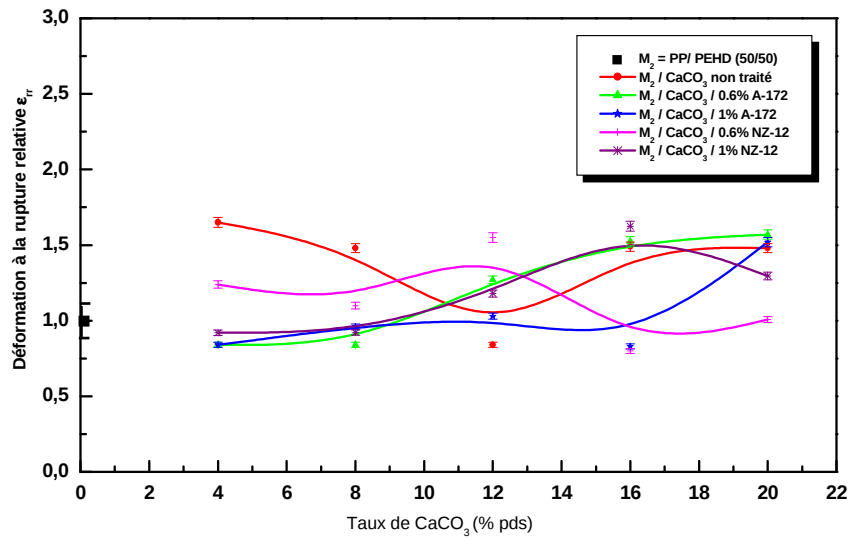


Figure VII-30 : Variation de la déformation à la rupture relative des composites M₂ avec le taux de CaCO₃ brut et traité avec les deux agents de couplage

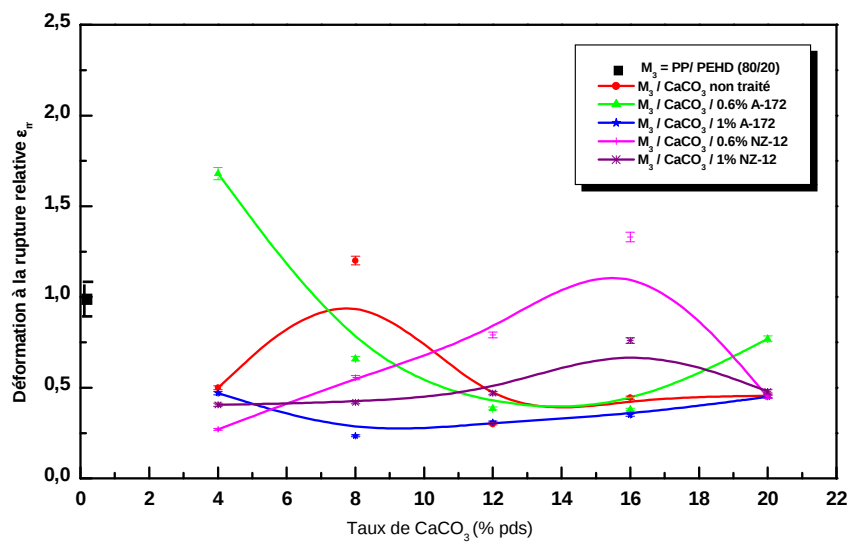


Figure VII-31: Variation de la déformation à la rupture relative des composites M₃ avec le taux de CaCO₃ brut et traité avec les deux agents de couplage

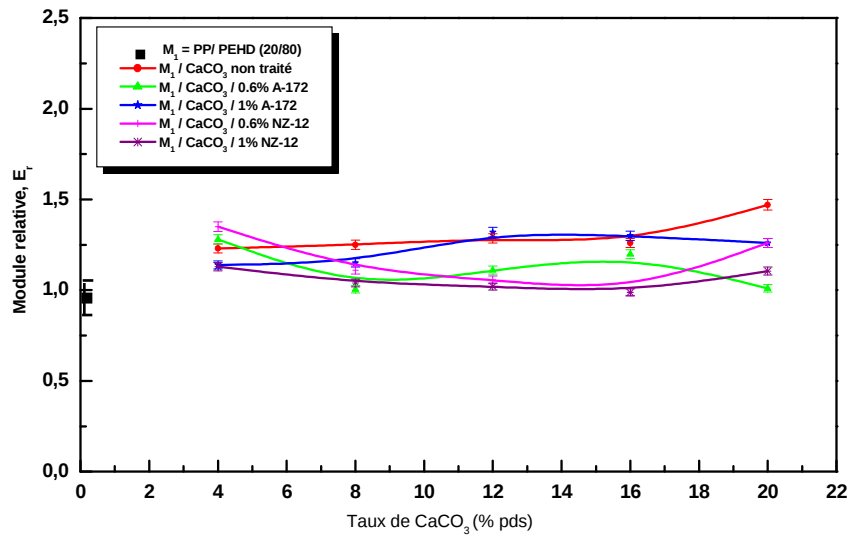


Figure VII-32 : Variation du module relatif des composites M_1 (20/80) avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec les deux agents de couplage

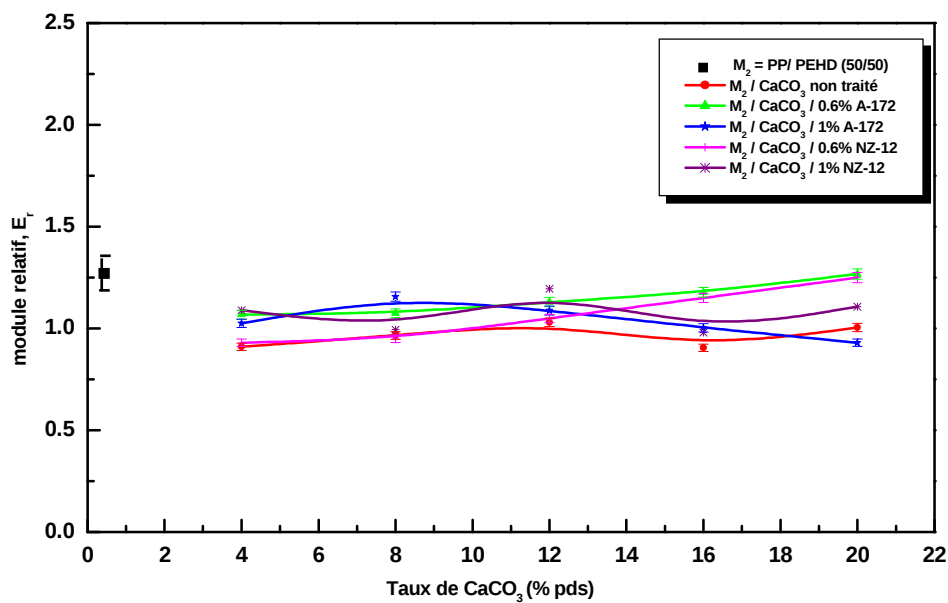


Figure VII-33 : Variation du module relatif des composites M_2 (50/50) avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec les deux agents de couplage

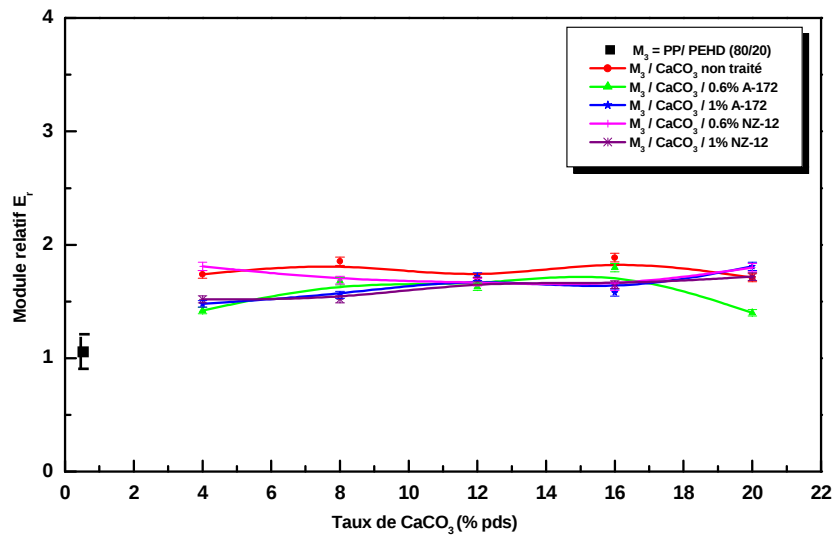


Figure VII-34 : Variation du module relative des composites M_3 (80/20) avec le taux de CaCO_3 brut et traité avec les deux agents de couplage

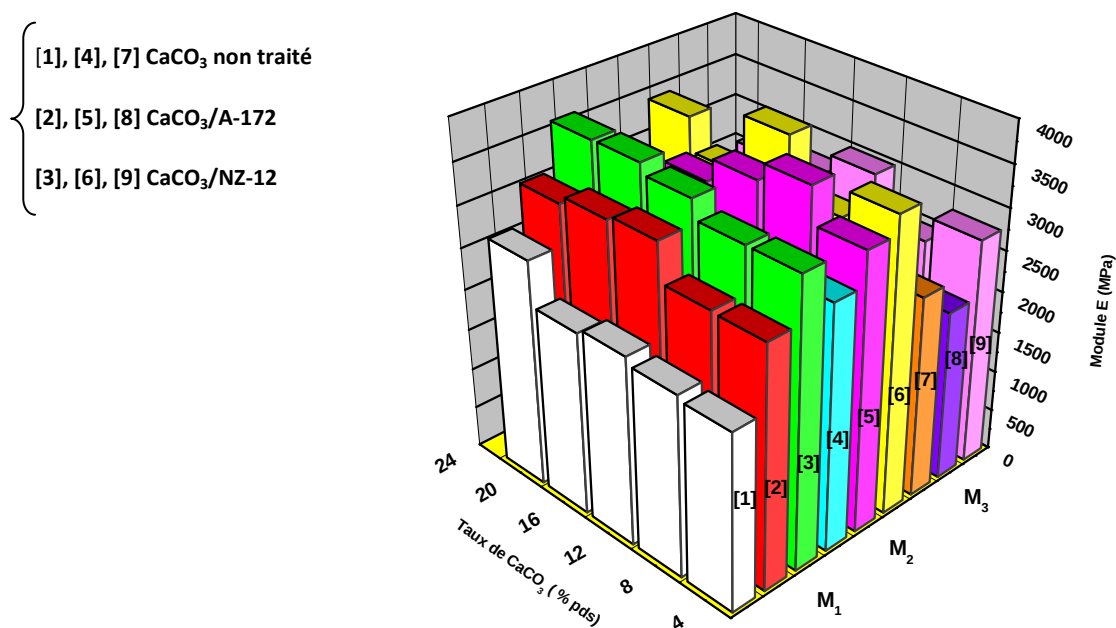


Figure VII-35: Variation du module des différents composites en fonction du taux de CaCO_3 brut et traité avec 0.6 % d'agents de couplage

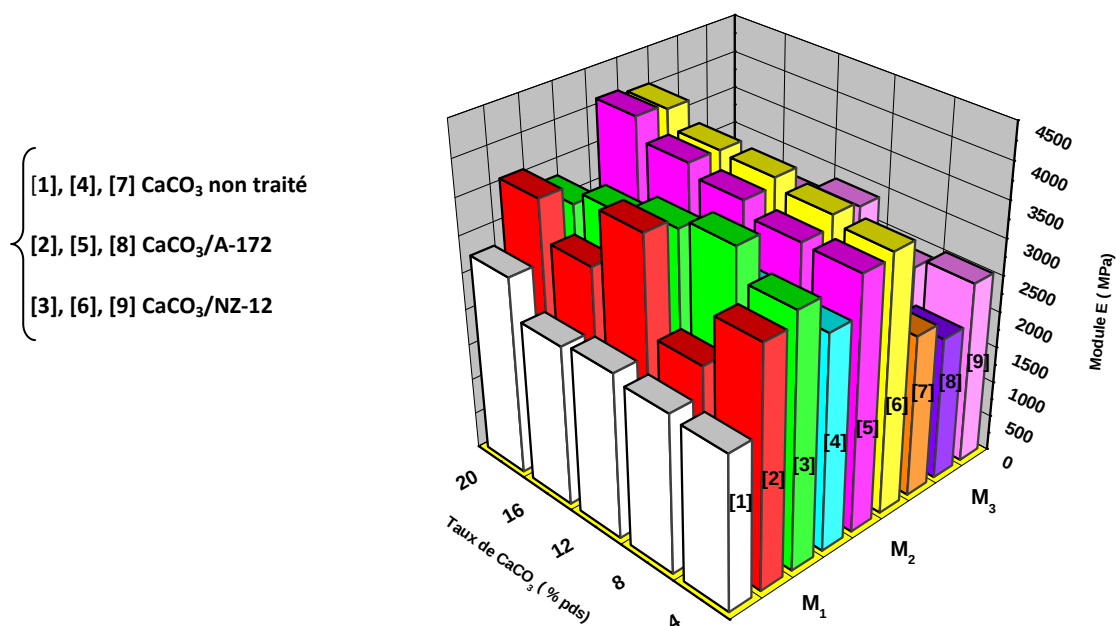


Figure VII-36 : Variation du module des différents des composites en fonction du taux de CaCO_3 brut et traité avec 1 % d'agents de couplage

VII-4- Comportement thermique des composites

VII-4-1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle sont compilés dans les **Tableaux VII-1,..., VII-3** ; les **Figures VII-37..., VII-42** donnent la représentation graphique. Les données des enthalpies de fusion des différents composites ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion des échantillons et sont exprimées en J.g^{-1} . La mesure de ΔH_f doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène et du polyéthylène parfaitement cristallin [103].

Les températures de fusion ont été prises aux sommets des pics et correspondent respectivement à la fusion totale ou quasi-totale du matériau.

Dans la limite de la sensibilité expérimentale, on n'observe globalement pas d'influence du taux de charge, ni de son traitement sur les températures de fusion et de taux cristallisation. La distinction de deux pics de fusion indique clairement l'immiscibilité des différents mélanges. La position constante des pics suggère que l'épaisseur du cristal de ces deux composés est invariable. De même étant donnée la sensibilité expérimentale, on n'observe pratiquement pas d'influence notable du taux de charge sur le pourcentage de cristallinité. La charge non traitée ne joue de ce fait pas le rôle d'agent de nucléation hétérogène vis-à-vis des polymères.

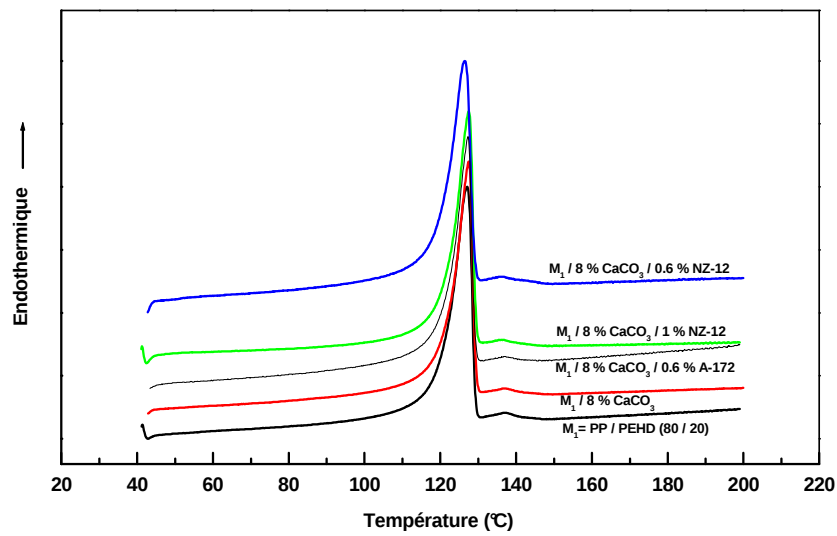


Figure VII- 37: Variation de l’enthalpie de fusion des composites M_1 / 8% CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température

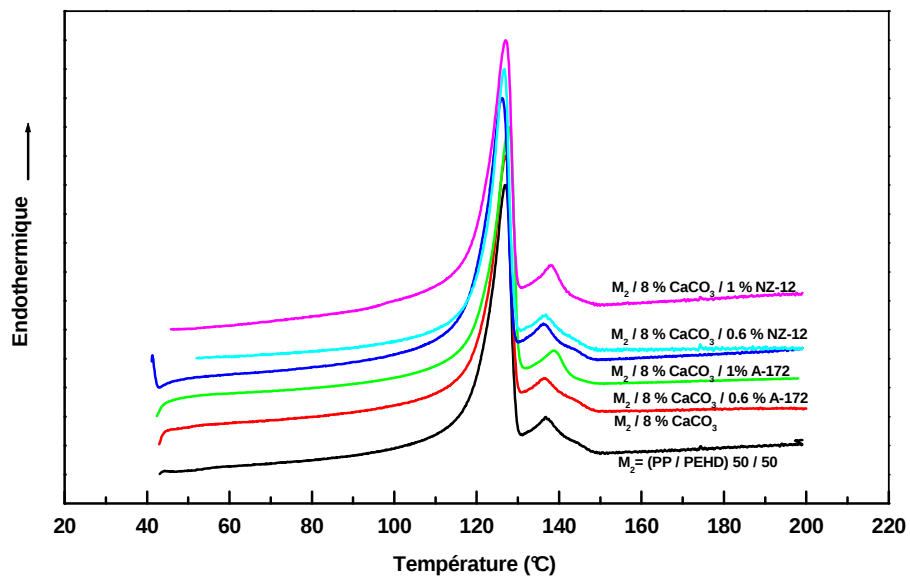


Figure VII- 38: Variation de l’enthalpie de fusion des composites M_2 / 8% CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température

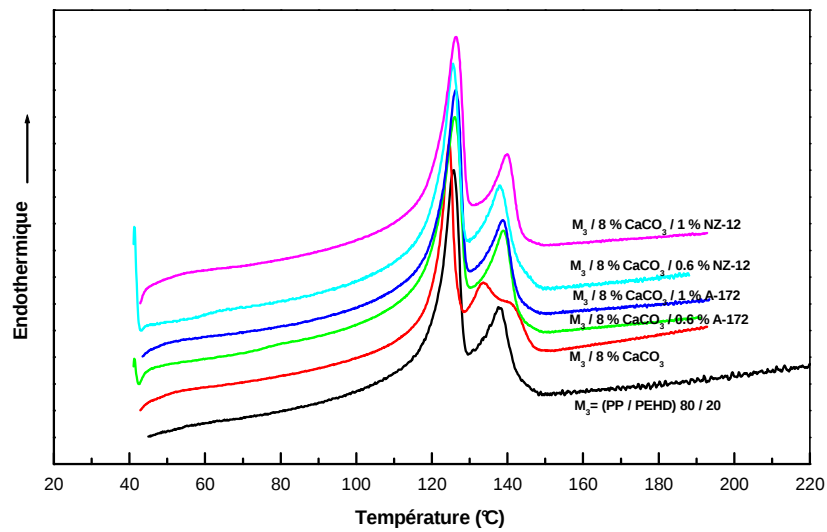


Figure VII-39: Variation de l'enthalpie de fusion des composites $M_3 / 8\% \text{CaCO}_3$ traité avec les agents de couplage en fonction de la température

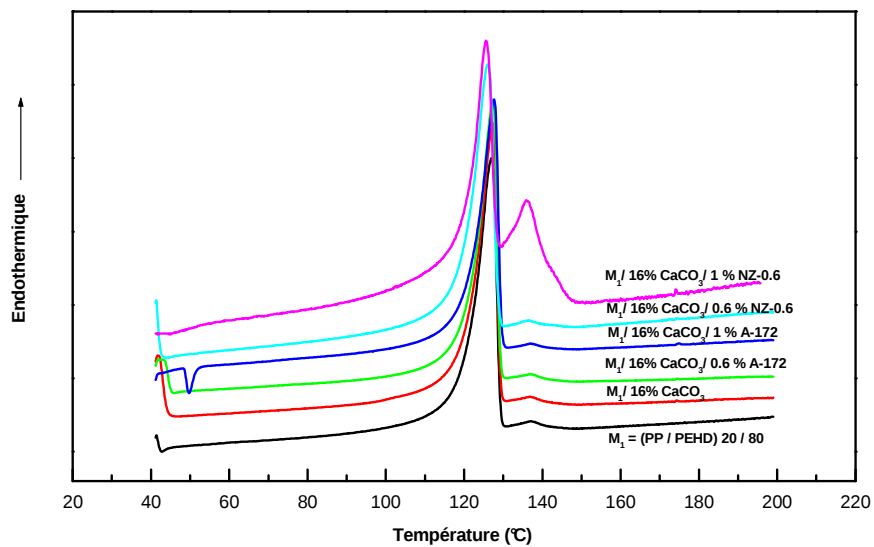


Figure VII-40 : Variation de l'enthalpie de fusion des composites $M_1 / 16\% \text{CaCO}_3$ traité avec les agents de couplage en fonction de la température

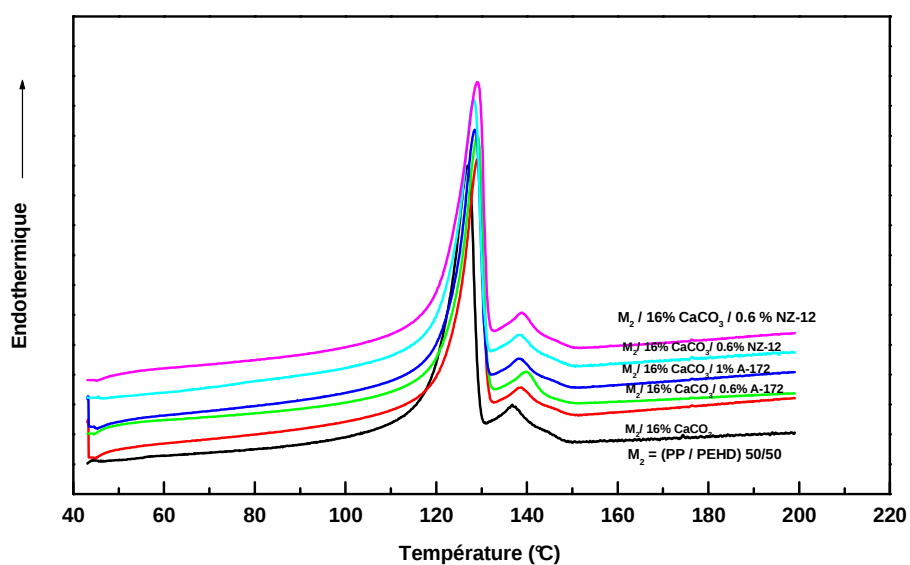


Figure VII-41 : Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_2 / 16 % CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température

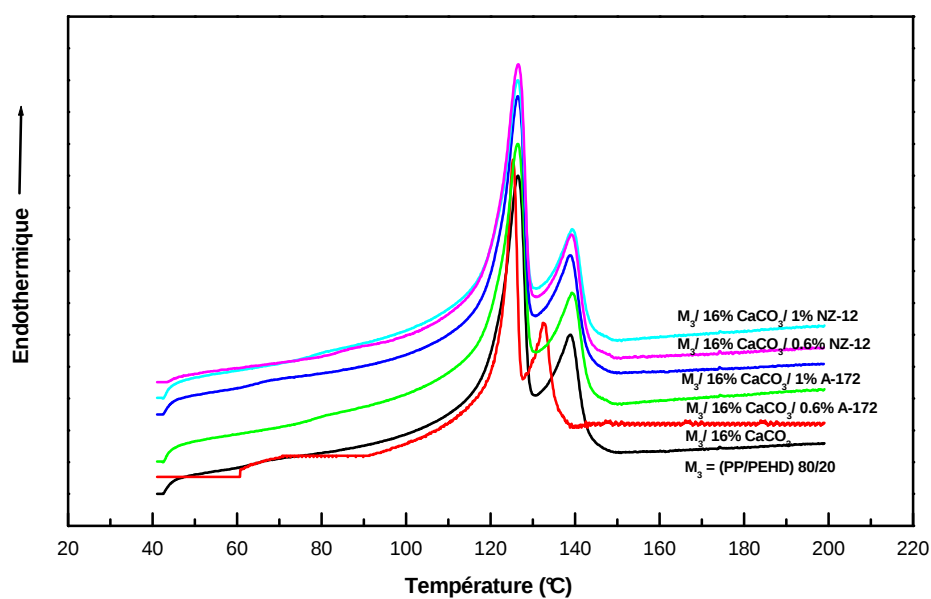


Figure VII-42 : Variation de l'enthalpie de fusion des composites M_3 / 16 % CaCO_3 traité avec les agents de couplage en fonction de la température

**Tableau VII-1 : Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites
M₁/ CaCO₃/ Agents de couplage**

Composites	T_f PEHD (°C)	T_f PP (°C)	ΔH_f PEHD (J.g⁻¹)	ΔH_f PP (J.g⁻¹)	Xc PEHD (%)	Xc PP (%)
M ₁ = PP / PEHD (20/80)	126.94	137.16	144.41	1.52	49.14	0.73
M ₁ / CaCO ₃ (8 %)	127.36	137.05	147.32	2.3	50.13	1.11
M ₁ / CaCO ₃ (16 %)	127.23	136.67	135.62	1.42	46.11	0.68
M ₁ / CaCO ₃ (8 %)/ 0.6 % A-172	127.17	136.11	160.93	2.56	53.96	1.23
M ₁ / CaCO ₃ (8 %)/ 1 % A-172	126.51	136.09	154.31	2.40	52.51	1.16
M ₁ / CaCO ₃ (16 %)/ 0.6 % A-172	127.15	136.76	138.98	2.35	47.25	1.13
M ₁ / CaCO ₃ (16 %)/ 1 % A-172	127.46	136.75	139.39	2.07	47.39	0.99
M ₁ / CaCO ₃ (8 %)/ 0.6 % NZ-12	127.38	136.10	146.98	1.18	50.755	0.569
M ₁ / CaCO ₃ (8 %)/ 1 % NZ-12	126.35	136.16	136.4	2.99	46.42	1.44
M ₁ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6 % NZ-12	125.97	136.61	130.92	2.87	44.51	1.38
M ₁ / CaCO ₃ (16 %) / 1 % NZ-12	125.68	136.59	29.98	11.54	10.19	5.56

**Tableau VII-2 : Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites
M₂ / CaCO₃ / Agents de couplage**

Composites	T_f PEHD (°C)	T_f PP (°C)	ΔH_f PEHD (J.g⁻¹)	ΔH_f PP (J.g⁻¹)	X_c PEHD (%)	X_c PP (%)
M ₂ = PP / PEHD (50/50)	126.87	136.66	84.37	7.74	28.88	3.73
M ₂ / CaCO ₃ (8%)	126.94	136.57	78.08	7.03	26.5	3.39
M ₂ / CaCO ₃ (16%)	126.94	136.6	75.89	5.53	25.8	2.66
M ₂ / CaCO ₃ (8%) / 0.6% A-172	127.67	138.85	87.62	7.03	29.72	3.39
M ₂ / CaCO ₃ (8%)/ 1% A-172	126.03	136.12	83.04	8.00	28.26	3.86
M ₂ /CaCO ₃ (16%) / 0.6 % A-172	127	137.91	83.91	6.42	28.53	3.09
M ₂ /CaCO ₃ (16%) / 1% A-172	126.42	136.6	79.91	6.86	27.17	3.31
M ₂ /CaCO ₃ (8%) / 0.6% NZ-12	126.59	136.71	84.64	6.84	28.78	3.125
M ₂ /CaCO ₃ (8%) / 1 % NZ-12	126.91	138.09	77.73	6.02	26.23	2.90
M ₂ /CaCO ₃ (16%)/ 0.6 % NZ-12	126.1	136.67	76.99	7.08	26.18	3.41
M ₂ /CaCO ₃ (16%)/ 1 % NZ-12	126.94	136.73	82.26	5.47	27.96	2.64

**Tableau VII-3 : Caractéristiques thermiques déterminées par DSC des composites
M₃ / CaCO₃ / Agents de couplage**

Composites	T _f PEHD (°C)	T _f PP (°C)	Δ H _f PEHD (J.g ⁻¹)	Δ H _f PP (J.g ⁻¹)	X _c PEHD (%)	X _c PP (%)
M ₃ = PP / PEHD (80/20)	125.54	138.15	35.78	12.47	12.18	6.015
M ₃ / CaCO ₃ (8 %)	124.47	134.28	29.79	16.89	10.14	8.15
M ₃ / CaCO ₃ (16 %)	125.73	138.06	30.46	11.75	10.36	5.66
M ₃ / CaCO ₃ (8 %) / 0.6 % A-172	125.92	138.9	31.40	13.29	10.68	6.41
M ₃ / CaCO ₃ (8 %)/ 1% A-172	126.19	138.78	33.56	12.57	11.42	6.06
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6 % A-72	126	139.22	33.74	11.88	11.47	5.73
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 1% A-172	126.46	139.01	32.65	11.51	11.10	5.55
M ₃ / CaCO ₃ (8%) / 0.6% NZ-12	125.49	137.37	31.70	13.94	10.79	6.72
M ₃ / CaCO ₃ (8%) / 1 % NZ-12	126.22	139.89	35.92	12.56	12.22	6.06
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6% NZ-12	124.95	135.82	25.98	12.37	8.83	5.96
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 1 % NZ-12	126.53	139.25	35.39	11.16	12.03	5.38

VII-5- Caractérisation des composites par diffraction des rayons-X

L'analyse par diffraction des rayons-X vient pour confirmer les résultats de l'analyse thermique différentielle. Le taux de cristallinité des différents composites est calculé à partir du dépouillement des profils d'intensité par la combinaison d'un holomorphe et d'un pic cristallin. Le pic principal constitue la plus grande partie de la diffraction par la phase cristalline.

Les **Figures VII-43,..., VII-48** montrent les profils de diffraction des principaux pics des composites étudiés. Les **Tableaux VII-4,..., VII-6** regroupent les valeurs des taux de cristallinité enregistrés.

Il faut dire que les deux méthodes ne mettent exactement pas en jeu les mêmes phénomènes, c'est pourquoi les valeurs diffèrent légèrement. Mais de toute façon, l'examen des résultats montre une variation du taux de cristallinité avec l'incorporation de la charge et des agents de couplage. Une légère diminution des taux de cristallinités est enregistrée avec l'augmentation de la proportion de CaCO_3 brut dans les mélanges on estime que l'un des facteurs importants de la diminution de la cristallinité est l'entrave que constitue la charge à la formation des germes responsables de la cristallisation des polymères.

La modification de CaCO_3 par le Silquest A-172 et le Ken-React NZ-12 se traduit par une certaine variation des taux de cristallinité. Un léger accroissement est observé avec les taux d'agents de couplage les plus faibles. Les améliorations constatées ne sont dues qu'à une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice. Un excès d'agents de couplage peut créer des conditions défavorables au développement d'un réseau cristallin.

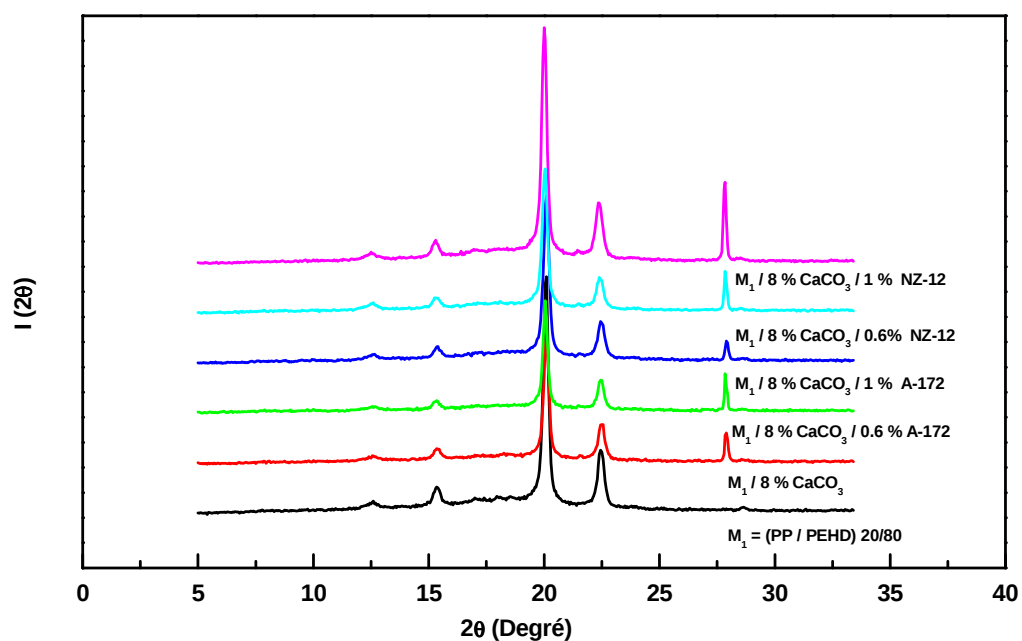


Figure VII-43 : Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites $M_1 / 8\% \text{CaCO}_3$ traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage

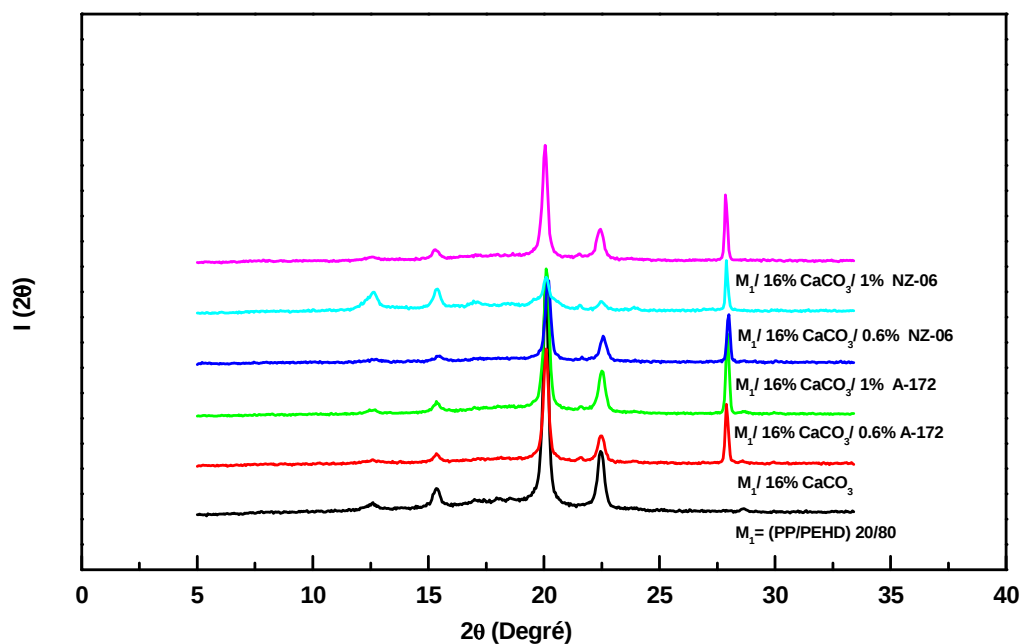


Figure VII-44: Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites $M_1 / 16\% \text{CaCO}_3$ traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage

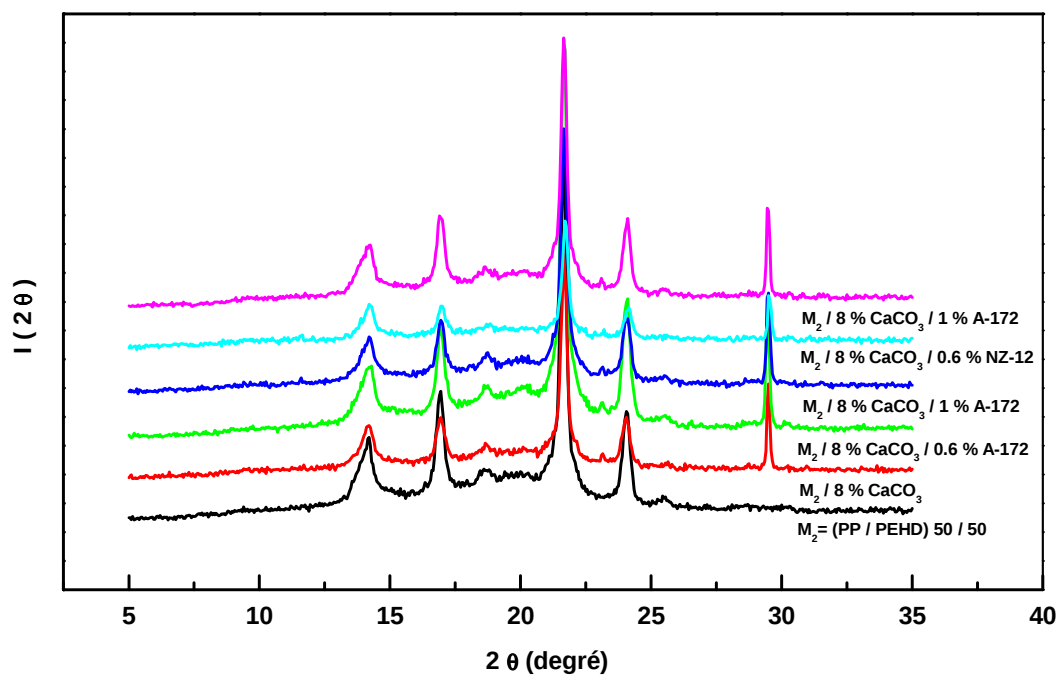


Figure VII-45: Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites $M_2 / 8\% \text{ CaCO}_3$ traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage

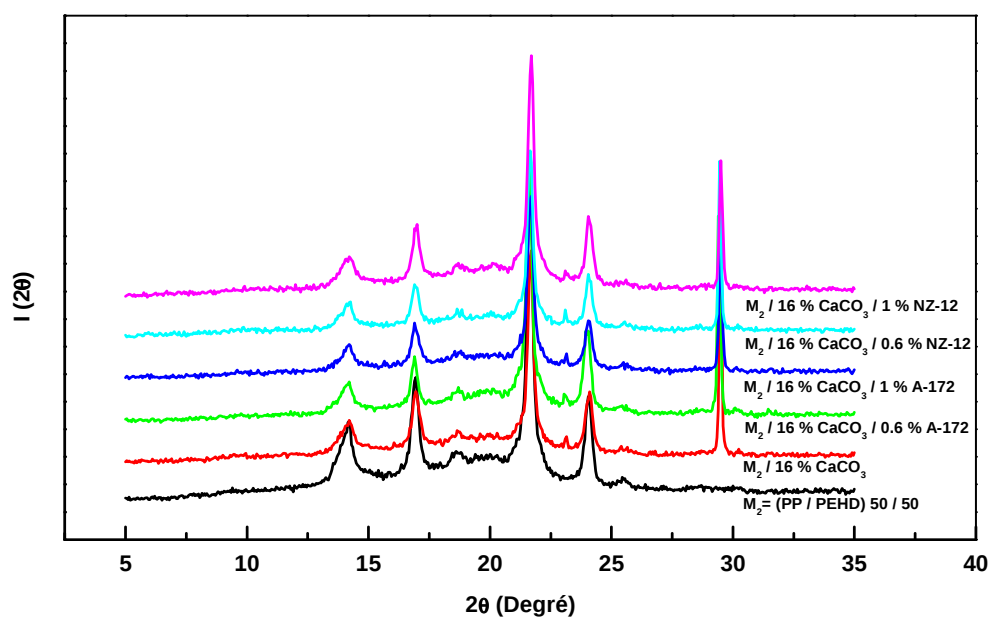


Figure VII-46 : Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites $M_2 / 16\% \text{ CaCO}_3$ traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage

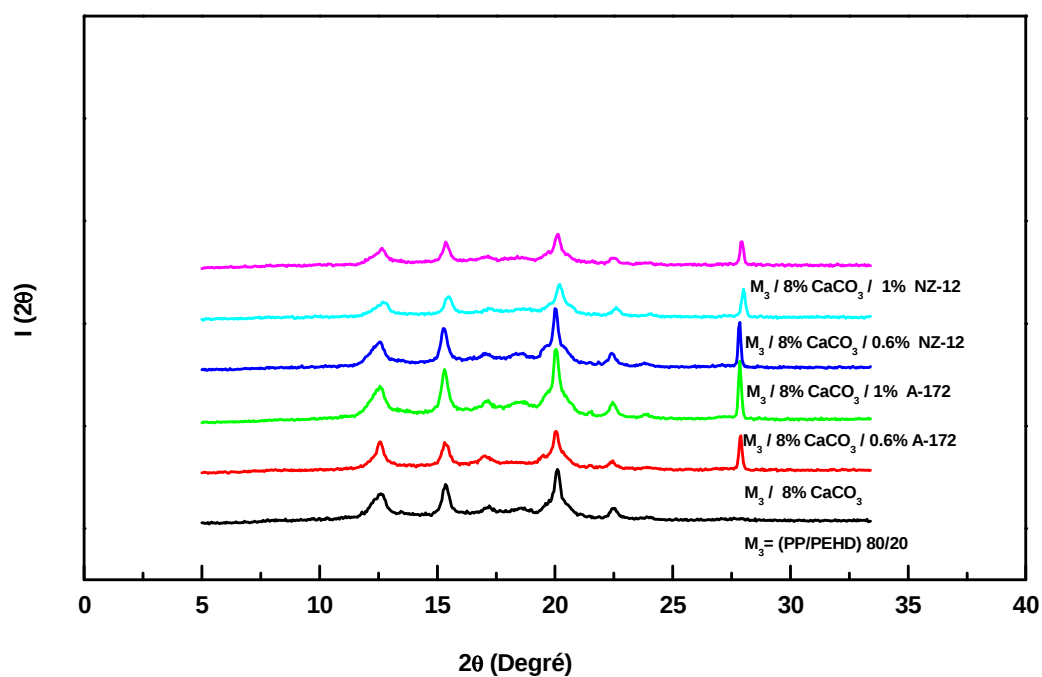


Figure VII-47 : Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M₃ / 8 % CaCO₃ traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage

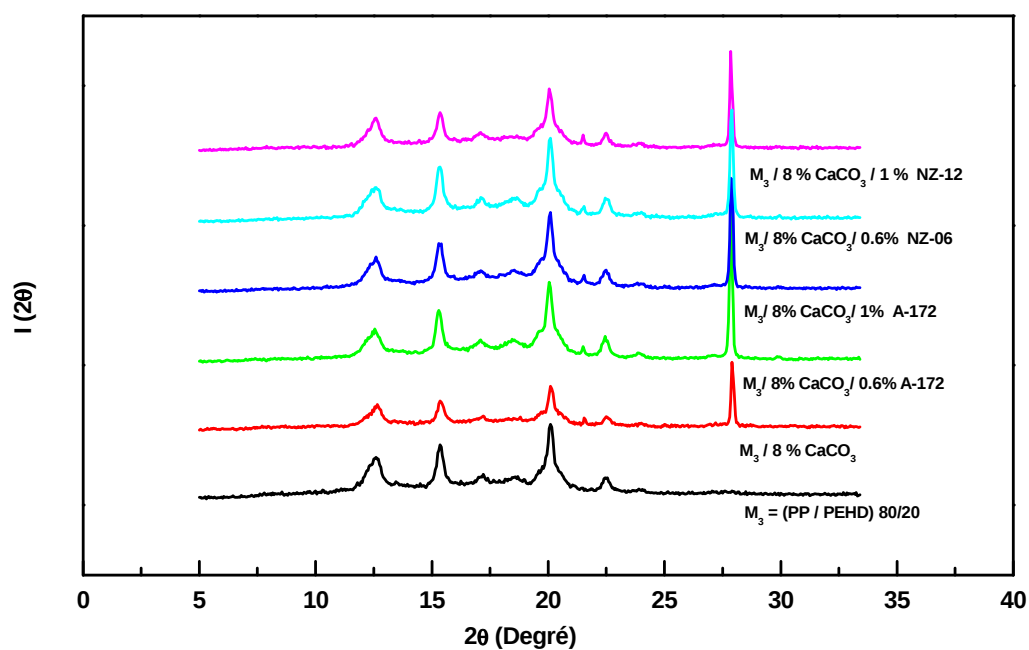


Figure VII-48 : Variation de l'intensité en fonction de 2 θ pour Les composites M₃/ 16 % CaCO₃ traité avec 0.6% et 1% d'agents de couplage

Tableau VII-4 : Taux de cristallinité des composites M_1/CaCO_3 /Agent de couplage déterminé par RX

Composites	X_c PEHD (%)	X_c PP (%)
$M_1 = (\text{PP} / \text{PEHD}) 20/80$	48.69	1.013
$M_1 / \text{CaCO}_3 (8 \%)$	48.66	0.99
$M_1 / \text{CaCO}_3 (16 \%)$	43.85	0.85
$M_1 / \text{CaCO}_3 (8 \%) / 0.6 \%$ A-172	43.95	1.09
$M_1 / \text{CaCO}_3 (8 \%) / 1 \%$ A-172	50.51	0.98
$M_1 / \text{CaCO}_3 (16 \%) / 0.6 \%$ A-172	47.03	0.87
$M_1 / \text{CaCO}_3 (16 \%) / 1 \%$ A-172	46.39	0.67
$M_1 / \text{CaCO}_3 (8 \%) / 0.6 \%$ NZ-12	48.66	0.544
$M_1 / \text{CaCO}_3 (8 \%) / 1 \%$ NZ-12	43.6	1.025
$M_1 / \text{CaCO}_3 (16 \%) / 0.6 \%$ NZ-12	40.44	1.3
$M_1 / \text{CaCO}_3 (16 \%) / 1 \%$ NZ-12	41	1.25

**Tableau VII-5 : Taux de cristallinité des composites M₂/CaCO₃/Agent de couplage
déterminé par RX**

Composites	X _c PEHD (%)	X _c PP (%)
M ₂ = (PP / PEHD) 50 / 50	27.56	1.67
M ₂ / CaCO ₃ (8 %)	24.33	1.98
M ₂ / CaCO ₃ (16 %)	24.575	1.026
M ₂ / CaCO ₃ (8 %) / 0.6 % A-172	26.12	1.98
M ₂ / CaCO ₃ (8 %) / 1 % A-172	25.8	1.36
M ₂ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6 % A-172	25.03	1.53
M ₂ / CaCO ₃ (16 %) / 1 % A-172	23.025	1.74
M ₂ / CaCO ₃ (8 %) / 0.6 % NZ-12	24.95	1.25
M ₂ / CaCO ₃ (8 %) / 1% NZ-12	23.85	2.41
M ₂ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6% NZ-12	25.66	1.66
M ₂ / CaCO ₃ (16 %) / 1 % NZ-12	26.88	1.68

**Tableau VII-6 : Taux de cristallinité des composites M₃/CaCO₃/Agent de couplage
déterminé par RX**

Composites	X _c PEHD (%)	X _c PP (%)
M ₃ = (PP / PEHD) 80/20	10.99	4.12
M ₃ / CaCO ₃ (8 %)	9.33	6.23
M ₃ / CaCO ₃ (16 %)	9.25	4.22
M ₃ / CaCO ₃ (8 %) / 0.6 % A-172	9.66	4.13
M ₃ / CaCO ₃ (8 %) / 1 % A-172	10.25	3.99
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6 % A-172	9.99	4.55
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 1 % A-172	10.08	4.98
M ₃ / CaCO ₃ (8 %) / 0.6 % NZ-12	8.65	5.87
M ₃ / CaCO ₃ (8 %) / 1% NZ-12	10.14	4.23
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 0.6 % NZ-12	7.56	5.32
M ₃ / CaCO ₃ (16 %) / 1% NZ-12	10.89	4.85

VII-6- Caractérisation des composites par microscopie optique :

Au vu des diverses influences de la présence de la charge ainsi que son traitement sur les propriétés du mélange, une caractérisation micrographique devient un préambule inévitable pour une interprétation microscopique du composite. Les observations au microscope ont été effectuées sur des composites préparés avec 8 et 16% en poids de CaCO_3 brut et traité avec le silquest A-172 et le Ken-React NZ-12. Les **Figures VII-49,..., VII-52** illustrent les micrographes des polymères vierges et leurs mélanges ainsi que les différents composites étudiés. Il apparaît qu'à faible taux de charge (8%) les particules sont bien dispersées. Cependant à fort taux de charge (16%) l'effet va dans le sens d'une agglomération des particules. D'ailleurs la diminution de la résistance au choc pour des teneurs massiques supérieures à 8% ne peut être ramenée qu'à une mauvaise dispersion de la charge. Au delà de cette concentration les particules tendent à se regrouper (tendance à l'agglomération) et constituent de ce fait un site d'initiation de défauts. D'autre part, une mauvaise dispersion des particules est observée dans le cas de la charge non traitée. Ceci ne peut être attribué qu'à un problème de mouillabilité ou de compatibilité entre les matériaux en présence. De plus, comme déjà révélé la dispersion des particules de CaCO_3 devient de plus en plus problématique en raison de l'énergie superficielle élevée de la surface du minéral. La modification de la surface de la charge entraîne une nette amélioration de la dispersion au sein des particules dans le mélange. Il peut être envisagé que le recouvrement des particules par les agents de couplages conduit à une réduction de l'énergie superficielle de CaCO_3 , ceci peut constituer une entrave au développement de fortes interactions entre les particules.

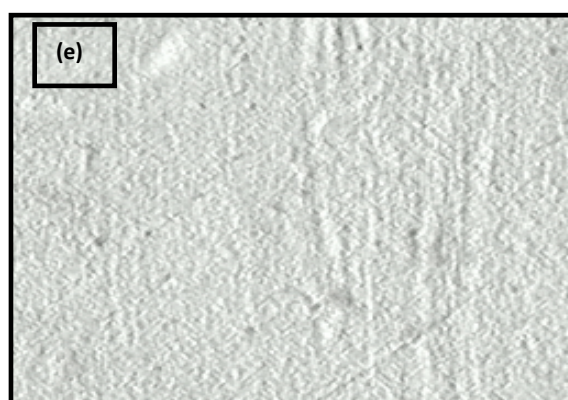
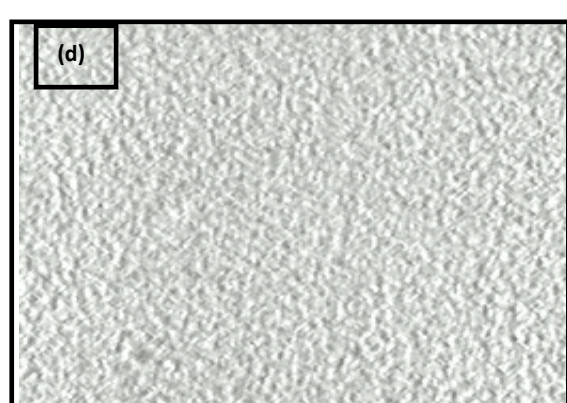
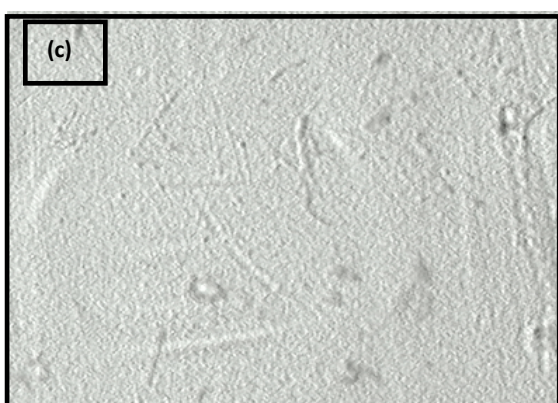


Figure VII-49 : Photographies au microscope optique du (a) PP, (b) PEHD, M= PP/PEHD, (c) M1 (20/80), (d) M2 (50/50), (e) M3 (80/20)

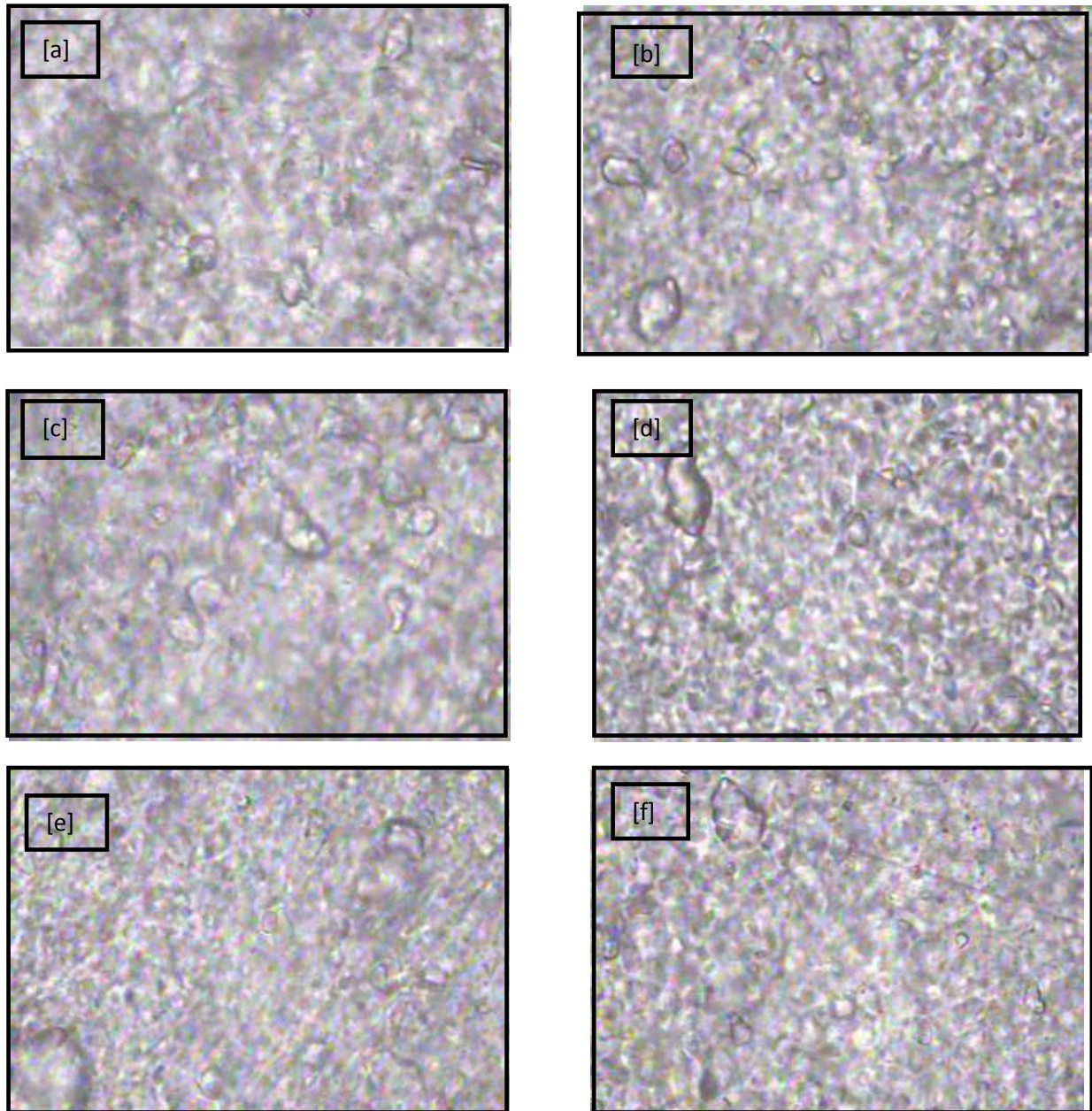


Figure VII-50 : Photographies au microscope optique des composites M_1 (20/80) : (a) 8% CaCO_3 , (b) 16% CaCO_3 , (c) 8% CaCO_3 / 1% A-172, (d) 16% CaCO_3 / 1% A-172, (e) 8% CaCO_3 / 1% NZ-12, (f) 16% CaCO_3 / 1% NZ-12

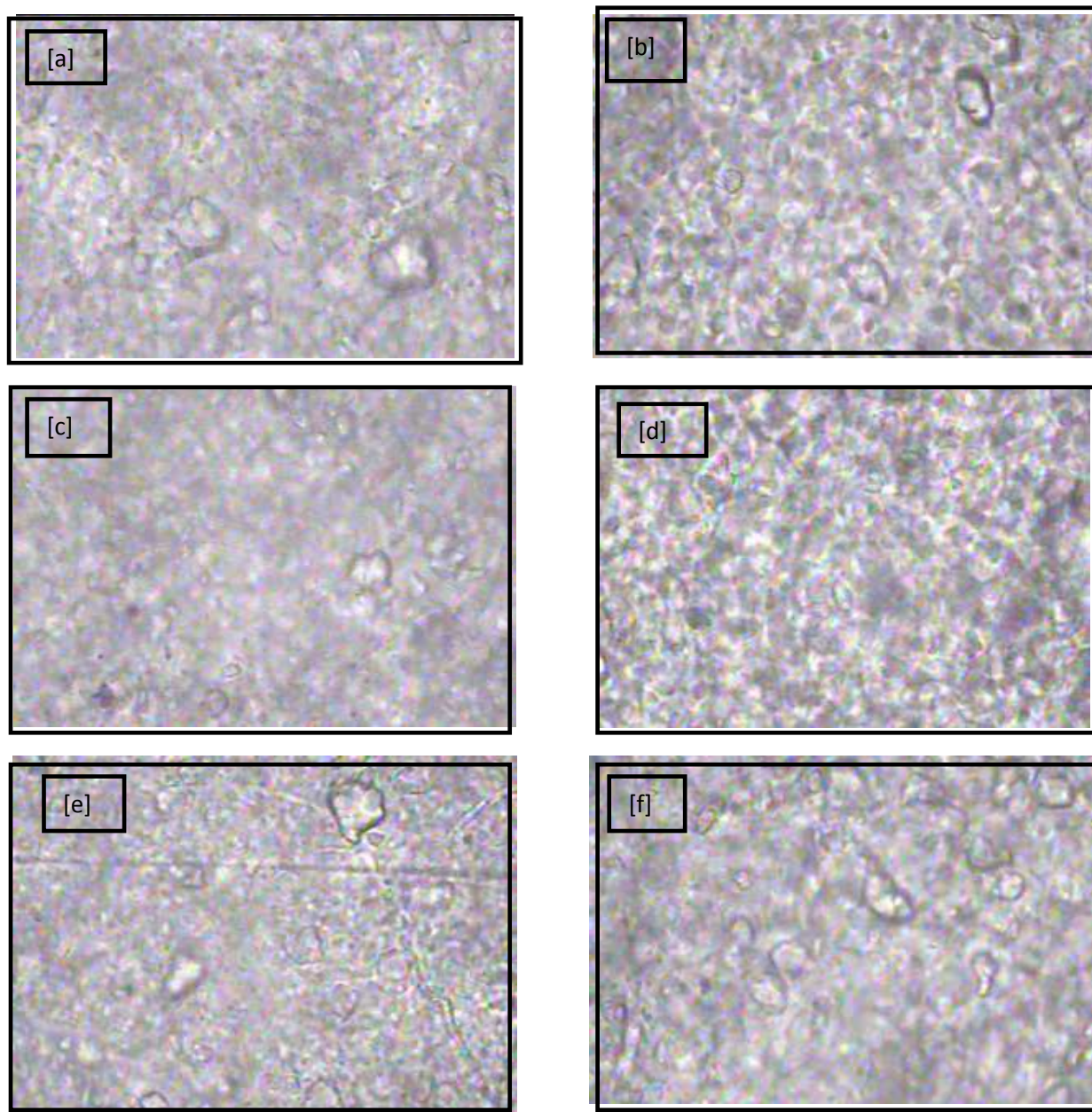


Figure VII-51 : Photographies au microscope optique des composites M_2 (50/50) : (a) 8% CaCO_3 , (b) 16% CaCO_3 , (c) 8% CaCO_3 / 1% A-172, (d) 16% CaCO_3 / 1% A-172, (e) 8% CaCO_3 / 1% NZ-12, (f) 16% CaCO_3 / 1% NZ-12

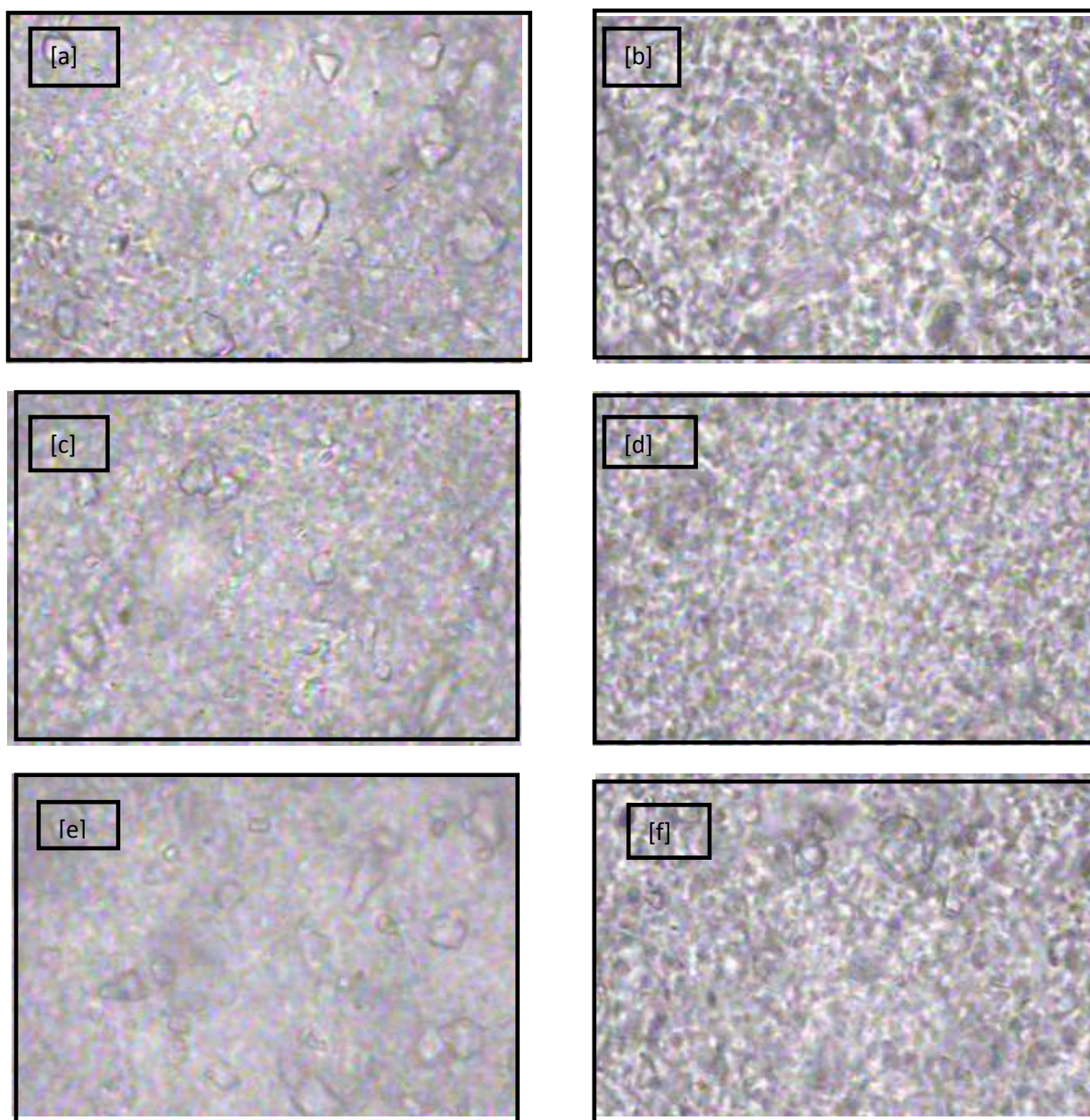


Figure VII-52 : Photographies au microscope optique des composites M_3 (80/20) : (a) 8% CaCO_3 , (b) 16% CaCO_3 , (c) 8% CaCO_3 / 1% A-172, (d) 16% CaCO_3 / 1% A-172, (e) 8% CaCO_3 / 1% NZ-12, (f) 16% CaCO_3 / 1% NZ-12

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail avait pour objectif d'établir des corrélations entre la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques des composites à charge particulaire et la présence d'agents de couplage.

L'investigation a porté sur des composites à base de mélange constitué de polypropylène et de polyéthylène haute densité chargé avec le carbonate de calcium traité en surface avec des agents de couplages organométalliques capables d'améliorer la compatibilité entre les trois phases en présence.

La caractérisation initiale de la charge par (IRTF) a permis de mettre en évidence les propriétés des traitements de surface appliqués au solide. L'étude de la structure chimique du Silquest A-172 et du Ken-React NZ-12 déposée sur le carbonate de calcium confirme le dépôt des deux agents de couplage sur le minéral en question.

L'incorporation de carbonate de calcium brut ou modifié dans le mélange de polyoléfines se manifeste sur l'ensemble des propriétés mécaniques et thermiques des composites étudiés.

L'ajout de la charge avec ou sans traitement aux mélanges augmente la résistance à l'impact, le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement, reflétant ainsi une bonne dispersion des particules au sein de la matrice et une meilleure adhésion interfaciale.

L'étude des propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle (DSC) indique que la température de fusion varie légèrement en fonction des taux de charge. Tandis que la présence des agents de couplage favorisent le développement des sphérulites qui provoquent une légère croissance des taux de cristallinité. L'ensemble de ces résultats sont confirmés par diffraction des rayons-X.

Enfin, l'étude par microscopie optique a révélé une nette amélioration de la dispersion des particules au sein du mélange ceci est dû au recouvrement des particules par l'agent de couplage entraînant une réduction de l'énergie superficielle de CaCO_3 .

RECOMMANDATIONS

Plusieurs perspectives à ce travail sont envisageables :

- L'étude des propriétés rhéologiques en régime dynamique des composites (DMA).
- Investigation plus détaillée de la morphologie des composites par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour une meilleure observation macroscopique.
- Les résultats obtenus lors du greffage des agents de couplage nous apparaissent comme fortement intéressants et laissent envisager des ouvertures sur le greffage d'autres molécules afin d'obtenir de nouvelles interfaces.
- Il serait également intéressants d'utiliser des agents compatibilisants tels que les polypropylènes et les polyéthylènes greffés anhydride maléique (MAH), Glycidyle Méthacrylate (GMA), Diéthyle Maléate (DEM) et l'éthylène propylène-diène monomère (EPDM).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. B. Varga, « Modification of Isotactic Polypropylene Composite, Preparation, Structure, Processing, Processing and application », Journal of Macromolecular Science, Vol.11, P. 1121-1130, **2002**.
- [2] E. Papirer, « Interaction Charge Polymère en relation avec les Problèmes de renforcement », Journal of Caoutchoucs and Plastiques, Vol. 81, P. 592-598, **1979**.
- [3] M. Xantos, Functional fillers for plastics, Part II. **In:** «Surface Modifiers and Coupling agents », P. 57-68, 2^{ed} Edition, John Wiley and Sons, New York, **2005**.
- [4] L. A. Utracki, « Melt flow of Polymer Blends », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.11, P. 123, **1983**.
- [5] A. Tager, « Compatibility of Polymers », Journal of Physical and Chemistry of Polymer, Vol .19, P. 565, **1978**.
- [6] O. Olabisi, L.M. Robenson et M.T. Shaw, « Miscibility and Compatibility of Blends », Academic Press, New York, **1979**
- [7] J. M. Widmaiert et G. Mignard, « Miscibility of Polymer Blends », European Polymer Journal, Vol.23, P.12, **1987**.
- [8] D. Heiken, « Thermodynamic of Polymer Blends », Journal of Physical and Chemistry of Polymer, Vol.31, P. 165, **1982**.
- [9] P.J. Flory, « Principles of Polymer Chemistry », Cornell University Press, P. 541, Ithaca, New York, **1953**.
- [10] L. Utracki, « Commercial Polymer Blends », London: Chapman et Hall, P. 658, **1998**.
- [11] C. Wignall, « Structural Characterization of Semicrystalline Polymer Blends by Small Angle Neutron Scattering », Journal of Polymer, Vol.23, P. 957-964, **1982**.
- [12] H. Sano, H. Yui et H. Li, « Regular Phase-Separated Structure in An Injection-Molded Blend of Isotactic PP and HDPE », Journal of Polymer, Vol.39, P. 5265-5267, **1998**.
- [13] R. Shanks, J. Li et L. Yu, « PP/PE Blend Morphology Controlled By Time Temperature-Miscibility », Journal of Polymer, Vol.41, P. 2133-2139, **2000**.
- [14] R. Greco, G. Mucciariello et G.Ragosta, « Properties of PE/PP blends Part1: Thermal Swelling and Mechanical Characterization of Extruded Unoriented Specimens », Journal of Materials Science, Vol.15, P. 845-853, **1980**.
- [15] X. Zhou et J. Hay, « Structure-Property Relationships In Annealed Blends of Linear Lox Density Polyethylene with Isotactic Polypropylene », Journal of Polymer, Vol.34, P. 4710-4716, **1993**.

- [16] S. Daroudrani, C. Park et M. Kortschot, « Processing and Characterization of Microcellular Foamed High Density Polyethylene / Isotactic Polypropylene Blends », *Journal of Polymer engineering and Science*, Vol.38, P. 1205-1215, **1998**.
- [17] J. Willis et B. Favis, « Processing-Morphology Relationships of Compatibilizer Polyolefin/Polyamide Blends. Part I, Effect of An Ionomer Compatibilizer on Blend Morphology », *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol.28, P. 1416-1426, **1988**.
- [18] S.Milner et H.Xi, « How Copolymer Promote Mixing in Immiscible Homopolymers », *Journal of Rheology*, Vol.40, P. 663-687, **1996**.
- [19] M. Grigorova et M. Milhailov, « Polyethylene-Polyethylene Modified with An Additive of Isotactic Polypropylene », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.62, P. 721-726, **1996**.
- [20] Y. Lee, Y. Jeong et K. Kim, « Ultralow Density Polyethylene Blends with Polypropylene », *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol.31, P. 944-953, **1991**.
- [21] M. Fujiyama et Y. Kawasaki, « Rheological Properties of Polypropylene/High Density Polyethylene Blends Melts », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.42, P. 467-480, **1991**.
- [22] K. Min et J.L. White, « Morphology of Polyethylene / Polystyrene Blends » *Polymer Engineering and Science*, Vol.24, P. 1327, **1984**.
- [23] J. Teh, A. Rudin et J. Kening, « Areview of PP/PE Blends and Their compatibilization », *Advances In Polymer Technology*, Vol.13, P. 1-23, **1994**.
- [24] Y. Lin et R. Truss, « Study of Dispersion Morphologies of Isotactic Polypropylene and Low Density Polyethylene blends By Scanning Electron Microscopy », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.60, P. 1461-1473, **1996**.
- [25] V. Floris, S. Stechur et E. Ki, « The Mechanical Behavior of Blends of PP/PE and An Ethylene-Propylene Block Copolymer », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.45, P. 1789-1798, **1992**.
- [26] J. Sinchi, B. Boutevin et N. Torres, « In Situ Compatibilization of PP/PE Blends », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.79, P. 874, **2001**.
- [27] C.M. Tai et R. Li, « Impact Behavior of PP/PE Blends », *Journal of Polymer Testing*, Vol.19, P. 143-154, **2000**.
- [28] R. Fayt, P. Hadjiandreou et P. Teyssic, « Morphology of Blends » *Journal of Polymer Chemistry*, Vol.23, P. 337, **1985**.
- [29] A. Plochocki, S. Dagli et R. Andrews, « The Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer: Effect of Industrial Mixing Processes and of Coalescence », *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol.30, P. 741-752, **1990**.
- [30] B. Favis, « The Effect of Processing Paramerters on the Morphology of Immiscible Binary Blends », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.39, P. 285-300, **1990**.

- [31] G. Taylor, « The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluids », Proceedings of The Royal Society of London, Vol.138, P. 41-48, **1932**.
- [32] G. Taylor, « The Formation of Emulsion in Definable Fields of Flow », Proceedings of the Royal Society of London, Vol.146, P. 501-508, **1934**.
- [33] G. Serpe, J. Jarrin et F. Dawans, « Morphology-processing relationships in Polyethylene-Polyamide Blends », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.30, P. 553-565, **1990**.
- [34] B. Favis et J. Chalifoux, « the Effects of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene / Polycarbonate Blends During Processing », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.27, P. 1591-1600, **1987**.
- [35] H. Jeon et J. Kim, « Morphological Development with Time for Immiscible Polymer Blend with an in Situ Compatibilizer Under Controlled Shear Conditions », Journal of Polymer, Vol.39, P. 54, **1998**.
- [36] S. Wu, « Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.27, P. 335-343, **1987**.
- [37] L. Li, L. Chen et P. Bruin, « Morphology Evolution and Location of Ethylene-Propylene Copolymer in Annealed Polyethylene / Polypropylene Blends », Journal of Polymer Science, Vol.35, P. 979-991, **1997**.
- [38] A. Chesters, « The Modelling of Coalescence Processes in Fluid-Liquid Dispersions: A Review of Current Understanding », Transactions of the Institution of Chemical Engineering, Vol.69, P. 259-270, **1991**.
- [39] C. Roland et G. Böhm, « Shear –Induced Coalescence in Two Phase Polymeric Systems », Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol.22, P. 79-93, **1984**.
- [40] I. Fortelny et A. Zivny, « Coalescence in Molten Quiescent Polymer Blends », Journal of Polymer, Vol.36, P. 4113-4118, **1995**.
- [41] K. Sondergaard et J. Lyngaae-Jorgensen, « Coalescence in an Interface-Modified Polymer Blend as Studied by Light Scattering Measurements », Journal of Polymer, Vol.37, P.509-517, **1996**.
- [42] C. Scott et C. Macosko, « Model Experiments Concerning Morphology Development During The Initial Stages of Polymer Blending », Polymer Bulletin, Vol.26, P.341-348, **1991**.
- [43] U. Sundararaj, C. Macosko et R. Rrolando, « Morphology Development in Polymer Blends », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.32, P. 1814-1823, **1992**.
- [44] A.P. Plochoki, « Morphology Development of Polymers», Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.23, P. 618, **1983**.
- [45] G. Macosko, P. Guegan et A. Khandpur, « Compatibilizers for Melt Blending Premade Block Copolymers », Journal of Macromolecular, Vol.29, P. 5590-5598, **1996**.

- [46] D. bourry et B. Favis, « Morphology Development in a Polyethylene/Polystyrene Binary Blend During Twin-Screw Extrusion », Journal of Polymer, Vol.39, P. 1851-1856, **1998**.
- [47] H. Potente, M. Bastian et A. Gehring, « Experimental Investigation of the Morphology Development of Polyblends in Corotating Twin –Screw Extruders », Journal of Applied Polymer Science, Vol.76, P. 708-721, **2000**.
- [48] H. Potente et U. Melisch, « Theoretical and Experimental Investigations of the Melting of Pellets in Co-Rotating Twin- Screw Extruders », International Polymer Processing, Vol.6, P. 101-108, **1996**.
- [49] A. Machado, J. Covas et M.V. Duin, « Evolution of Morphology and Chemical Conversion Along the Screw in a Co-Rotating Twin-Screw Extruder », Journal of Applied Polymer Science, Vol.71, P. 135-141, **1999**.
- [50] K. Kim, J. White et J. Fellers « Development of Phase Morphology in Incompatible Polymer Blends During Mixing and its Variation in Extruder », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.24, P. 1327-1336, **1984**.
- [51] J. Lee et C. Han, « Evolution of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin- Screw Extruder », Journal of Polymer, Vol.41, P. 1799-1815, **2000**.
- [52] D. Paul et C. Bucknall, «Introduction in Polymer Blends», Journal of Polymer, Vol.1, P. 1-14, **2001**.
- [53] U. Sundararaj et C.W. Macosko, « Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: the Effects of Concentration and Compatibilization », Journal of Macromolécules, Vol.28, P. 2647-2657, **1995**.
- [54] S. Lyu, F. Bates et C.W. Macosko, « Coalescence in Polmer Blends During Shearing», AICHE Journal, Vol.46, P. 229-238, **2000**.
- [55] K. Wallheinke, P. Pötschke et C. Macosko, «Coalescence in Blends of Thermoplastics Polyurethane with Polyolefins », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.39, P. 1022-1034, **1999**.
- [56] J. Janssen et H. Meijer, « Droplet Breakup Mechanisms; Stepwise Equilibrium Versus Transient Dispersion », Journal of Rheology, Vol.37, P. 597-608, **1993**.
- [57] L. Yang, T. Smith et D. Bigio, « Melt Blending of Linear Low Density Polyethylene and Polystyrene in a Haake Internal Mixer. Morphology Processing Relationships», Journal of Applied Polymer Science, Vol.58, P. 129-141, **1995**.
- [58] T. Sabu et G. Groeninckx, « Nylon6/Ethylene Propylene Rubber (EPM) Blends: Phase Morphology Development During Processing and Comparison With Literature Data », Journal of Applied Polymer Science, Vol.71, P. 1405-1429, **1999**.
- [59] W. Zhu, X. Zhang et B. Huang « Modification of PP/PEHD Blends by PP/PE Sequential Polymerization Product », Journal of Applied Polymer Science, Vol.58, P. 515-521, **1995**.
- [60] J. Gay, « Matériaux Composites », Hermès, Paris, **1987**.

- [61] C. M. Blow, « Composites », Journal of Polymer, Vol. 14, P. 309, **1973**.
- [62] K. Chawla, « Ceramic Matrix Composites », Chapman and Hall, London, **1990**.
- [63] P. Jacquinet, « Utilisation des Matériaux Composites », Hermès, Paris, **1991**.
- [64] J.M. Berthelot, « Matériaux Composites: Comportement Mécanique des Structures Masson », Paris, **1992**.
- [65] M. Alexandre et M. Dubois, « Polymer / layered Silicate Nanocomposites: Preparation Properties and uses of New Class of Materials », Journal of Materials Science and Engineering, Vol.28, P. 1-63, **2000**.
- [66] S. S. Ray and M. Okamoto, « Polymer/Layered silicate Nanocomposites », A Review From Preparation to Processing in Polymer Science, Vol.28, P. 1539-1641, **2003**.
- [67] W.K. Wong and G. Ourieva, « Filler-Filler Interaction and Filler-Polymer Interaction in Carbon black and Silicate filled » Journal of Macromolecular, Vol.194, P. 175-184, **2003**.
- [68] H. Van Damme and A. Burr, « Fillers Design and Best Use: Recent Trends and Basic Questions », Journal of Macromolecular, Vol.194, P. 1-12, **2003**.
- [69] J. Stepek and H. Daoust, « Additives for Plastics », Springer Verlag, New York, **1988**.
- [70] « Silanes coupling Agents: Connecting Across Boundaries », Gelest Inc., **2006**, disponible sur le site web <http://www.gelest.com>.(consulté le : 20/10/2008)
- [71] A. Colbeaux, « Compatibilisation des Mélanges PP/PE par Extrusion Réactive », Thèse Doctorat, INSA, Lyon, **2001**.
- [72] E.P. Plueddemann, « Coupling Agents », In Encyclopedia of Polymer Science Engineering, 2^{ed} editions, John Wiley and Sons, Vol. 4, New York, **1996**.
- [73] R. Doufnoune, « Contribution à l'Etude de Comportement des Mélanges Polymère / Charge et la Présence d'Agents de Couplage », Thèse de Doctorat, UFA-Sétif, **2005**.
- [74] E. Plueddemann, « Silane Couplage Agents », Plenum Press, Vol. 5, N° 1, Vol. P. 113, **1986**.
- [75] H. Ishida et J.L Koenig« Composite Interfaces », Edition Academic Press, New York, P. 113, **1986**.
- [76] B. Chabert, J. Chauchard, M. Escoubes, P. Jeanne et T. M. Lam, « Fixation sur Fibres de Verre d'un Agent de Pontage », Bulletin de la Société Française Chimique de France, N° 1, P. 11, **1986**.
- [77] Z. Demjen, B. Pukanszky et J. Nagy, « Possible Coupling Reactions of Functional Silanes and Polypropylene », Journal of Polymer, vol. 40, P. 1999, **1963**.

- [78] C.M. Harribart, « Evaluation of interfacial Interaction in Surface Treated Glass Beads », Composites, Part A, Vol. 29A, P. 1313, **1998**.
- [79] 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**.
- [80] R. Doufnoune, « Contribution à l'étude de comportement des composites à base de carbonate de calcium modifié superficiellement par des néoalkoxytitanates ». Mémoire de Magister, UFA- Sétif, **1997**.
- [81] A.M.C. Souza et N.R. Demarquette, « Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/PEHD Compatibilized Blends », Journal of Polymer, Vol.43, P. 3959-3967, **2002**.
- [82] S. Jose, « Phase Morphology, Crystallisation Behaviour and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/High Density Polyethylene Blends », European Polymer Journal, Vol.40, P. 2105-2115, **2004**.
- [83] C. Albano, « Mechanical and Morphological Behavior of Polyolefin Blends in the Presence of CaCO_3 », Journal of Composite Structures, Vol.48, P. 49-58, **2000**.
- [84] M. Arroyo Ramos, M. Sanchez-Berna et J.P. Vigo Matheu, « Composite Based on LDPE / PP Blend and Talc: Influence of Processing on Tensile and Flexural Behavior », Journal of Polymer Engineering, Vol.9, **1990**.
- [85] M. Arroyo Ramos, « Effect of Talc Surface Treatment on the Mechanical Properties of Composites Based on PP/HDPE Blend Matrices », Journal of Polymer Engineering and Science, Vol.31, P. 245-251, **1991**.
- [86] J. Kolarik et F. Lednický, « Ternary composites PP/ Elastomer / Filler: Structure and Elastic Properties », Six International Conference on Composite Materials, Elsevier, Virginia, Vol.6, P. 1452, **1987**.
- [87] C. Bouremel, « Etude du Comportement Mécanique et Morphologique des Mélanges à base de PP/PEBD avec une Charge Minérale », Mémoire de Magister, UFA-SETIF, **2004**.
- [88] H. Tabet, « Elaboration et Caractérisation d'un Matériau Hybride Organique -Inorganique : Influence de l'Interface sur les Performances des Composites à Matrice Thermoplastique », Mémoire de Magister, UFA-SETIF, **2007**.
- [89] W. Lertwimolnum et B. vergnes, « Influence de la Dispersion sur le Comportement Rhéologique de Nanocomposites Polypropylène/Argile » [en Ligne], Rhéologie, Vol.5, **2004**. disponible sur le site <http://www.sciencedirect.com> (consulté le : 15/05/2008)
- [90] J.Zonzalez, C. Albano, M.Ichazo et B. Diaz, « Effect of Coupling Agents on Mechanical and Morphological Behavior of the PP/PEHD Blend with two Different CaCO_3 », of Polymer European Journal, Vol.38, P. 2465, **2002**.

- [91] Fiche technique de polyéthylène haute densité fournie par l'Entreprise Nationale Des Industries Plastiques (ENIP) SKIKDA.
- [92] C. A. Sperati et W.A. Franta, « The effect of chain branching and molecular weight on physical properties », Journal of Applied Polymer and Science, Vol.75, P. 6127-6133, **1983**.
- [93] Fiche technique du polypropylène fournie par la société internationale Alcludia (Espagne).
- [94] Fiche technique fournie par la firme Witco Corporation (USA) disponible sur le site Web : [http : //www.witco.co Jp.html](http://www.witco.co.jp/html).
- [95] J. M. Salvatore, « Titanate, Zirconate Coupling Agents », Ken-React Reference Manual, Bayonne, USA, **1994**.
- [96] G. God Fray et M. Kim, « Mixing of Carbon Black With Polymer », Journal of Polymer Vol.39, P. 5689-5690, **1998**.
- [97] B. Turcsanyi, B. Pukanzsky et F. Tudos, « Effect of interfacial interaction on the tensile yield stress of polymer composites », Journal of Polymer and Science., Vol. 3, P. 205-209, **1992**.
- [98] B. Pukanzsky, « Effect of Interfacial Interactions on the Deformation and Failure Properties of PP/CaCO₃ Composites », New Polymeric Materials, Vol. 3, P. 205, **1992**.
- [99] I. L. Dubnicova, D.K. Muravin et V.G.Oshmyan, « Interactions Polymères/ charges », Journal of Polymer Engeneerig and Science, Vol. 37, **1998**.
- [100] V. R. Moshev et G.H. Michler, « General Theory and Application to Particulate Composites », Journal of Polymer, Vol.29, P. 5689-5692, **1998**.
- [101] L. E. Nielsen et R. F. Landel, « Mechanical Properties of Polymers and Composites », 2^{ed} editions Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [102] S. Bezhnov, J.X. Li, A. Hiltner et E. Baer, « Characterization of the Polymer–Filler Interaction », Journal of Applied Polymer and Science, Vol.52, P. 243-248, **1994**.
- [103] M. Chanda et S. K. Roy, « Plastics Technology Handbook », 4th Edition, Taylor and Francis Group, South Carolina, **2007**.

Résumé

Le présent travail porte sur l'effet de l'incorporation d'une charge minérale brute et superficiellement traité sur les comportements mécaniques et thermiques des systèmes composites. L'objectif étant d'améliorer la compatibilité des matériaux étudiés en jouant sur les interactions à l'interface matrice / charge par l'emploi d'agent de couplage multifonctionnels. Ce choix a été fait dans but de créer des sites actifs superficiels sur les particules minérales capables de former des liaisons intenses avec la résine polymérique. L'investigation a porté sur des composites à base de deux polyoléfines (PP / PEHD) initialement incompatibles et de carbonate de calcium (CaCO_3) traité en surface par deux agents de couplage à savoir l'organosilane le Silquest A-172 et L'organozirconate le Ken React NZ-12. Le but étant d'étudier les relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques des composites. L'étude du dépôt des différents agents de couplage sur le carbonate de calcium a été étudiée par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF). La caractérisation a permis de mettre en évidence le traitement appliqué à la surface du solide. L'étude des propriétés mécaniques en traction et la résistance au choc montrent des comportements typiques des matériaux hybrides. Les données obtenues lors de l'analyse thermique différentielle (DSC) et par les rayons X (RX) ont permis de montrer que la charge ne joue pas le rôle d'agent de nucléation vis-à-vis du polymère. L'analyse par microscopie optique a montrée que le traitement de surface de la charge joue le rôle de premier plan étant donné qu'il influence les états de dispersion et d'adhésion inter faciale.

Mots Clés : Polypropylène, Polyéthylène haute densité, Carbonate de Calcium, Composites, agent de Couplage

Abstract:

The present work investigates the effect of the incorporation of a surface treated and without treatment of mineral filler on the mechanical and thermal behavior of composite systems. The objective is to improve the compatibility of the materials by improving the interactions at the interface between the matrix and the filler by using multifunctional coupling agents. This choice was made in order to create active sites on the surface mineral particles able to form intense bonds with the polymer resin. The investigation focused on composites made of two polyolefins (PP / HDPE) initially incompatible and calcium carbonate (CaCO_3) treated by two coupling agents namely the organosilane Silquest A-172 and the organozirconate the Ken-React NZ 12. The aim is to study the relationships between morphology and mechanical and thermal properties of blends. The investigation of the linking of different coupling agents on the calcium carbonate was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterization has revealed the the effect of the treatment applied to the surface of the solid. The study of mechanical properties such as tensile strength and impact strength show typical behavior as hybrid materials. The data obtained from differential thermal analysis (DSC) and X-rays (RX) have shown no change in the temperature of melting and crystallization ratios in the presence of the filler. The analysis by optical microscopy has shown that the surface treatment of the filler plays the leading role since it influences the state of dispersion and interfacial adhesion.

Key words: Polypropylene, Polyethylene, Calcium Carbonate, Compounds, Coupling agents

ملخص:

يتعلق موضوع هذا البحث في تحضير مصفوفة مكونة في أساس من متعدد الأتلين ذو كثافة مرتفعة و متعدد البر وبلين مع إضافة كربونات الكالسيوم الطبيعية والمعالجة بواسطة عامل الربط من نوع السيلان و الزركونات الهدف من هذا العمل هو دراسة العلاقة بين المرفولوجيا و الخواص الميكانيكية و الحرارية للمصفوفات.

تمت دراسة التجاذب بين عامل الربط مع كربونات الكالسيوم بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فوري.

تحليل الخصائص الميكانيكية للمصفوفات أدى إلى نتائج تدل على أن الخصائص تتحسن نوعا ما مع كربونات الكالسيوم المعالجة نذكر منها : الخواص الميكانيكية للشد عند ميوله و حساب عامل يونغ الذي سمح بملاحظة شحن هامة مما يؤكد على حدوث ترابط بين المصفوفة و الشحنة في وجود عامل الربط. من جهة أخرى دراسة المقاومة عند الصدم و الخواص الحرارية بواسطة فرق المسح المسعرية (DSC) و أشعة (RX) بينت إن المعالجة أسطح بواسطة عامل الربط لعبت دورا أساسيا على التثبيت و التجاذب السطحي.

الكلمات المفتاحية: متعدد البر وبلين ؛ متعدد الأتلين ذو كثافة مرتفعة؛ كربونات الكالسيوم؛ مصفوفة؛ عامل الربط