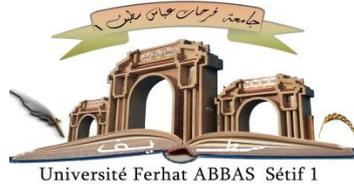


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des polymères

Option: Matériaux polymères

Par

BOUNEKTA Ouafa

THÈME

**Etude des mécanismes de fonctionnalisation et d'interactions a
l'interface nanoparticule-matrice polymère : impact sur les
propriétés finales des nanocomposites**

Soutenue le 26/12/2020 devant le Jury:

BOUHELAL Saïd	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. Abed errahmane Mira- Bejaia	Examineur
DJIDJELLI Hocine	Professeur	Univ. Abed errahmane Mira- Bejaia	Examineur

Dédicaces

Je dédie cette thèse

A mes très chers parents que Dieu les préserve pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer

En témoignage d'affection et de reconnaissance

A mon marié, merci pour tes encouragements, ta confiance en moi et tout ton soutien durant mes années de doctorat. Et surtout pour m'avoir supporté les six derniers mois

A mon fils Haïthem Tadj Eddine

A mes sœurs et frères

A mes collègues

A toutes mes amis

A tous ceux qui me sont chers

*A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie
Encore une fois merci à toutes et à tous pour votre soutien.*

OUAFA BOUNEKTA

Remerciements

Je tiens en tout premier lieu remercier **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté de réaliser ce travail.

A vous, lecteurs-res, je tiens à vous remercier pour votre intérêt et votre lecture de ce manuscrit de recherche traçant mes années de thèse.

Avant d'oublier quiconque, j'adresse ma plus profonde gratitude à toutes les personnes de mon entourage proche ou lointain pour leur soutien au cours de mes années de thèse : Merci à tous et toutes !

J'adresse ensuite mes gratitudes à ma directrice de thèse **Prof. R. DOUFNOUNE**, de m'avoir encadré sans elle, rien de tout cela n'aurait été possible. Je remercie en elle sa patience, sa disponibilité, ses encouragements et ses conseils qui se sont manifestés en une contribution quotidienne à ce travail. Ma très sincère gratitude envers elle, pour la confiance qu'elle m'a témoignée et la grande qualité de son encadrement scientifique, ainsi que pour ses qualités humaines.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements au **Prof. N. HADDAOUI**, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP).

J'adresse aussi ma gratitude au **Prof. S. BOUHELAL** pour sa présidence à mon jury de thèse, au **Prof. F. ROUABAH**, au **Prof. A. BOUKERROU** et au **Prof. H. DJIDJELLI** pour l'honneur qu'il m'ont fait en acceptant d'être membres de mon jury de thèse. Je tiens à leur assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail. Un grand merci pour votre présence.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance au **Pr. M. HAMIDOUCHE** ; Directeur de l'URMES, de m'avoir si bien accueilli dans son unité de recherche et d'avoir mis à ma disposition tout ce que j'avais besoin.

Je ne peux manquer l'occasion de remercier vivement **Mr. S. BOUCHAREB** et **Mr. A. BOUIBED** pour leur disponibilité et leur aide très précieuse surtout durant la rédaction de la thèse.

Je remercie également **Mr. A. BENNOUIOUA**, **Mme I. ABID** et **Melle I. GUEDJALI** ingénieurs à l'URMES de m'avoir accueilli très chaleureusement au sein

de leur laboratoire ainsi que pour leur gentillesse, leur disponibilité ainsi que leurs valeureux conseils.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes extérieures à l'université qui ont répondu à mes sollicitations. En particulier, un grand merci à **Mr. A CHERIFI** pour leur disponibilité sur la microscopie MEB.

Sommaire

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Liste des Figures	vii
Liste des Tableaux	xi
Liste des abréviations	xii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
Chapitre I : La silice et sa modification par greffage des organosilanes	
I.1 Introduction	7
I.2 Les silices cristallines et amorphes	7
I.3 Préparation des silices amorphes	9
I.4 Les organosilanes	15
I.5 Applications des silices greffées	24
Conclusion	24
Références bibliographiques	25
Chapitre II : Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA	
II.1 Introduction	32
II.2 Définition des mélanges polymériques	32
II.3 L'importance des mélanges de polymères	33
II.4 Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA	33
II.5 Le poly (styrène-co-acrylonitrile) (SAN)	33
II.6 Le poly(éthylène-co-acétate de vinyle (EVA)	35
II.7 L'incompatibilité des mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA	38
II.8 Cristallisation, morphologie et propriétés des mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA	39
II.9 Compatibilisation des mélanges	42
Conclusion	49
Références bibliographiques	49
Chapitre III : Les nanocomposites	
III.1 Introduction	52
III.2 Définition d'un nanocomposite	52

III.3	Les nanocharges	53
III.4	Intérêt de l'introduction des nanocharges dans les polymères	54
III.5	Les voies d'élaboration des nanocomposites	64
III.6	La silice en tant que nanocharge	65
III.7	Influence de la silice sur les propriétés finales	65
	Conclusion	71
	Références bibliographiques	72
Chapitre IV : Matériaux utilisés et techniques de caractérisation expérimentale		
IV.1	Introduction	77
IV.2	Matériaux utilisés et leurs caractéristiques	77
IV.3	Fonctionnalisation des nanoparticules de silice	85
IV.4	Détermination de la quantité de silane liée par la méthode de dissolution	85
IV.5	Mise en œuvre des mélanges et préparation des échantillons	86
IV.6	Méthodes de caractérisation	89
	Références bibliographiques	93
Chapitre V : Greffage de la silice par les organosilanes		
V.1	Introduction	95
V.2	Caractérisation spectrale (IR-TF) des réactions de greffage sur la silice	98
V.3	Les paramètres affectant les réactions de silanisation	105
	Conclusion	113
	Références bibliographiques	113
Chapitre VI : Compatibilisation et propriétés des nanocomposites SAN/EVA/Silice		
VI.1	Introduction	115
VI.2	Mécanisme de greffage de l'acide érucique sur l'ABS	116
VI.3	Caractérisation de l'ABS-g-AE	118
VI.4	Compatibilisation du mélange SAN/EVA par l'ABS-g-AE	119
VI.5	Propriétés mécaniques des mélanges et des nanocomposites	120
VI.6	Les approches développées lors des essais à déformation croissante	124
VI.7	Les Fractions massiques et volumiques	125
VI.8	Cadre de l'étude	128
VI.9	Propriétés de résistance aux chocs des mélanges et des nanocomposites	138
VI.10	Propriétés morphologiques des mélanges et des nanocomposites	140

VI.11 Propriétés thermiques des mélanges et des nanocomposites	145
Conclusion	150
Références bibliographiques	151
Conclusion générale	155

Liste des Figures

Chapitre I : La silice et sa modification par greffage des organosilanes

Figure I.1	Forme tétraédrique [SiO ₄]	7
Figure I.2	(a) Modèle moléculaire d'une silice cristalline, (b) Modèle moléculaire d'une silice amorphe	8
Figure I.3	Formation de silice de pyrogénéation par pyrolyse	9
Figure I.4	Schéma du procédé de synthèse de la silice par précipitation	10
Figure I.5	Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanols	11
Figure I.6	Schéma des trois différents types de silanols présents à la surface de la silice	12
Figure I.7	Terminologie Q en RMN des différents groupements de surface de la silice	12
Figure I.8	Modification de surface de silice	16
Figure I.9	Schéma des réactions d'hydrolyses et de condensations d'une molécule d'organosilane sur une surface inorganique	17
Figure I.10	Interaction possible entre un organosilane et une surface de silice	17
Figure I.11	Organigramme des paramètres influençant la réaction silanisation	19
Figure I.12	Effet de la température sur l'efficacité du greffage	21
Figure I.13	Recouvrement en milieu (a) acide et (b) basique	22
Figure I.14	Effet du temps de traitement sur l'adsorption de CVBS sur une surface silicique à pH 3,2. La concentration initiale de silane dans la solution d'essai était de 0,025 g de silane pour 100 ml d'eau. Le poids de ratio de silane à la surface silicique est de 0,5 g de silane pour 100 g de surface silicique	23

Chapitre II : Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

Figure II.1	Formule chimique du SAN	34
Figure II.2	Synthèse du copolymère de styrène acrylonitrile	34
Figure II.3	Structure de l'EVA	36
Figure II.4	Synthèse de l'EVA	36
Figure II.5	Analyses de DSC de SAN, d'EVA et des mélanges de SAN/EVA : 80/20, 50/50 et 20/80 compositions	40
Figure II.6	Images MEB des mélanges SAN/EVA de composition : (a) (80/20), (b) (50/50) et (c) (20/80)	40
Figure II.7	Déformation à la rupture des mélanges SAN/EPDM étudiés	41
Figure II.8	Résistance à la traction des mélanges SAN/EPDM étudiés	41
Figure II.9.	Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce actives en surface d'un mélange	43

Figure II.10	Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface	44
Figure II.11	Micrographies SEM des mélanges SAN/EPDM/EPDM-g-PS : (a) 95/5, (b) 90/10, (c) 90/5/5, (d) 90/10/5	46
Figure II.12	Spectres IR-TF d'extraction de SAN, EPDM et copolymère greffé à partir du mélange extrudé SAN/EPDM	48
Chapitre III : Les nanocomposites		
Figure III.1	Structure d'un nanocomposite	53
Figure III.2	(a) Le pourcentage du volume de la particule (A) occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10 nm) en fonction du diamètre de la particule (b) Effet de la diminution de la taille des particules de renfort sur le volume de l'interface	57
Figure III.3	Evolution du module de conservation d'un composite polyhydroxyéthyl méthacrylate – silice à -150°C (dans le domaine vitreux) et à $+160^{\circ}\text{C}$ (sur le plateau caoutchoutique)	60
Figure III.4	Représentation du concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites	61
Figure III.5	Différentes échelles de taille des particules de silice	62
Figure III.6	Morphologie du mélange PP/PS 70/30 préparé avec la procédure de mélange 1 (les trois composants étant ajoutés simultanément dans l'extrudeuse). (a) un mélange PP/PS sans silice, (b) un mélange rempli de 3 % en poids de silice hydrophile	68
Figure III.7	Morphologie du mélange PP/PS 70/30 préparé avec la procédure de mélange 1 (les trois composants ajoutés simultanément dans l'extrudeuse). (a) un mélange PP/PS sans silice, (b) un mélange rempli de 3% en poids de silice hydrophobe	68
Figure III.8	Propriétés mécaniques des nanocomposites EVA/silice en absence et en présence de 1,5 % en poids d'EVA-g-AA	70
Figure III.9	Variation du module de stockage (G') et de la contrainte de cisaillement (γ) de : (a) nanocomposites EVA/silice en fonction de la température et (b): effet de l'EVA-g-AA sur le module de stockage des nanocomposites	70
Figure III.10	Processus de rupture des agglomérats de la silice en présence du compatibilisant PP-g-MA	71
Chapitre IV : Matériaux utilisés et techniques de caractérisation		
Figure IV.1	Structure du poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)	77
Figure IV.2	Structure du poly(éthylène-co-vinyl acétate) (EVA)	78
Figure IV.3	Structure de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)	79
Figure IV.4	Structure de peroxyde de dicumyle (DCP)	80
Figure IV.5	Structure de L'acide érucique (AE)	81
Figure IV.6	Formule structurale du N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxy silane (AEAPTMS)	82

Figure IV.7	Formule structurale du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)	83
Figure IV.8	Formule structurale de l'allyltriméthoxysilane (ATMS)	83
Figure IV.9	Formule structurale du mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS)	84
Figure IV.10	Représentation schématique des différentes étapes de silanisation de la silice	86
Figure IV.11	Représentation schématique des étapes de préparation des nanocomposites	87
Figure IV.12	Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme ASTM D-638	91
Figure IV.13	Dimensions des éprouvettes de résistance au choc selon la norme ASTM D-256	92
Chapitre V : Greffage de la silice par les organosilanes		
Figure V.1	Spectre IR-TF de la silice brute	99
Figure V.2	Spectres IR-TF des silanes purs : a) AEAPTMS, b) MPTMS, c) ATMS et d) CVBS	100
Figures V.3	Spectres IR-TF des nanoparticules de silice modifiées : a) AEAPTMS-SiO ₂ , b) MPTMS-SiO ₂ , c) ATMS-SiO ₂ et d) CVBS-SiO ₂	102
Figures V.4	Spectres IR-TF de (a) AEAPTMS extraits avec du méthanol, (b) MPTMS, (c) ATMS et (d) CVBS extraits avec du THF	103
Figure V.5	Effet du pH sur les quantités liées des différents silanes sur la surface de la silice	105
Figure V.6	Effet de la concentration initiale sur la quantité liée de l'AEAPTMS sur la surface de la silice	106
Figure V.7	Effet de la concentration initiale sur la quantité liée de l'MPTMS sur la surface de la silice	107
Figure V.8	Effet de la concentration initiale sur la quantité liée de l'ATMS sur la surface de la silice	108
Figure V.9	Effet de la concentration initiale sur la quantité liée du CVBS sur la surface de la silice	108
Figure V.10	Effet du temps de greffage sur la quantité liée de l'AEAPTMS sur la surface de la silice	109
Figure V.11	Effet du temps de greffage sur la quantité liée de l'MPTMS sur la surface de la silice	110
Figure V.12	Effet du temps de greffage sur la quantité liée de l'ATMS sur la surface de la silice	111
Figure V.13	Effet du temps de greffage sur la quantité liée du CVBS sur la surface de la silice	111
Figure V.14	Effet de la température sur les quantités liées des différents silanes sur la surface de la silice	112

Chapitre VI : Compatibilisation et propriétés des nanocomposites SAN/EVA/Silice

Figure VI.1	Mécanismes des réactions possibles de l'acide érucique sur le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène en présence d'un peroxyde organique	117
Figure VI.2	Spectres IRTF de (a) l'ABS et (b) l'ABS-g-AE : (I) entre 4000 et 500 cm ⁻¹ et (II) entre 1800-1500 cm ⁻¹	119
Figure VI.3	Compatibilisation du mélange SAN/EVA par réaction de l'ABS-g-AE avec l'EVA	120
Figure VI.4	Evolution de la contrainte à la rupture des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	131
Figure VI.5	Evolution de la contrainte à la rupture relative des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	132
Figure VI.6	Evolution linéaire de la contrainte à la rupture relative des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	133
Figure VI.7	Evolution de la déformation à la rupture des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	136
Figure VI.8	Evolution de la déformation à la rupture relative des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	136
Figure VI.9	Evolution du module de Young des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	137
Figure VI.10	Evolution du module de Young relatif des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	138
Figure VI.11	Evolution de la résistance aux chocs des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice	139
Figure VI.12	Micrographies des mélanges (a) SAN/EVA et (b) SAN/EVA/ABS-g-AE	142
Figure VI.13	Micrographies nanocomposites (a) SAN/EVA/SiO ₂ _non mod et (b) SAN/EVA/SiO ₂ _mod	143
Figure VI.14	Micrographies des nanocomposites (a) SAN/EVA/ABS-g-AE/SiO ₂ _non mod et (b) SAN/EVA/ABS-g-AE/SiO ₂ _mod	144
Figure VI.15	Thermogramme TG/DTG du mélange SAN/EVA	146
Figure VI.16	Thermogrammes TG/DTG du mélange SAN/EVA et des nanocomposites non compatibilisés SAN/EVA/1 % SiO ₂ _non mod et SAN/EVA/1 % SiO ₂ _mod	147
Figure VI.17	Thermogramme TG/DTG du mélange compatibilisé SAN/EVA/ABS-g-AE	148
Figure VI.18	Thermogrammes TG/DTG du mélange SAN/EVA et des nanocomposites compatibilisés SAN/EVA/1 % SiO ₂ _non mod et SAN/EVA/1 % SiO ₂ _mod	149

Liste des Tableaux

Chapitre I : La silice et sa modification par greffage des organosilanes

Tableau I.1	Données caractéristiques de RMN ^{29}Si du solide et de l'IR de différents sites présents à la surface de la silice	13
-------------	--	----

Chapitre II : Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

Tableau II.1	Différents procédés de la mise en œuvre de l'EVA	37
Tableau II.2	Paramètre géométrique γ et paramètre d'interaction hydrodynamique α pour les mélanges SAN/EVA	39
Tableau II.3	Températures de transition vitreuse des mélanges SAN/EPDM/EPDM-g-PS	47

Chapitre III : Les nanocomposites

Tableau III.1	Les propriétés thermiques de la silice	55
---------------	--	----

Chapitre IV : Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

Tableau IV.1	Les caractéristiques du poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)	78
Tableau IV.2	Les caractéristiques du poly(éthylène-co-vinyl acétate) (EVA)	79
Tableau IV.3	Les caractéristiques de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)	80
Tableau IV.4	Les Principales caractéristiques de la silice	81
Tableau IV.5	Les caractéristiques physiques types de l'AEAPTMS	82
Tableau IV.6	Les caractéristiques physiques types de l'MPTMS	83
Tableau IV.7	Les caractéristiques physiques types de l'ATMS	84
Tableau IV.8	Les caractéristiques physiques types du CVBS	85
Tableau IV.9	Les compositions et les codes des mélanges et des nanocomposites étudiés	88

Chapitre V : Greffage de la silice par les organosilanes

Tableau V.1	Les fréquences et les tentatives d'assignements pour les silanes utilisés	104
-------------	---	-----

Chapitre VI : Compatibilisation et propriétés des nanocomposites SAN/EVA/Silice

Tableau VI.1	Pourcentage en poids, masse volumique et fraction volumique calculé pour les différentes formulations	128
Tableau VI.2	Les températures du début et de fin de dégradation des différents mélanges et nanocomposites	150

Liste des abréviations

Produits chimiques et Matériaux

AA	Acide acrylique
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène
AE	Acide érucique
AEAPTMS	N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane
APTES	3-Aminopropyltriéthoxysilane
ASA	Acrylonitrile-styrène-acrylate
AN	Acrylonitrile
AO	Acide oléique
ATMS	Allyltriméthoxysilane
CVBS	Mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltri-méthoxysilane
DCP	Peroxyde de dicumyle
EPDM	Ethylène-propylène diène monomère
EVA	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)
HIPS	Polystyrène choc
MAH	Anhydride maléique
MPTMS	3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane
OTS	Octadécyltrichlorosilane
PA	Polyamide
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEN	Poly(éthylène 2,6-naphtalène)
PETG	Polyéthylène téréphtalate glycol
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVB	Poly(butyral vinylique)
SAN	Poly(styrène-co-acrylonitrile)
SB	Styrène-butadiène
SiO₂	Oxyde de silicium
St	Styrène
TAC	Cyanurate de triallyle
VTES	Vinyltriéthoxysilane

Méthodes

ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Dérivée de l'analyse thermogravimétrique

DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
RMN	Résonance magnétique nucléaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'incorporation des charges inorganiques dans une matrice polymère est connue comme l'une des pratiques industrielles les plus fréquentes. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques, mécaniques ou encore thermiques améliorées. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Cependant, la plupart de ces charges ne sont pas compatibles avec les polymères, ce qui requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuse en énergie et parfois préjudiciable aux propriétés finales du matériau composite, telles que l'augmentation de la densité, la fragilité et l'opacité. C'est ainsi que, le développement des nanocomposites à matrice polymère peut être considéré comme un avancement technologique significatif dans l'industrie des plastiques au cours de ces dernières années¹.

Les nanocomposites sont des matériaux dont les charges de tailles nanométriques, sont dispersés au sein d'une matrice thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère peuvent modifier les propriétés du matériau en se basant sur les propriétés intrinsèques de ces nanocharges². Néanmoins, l'utilisation de nanoparticules et le développement de nouveaux nanocomposites peuvent être restreints par leurs disponibilités et par la tendance des nanoparticules à s'agglomérer, ceci va empêcher leur bonne dispersion au sein de la matrice polymère. C'est dans le but d'optimiser cette dispersion que de nombreuses recherches sur les nanocomposites sont réalisées³.

La silice amorphe nanométrique généralement synthétique est utilisée dans de nombreuses applications notamment dans le renforcement des polymères⁴. Elles présentent l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement; elles sont caractérisées par une résistance mécanique extrêmement élevée. De plus, ces silices présentent des surfaces actives très importantes et des aires spécifiques très élevées (de 30 jusqu'à 1500 m²/g) compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. En effet, lorsque ces nanoparticules de silice sont dispersées dans une matrice polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec un taux de charge inférieur à 10 %. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final⁵.

Cependant, l'incorporation de la silice en tant que nanocharge dans une matrice polymère est encore assez difficile. Cela est en grande partie, dû au fait que la silice et les nanorenforts en générale sont difficiles à manipuler et à disperser, perdant de ses propriétés exceptionnelles. Pour y remédier, la fonctionnalisation de surface de la silice peut permettre non seulement d'améliorer l'état de dispersion de la nanocharge mais aussi de moduler les interactions entre les différents constituants.

Parmi tous les groupements organiques utilisés pour fonctionnaliser la surface de la silice, les organosilanes sont particulièrement intéressants tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Dans le cadre de ce travail de thèse, quatre silanes présentant différentes fonctionnalités ont été choisis pour modifier la surface de la silice: N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyl triméthoxysilane (AEAPTS), 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS), allyltriméthoxysilane (ATMS) et le mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS), qui devraient rendre hydrophobes les particules minérales. Les principaux paramètres de cette étude sont le pH du milieu, la température, le temps, la structure et la concentration du silane.

L'élaboration de matériaux nanocomposites à partir d'un mélange de polymères de nature chimique différente est une démarche a priori très attrayante. La science des matériaux offre, en effet, maints exemples d'alliages dont les propriétés sont bien supérieures à celles des composés de départ. De plus, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble, au premier abord, moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère.

Les faits expérimentaux infirment malheureusement cette vision simpliste car, dans la majorité des cas, la règle qui prévaut dans le domaine des polymères est celle de l'immiscibilité des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés médiocres qui caractérisent la plupart des mélanges de polymères. Tout au plus, peut-on attendre des mélanges incompatibles qui possèdent des propriétés intermédiaires à celles des constituants de départ. La solution classique utilisée pour pallier ce déficit repose sur le recours à une compatibilisation chimique. Cependant, une autre voie de compatibilisation peut être envisagée pour améliorer la morphologie et les propriétés mécaniques de mélanges incompatibles. Celle-ci repose sur la substitution d'une des deux phases polymères par une phase nanocomposite.

Le copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) et le copolymère éthylène-acétate de vinyle font parties des matériaux les plus utilisés par l'industrie de la construction automobile mais surtout par l'industrie électroménagère. Cependant, les recherches publiées dans la littérature indiquent que les mélanges binaires de polymère thermoplastique SAN et EVA sont des mélanges essentiellement incompatibles⁶. En tant que copolymère, le SAN présente des propriétés améliorées par rapport au polystyrène, mais se casse encore de manière fragile lorsqu'il est soumis à un choc soudain à grande vitesse. Le renforcement du SAN par un élastomère augmente sa capacité à résister aux impacts à grande vitesse. La résistance au choc Izod entaillée, peut être multipliée par dix si une phase élastomère est ajoutée⁷. La fraction optimale de l'élastomère utilisé pour renforcer le SAN est comprise entre 5 et 50 %. Ainsi, le copolymère EVA est ajouté dans les mélanges en petites proportions et forme une phase mineure dispersée dans une phase continue majeure du copolymère SAN.

La coalescence des domaines dispersés du SAN et de l'EVA dépend de l'énergie interfaciale des deux phases⁸. Afin de surmonter ces limitations, des nanocharges avec une énergie de surface réduite ont été ajoutées aux mélanges SAN/élastomères⁹. En contrôlant l'énergie de surface des particules de charge, les interactions entre le polymère et la charge peuvent être améliorées. Le prétraitement de la charge donne aux deux composants polymères la possibilité d'interagir avec la surface de la charge^{10,11}. Une nouvelle interface est créée dans le système, renforçant les interactions polymère/polymère et les propriétés physiques se trouvent ainsi améliorées. L'amélioration de la compatibilité des mélanges SAN/EVA dépend de la finesse de la charge, de la composition, ainsi que de la répartition et de la dispersion de la nanocharge dans chacune des phases du mélange. Hrnjak-Murgić et al.¹² ont étudiés l'effet de CaCO₃ sur les mélanges SAN/EPDM. Ils ont montré que la stabilité de la structure ainsi que la morphologie du mélange sont nettement améliorées, en particulier lorsque la charge est traitée avec le stéarate de calcium. La charge modifiée encapsule l'élastomère et contribue grandement à l'amélioration de la taille de la phase dispersée en raison de la réduction des tensions interfaciales. L'utilisation combinée d'une phase nanocomposite/silice traitée en surface par un organosilane porteur d'une fonction amine et d'un agent compatibilisant (terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène greffé acide érucique) noté ABS-g-AE est une autre solution pour améliorer la compatibilité du mélange SAN/EVA envisagée dans le cadre de ce travail. La fonction acide de l'agent compatibilisant est particulièrement utile pour

assurer la continuité entre les différentes phases en formant des liaisons covalentes avec le groupement amine ancré sur la surface de la silice.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les effets de la silice modifiée et la présence d'un agent compatibilisant sur la morphologie et les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques du mélange SAN/EVA. Ce projet de thèse s'articule autour de deux parties : une partie théorique et une partie expérimentale. Chacune des deux parties est subdivisée en trois chapitres.

Le chapitre I présente dans une première partie un rappel bibliographique sur les principales propriétés et les caractéristiques des silices et de leurs procédés de fabrication. Une attention particulière a été donnée à la description de la chimie de surface de la silice ainsi que les techniques de caractérisation de cette surface. La deuxième partie est dédiée à la modification chimique de la silice par les organosilanes. Un bilan des travaux portant sur la fonctionnalisation de la silice est également présenté.

Le chapitre II présente une étude bibliographique sur les mélanges polymères, allant du développement de la morphologie d'un mélange, aux méthodes de compatibilisation. Il expose par la suite les mélanges SAN/élastomères d'une manière générale et le SAN/EVA plus particulièrement.

Le chapitre III est consacré à une synthèse bibliographique sur les nanocomposites. Il décrit l'intérêt de l'incorporation des charges inorganiques sur les propriétés des polymères, ainsi que les différentes morphologies obtenues et les diverses méthodes d'élaboration.

Le chapitre IV présente les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux utilisés pour la synthèse de l'agent compatibilisant ainsi que l'élaboration des nanocomposites. Ce chapitre décrit également les protocoles de modification de la silice, ainsi que les conditions de mise en œuvre et de caractérisation de tous les échantillons étudiés dans ce projet.

Le chapitre V décrit d'une manière détaillée la modification de la silice par les quatre types d'organosilanes. Le pH, le ratio silane/silice, le temps et la température du milieu réactionnel sont les principaux facteurs examinés dans cette étude.

Le chapitre VI est consacré à l'étude du greffage de l'acide érucique sur l'ABS. Un mécanisme réactionnel simplifié du greffage sera proposé en tenant compte des résultats obtenus. Ce chapitre aborde également l'étude des propriétés de l'ensemble des systèmes

nanocomposites élaborés. Il décrit l'influence de la silice greffée par un aminosilane ainsi que la présence de l'ABS-g-AE sur le processus de dispersion et les interactions à l'interface, mais surtout sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques des différents matériaux élaborés.

Au terme de ce travail une conclusion générale ainsi que des perspectives sont présentées à la fin de cette thèse.

Références bibliographiques

1. M. C. Kuo, C. M. Tsai, J. C. Huang, M. Chen, *PEEK composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates*, Mater. Chem. Phys., vol. 90, **2005**, p 185-195.
2. I. Ab Rahman, V. Padavettan, *Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A Review*, J. Nanomater., **2012**, page 1687-4110.
3. N. Srisawat, M. Nithitanakul, K. Srikulkit, *Spinning of fibers from polypropylene/silica composite resins*, J. Compos. Mater., 1, vol. 46, **2011**, page 99-110.
4. L. S. Penn, T. F. Hunter, Y. Lee, R. P. Quirk, *grafting rates of amine-fuctionnalized polystyrenes onto epoxidized silica surfaces*, Macromolecules, 15, vol. 33, **2000**, page 1105-1107.
5. A. Dorigato, M. D'Amato, A. Pegoretti, *Thermo-mechanical properties of high density polyethylene-fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment*, J. Polym. Res, vol.19, **2012**, page 9889-9899.
6. P. Ramya, D. Meghala, T. Pasang, C. Ranganathaiah, *Experimental determination of interface widths in binary polymer blends from free volume measurements*, Polymer, 28, vol. 53, **2012**, page 4539-4546.
7. N. Gharzouli, R. Doufnoune, F. Riahi, S. Bouchareb, *Effects of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends*, J. Adhes. Sci. Technol., 5, vol. 33, **2019**, page 445–467.
8. A. Ptiček, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, *Evaluation of compatibility in SAN/EPDM blends by determination of the adhesion parameters*, J. Adhes. Sci. Technol., 15, vol. 27, **2013**, page 1652–1665.
9. A. Ptiček, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, M. Mlinac-Mišak, *Morphology and thermal behaviour of SAN/EPDM blends*, Express Polym. Lett., 6, vol. 1, **2007**, page 370–377.
10. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, J. Mater. Chem., 35, vol. 15, **2005**, page 3559–3592.

11. M. Hancock, *Filled thermoplastics. In particulate-filled polymer composites*, edited by R. Thon. Essex: Longman Scientific and technical, **1995**, page 279-316.
12. Z. Hrnjak-Murgić, Z. Jelenčić, M. Mlinac-Mišak, V. Kovacević, J. Jelenčić, *Molecular and morphological characterization of immiscible SAN/EPDM blends filled by nano filler*, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, **2002**, page 684–692.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: La silice et sa modification chimique par greffage des organosilanes

I.1 Introduction

I.2 Les silices amorphes et cristallines

I.3. Préparation des silices amorphes

- I.3.1. La chimie de surface de la silice
- I.3.2. Identification des groupements silanols
- I.3.3. Déshydratation et réhydratation
- I.3.4. Ionisation et charge de surface
- I.3.5. Réaction non ionique sur la surface de la silice
- I.3.6. Surface hydrophobe de la silice
- I.3.7. Fonctionnalisation de la silice

I.4. Les organosilanes

- I.4.1. Modification chimique de la surface de la silice par les organosilanes
- I.4.2. Modification chimique en solution
- I.4.3. Mécanisme du greffage
- I.4.4. Paramètres affectant le greffage
 - I.4.4.1. Effet du ratio silane/silice
 - I.4.4.2. Effet de la température
 - I.4.4.3. Effet du pH
 - I.4.4.4. Composition du solvant
 - I.4.4.5. Temps de la réaction

I.5. Applications des silices greffées

Conclusion

Références Bibliographiques

Chapitre I

La silice et sa modification par greffage des organosilanes

I.1. Introduction

L'élément silicium, de formule chimique Si, est quantitativement le deuxième élément naturel après l'oxygène retrouvé dans la croûte terrestre. A l'état minéral, il est présent dans des roches telles que le quartz, le sable, le cristal de roche, l'améthyste, la citrine ou encore l'opale. Généralement, la silice est représentée par la formule générale SiO_2 . Sa composition provient de l'enchaînement de tétraèdres de SiO_4 liés entre eux (Figure I.1)¹. La silice peut trouver son origine de manière synthétique ou naturelle. Elle peut se présenter sous l'état cristallin ou amorphe comme le montre la Figure I.2².

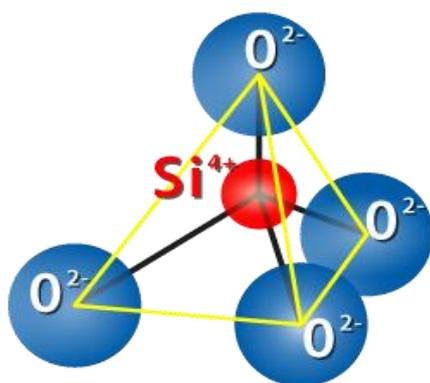


Figure I.1. Forme tétraédrique $[\text{SiO}_4]$ (à gauche), forme cristalline de la silice Quartz (à droite)¹

I.2. Les silices cristallines et amorphes

Les silices cristallines présentent des arrangements différents selon la température et la pression. Le quartz (α et β) est la forme cristalline stable en dessous de $870\text{ }^\circ\text{C}$, la tridymite est thermodynamiquement stable entre 870 et $1470\text{ }^\circ\text{C}$ et la cristobalite entre 1470 et $1713\text{ }^\circ\text{C}$ et d'après Fenner³ au-dessus de cette température du verre de silice amorphe est obtenu.

Les silices amorphes de synthèse⁴ présentent des propriétés différentes liées au procédé de fabrication. Ces différentes méthodes de synthèse permettent de maîtriser les propriétés physico-chimiques de la silice en vue de l'application recherchée. Parmi les diverses applications, on peut citer leur utilisation en tant qu'adsorbant dans la rétention de polluants^{5,6}, de métaux lourds⁷ dans le traitement des eaux⁸⁻¹⁰ pour les phases stationnaires de

chromatographie^{11,12}, comme supports catalytiques^{4,13} ou capteurs^{14,15}, mais également comme des particules de renforts utilisées dans les matrices polymères.

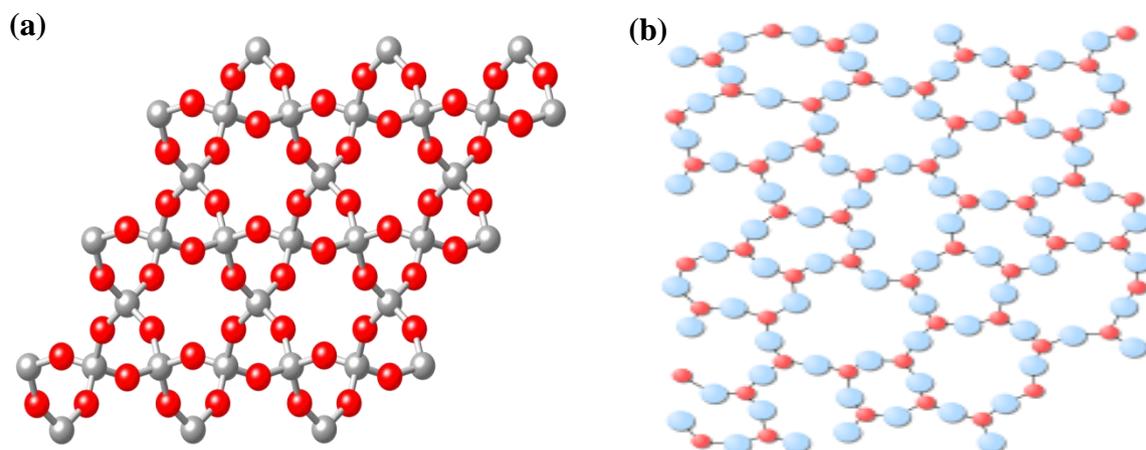


Figure I.2. (a) Modèle moléculaire d'une silice cristalline (atomes O en rouge, atomes Si en gris), (b) Modèle moléculaire d'une silice amorphe (atomes O en rouge, atomes Si en bleu)²

Il existe une grande différence entre les silices cristalline et amorphes. Les silices cristallines possèdent une structure dense et ordonnée et leur surface active permettant des interactions chimiques et physiques très limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions. La surface spécifique se limite donc à la surface géométrique.

Contrairement aux silices cristallines qui présentent une surface spécifique équivalente à leur surface géométrique, les silices de synthèse présentent des surfaces spécifiques importantes, compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. Elles sont alors beaucoup plus réactives, à l'opposé des premières qui sont limitées par la surface externe des cristaux.

Les silices amorphes présentent l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement (sauf dans le cas de pH ou de température élevés). Leur charpente rigide leur confère une bonne tenue mécanique et leur coût est souvent peu onéreux. De nombreuses silices commerciales avec des caractéristiques variées (taille des pores, diamètre des particules...) sont disponibles.

Au niveau industriel, la silice est dénommée selon son mode d'élaboration. On distingue ainsi la silice de précipitation et de pyrogénéation, la silice colloïdale synthétisée par voie sol-gel et la silice sublimée (fumée de silice) qui est un sous-produit de la métallurgie et de la production de silicium.

Les principales méthodes d'élaboration de la silice sont détaillées ci-après.

I.3. Préparation des silices amorphes

Il existe un large éventail de silices amorphes de synthèse, dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication utilisé. Les silices d'hydropyrogénéation, très pures, sont fabriquées à hautes températures (1000 à 1100 °C) à partir d'un halogénure de silicium (SiX_4 avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$). Cette synthèse est réalisée dans un arc, un plasma ou plus communément une flamme (Figure I.3). La réaction consiste à une dégradation thermique du tétrahalogénure de silicium en présence de l'hydrogène et de l'oxygène permettant d'obtenir l'oxyde de silicium [I.1] :

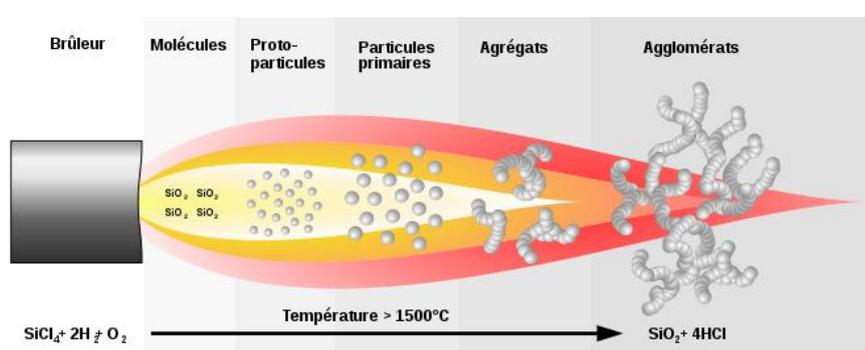


Figure I.3. Formation de silice de pyrogénéation par pyrolyse¹⁶

La séparation de l'acide chlorhydrique de la silice se fait en fin du procédé. De plus, en faisant varier la concentration des produits réactionnels, la température de la flamme et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer dans de larges limites la taille des particules, leur répartition, les surfaces spécifiques et l'état de surface des silices¹⁶.

Les silices synthétisées par voie sol-gel sont les plus étudiées¹⁷. L'une des voies de synthèse consiste en l'hydrolyse puis la condensation d'un alcoxysilane $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement éthyle ou méthyle en présence d'une catalyse acide ou basique. Des suspensions aqueuses stables de particules (sols de silice) sont obtenues. Des gels de silice sont ensuite formés avec une surface spécifique élevée (de 300 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [I.2] :



Les silices précipitées représentent aujourd'hui 80 % de la production des silices synthétiques. Les silices précipitées sont des produits amorphes obtenus par réactions chimiques et

précipitation. Elles sont obtenues par acidification au moyen de l'acide sulfurique d'une solution de silicate de sodium comme illustrée sur la [Figure I.4](#).

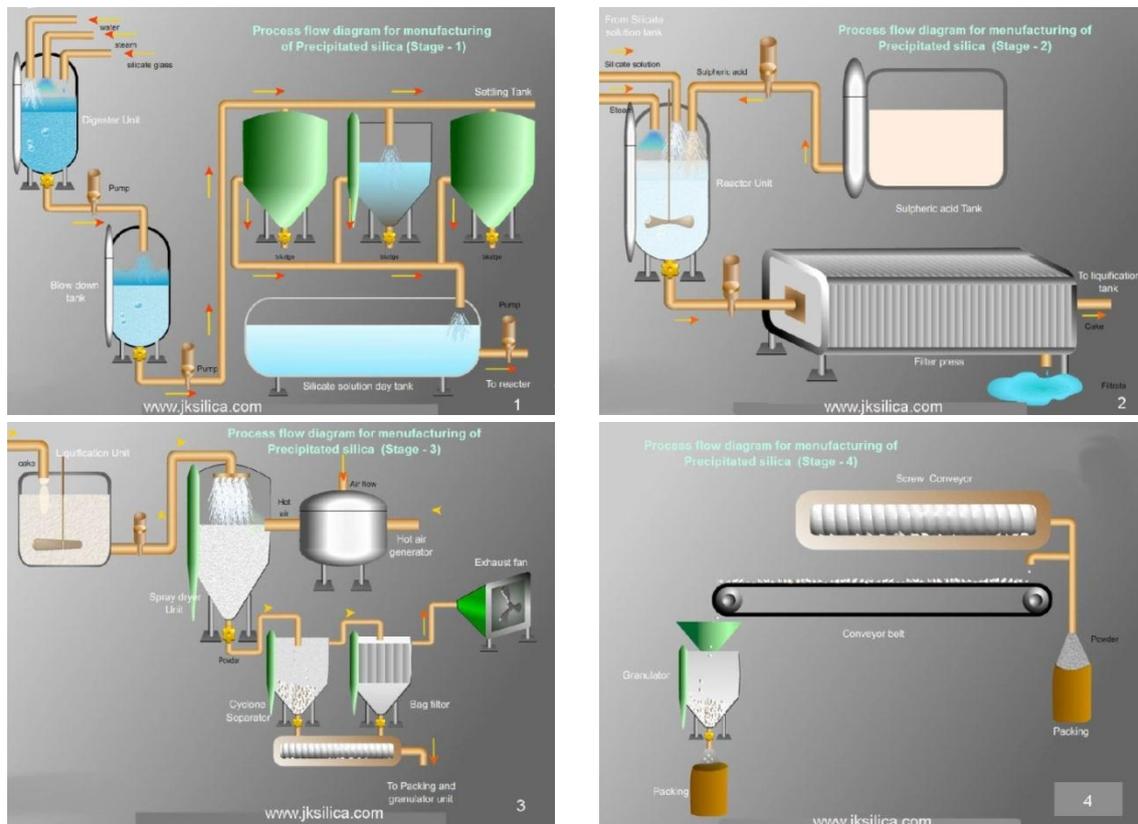


Figure I.4. Schéma du procédé de synthèse de la silice par précipitation¹⁶

La précipitation de la silice se décline en une nucléation, une croissance, une agrégation et/ou une agglomération. En sortie de réacteur, une dispersion de silice appelée “bouillie réactionnelle” est récupérée ; elle contient les particules de silice, des sels issus de la réaction de précipitation et de l'eau. La bouillie réactionnelle est ensuite filtrée et lavée pour éliminer ses impuretés et la concentrer ; à l'issue de cette étape, on récupère un gâteau de filtration. Cette méthode conduit, sous contrôle du pH, aux gels de silice et aux silices de précipitation. Les propriétés des gels de précipitation sont très proches des gels obtenus par l'hydrolyse et la condensation d'un alkoxy silane [I.3] :



Deux mécanismes chimiques sont mis en jeu pour synthétiser la silice. Le silicate est neutralisé par l'acide et conduit à la formation de groupes silanols (hydrolyse) qui se regroupent pour former des liaisons Si-O-Si (condensation). Ces silices sont caractérisées par une grande porosité et sont les plus utilisées [I.4 et I.5].



I.3.1. La chimie de surface de la silice

La connaissance de l'état de surface de la silice est nécessaire afin de bien comprendre les interactions qui peuvent se produire.

La surface de la silice se caractérise par deux groupements, les siloxanes (Si-O-Si) et les silanols (Si-OH). Les siloxanes sont les groupes les moins intéressants, car ils ne jouent aucun rôle dans les phénomènes d'adsorption. De plus, la liaison Si-O-Si est très forte et la demande en énergie pour la briser est assez élevée. Donc, les siloxanes sont inutiles pour la réactivité de la surface (Figure I.5)¹⁸.

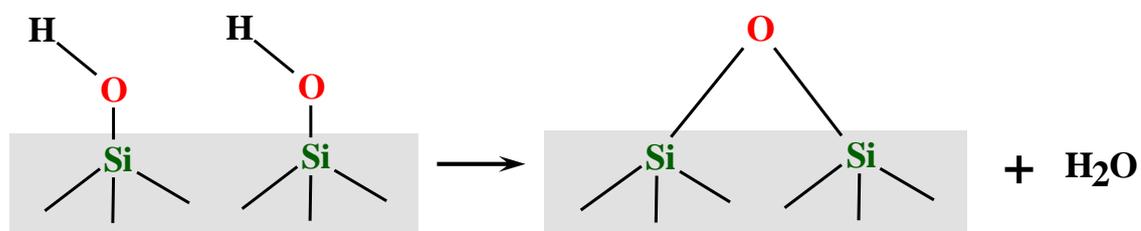


Figure I.5. Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanols¹⁸

Ce sont les silanols, des groupements ionisables, qui influenceront la réactivité de la surface des silices. Les interactions et les modifications à la surface se feront avec ces groupements silanols. Les silanols peuvent se présenter sous trois formes : silanols isolés, silanols vicinaux et silanols géminés comme montre la Figure I.6.

Silanols isolés ou libres : pour lequel l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.

Silanols vicinaux : ou deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.

Silanols géminés : où deux fonctions hydroxyles liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires¹⁹.

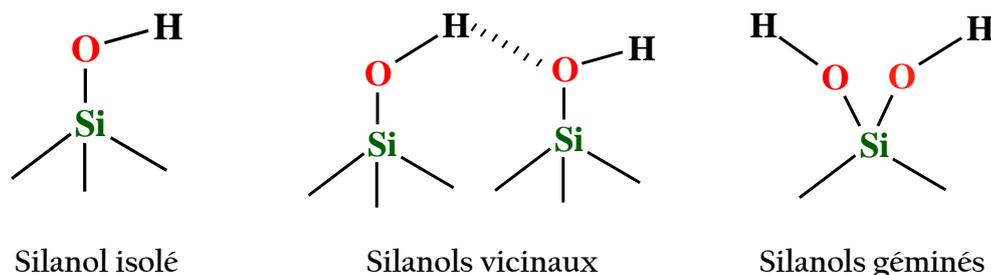


Figure I.6. Schéma des trois différents types de silanols présents à la surface de la silice⁵

I.3.2. Identification des groupements silanols

Les techniques spectroscopiques : Afin de caractériser la surface de la silice, deux techniques spectroscopiques sont principalement étudiées : La spectroscopie infrarouge²⁰⁻²⁵ a mis en évidence l'existence des silanols libres ou géminés et la RMN à l'état solide²⁶⁻²⁹ a permis d'identifier les silanols géminés ainsi que les silanols libres et vicinaux. En spectroscopie RMN ²⁹Si, les différents atomes de silicium de la silice sont désignés par la terminologie Q_n, où n représente le nombre d'oxygènes pontant liés à l'atome central de silicium^{30,31}. La Figure I.7 décrit les différents Q pour chaque groupement.

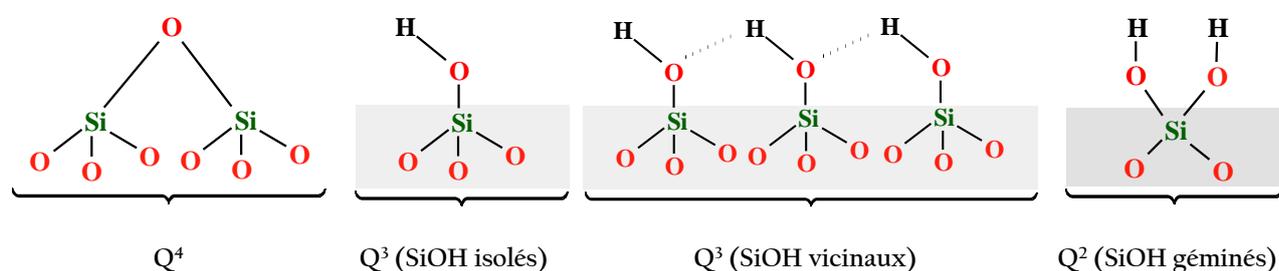


Figure I.7. Terminologie Q en RMN des différents groupements de surface de la silice²⁷

La spectroscopie infrarouge fournit des informations précieuses sur la surface de la silice. La région $3660\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ est la plus souvent étudiée car elle correspond aux vibrations d'élongation des silanols. Celles-ci sont différentes, selon la nature du site (isolé, géminé) et selon leur environnement^{1,32}. Notamment la présence de liaisons hydrogène entre silanols voisins implique deux types de groupes hydroxyle :

- ✓ Ceux capables de former une liaison hydrogène (H) supplémentaire (terminaux $\approx 3720\text{ cm}^{-1}$ ou géminés sans interaction par liaison H $\approx 3747\text{ cm}^{-1}$). La bande d'absorption à 3739 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des silanols libres²⁷.

✓ Ceux impliqués dans au moins une liaison H avec une large bande d'absorption vers 3660 cm^{-1} . Un silanol donneur de proton dans une liaison hydrogène voit sa distance moyenne $d(\text{O-H})$ augmenter et son nombre d'onde (ν_{OH}) diminuer. Grâce à l'effet coopératif, les hydroxyles à la fois donneurs et accepteurs de protons ont un nombre d'onde ν_{OH} encore inférieur. En dessous de 1200 cm^{-1} , on retrouve les différentes vibrations correspondant aux ponts siloxanes.

Le [Tableau I.1](#) récapitule les données de la littérature concernant les déplacements chimiques en RMN du silicium^{7,32,33} ainsi que les bandes vibrationnelles caractéristiques des différents types de silanols^{18,19} et des ponts siloxanes²²⁻²⁴.

On peut remarquer que la spectroscopie infrarouge permet de différencier les silanols isolés et vicinaux alors que la spectroscopie RMN ne le permet pas. Toutefois ces résultats ne doivent pas être considérés comme définitifs et exhaustifs car la différenciation en IR des silanols libres et géminés n'est pas acquise, de même que la distinction entre silanols de surface « internes » (c'est-à-dire qui ne s'échangent pas en Si-O-D en présence d'eau lourde car ils sont confinés) et « externes ».

[Tableau I.1.](#) Données caractéristiques de RMN ^{29}Si du solide et de l'IR de différents sites présents à la surface de la silice²⁸

Spectroscopies	Silanols			Siloxanes
	Géminés	isolés	Vicinaux	
RMN ^{29}Si (ppm)	$Q^2 \approx -90$	$Q^3 \approx -100$	$Q^3 \approx -100$	$Q^4 \approx -110$
Moyen IR (cm^{-1})	$\nu_{\text{OH}} \approx 3747$ (sans liaison H) $\nu_{\text{OH}} \approx 3740$ (une liaison H)	$\nu_{\text{OH}} \approx 3747$	$\nu_{\text{OH}} \approx 3660$ $\nu_{\text{OH}} \approx 3720$ (terminaux)	$\delta_{\text{Si-O-Si}} \approx 470$ $\nu_{\text{Si-O-Si}} \approx 810$ $\nu_{\text{Si-O-Si}} \approx 1110$ $\nu_{\text{Si-O-Si}} \approx 1150-1085$

Dans la zone de $3690-3750\text{ cm}^{-1}$, en particulier, l'interprétation des spectres n'est pas complète, et la situation se complique encore du fait des interactions entre les silanols et les molécules d'eau adsorbées : Il y a alors superposition des absorptions caractéristiques, d'où l'intérêt de travailler sous vide pour éliminer le maximum de traces d'eau. Ces différentes bandes IR peuvent être influencées par l'environnement du matériau²⁷.

Les analyses thermiques : L'analyse thermogravimétrique est également très utilisée pour estimer la densité des silanols, même s'il est parfois difficile de distinguer la déshydratation de la déshydroxylation. Cependant, il est possible de distinguer les deux phénomènes par déconvolution de la courbe thermogravimétrique différentielle³⁴.

I.3.3. Déshydratation et réhydratation

La silice emprisonne parfois des molécules d'eau dans sa structure, il s'agit d'eau physisorbée. Lorsqu'on élimine cette eau, on provoque une déshydratation. Il ne faut pas confondre la déshydratation avec la déshydroxylation. La déshydroxylation mène à la formation d'une liaison siloxane par condensation de groupements hydroxyles. La température est le paramètre clé pour faire la différence entre ces deux phénomènes. La déshydroxylation a lieu à des températures plus élevées que la déshydratation. Alors, à température élevée, les groupements silanols sont attaqués. La réhydratation par contre implique une adsorption de molécules d'eau sur une surface de silice hydroxylée et non sur la surface présentant des siloxanes, car ceux-ci sont pratiquement hydrophobes³⁵.

I.3.4. Ionisation et charge de surface

Selon Persello³⁶, la constante de deuxième protonation du groupement silanol simplement coordiné à la surface de la silice est négative. De plus, le caractère fortement acide des silices est défini par un pH de charge nulle d'environ 2. Ces informations nous permettent d'arriver à l'hypothèse suivante : la surface de la silice possède des sites négatifs et neutres (SiO et SiOH).

I.3.5. Réaction non ionique sur la surface de la silice

La possibilité d'obtenir des groupements SiOH et de SiR à la surface de la silice se fait via différentes réactions. L'intérêt de ces réactions est devenu grand lorsque l'on s'est rendu compte qu'on pouvait lier chimiquement un produit à la surface d'un autre produit (silice dans notre cas).

I.3.6. Surface hydrophobe de la silice

L'intérêt de former des silices hydrophobes n'est pas seulement de provoquer un certain effet de repoussage de l'eau. Les silices hydrophobes peuvent être utilisées dans plusieurs autres champs d'applications. Par exemple, elles jouent un rôle dans la minimisation de l'adhésion et dans la séparation de minéraux par le procédé de flottation¹⁹.

I.3.7. Fonctionnalisation de la silice

La fonctionnalisation d'une silice consiste en la modification de sa surface par l'introduction d'un groupement organique, afin de modifier de manière contrôlée ses propriétés chimiques et physiques^{25,30}.

I.4. Les organosilanes

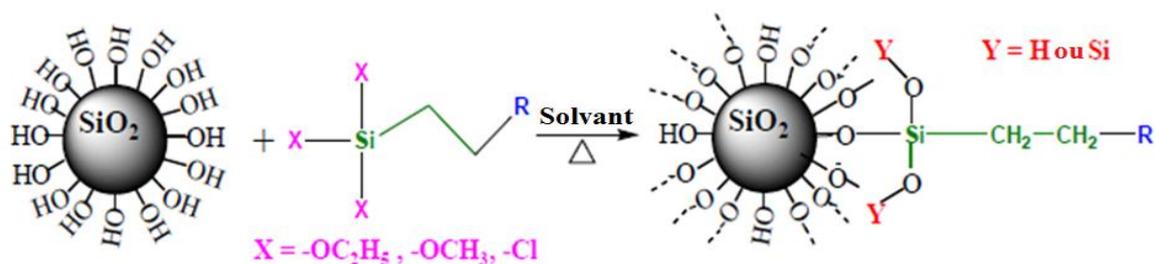
Un organosilane est un composé organofonctionnel de formule brute générale $R_nSiX_{(4-n)}$ ($n = 1,2,3$) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate), et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Lors des travaux qui seront exposés, seuls les organosilanes de formule $R_nSiX_{(4-n)}$ avec $n = 1$ seront utilisés. Les groupements hydrolysables utilisés seront des alcoxy dont la formule sera $R-Si(OR)_3$ ^{1,19,32}.

I.4.1. Modification chimique de la surface de la silice par les organosilanes

La silice trouve en grande partie son utilité en ses propriétés. Les deux grandes propriétés majeures de la silice sont sa surface spécifique et sa réactivité de surface. Celles-ci font en sorte que la silice est maintenant considérée pour diverses applications industrielles.

Le fait que la surface de la silice peut être modifiée assez facilement par des réactions chimiques la rend encore plus attrayante pour les chercheurs. La modification peut être réalisée par greffage de chaînes alkyles par estérification en milieu alcoolique. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions, soit d'agents de couplage qui permettent l'établissement de liaisons covalentes avec la silice. La différence entre ces deux voies (estérification ou utilisation de silanes) est que la première est un traitement global de la surface alors que la seconde permet de contrôler le traitement de surface en variant la quantité (surface traitée) et la fonctionnalité du greffage^{37,38}.

La modification de la surface de la silice par les organosilanes permet donc de former un lien covalent entre ces deux composés de structures différentes (Figure I.8). Ce lien covalent assure une certaine stabilité à ce nouveau produit qui pourra être utilisé ultérieurement³⁵.


 Figure I.8. Modification de surface de silice¹⁹

I.4.2. Modification chimique en solution

La modification de la surface de la silice peut se faire dans un solvant organique (alcool, cétone, etc...) ou tout simplement dans l'eau. La modification dans l'eau est souvent utilisée, car elle permet d'obtenir des résultats similaires ou si non encore mieux que dans les solvants organiques. De plus, il est souvent beaucoup plus facile de se débarrasser de l'eau que d'un produit organique³⁶.

I.4.3. Mécanisme du greffage

Comme vu précédemment, la silice possède à sa surface essentiellement deux groupements : les siloxanes et les silanols. Cependant, seuls les silanols jouent un rôle important dans la modification de la surface. Les silanols à la surface de la silice sont les sites actifs pour la physisorption et l'homocondensation des silanes^{39,40}.

Le mécanisme de la réaction d'un organosilane sur la surface de la silice se déroule en trois étapes. Premièrement, les silanes sont hydrolysés, et les silanols ainsi créés peuvent interagir entre espèces hydrolysées. Ensuite, on assiste à la condensation de ces groupements pour former une liaison siloxane. Enfin, les molécules condensées vont se lier avec la surface de la silice, par réaction des fonctions silanols des silanes avec les silanols de surface de la silice⁵. Les Figures I.9 et I.10 montre les réactions et les interactions impliquées lors du processus de greffage⁴¹.

L'homocondensation des silanes peut s'enchaîner jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel. Plus l'organosilane portera des groupements hydrolysables, plus il aura tendance à former un réseau 3D. La Figure I.9 montre que les liaisons Si-O-R d'un trialkoxysilane s'hydrolysent facilement en solution aqueuse pour former des silanols $RSi(OH)_3$, composés métastables qui tendent à se condenser par l'intermédiaire de ponts siloxanes Si-O-Si⁴². Cette réaction d'oligomérisation se poursuit pour aboutir à un gel formant un réseau à 3 dimensions.

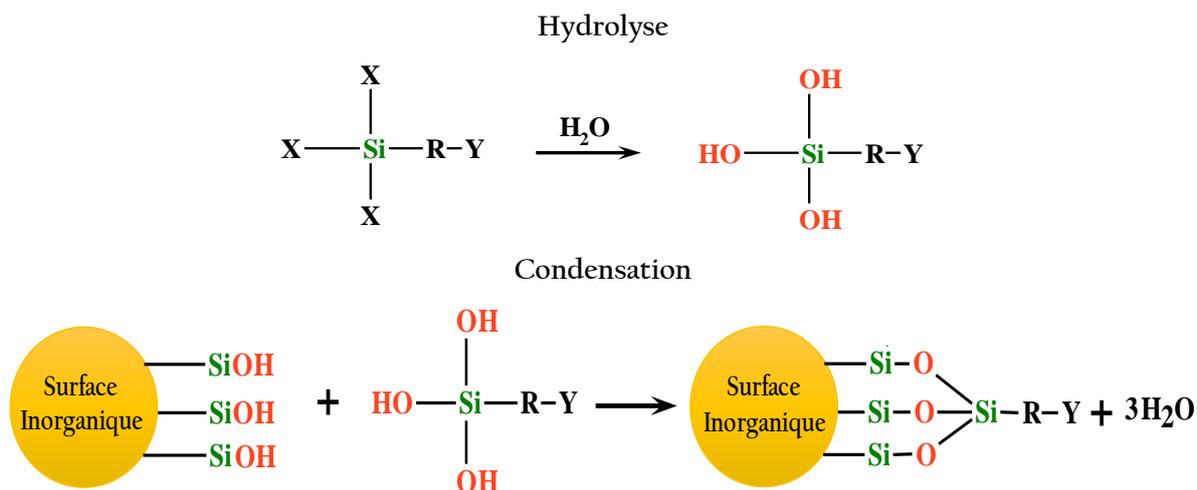


Figure I.9. Schéma des réactions d'hydrolyses et de condensations d'une molécule d'organosilane sur une surface inorganique⁴³

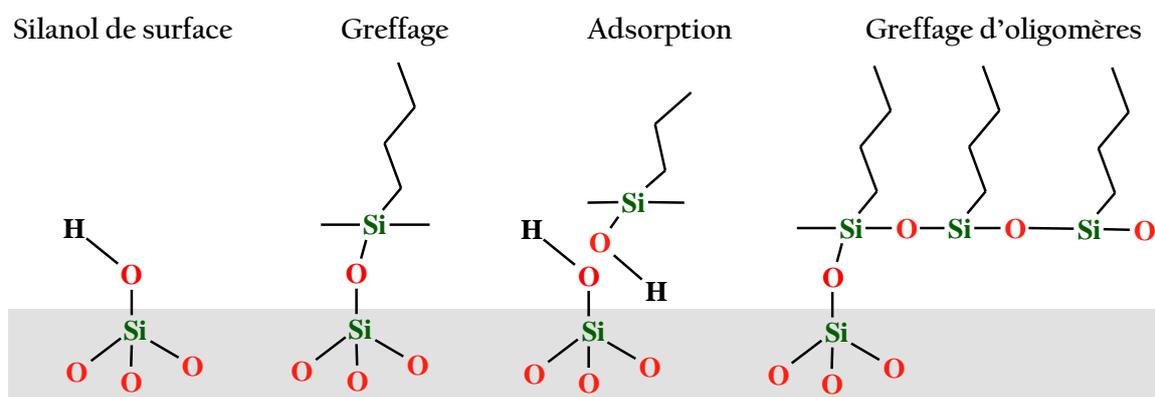


Figure I.10. Interaction possible entre un organosilane et une surface de silice⁵

Les silanes se lient fortement à la surface par une forte liaison chimique. Dans le cas de la surface de la silice, les groupes hydroxyles et l'eau adsorbée à la surface, respectivement, réagissent avec l'organosilane formant une liaison =Si-O-Si-R pour faire de la surface hydrophile une surface hydrophobe⁴³. Finalement, selon Unger et al.⁴³, les objectifs de la réaction de surface de la silice avec un organosilane sont les suivants :

- ✓ Changer la surface hydrophile originale en une surface hydrophobe ;
- ✓ Régler et adapter l'hydrophobicité de la surface par le type d'un groupe organo et sa concentration de surface ;
- ✓ Créer une couche stable liée chimiquement ;
- ✓ Réduire au minimum des effets de la matrice en protégeant efficacement la surface de la silice.

Concernant l'hydrophobicité, plusieurs degrés peuvent être atteints à la surface de la silice soit par l'adsorption d'un surfactant ou par réaction avec un alkylchlorosilane. Cette dernière méthode est susceptible de produire la formation des liaisons covalentes avec l'alkylsilane à la surface de la silice⁴⁴⁻⁴⁶.

Une surface hautement hydrophobe semble être souhaitable pour l'adsorption de composés organiques dilués dans l'eau⁴⁷. De plus, il est intéressant de noter que la viscosité des suspensions de silice modifiée est fortement dépendante de la longueur de la chaîne n-alkyl ou du degré de recouvrement de la surface⁴⁸.

Le groupement organique du silane va avoir un effet marqué sur la vitesse d'hydrolyse, tout comme le pH auquel le greffage s'effectue. Par exemple, des acycloxy-silanes ou aminosilanes sont hydrolysés en quelques minutes dans l'eau, en raison du caractère acide ou basique de leurs groupements fonctionnels, tandis que plusieurs heures seront nécessaires dans le cas d'autres alkoxy-silanes²⁰. Des pH relativement bas (environ 4) permettent d'obtenir une hydrolyse plus rapide des molécules d'organosilanes. Les réactions d'hydrolyse se font pratiquement entre 1 et 10 minutes dépendamment de la réactivité du silane⁴¹. Une chose intéressante concerne les aminosilanes, ceux-ci possèdent une fonction amine qui permet une catalyse du greffage covalent du silane avec la surface⁴¹⁻⁴⁹. Donc, la réaction est autocatalysée et le pH a un effet moins important.

Il est important de noter que la réaction de greffage ne se termine pas après que tous les sites de la silice ou tous les polymères sont consommés ; elle est limitée par l'encombrement stérique des chaînes déjà greffées qui en couvrant la surface, bloquent cinétiquement la réaction⁵⁰.

Nakamura et al.⁵¹ ont effectué des modifications de surface des particules de silice sphériques avec des organosilanes ayant divers groupes fonctionnels. Les structures des couches de silane formées à la surface des particules de silice ont été analysées par RMN. Les résultats suivants ont été obtenus :

(i) Les structures en réseaux rigides sont formées à partir des structures à la fois di et alcoxy des silanes à fonctionnalités glycidoxy, amino et méthacryloxy.

(ii) Pour les groupes amino et méthacryloxy, la formation de liaisons hydrogène entre le groupe amino ou méthacryloxy et les groupes silanols à la surface de la silice ou la molécule de silane semble former une chaîne de silane rigide à partir de la structure dialcoxy.

(iii) Pour le groupe époxy, l'ouverture du cycle peut avoir lieu, suivie d'une réaction pour former un réseau. L'ouverture du cycle du groupe époxy pourrait être réduite en ajustant le pH de la solution de traitement et la structure en chaîne linéaire formée à partir de la structure dialkoxy.

(iv) Pour le groupe mercapto, une chaîne de silane rigide pourrait se former, mais celle-ci est fortement affectée par le pH du milieu.

I.4.4. Paramètres affectant le greffage

Lors d'une modification d'une surface d'un composé inorganique, plusieurs paramètres entrent en jeu et vont venir affecter la réaction. Parmi des paramètres importants, ceux détaillés dans la Figure I.II. Ces paramètres vont jouer sur la densité, l'architecture et la répartition des organosilanes à la surface du substrat.

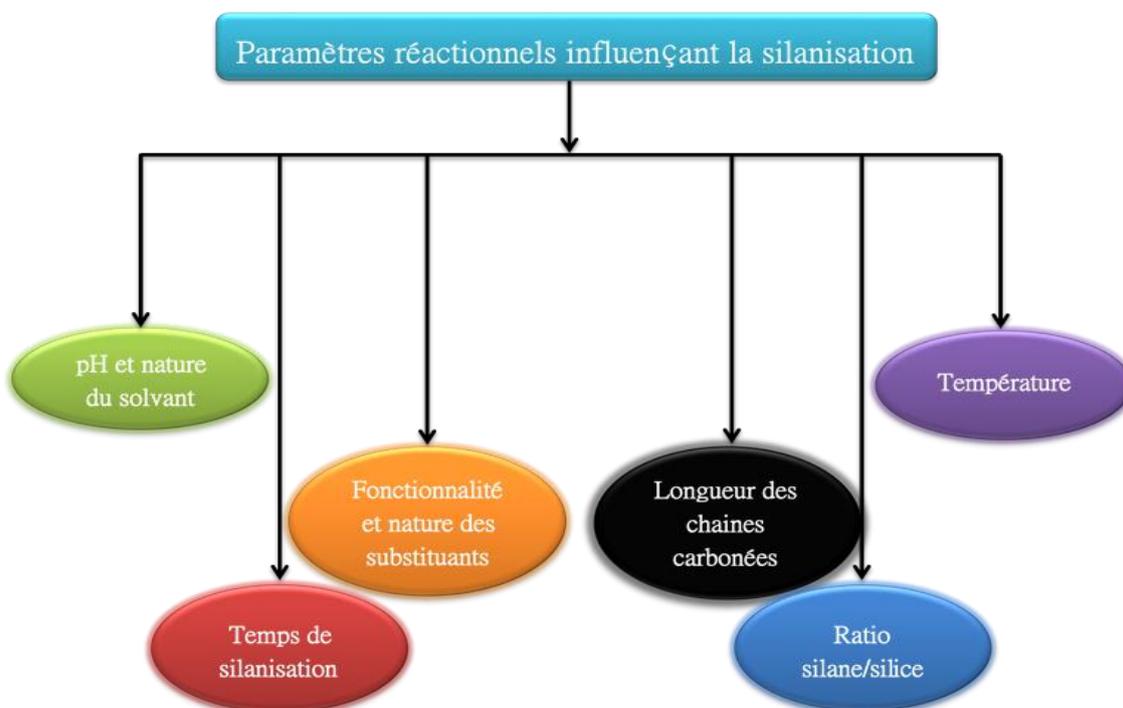


Figure I.II. Organigramme des paramètres influençant la réaction silanisation^{1,19}

I.4.4.1. Effet du ratio silane/silice

Le ratio silane/silice est peut-être le paramètre qui a le plus d'importance, car c'est lui qui a le pouvoir sur le pourcentage de recouvrement de la surface. Si la logique est respectée, plus on ajoute de l'organosilane à la solution de silice, plus la surface de celle-ci va être modifiée par le silane. Mais, malgré la réactivité des organosilanes, les taux de greffage restent limités par rapport au nombre de silanols initiaux¹⁹. Une grande partie de la limitation des taux de

greffage est possiblement due à l'encombrement stérique généré par les groupements organiques présents sur le silane modificateur.

La conformation des molécules à la surface de la silice dépend également de la concentration de l'organosilane dans le milieu. La concentration de la solution influence le taux de recouvrement qui à son tour va influencer la conformation des molécules d'organosilanes. À forte concentration, les molécules se regroupent en paquet ou en îlots (si la concentration de l'organosilane est inférieure à celle de la formation d'une monocouche) avec les chaînes carbonées orientées vers l'extérieur. À faible concentration, les molécules couvrent une large surface et adoptent une conformation repliée⁵².

1.4.4.2. Effet de la température

On peut définir deux grandes écoles, concernant l'influence de la température sur la structuration de la couche formée par un organosilane donné à la surface du substrat.

La première suppose que l'augmentation de la température de silanisation aboutit à des couches d'organosilanes non organisées à la surface du substrat. Cette hypothèse a été confirmée par les travaux de Brzoska et al.⁵³ Ils utilisent des molécules de n-alkyltrichlorosilanes immobilisées à la surface d'un substrat d'oxyde de silicium pour définir une température critique ($T_c = 28\text{ °C}$) au-dessous de laquelle les molécules forment en surface une phase organisée en monocouche. Au-dessus de cette température, les molécules s'étalent préférentiellement à la surface et forment une phase désordonnée. Il semble y avoir une température cible qui permet une efficacité de greffage optimale. Le point d'ébullition du monomère doit aussi être pris en considération lors du choix de la température à utiliser lors des greffages^{54,55} (Figure I.12). Une température trop intense peut provoquer l'évaporation de produit modificateur et ainsi nuire au greffage. Donc, une température trop élevée peut entraîner une diminution du pourcentage de greffage. Des résultats analogues ont été obtenus par Monredon¹. Ce chercheur a montré que l'élévation de température conduisait au greffage des chaînes plus courtes qu'à température ambiante ; mais en contrepartie diminue le taux de recouvrement des particules.

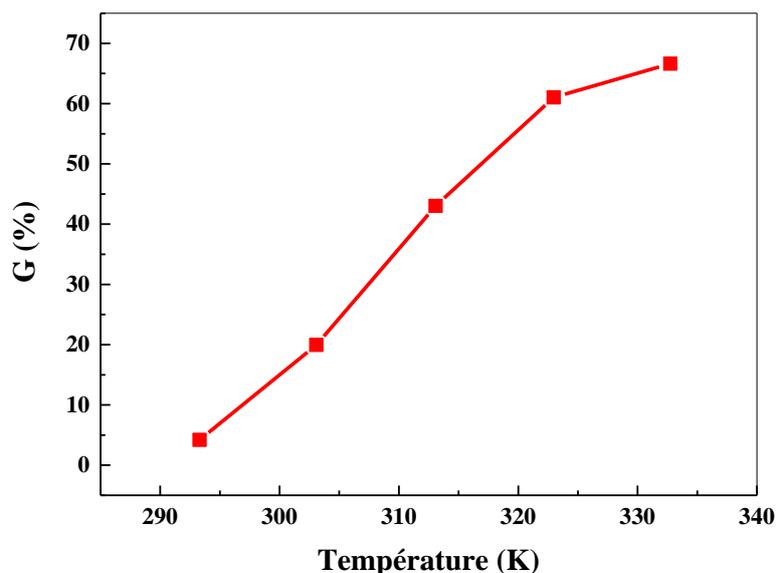


Figure I.12. Effet de la température sur l'efficacité du greffage ⁵⁴

Davidovits et al. ⁵⁶ ont étudié l'influence de la température de silanisation sur la structuration des couches d'octadécyltrichlorosilane (OTS) à la surface de la silice. Pour des températures élevées ($43 \pm 1^\circ\text{C}$), la réaction en solution (homocondensation) est favorisée et des couches ordonnées sont observées. Pour des températures basses ($12 \pm 1^\circ\text{C}$), les réactions de surface (hétérocondensation), en compétition avec les réactions de polymérisation en solution (homocondensation) sont quant à elles favorisées conduisant à des couches désordonnées.

I.4.4.3. Effet du pH

L'effet du pH se fait ressentir lors de la modification de la surface. Il joue un rôle dans le mécanisme de la réaction. Il influe beaucoup sur les réactions d'hydrolyse. Comme mentionné ci-dessus, si l'organosilane ne possède pas un groupement à caractère basique ou acide, les réactions d'hydrolyse sont très lentes et le greffage est plus difficile à obtenir. L'ajout d'une base ou d'un acide pour catalyser les réactions d'hydrolyse est une voie intéressante afin d'obtenir une modification de surface satisfaisante dans un temps raisonnable ⁵⁵. Monredon ¹ a montré que pour obtenir des particules hydrophobes en milieu hydro-alcoolique, deux voies sont possibles (Figure I.13) :

- (i) En milieu très acide ($\text{pH} = 1$), un recouvrement constitué de chaînes polymérisées greffées par les extrémités a été obtenu ;
- (ii) En milieu basique, ce sont plutôt des greffons de faible longueur qui rendent les particules hydrophobes.

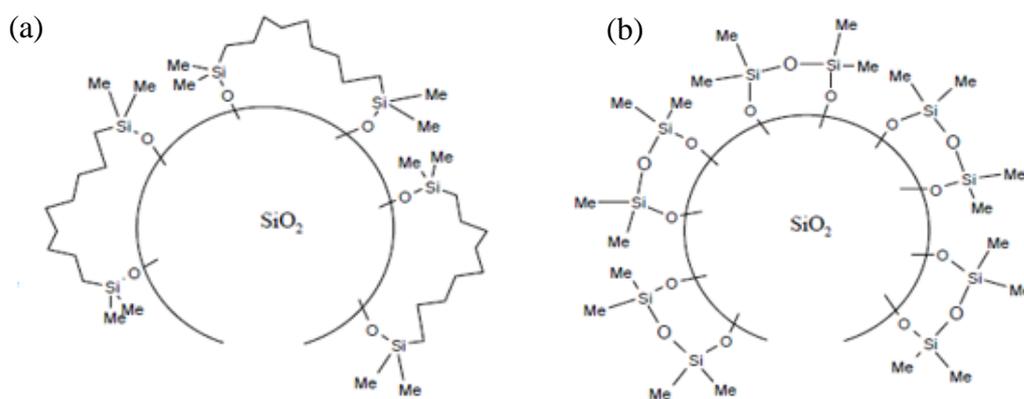


Figure I.13. Recouvrement en milieu (a) acide et (b) basique¹

I.4.4.4. Composition du solvant

La très grande majorité des études a été réalisée en milieu purement organique, dans des solvants de type hydrocarbures car on croyait que les intermédiaires réactionnels étaient différents en milieu alcoolique ou aqueux⁵⁷. Cependant, depuis quelques années, des études en milieu mixte (eau/alcool)⁵⁸, voire totalement aqueux, ont été publiées⁵⁹.

L'influence de la nature de solvant (toluène) sur l'épaisseur de la couche formée après silanisation a été étudiée par Kim et al.⁶⁰ qui ont greffé le 3-aminopropyltriéthoxylesilane (APTES) sur la surface d'un wafer de silicium. Cette étude a montré que la structure et l'épaisseur des couches d'APTES formées à la surface du substrat sont influencées par le temps du traitement et la nature de la solution. Dans une solution de toluène anhydre, l'épaisseur des couches d'APTES formées varie entre 10 et 144 Å en fonction du temps de silanisation. En revanche, des couches d'APTES ayant une épaisseur variant entre 8 et 13 Å ont été formées lorsque la silanisation est effectuée dans des solutions aqueuses. Ils ont aussi montré que dans une solution de toluène anhydre, les films croissent à la fois par liaison covalente et adsorption de l'APTES, ainsi les groupements amines semblent beaucoup plus disponibles.

Parallèlement, la polarité du solvant anhydre va influencer la densité de greffage (taux de molécules par unité de surface). Un solvant polaire possède par définition un fort moment dipolaire ce qui provoque des interactions non négligeables avec les molécules de soluté polaires ou polarisables (interactions de van der Waals) induisant une solvation des molécules de silane et limitant ainsi leurs interactions avec la surface de substrat. De ce fait, la plupart des réactions de silanisation sont effectuées dans des solvants anhydres apolaires tels que le toluène ou l'hexane. Les travaux effectués par Manifar et al.⁶¹ ont montré l'influence

de la nature du solvant sur la morphologie des couches d'octadécyltrichlorosilane (OTS) à la surface d'un substrat de silicium.

I.4.4.5. Temps de la réaction

Le temps de réaction est un paramètre fortement dépendant de la nature et de la réactivité du silane choisi⁶². Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation étant extrêmement variables : de l'ordre de la minute ou l'heure pour l'APTES⁶³ et pouvant aller de 12 heures à 3 jours pour le vinyltriéthoxysilane (VTES)⁶⁴. Toutefois, pour un même type de greffage et de silane, le temps de réaction peut aussi varier de quelques minutes à plusieurs heures⁶⁵. En effet, la réactivité du silane dépend de nombreux autres paramètres tels que l'hydratation de la surface⁶² en milieu organique ou la température du milieu qui favorise à la fois les réactions d'hydrolyse et de condensation⁶⁶.

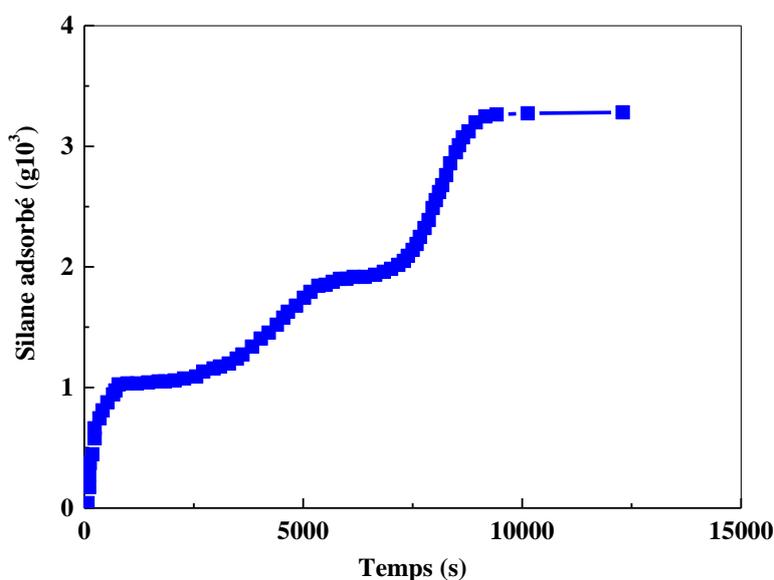


Figure I.14. Effet du temps de traitement sur l'adsorption de CVBS sur une surface silicique à pH 3,2. La concentration initiale de silane dans la solution d'essai était de 0,025 g de silane pour 100 ml d'eau. Le poids de ratio de silane à la surface silicique est de 0,5 g de silane pour 100 g de surface silicique⁶⁸

Une augmentation du temps de réaction favorise la qualité de la couche formée en améliorant son taux de condensation⁶⁴. Pourtant, il a été montré qu'un temps de reflux prolongé peut inverser la réaction de condensation et diminuer le taux greffage⁶⁷. Les conditions expérimentales doivent donc être optimisées par un choix judicieux des paramètres temps-température. Des résultats ont montré qu'il y a une dépendance temporelle de l'adsorption du

mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS) sur une surface silicique à un pH de 3,2. La [Figure I.14](#) montre que le silane est adsorbé par étapes discrètes et que le processus commence immédiatement à partir du temps zéro⁶⁸.

I.5. Applications des silices greffées

Jusqu'à récemment, les silices modifiées étaient principalement utilisées comme phases stationnaires en chromatographie gazeuse et liquide pour la séparation de produits organiques^{69,70}. Les silices fonctionnalisées ont ensuite été développées pour des applications plus écologiques, telles que la séparation sélective d'ions ou de métaux à l'état de traces dans les eaux naturelles⁶⁹⁻⁷⁴.

Plus récemment, les silices fonctionnalisées ont trouvées leur place dans la biologie. Des particules modifiées par des fonctions amines ont ensuite été utilisées pour immobiliser des protéines dans l'objectif de réaliser des bioréacteurs^{75,76}.

Un autre domaine d'application très développé est le renforcement de polymères. Dans ce cas, le greffage d'agents de couplage modifie de façon radicale les propriétés de surface des particules et par conséquent les interactions avec la matrice polymère et les propriétés mécaniques des nanocomposites obtenus⁷⁷⁻⁸⁰.

Conclusion

La première partie de ce chapitre est un rappel bibliographique des principales propriétés et caractéristiques des silices et de leurs procédés de fabrication. Une attention particulière a été donnée à la description de la chimie de surface de la silice.

La deuxième partie a été dédiée à la modification chimique de la silice par les organosilanes. De très nombreux paramètres (nature de la surface, température, temps de réaction, le choix du solvant (organique ou mixte) et de la concentration du silane dans la solution...) interviennent sur l'efficacité du greffage. De plus, ils sont dépendants de la nature chimique et de la structure du silane considéré.

Le type de silice utilisée est caractérisé par sa surface spécifique et son taux de silanols de surface qui déterminent le nombre de sites potentiels de greffage ; son taux d'hydratation influence la nature des silanols et donc leur réactivité, et peut influencer les cinétiques d'hydrolyse-condensation de l'agent de couplage lorsque la réaction a lieu en milieu organique. En résumé, le contrôle de greffage de silane sur la silice nécessite donc d'optimiser les différents paramètres susmentionnés afin de maîtriser au mieux les réactions de greffage.

Références bibliographiques

1. S. Monredon, *Interaction organosilanes/silice du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*, thèse de doctorat en physique et chimie des matériaux, université Pierre et Marie Curie Paris VI, France, **2004**, 209 p.
2. C. N. Fenner, Encyclopédia Universalis, vol. 23, page 34-39. [En ligne], consulté le 17 janvier 2019. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/silice>.
3. S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman, S.A. Myers, C.J. Brinker, *Identification of self- and crosscondensation products in organically modified silica sols by ^{29}Si and ^{17}O NMR spectroscopy*, J. Non-Cryst. Solids, 7, vol. 202, **1996**, page 53-60.
4. A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski, T. Jesionowski, *Adsorption of dyes on a silica surface*, Applied Surface Science, 5, vol. 199, **1992**, pages 31-39.
5. M. N. Ahmed, R.N. Ram, *Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent*, Environ. Pollut., 12, vol. 77, **1992**, page 79-86.
6. W. Yantasee, R. D. Rutledge, W. Chouyyok, V. Sukwarotwat, G. Orr, C. L. Warner, M. G. Warner, G. E. Fryxell, R. J. Wiacek, C. Timchalk, R. S. Addleman, *Functionalized Nanoporous Silica for the Removal of Heavy Metals from Biological Systems: Adsorption and Application*, ACS. Appl. Mater. Interfaces, 10, vol. 2, **2010**, page 2749–2758.
7. D. E. Leyden, G.H. Lutrell, *Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation*, Anal. Chem., 9, vol. 47, **1975**, page 1612-1617.
8. J. S. Fritz, J.N. King, *Removal of copper and iron prior to water hardness titration*, Anal. Chem., 3, vol. 48, **1976**, page 570-572.
9. H. Ince, S. Akman, U. Köklü, *Sorption and pre-concentration of copper and cadmium on silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane*, Fres. J. Anal. Chem., 7, vol. 342, **1992**, page 560–562.
10. R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, *Chromatographie en phase liquide et supercritique*, Elsevier / Masson, Paris, **1991**, 919 p.
11. J. Nawrocki, *The silanol group and its role in liquid chromatography*, J. Chromatogr. A, 2, vol. 779, **1997**, page 29-71.
12. K. Ogura, T. Koreishi, J. Yano, K. Mine, *Effect of temperature on photoassisted reduction of carbon dioxide with preadsorbed ammonia on silica-supported iron*, J. Mol. Catal., 7, vol. 79, **1993**, page 47-54.
13. J. Lin, C.W. Brown, *Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing*, TRAC Trends Anal. Chem., 4, vol. 16, **1997**, page 200-211.

14. K. S. Alber, J.A. Cox, *Electrochemistry in solids prepared by sol-gel processes*, Mikrochim. Acta, 4, vol. 127, **1997**, page 131–147.
15. C. Amoudru, *Sclérodémie généralisée et inhalation de poussières mixtes contenant de la silice libre*, documents pour le médecin du travail, vol. 46, **1991**, page 101-106.
16. I. J. Boudimbou, *Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère*, thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, école nationale supérieure des mines, Paris, France, **2011**, 174 p.
17. S. H. Patel, *Surface property modifiers*, M. Xanthos, *Functional fillers for plastics*, 2nd ed. New Jersey, Wiley-VCH, USA, **2009**, page 396-397.
18. C. Despas, *Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques*, thèse de doctorat en chimie et électrochimie analytiques, université Henri Poincaré, Nancy I, France, **1998**, 182 p.
19. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of silica surface*, Amsterdam: Elsevier, **1996**, 556 p.
20. J. P. Blitz, R.S.S. Murthy, D.E. Leyden, *Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes*, J. Am. Chem. Soc., 23, vol. 109, **1987**, page 7141-7145.
21. X. S. Zhao, G.Q. Lu, *Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study*, J. Phys. Chem. B, 9, vol. 102, **1998**, page 1556-1561.
22. J. Gonzalez-Benito, J. C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *Surface characterization of silanized glass fibers by labeling with environmental sensitive fluorophores*, J. Appl. Polym. Sci., 2, vol. 62, **1996**, page 375-384.
23. M. A. Ramos, M.H. Gil, E. Schacht, G. Matthys, W. Mondelaers, M.M. Figueiredo, *Physical and chemical characterization of some silicas and silica derivatives*, Powder Technol., 1, vol. 99, **1998**, page 79-85.
24. D. Xu, L. Sun, H. Li, L. Zhang, G. Guo, X. Zhao, L. Gui, *Hydrolysis and silanization of the hydrosilicon surface of freshly prepared porous silicon by an amine catalytic reaction*, New J. Chem., 2, vol. 27, **2003**, page 300-309.
25. C. Carteret, *Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes*, thèse de doctorat en chimie et physicochimie moléculaires, université Henri Poincaré, Nancy1, France, **1999**, 170 p.
26. G. E. Maciel, D.W. Sindorf, *Carbon-13 NMR spectra of cellulose polymorphs*, J. Am. Chem. Soc., 9, vol. 102, **1980**, page 3249-3251.

27. D. W. Sindorf, G.E. Maciel, *Silicon-29 NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using cross polarization and magic-angle spinning*, J. Am.Chem. Soc., 6, vol. 105, **1983**, page 1487-1493.
28. D. W. Sindorf, G.E. Maciel, *Cross-polarization magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity*, J. Phys. Chem., 26, vol. 86, **1982**, page 5208-5219.
29. D. W. Sindorf, G.E. Maciel, *Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe*, J. Phys. Chem., 26, vol. 87, **1983**, page 5516-5521.
30. L. T. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*, Colloids Surfaces A, 1, vol. 173, **2000**, page 1-38.
31. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, *The distribution of the silanol types and their desorption energies*, ed E.S.B.V., Amsterdam, vol. 93, **1995**, pages 93-126.
32. N. Garin, *Caractérisation par RMN de l'interaction matrice-élastomère-particules de silice en présence d'agent de couplage*, thèse de doctorat en sciences et techniques, université de Louis Pasteur, Strasbourg I, Alsace, **1999**, 189 p.
33. S. Léonardelli, L. Facchini, C. Fretigny, P. Tougne, A.P. Legrand, *Silicon-29 NMR study of silica*, J. Am. Chem. Soc., 16, vol. 114, **1992**, page 6412-6418.
34. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis, *OH Surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis*, Langmuir, 1, vol. 19, **2003**, page 160-165.
35. J. N. Paquien, *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*, thèse de doctorat en matériaux polymères et composites, institut national des sciences appliquées, Lyon, France, **2003**, 269 p.
36. J. Persello, *Adsorption on silica surfaces*, Papirer E., Marcel Dekker Inc., **2000**, page 297-342.
37. A. Lapra, *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice*, thèse de doctorat en Sciences et techniques, université Pierre et Marie Curie, Paris IV, France, **1999**, 195 p.
38. L. Ladouce, Y. Bomal, *Dynamic mechanical properties of precipitated silica filled rubber: Influence of morphology and coupling agent*, Meeting of the rubber division, American Chemical Society, Dallas, USA, vol. 73, **2000**, 33 p.
39. A. Guyard, *Rétention d'encre par des matériaux poreux nanostructurés: Interaction de surface polymère/SiO₂ et structure des composites formés*, thèse de doctorat en chimie - physique, université de Franche-Comté, Québec, **2004**, 211 p.

40. K. C. Vranckent, P. Van Der Voort, K. Possemiers, E., F. Vansant, *Surface and structural properties of silica gel in the modification with γ -aminopropyltriethoxysilane*, J. Colloid Interface Sci., 8, vol. 174, , **1995**, page 86-91.
41. F. Peditto, *Photopolymerized micro- and nanocomposites: Interface chemistry and its role on interfacial adhesion*, thèse de doctorat en matériaux polymères et composites, institut national des sciences appliquées, Lyon, France, **2004**, 133 p.
42. B. Lindlar, M. Luchinger, A. Rothlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *Chemical modification of high-quality large-pore M41S materials*, J. Mater. Chem., 14, vol. 12, **2002**, page 528-533.
43. L. Unger, D. Kumar, V. Ehwald, F. Grossmann, *Adsorption on silica surfaces from solution and its impact on chromatographic separation techniques*, Edité par E. Papirer, Marcel Dekker Inc., **2000**, page 565-596.
44. D. H. Flinn, D. A. Guzonas, R-H. Yoon, *Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane*, Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects, 3, vol. 87, **1994**, page 163-176.
45. Y. V. Kazakevich, Y. Fadeev, *Adsorption characterization of oligo (dimethylsiloxane)-Modified silicas: An example of highly hydrophobic surfaces with non-aliphatic architecture*, Langmuir, 8, vol. 18, **2002**, page 3117-3122.
46. R. H. Denoyel, J. C. Glez, P. Trens, *Grafting γ -aminopropyltriethoxysilane onto silica : consequence on polyacrylic acid adsorption*, Colloids Surf., A : Physicochemical and Engineering Aspects, 3, vol. 197, **2002**, page 213-223.
47. H. Yamashita, K. Maekawa, H. Nakao, M. Anpo, *Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using fluoridemodified hydrophobic mesoporous silica*, Appl. Surf. Sci., 4, vol. 237, **2004**, page 393-397.
48. S. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi, T. Kato, *Characteristics of alkyltrimethoxysilane-treated fumed silicas and rheological behavior of fumed silica suspensions in an epoxy resin*, J. Colloid Interface Sci., 2, vol. 239, **2001**, page 555-562 .
49. A. Simon, T. Cohen-Bouhacina, M., C. Porté, J. P. Aimé, C. Baquey, *Study of two grafting methods for obtaining a 3-aminopropyltriethoxysilane monolayer on silica surface* J. Colloid Interface Sci., 2, vol. 251, **2002**, page 278-283.
50. J. C. Castaing, *Stabilisation stérique de petites particules de silice monodisperses en solvant organique par greffage de longues chaînes de polydiméthylsiloxane et applications*, thèse de doctorat en science des matériaux, université de Paris, France, **1996**, 247 p.

51. Y. Nakamura, R. Yamazaki, T. Fukuda, K. Shitajima, S. Fujii, M. Sasaki, *Structure of silane layer formed on silica particle surfaces by treatment with silane coupling agents having various functional groups*, J. Adhes. Sci. Technol., 19, vol. 28, **2014**, page 1895–1906.
52. B. Arkles, Y. Pan, Y.M. Kim, *The role of polarity in the structure of silanes employed in surface modification, silanes and other coupling agents*, K. Mittal Ed. VSP, Brill, vol. 5, **2009**, page 51-64.
53. I. Brzoska, F. Ben Azouz, F. Rondelez, *silanization of solid substrates: A step toward reproducibility*, Langmuir, 11, vol. 10, **1994**, page 4367-4373.
54. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserré, J. J. Benattar, *Silanation of silica surfaces. A New method of constructing pure or mixed monolayers*, Langmuir, vol. 7, **1991**, page 1647-1651.
55. E. Borbély, J. Erdélyi, *Grafting of industrial cellulose pulp with vinyl acetate monomer by ceric ion redox system as initiator*, Acta. Polytech. Hung., 1, vol. 1, **2004**, page 1-9.
56. V. Davidovits, P. Pho, M. Silberzan, Goldmann, *Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica: an atomic force microscopy study*, Surf. Sci., 69, vol. 352–354, **1996**, page 369-373.
57. J. Pop, *The surface structure of silica surface with aminosilanes*, J. Adhes. Sci. Technol., vol. 6, **1992**, page 127-149.
58. H. Schmidt, *Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes*. J. Non-Cryst. Solids, 1, vol. 63, **1984**, page 1-11.
59. J. Choi, *Formation and characterisation of monodisperse, spherical organo-silica from organo-alkoxy silane-water system*, polymer, 5, vol. 81, **1998**, page 1184-1188.
60. P. Kim, L.S. Seidler, C. Wan, Fill, *Formation, structure, and reactivity of aminoterminated organic films on silicon substrates*, J. Colloid Interface Sci., 17, vol. 329, **2009**, page 114–119.
61. T. Manifar, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, S. Mittler, *Formation of uniform self-assembly monolayers by choosing the right solvent: OTS on silicon wafer, a case study*, Appl. Surf. Sci., 12, vol. 254, **2008**, page 4611-4619.
62. S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, G.M. Whitesides, *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilane on silicon substrates*, Langmuir, 4 vol. 5, **1989**, page 1074-1087.
63. R. Denoyel, J.C. Glez, P. Trens, *Grafting aminopropyl triethoxysilane onto silica: Consequence on polyacrylic acid adsorption*, Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects, 25, vol. 197, **2002**, page 213-223.

64. K. D. Behringer, J. Blumel, *Reactions of ethoxysilane with silica: a solid state NMR study*, J. Liq. Chromatogr. Related Technol., 7, vol. 117, **1996**, page 2753-2765.
65. J. Ruehe, V. J. Novotny, K. K. Kanazawa, T. Clarke, G. B. Street, *Structure and tribological properties of ultrathin films chemisorbed to solid surfaces*, Langmuir, 9, vol. 9, **1993**, page 2383-2388.
66. M. W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie, *Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides*, J. Non-Crist. Solids, 14, vol. 99, **1988**, page 129-139.
67. B. Lindlar, M. Luchinger, A. Rothlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *Chemical modification of high-quality large-pore M41S materials*, J. Mater. Chem., 3, vol. 12, **2002**, page 528-533.
68. L. P. Blanchard, J. Leonard, R. E. Prud'homme, *The formation of coupling agent monolayers on the surface of mica*, Polym. Compos., 2, vol. 5, **1984**, page 11-17.
69. P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Modified silicas for clean technology*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2, vol. 2, **2000**, page 101-110.
70. A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schoroden, *Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates – nanoscopic reactors coming of age*, Adv. Mater., 19, vol. 12, **2000**, page 1403-1419.
71. M. Etienne, A. Walcarius, Talanta, *Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium*, Talanta, 10, vol. 59, **2003**, page 1173-1188.
72. W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. VanRhijn, J. Bulle, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides*, J. Catal., 16, vol. 182, **1999**, page 156-164.
73. J. Kramer, W. L. Drissen, K. R. Koch, J. Reedijk, *Highly selective extraction of platinum group metals with silica-based (poly) amino ion exchangers applied to industrial metal refinery effluents*, Hydrometallurgy, 6, vol. 64, **2002**, page 59-68.
74. D. Brunel, *Functionnalized micell-templated silicas (MTS) and their use as catalyst for fine chemicals*, Microporous Mesoporous Mater., 18, vol. 27, **1999**, page 329-344.
75. V. Bartzoka, M. A. Brook, M. R. Mc Dermott, *Protein-silicone interactions: how compatible are the two species?*, Langmuir, 7, vol. 14, **1998**, page 1887-1891.
76. M. A. Ramos, M. H. Gil, E. Schacht, G. Matthys, W. Mondelaers, M. M. Figueiredo, *Physical and chemical characterisation of some silicas and silica derivatives*, Powder Technol., 11, vol. 99, **1998**, page 79-85.

77. D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *Application of solide-state NMR (^{13}C and ^{29}Si CP/MAS NMR) spectroscopy to the characterisation of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticules*, J. Polym. Sci. A, 3, vol. 36, **1998**, page 437-453.
78. E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerisation in polar media*, J. Coll. Interf. Sci., 14, vol. 167, **1998**, page 293-308.
79. C. Perruchot, M. A. Khan, A. Kamitsi, S. P. Armes, *Synthesis of well-defined polymer-grafted silica particules by aqueous ATRP*, Langmuir, 15, vol. 17, **2001**, page 4479-4481.
80. L. S. Penn, T. F. Hunter, Y. Lee, R. P. Quirk, *grafting rates of amine-functionnalized polystyrenes onto epoxidized silica surfaces*, Macromolecules, 15, vol. 33, **2000**, page 1105-1107.

Chapitre II: Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

- II.1. Introduction
- II.2. Définition des mélanges polymériques
- II.3. L'importance des mélanges de polymères
- II.4. Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA
- II.5. Le poly (styrène-co-acrylonitrile) (SAN)
 - II.5.1. Présentation du SAN
 - II.5.2. Structure du SAN
 - II.5.3. Synthèse du SAN
 - II.5.4. Mise en œuvre du SAN
 - II.5.5. Propriétés du SAN
 - II.5.6. Les applications du SAN
- II.6. Le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA)
 - II.6.1. Présentation de l'EVA
 - II.6.2. Structure de l'EVA
 - II.6.3. Synthèse de l'EVA
 - II.6.4. Mise en œuvre de l'EVA
 - II.6.5. Propriétés de l'EVA
 - II.6.6. Les applications de l'EVA
- II.7. L'incompatibilité des mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA
- II.8. Cristallisation, morphologie et propriétés des mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA
 - II.8.1. Cristallisation des mélanges
 - II.8.2. Morphologie des mélanges
 - II.8.3. Propriétés mécaniques des mélanges
- II.9. Compatibilisation des mélanges
 - II.9.1. Objectifs de la compatibilisation
 - II.9.2. Les différentes méthodes de compatibilisation
 - II.9.3. Principe d'utilisation d'un copolymère préformé
 - II.9.4. Influence de la nature du copolymère
 - II.9.5. Principe de la compatibilisation réactive in - situ
 - II.9.6. Architecture des compatibilisants formés
 - II.9.7. Compatibilisation des mélanges SAN/élastomère et SAN/EVA

Conclusion

Références bibliographiques

Chapitre II

Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

II.1. Introduction

La réalisation des mélanges de polymères s'avère, désormais, la stratégie la plus convenable d'un point de vue prix et temps pour l'obtention de nouveaux matériaux puisqu'il est moins onéreux et plus rapide de mélanger des polymères que de développer des monomères ou de nouvelles méthodes de polymérisation. Les mélanges de polymères offrent également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Aussi, les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liées soit aux produits soit aux producteurs¹.

Les polymères conduisent rarement à des mélanges miscibles et leur miscibilité dépend à la fois de leur structure et de leur masse molaire. Idéalement, deux ou plusieurs polymères peuvent être mélangés pour former une large variété de morphologies statistiques ou bien structurées et ce afin d'obtenir des produits qui potentiellement devraient offrir des combinaisons désirables de caractéristiques. Mais, en pratique il est très difficile d'avoir ces combinaisons potentielles par de simples mélanges, du fait de certains problèmes fondamentaux et inhérents et certaines situations à l'interface qui rendent la réalisation des mélanges une opération moins profitable. Fréquemment, les deux polymères sont thermodynamiquement immiscibles, ce qui exclut la génération de véritables produits homogènes. Ceci ne constitue pas souvent un problème puisque on désire généralement avoir des produits à deux phases, mais pour cela, il est impératif que leur caractère synergétique soit révélé. De ce fait, la maîtrise des lois thermodynamiques qui régissent ces systèmes est la clé de la compréhension de leur comportement et propriétés^{2,3}.

II.2. Définition des mélanges polymériques

On appelle un mélange de polymère tout mélange constitué d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation⁴.

Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation^{5,6}.

II.3. L'importance des mélanges de polymères

Les raisons liées à la préparation d'un mélange bien déterminé consistent en :

- ✓ Développement d'un matériau répondant à des exigences précises ;
- ✓ Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher ;
- ✓ L'amélioration d'une propriété spécifique ;
- ✓ Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications demandées ;
- ✓ Recyclage des rebuts industriels.

Par ailleurs, les raisons reliées aux transformateurs se résument essentiellement en :

- ✓ Une meilleure transformabilité et uniformité du produit.

II.4. Les mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

Le poly (styrène-co-acrylonitrile) (SAN) est un polymère thermoplastique polaire présentant une transparence élevée, un brillant excellent, une résistance mécanique élevée et une bonne résistance chimique. Malheureusement, ce copolymère a tendance à jaunir et à «brûler» au cours de son traitement, conduisant à une fragilisation du matériau. Une façon d'améliorer ses propriétés mécaniques est d'y incorporer des petites inclusions d'un élastomère comme l'éthylène-propylène diène monomère (EPDM) et le poly (éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA). Grâce à ses propriétés viscoélastiques, l'EVA absorbe et dissipe l'énergie mécanique reçue lors des chocs. Ceci conduit à une augmentation de la déformation à la rupture du matériau. Cependant, le mélange brut des deux polymères est à priori incompatible et non miscible. L'incompatibilité du SAN et de l'EVA provient des différences de structure et des températures de fusion et de cristallisation. Pour en améliorer les performances, il faut ajouter un compatibilisant. Celui-ci apporte une meilleure cohésion, donne un produit qui résiste à la dégradation, se met en œuvre facilement, est résistant aux chocs.

II.5. Le poly (styrène-co-acrylonitrile) (SAN)

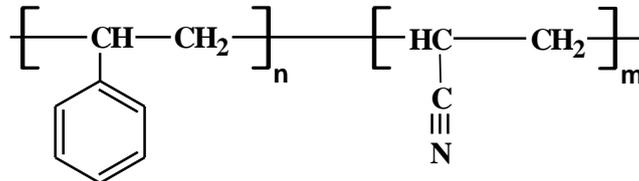
II.5.1. Présentation du SAN

Le copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) est issu du styrène et de l'acrylonitrile (AN). Ce matériau thermoplastique semi-technique fait partie de la famille des styréniques, comme le polystyrène homopolymère (PS cristal et le PS-choc) ou copolymère bloc tels que : le styrène-butadiène (SB)⁷. L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), l'acrylonitrile-styrène-acrylate

(ASA), etc... Il est très rigide et plus dur que le PS. Le SAN est produit depuis le début des années 1950⁸.

II.5.2. Structure du SAN

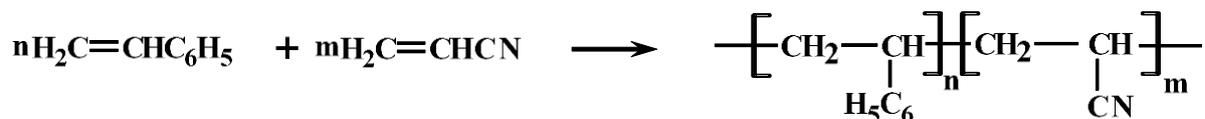
La formule moléculaire du SAN est schématisée dans la [Figure II.1](#) :



[Figure II.1](#). Formule chimique du SAN⁹

II.5.3. Synthèse du SAN

Le SAN est un copolymère préparé à partir des monomères de styrène et d'acrylonitrile ([Figure II.2](#)). Le polymère peut être produit par la polymérisation en émulsion, en masse ou bien en solution. Le styrène-acrylonitrile contient généralement entre 20 et 30 % d'acrylonitrile. La teneur d'acrylonitrile dans la composition du SAN influence ses propriétés finales telles la résistance à la traction, l'élongation, la température ainsi que la chaleur de déformation. Ces propriétés augmentent avec l'augmentation de la quantité d'acrylonitrile dans le copolymère. Le copolymère de SAN est un matériau linéaire, amorphe avec une bonne résistance thermique, supérieure à celle du polystyrène pur. Le SAN est un polymère transparent mais qui peut avoir une couleur jaune à mesure que le contenu en acrylonitrile augmente¹⁰. La synthèse du copolymère de styrène acrylonitrile est présentée dans la [Figure II.2](#) :



[Figure II.2](#). Synthèse du copolymère de styrène-acrylonitrile¹¹

II.5.4. Mise en œuvre du SAN

Avant toute mise en œuvre, le SAN, légèrement hygroscopique, doit être étuvé à 100 °C pendant 24 h. Le SAN peut se mettre en forme par extrusion, injection, thermoformage et par soufflage. En injection-moulage, les températures sont comprises entre 230 °C et 320 °C. La température du moule doit être comprise entre 40 °C et 70 °C. En extrusion, la température de travail se situe dans la gamme 230 °C – 250 °C en sortie de filière¹².

II.5.5. Propriétés du SAN

Parmi les principales propriétés du SAN, on trouve :

- ✓ Une haute transparence ;
- ✓ Une meilleure tenue chimique et thermique que le PS ;
- ✓ Une rigidité et une dureté de surface plus élevées et une meilleure résistance aux rayures que le PS ;
- ✓ Le SAN est une matière transparente très semblable au polystyrène (PS) mais qui présente des caractéristiques complémentaires de résistance aux rayures le rend adapté aux présentoirs des points de vente et aux articles cosmétiques ;
- ✓ Le SAN est également disponible dans différentes variantes de teinte bleue. Des grades stables aux UV sont également disponibles, puisque le SAN standard n'est pas approprié pour un usage à l'extérieur.

II.5.6. Les applications du SAN

Les applications typiques du SAN sont les suivantes :

- ✓ Pièces de réfrigérateurs
- ✓ Séparateurs d'étagères
- ✓ Protections de lampes
- ✓ Conditionnements de produits cosmétiques
- ✓ Ustensiles de cuisine.

II.6. Le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA)

II.6.1. Présentation de l'EVA

Le copolymère éthylène-acétate de vinyle ou l'EVA est issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle. Il est très flexible et prend l'aspect de caoutchouc. L'EVA est fabriquée depuis le début des années 1950^{13,14}.

II.6.2. Structure de l'EVA

L'EVA est un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VA), la quantité d'éthylène variant entre 60 et 90%. Pour les applications alimentaires, la teneur en VA varie de 5 à 20%. L'acétate de vinyle est une molécule polaire et l'insertion de ces monomères polaires dans la chaîne principale d'éthylène abaisse la cristallinité, améliore la flexibilité et résulte en de meilleures propriétés barrière à l'eau du film. Lorsque la teneur en VA augmente, la

crystallinité du film diminue mais sa densité augmente en contrepartie¹⁴. La structure de l'EVA est schématisée dans la Figure II.3 :

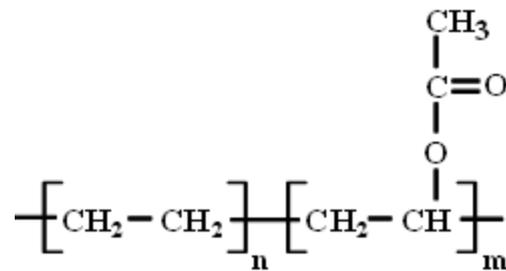


Figure II.3. Structure de l'EVA¹³

II.6.3. Synthèse de l'EVA

L'EVA est le produit de la copolymérisation de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VA). Avec l'augmentation de la proportion de comonomère polaire VA, les produits passent de polyéthylène modifié à des produits analogues aux caoutchoucs. L'EVA est principalement reconnue pour sa flexibilité et sa ténacité (même à basses températures), les caractéristiques d'adhérence et de résistance à la fissuration sous contrainte. Par rapport au polyéthylène basse densité, l'EVA est plus polaire et moins cristallin en raison des groupes acétate. La Figure II.4 montre la synthèse de l'EVA^{13,15} :

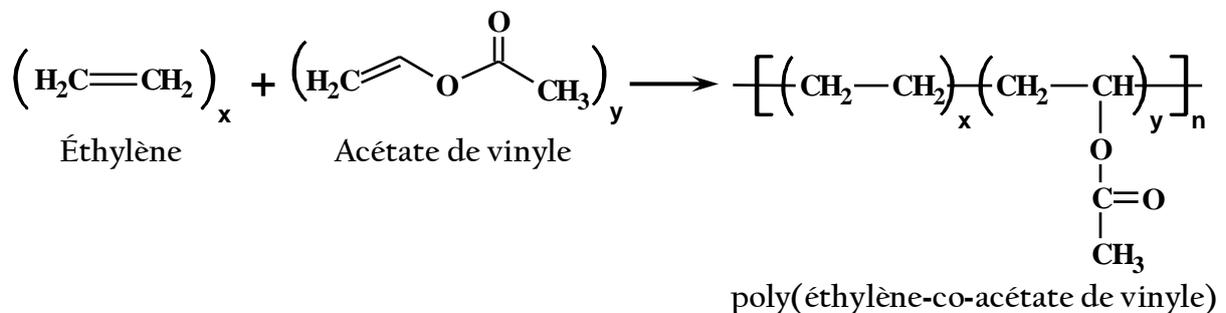


Figure II.4. Synthèse de l'EVA¹³

II.6.4. Mise en œuvre de l'EVA

Le copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle est utilisé pur ou en mélange avec des matières thermoplastiques ou des hydrocarbures paraffinés. Il sert notamment à la préparation de colles du type « Hot-Melt ». Il est également utilisé comme couche adhésive entre un polyéthylène et un polyamide dans la fabrication de multicouches PE/PA pour l'agroalimentaire. Le Tableau II.1 montre les différents procédés de la mise en œuvre de l'EVA^{13,16}.

Tableau II.1. Différents procédés de la mise en œuvre de l'EVA¹³

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Extrusion	190 à 220	Les extrusions par soufflage qui permettent l'obtention de corps creux se font à 200 °C. Ce procédé permet de réaliser les réservoirs à carburant pour l'automobile par exemple.
Injection	170 à 250	La température d'utilisation dépend de la densité de la matière.
Enduction	280 à 320	Ce procédé est surtout utilisé avec du polyéthylène basse densité sur les supports lisses.
Frittage	250	Le frittage est utilisé pour revêtir l'intérieur ou l'extérieur de tuyaux.
Projection	280 à 320	Procédé utilisé pour le revêtement : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Revêtement au chalumeau par injection de poudre plastique dans la flamme et projection sur des objets froids. ▪ Revêtement par fluidification dans un nuage de poudre de plastique sous forme de lit fluidisé. ▪ Revêtement par projection avec pistolet à charges électrostatiques.
Soudage	/	Soudage au chalumeau à l'aide d'un gaz chaud (air ou azote) pour les pièces de chaudronnerie ou par application d'éléments chauds pour les films. Les ultra-sons sont aussi utilisés.

II.6.5. Propriétés de l'EVA

L'incorporation du vinyle acétate dans le squelette du polymère de l'éthylène réduit encore la cristallinité du polymère. Chaque groupe latéral de l'acétate empêche quatre atomes de carbone de chaque côté de celui-ci de pénétrer dans les cristaux de polyéthylène. Ainsi, lorsque la teneur en acétate de vinyle est augmentée jusqu'à 45 % en poids (environ 26 % en moles) la cristallinité diminue à zéro. Les groupes acétate ont donc un effet plastifiant sur le polymère, car ils réduisent le taux de cristallinité. Cet effet est amélioré car ils augmentent également la distance entre les chaînes de polymère. Le changement de cristallinité affecte directement de nombreuses propriétés physiques. Le point de fusion, la limite d'élasticité à la traction, la dureté et la rigidité sont réduits. Les copolymères EVA avec une teneur faible en acétate de vinyle (10-30 %) sont des polyéthylènes thermoplastiques

semi-cristallins. Lorsque la teneur en VA augmente les polymères deviennent plus flexibles et plus extensibles, ce qui permet une meilleure tenue aux chocs même à basse température. Ils ont des propriétés mécaniques similaires au caoutchouc naturel, ils peuvent ainsi développer de fortes contraintes aux forts allongements. Les copolymères avec 50-70 % de VA sont des caoutchoucs amorphes avec un allongement élevé mais une faible résistance à la traction. Dans ces compositions, la rigidité des copolymères EVA est minimale. Les températures de transition vitreuse des copolymères augmentent progressivement jusqu'à environ -40 °C à 50 % d'acétate de vinyle.

La transparence augmente avec l'augmentation de teneur en comonomère VA, le produit devient un caoutchouc élastique et la résistance à la traction passe par un maximum. Les copolymères avec 10 % en poids de VA sont plus transparent, très flexible et plus souple que le PEBD. Ils sont particulièrement utiles pour l'isolation des câbles électriques. Entre 15 et 30 % en poids de VA, les produits sont comparables au PVC plastifié, ils sont ainsi très souples et assez flexibles. Les copolymères contenant 30 à 40 % en poids de VA sont élastiques. Leurs propriétés adhésives sont en étroite relation avec la polarité de ce dernier. Cette résine devient particulièrement utile pour les revêtements. Les copolymères avec 70 à 95 % en poids de VA sont utilisés pour la fabrication de peintures en émulsion, des adhésifs et des revêtements.

L'EVA est résistant aux acides minéraux dilués, les substances alcalines, les alcools, les huiles et les graisses, détergents, mais pas à des acides minéraux concentrés, les cétones et les hydrocarbures aromatiques ou chlorés. L'augmentation de la teneur en VA diminue l'indice de fluidité^{13,16}.

II.6.6. Les applications de l'EVA

L'EVA est retrouvé dans de nombreux secteurs d'activité comme l'emballage, l'alimentaire, le médical, l'automobile. Il est aussi très utilisé dans l'industrie du verre, principalement pour la création de verres feuilletés (communément appelés verres laminés). Dans l'industrie de la lamination du verre, l'EVA est principalement utilisé, en tant qu'adhésif, pour remplacer des matières telles que le poly (butyral vinylique) (PVB)¹³.

II.7. L'incompatibilité des mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés du mélange SAN/EVA 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.

Des mesures viscométriques et IR-TF ont été effectuées sur ce système. Les études IR-TF ont montré l'absence d'interactions spécifiques entre les composants. Dans ces études, les aspects interfaciaux tels que la largeur de l'interface n'ont pas été abordés, bien que l'interface décide des propriétés du mélange final. Si les détails de l'interface sont disponibles, une compatibilité adéquate peut être utilisée pour contourner le problème, d'où la nécessité d'une telle étude¹⁷.

Les études de Ramya et al.¹⁷ confirme que le mélange SAN/EVA est hautement non miscible pour lequel le paramètre d'interaction hydrodynamique est très petit, ce qui signifie que les deux composants SAN et EVA sont incompatibles comme illustrer dans le [Tableau II.2](#).

Tableau II.2. Paramètre géométrique γ et paramètre d'interaction hydrodynamique α pour les mélanges SAN/EVA¹⁷

SAN/EVA	Paramètre géométrique γ	Paramètre d'interaction hydrodynamique α
80/20	-3.67	-0.00148
50/50	-5.15	-0.00144
20/80	-8.35	-0.00072

II.8. Cristallisation, morphologie et propriétés des mélanges SAN/élastomères et SAN/EVA

II.8.1. Cristallisation des mélanges

Les mélanges SAN/EVA 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 co-cristallisation n'a lieu dans les mélanges SAN/EVA, 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.

Ramya et al.¹⁷ ont étudié les mélanges SAN/EVA par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ils ont décelé pour le cas des mélanges de composition 80/20, 50/50 et 20/80 deux températures de transition vitreuse claires. Il est à noter que les T_g du SAN et de l'EVA sont de 100 °C et -40 °C, respectivement ([Figure II.5](#)).

II.8.2. Morphologie des mélanges

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 SAN, alors que dans le cas d'une matrice EVA, la morphologie la plus fine est observée pour le SAN de plus faible viscosité. Généralement, la phase minoritaire est dispersée sous forme de particules sphériques dans la matrice¹⁸.

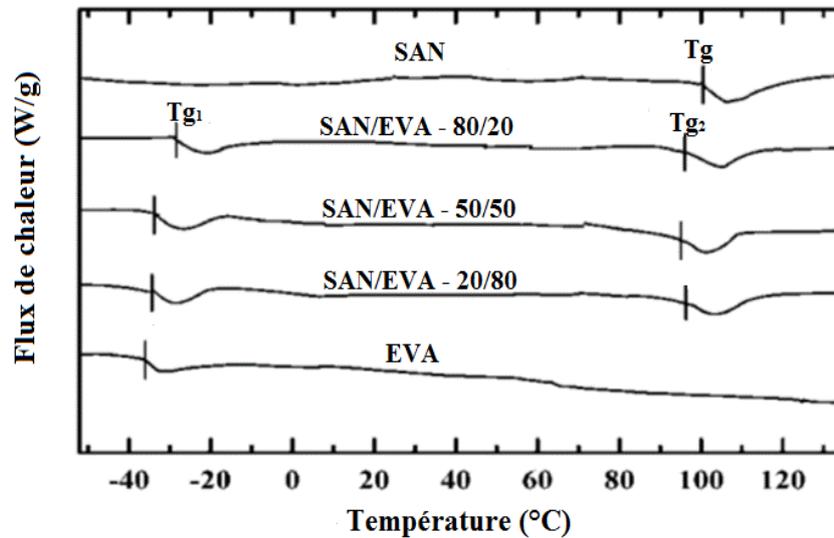


Figure II.5. Analyses de DSC de SAN, d'EVA et des mélanges de SAN/EVA :
80/20, 50/50 et 20/80 compositions¹⁷

La Figure II.6 montre les images MEB des mélanges SAN/EVA de composition 80/20, 50/50 et 20/80. Ainsi comme en témoigne les images, il y a absence d'interaction entre les polymères constitutifs entraînant une immiscibilité totale du mélange. Cette morphologie en phase séparée est constituée de micro-domaines de parties vitreuses du SAN et de l'EVA caoutchouteux¹⁷.

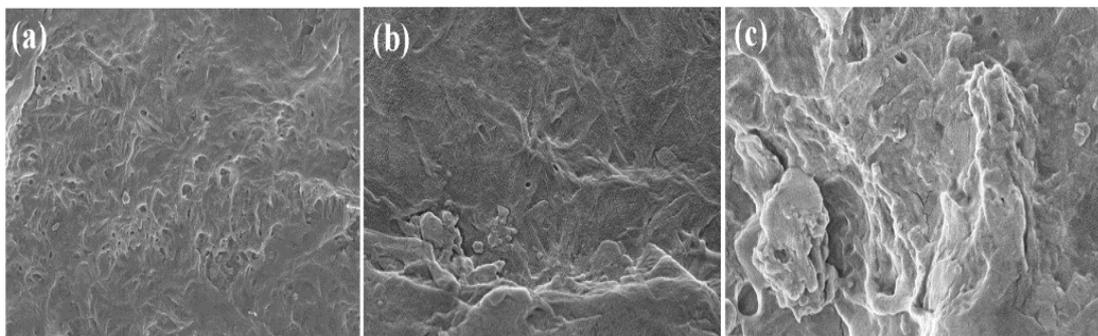


Figure II.6. Images MEB des mélanges SAN/EVA de composition : (a) (80/20), (b) (50/50) et
(c) (20/80)¹⁷

II.8.3. Propriétés mécaniques des mélanges

Kratofil et al.¹⁹ ont observé que la tendance générale dans les mélanges SAN/EPDM est une augmentation de l'allongement à la rupture (Figure II.7) et une diminution de la résistance à la traction (Figure II.8) avec une augmentation de la teneur en EPDM dans les mélanges. En comparant tous les types de mélanges, il est possible d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques pour les mélanges préparés avec le copolymère de polystyrène (HIPS) comme agent compatibilisant. L'ajout du HIPS et d'une petite fraction (8 % en poids) de caoutchouc butadiène devraient permettre de bonnes interactions avec le SAN et l'EPDM. Les séquences butadiène du HIPS créeront des interactions avec la phase caoutchoutique (EPDM), tandis que le styrène du PS réagira avec le SAN. De cette manière, le HIPS contribue à une meilleure compatibilité des mélanges SAN/EPDM.

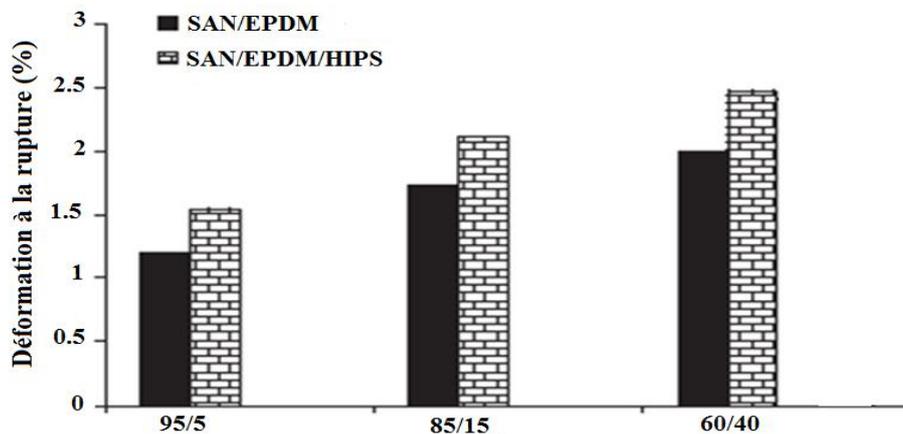


Figure II.7. Déformation à la rupture des mélanges SAN/EPDM étudiés¹⁹

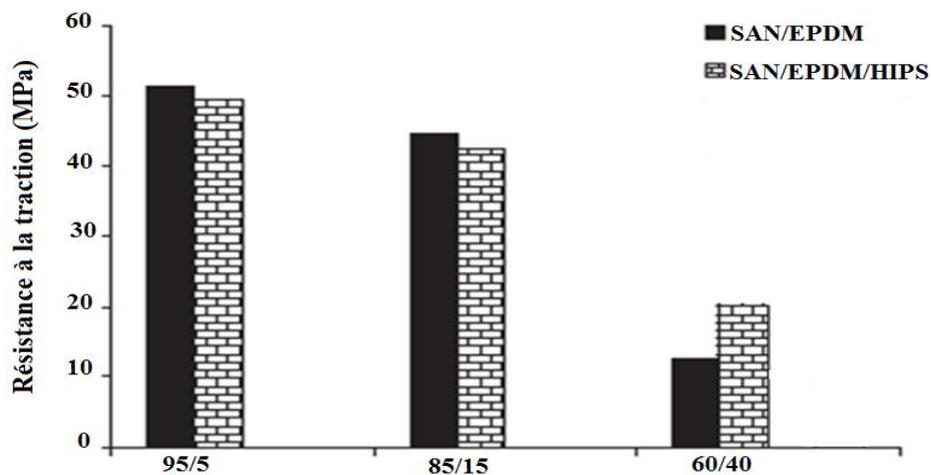


Figure II.8. Résistance à la traction des mélanges SAN/EPDM étudiés¹⁹

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 d'EVA dans le SAN permet d'obtenir une augmentation de la résistance aux chocs du SAN à basse température^{20,21}.
- ✓ L'incorporation d'un pourcentage de SAN dans l'EVA donne un EVA plus transparent, mais moins résistant à la fissuration sous contrainte environnementale.

Globalement les mélanges polymériques à base de SAN et d'EVA, montrent une augmentation rapide dans l'allongement à la rupture qui est attribuée au caractère élastomérique de l'EVA.

II.9. Compatibilisation des mélanges

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.

II.9.1. 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.

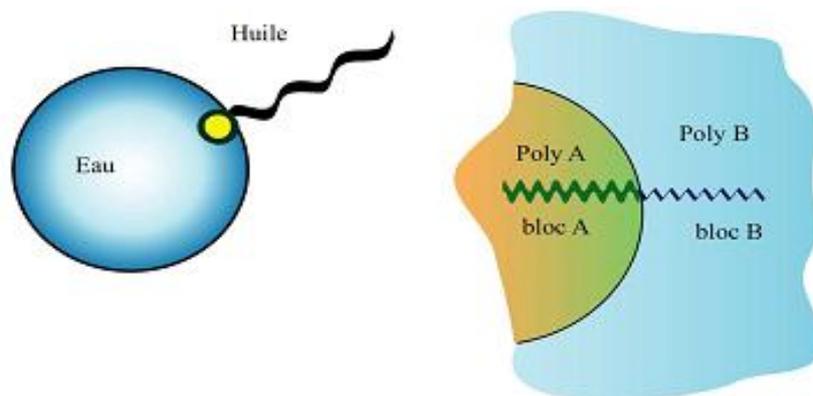
II.9.2. Les différentes méthodes de compatibilisation

Les deux stratégies les plus fréquemment utilisées dans la compatibilisation des mélanges de polymères non miscibles sont :

- ✓ L'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structures adaptées, susceptible d'interagir avec chacune des phases en présence ;
- ✓ La formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les phases au cours de la préparation du mélange.

II.9.3. Principe d'utilisation d'un copolymère préformé

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide comme illustré dans la [Figure II.9](#). Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases afin d'interagir avec les constituants du mélange. Dans cette voie de compatibilisation, un phénomène important doit être pris en compte : celui de la diffusion du copolymère à l'interface liquide/liquide ; en effet, la mobilité de ce dernier, dans le milieu fondu, est beaucoup plus réduite. Le choix du copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange. Les copolymères sont considérés comme agents interfaciaux vrais, puisqu'ils tendent à se concentrer et à agir à l'interface comme émulsifiants.



[Figure II.9](#). Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce actives en surface d'un mélange²²

II.9.4. Influence de la nature du copolymère

Pour les mélanges à compatibiliser, le choix du comptabilisant est basé sur la miscibilité des séquences de ce dernier avec les composants du mélange. De même, la faible masse molaire des chaînes de cet agent compatibilisant va faciliter leur diffusion dans le milieu fondu (viscosité élevée) et va privilégier leur accessibilité et leur concentration dans les zones d'interaction c'est-à-dire l'interface entre les deux phases du mélange²³. La solubilité des séquences du compatibilisant dans les homopolymères, est un facteur clef, elle contrôle la morphologie du mélange, sa stabilité ainsi que l'adhésion à l'interface. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface. Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les chaînes de copolymère

statistiques se positionnent de façon désordonnée. De ce fait, la couche de copolymère à l'interface a tendance à s'épaissir quand les taux de copolymère statiques dans le mélange augmentent^{24,25}.

En comparant les effets des copolymères dibloc et tribloc, il a été mis en évidence qu'un copolymère dibloc était plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire. Par contre, l'utilisation d'un copolymère tribloc donne de meilleurs résultats sur les propriétés mécaniques²⁶ et la stabilisation de la morphologie²⁷. Ceci pourrait résulter de la différence d'ancrage de ces deux types de copolymères à l'interface (Figure II.10). Tous les copolymères dibloc n'ont pas forcément le même effet compatibilisant. Un copolymère symétrique (même longueur de blocs) semble plus efficace qu'un copolymère dissymétrique²⁸.

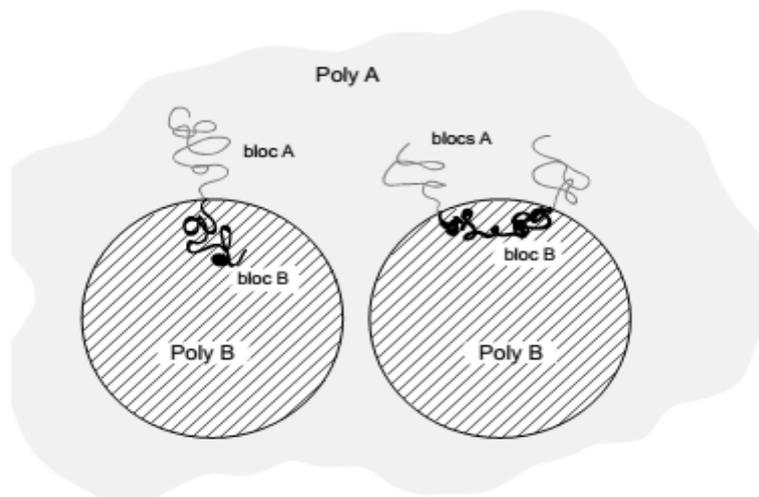


Figure II.10. Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface²²

II.9.5. Principe de la compatibilisation réactive in-situ

La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère bloc ou greffé par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases. Les effets sur la tension interfaciale et la taille de la phase dispersée sont identiques à ceux observés en compatibilisation non réactive.

II.9.6. Architecture des compatibilisants formés

Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisants qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation²⁹. Les deux caractéristiques principales de ces réactions sont les suivantes :

- ✓ Les groupements fonctionnels impliqués sont hautement réactifs et stables dans les conditions de mise en œuvre ;
- ✓ La réaction est rapide, faiblement exothermique et irréversible.

II.9.7. Compatibilisation des mélanges SAN/élastomère et SAN/EVA

Les mélanges non miscibles sont connus pour avoir des propriétés qui combinent celles des deux polymères et également pour avoir des structures séparées avec des domaines formés de manière prédominante à partir des composants individuels. L'énergie interfaciale entre deux polymères peut être réduite par addition d'un agent compatibilisant, tel qu'un copolymère greffé, où ils auront tendance à s'accumuler, orienter ou relier l'interface entre les polymères dans les mélanges et améliorer la compatibilité et l'adhérence.

Le compatibilisant optimal doit être situé à l'interface et son rôle est d'établir une interaction avec les deux polymères, qui peut être prédite en fonction des valeurs d'énergie de surface interfaciale. Les travaux de Ptiček et al.³⁰ ont démontré que la présence des copolymères greffés en tant qu'agents de compatibilités dans les mélanges SAN/EPDM conduit à la formation d'une morphologie homogène avec une distribution uniforme de la taille des particules. Cette étude a conclu que la condition optimale des paramètres d'adhésion est obtenue dans des mélanges préparés avec le copolymère greffé contenant le coagent cyanurate de triallyle TAC (SAN/EPDM/g-(EPDM-g-PS)). Les micrographies des surfaces fracturées cryogéniquement des mélanges étudiés de compositions 95/5/5 et 90/10/5 sont présentées dans la [Figure II.11](#). L'inspection des micrographes (a) et (b) indique deux phases où l'EPDM constitue la phase discontinue. La surface est très rugueuse et le manque d'uniformité dans la distribution de la taille des particules est présent. La tension interfaciale élevée entre les phases SAN et EPDM entraîne une morphologie grossière, tel que la taille de la phase dispersée (caoutchouc) varient de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, comme le montrent les micrographes (a) et (b). Afin d'abaisser la tension interfaciale, un copolymère greffé est ajouté en tant qu'agent compatibilisant aux mélanges et la morphologie de ces mélanges est présentée sur les micrographes (c)-(d). Les mélanges compatibilisés montrent une distribution plus homogène de l'EPDM dans la matrice SAN. En outre, on peut voir que la taille de la phase dispersée (EPDM) est diminuée avec l'ajout du copolymère greffé. Aucune séparation de phase n'est présente et la distribution granulométrique est plus uniforme du fait de la réduction de la tension interfaciale entre les phases.

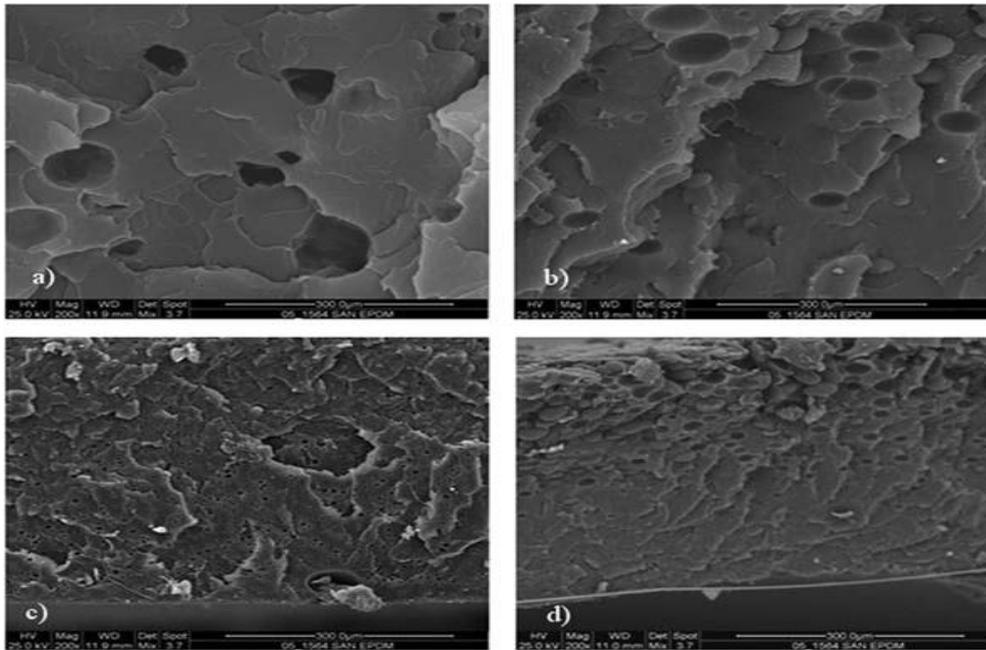


Figure II.11. Micrographies SEM des mélanges SAN/EPDM/EPDM-g-PS : (a) 95/5, (b) 90/10, (c)90/5/5, (d) 90/10/5³⁰

Les mesures des températures de transition vitreuse (T_g) ont été utilisées pour étudier la miscibilité des mélanges SAN/EPDM/EPDM-g-PS, du fait que l'écart entre les valeurs de T_g de l'EPDM et du SAN est suffisamment important. Les valeurs de T_g des composants purs et des mélanges sont présentées dans le [Tableau II.3](#). Il existe deux températures bien distinctes, la plus basse étant caractéristique de la phase EPDM ($-53\text{ }^\circ\text{C}$) et la température la plus élevée ($104\text{ }^\circ\text{C}$) est caractéristique de la phase SAN. Des changements notables des températures de transitions vitreuses sont observés pour les mélanges purs SAN/EPDM des deux compositions. Cependant, l'addition des copolymères greffés diminue de manière significative les T_g des mélanges étudiés. La T_g de l'EPDM se déplace vers $30\text{ }^\circ\text{C}$ et celle du SAN jusqu'à $70\text{ }^\circ\text{C}$. De plus, les résultats ne révèlent aucun nouveau pic qui pourrait correspondre à la phase du copolymère greffé. Cela signifie qu'aucune nouvelle phase isolée n'a pu être formée dans les mélanges SAN/EPDM et il est supposé que le copolymère greffé situé à l'interface entre les deux constituants SAN et EPDM a significativement amélioré l'adhérence entre les phases.

D'après Chiantore et al.³¹ la dégradation thermique des mélanges contenant le SAN et l'EPDM est influencée par le niveau de dispersion d'une phase dans une autre. Lorsque les deux composants sont mélangés au niveau moléculaire, comme le cas de l'EPDM-g-SAN, les transferts de radicaux d'une structure à l'autre sont favorisés. En conséquence, les scissions de chaînes augmentent et la quantité des composés volatils à faible poids moléculaire diminue.

Cela pourrait s'expliquer par la réduction de la dépolymérisation des chaînes macromoléculaire du SAN, ainsi que par l'augmentation des scissions de chaînes de l'EPDM.

Tableau II. 3. Températures de transition vitreuse des mélanges SAN/EPDM/EPDM-g-PS²⁷

Echantillon	Tg ₁ (°C)	Tg ₂ (°C)
EPDM	-53,61	/
SAN	/	104,26
SAN/EPDM (95/5)	-50,68	94,27
SAN/EPDM/EPDM-g-PS (95/5/5)	-35,40	71,96
SAN/EPDM (90/10)	-51,21	89,27
SAN/EPDM/EPDM-g-PS (90/10/5)	-30,11	70,23

Taheri et al.³² ont préparés des mélanges SAN/EPDM en utilisant des coagents par mélange à sec. Les coagents sont l'acrylonitrile/EPDM/styrène noté Centrex, et l'EPDM-g-MAH noté EPMMA. La résistance aux chocs et les micrographies MEB des mélanges SAN/EPDM, SAN/EPDM/(acrylonitrile/EPDM/styrène) et SAN/EPDM/(EPDM-g-MAH) ont montré que le Centrex et l'EPMMA peuvent être de bon coagent pour la compatibilité des phases SAN et EPDM initialement immiscibles. L'addition des coagents réduit la taille de la phase dispersée, conférant ainsi une meilleure adhérence et de bonnes propriétés mécaniques. Les mélanges ont montré un comportement ductile (augmentation de l'allongement à la rupture) lors des essais de traction et aucun défaut pendant les essais aux chocs. Les résultats montrent que les mélanges SAN/EPDM/Centrex présentent la contrainte à la rupture la plus élevée et les mélanges SAN/EPDM/EPMMA la résistance aux chocs la plus importante.

Une autre étude menée par Ptiček et al.³³ a porté sur l'utilisation du HIPS comme agent compatibilisant. Ce dernier réduit considérablement la taille des particules de la phase dispersée dans les mélanges SAN/EPDM. La présence du compatibilisant a conduit à une morphologie très fine et une compatibilité améliorée. L'étude a permis de mettre en évidence la formation d'un copolymère greffé concentré sous forme d'une interphase entre les deux polymères.

D'après l'analyse mécanique dynamique des mélanges, la température de transition vitreuse de la phase EPDM a été augmentée de -50 °C à -40 °C, tandis que celle de la phase SAN a été réduite de 109 °C à 104 °C avec l'ajout d'une teneur de 5 % en HIPS indiquant une meilleure adhésion entre les deux phases.

Les mêmes auteurs³⁴ ont investigué l'effet de l'ajout du HIPS sur la réduction de la taille des particules de la phase dispersée. L'étude a permis de montrer la présence d'une morphologie plus fine dans les mélanges SAN/EPDM. La présence de cet agent compatibilisant a induit la formation d'une concentration élevée de copolymère greffé au cours du traitement des mélanges, contribuant en outre à l'homogénéité des mélanges.

Afin d'élucider les réactions et les interactions qui ont été établies au cours du processus d'extrusion, les mélanges SAN/EPDM sont soumis à une opération d'extraction sélective au solvant puis analysés par spectroscopie IR-TF. Le SAN a été séparé en dissolvant le mélange à chaud dans le méthanol et l'acétone, puis l'EPDM a été dissous dans l'hexane et le copolymère greffé dans le THF, et la partie restante sous forme de gel est supposée être le copolymère EPDM-g-SAN. Dans la **Figure II.12** sont présentés les spectres IR-TF de l'EPDM, du SAN et du copolymère EPDM-g-SAN. Les bandes positionnées à 1374 et 1460 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons C-CH₃ des séquences propylène et -CH des groupes méthylènes du caoutchouc. Le SAN montre une bande d'absorption vers 2237 cm^{-1} et qui correspond aux vibrations d'élongation des groupes -CN. Les bandes à 1453 et 1493 cm^{-1} sont la conséquence de la présence du noyau aromatique dans la structure du copolymère. D'autre part, l'EPDM-g-SAN exhibe les vibrations caractéristiques des deux polymères avec une légère diminution de l'intensité des absorbances des groupes cyanure et du cycle aromatique. En revanche, une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption du carbone tertiaire indique qu'une réaction de greffage a eu lieu pendant le processus de transformation.

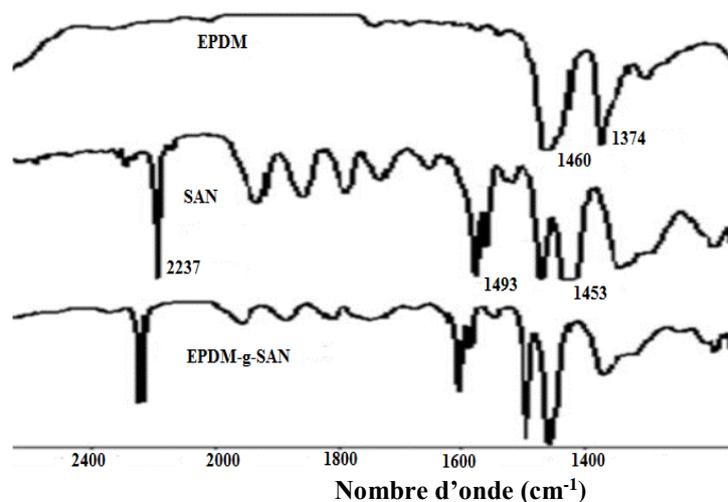


Figure II.12. Spectres IR-TF d'extraction de SAN, EPDM et copolymère greffé à partir du mélange extrudé SAN/EPDM³⁴

Conclusion

L'utilisation des mélanges de polymères afin d'améliorer les propriétés des produits finis a participé significativement dans l'augmentation de la production des matières plastiques. Ces mélanges de polymères, dont les propriétés peuvent être très supérieures à celles des constituants. Les performances des mélanges polymériques dépendent fortement des interactions entre les constituants. La majorité des mélanges de polymères se caractérise par une structure multiphasée. Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une «compatibilisation» est nécessaire. Cette dernière est un processus physique ou chimique qui vise à modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères immiscibles et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases présentent.

En raison du paramètre d'interaction hydrodynamique très faible, le mélange SAN/EVA est incompatible. L'ajout d'un agent compatibilisant dans le mélange est alors plus que nécessaire afin de développer des matériaux aux propriétés nouvelles ou améliorées.

Références bibliographiques

1. P. L. Corroller, *Mélanges de polymères à gouttes composites : application recyclage*, mémoire de magister, université de Montréal, Canada, **2010**, 171 p.
2. S. Djellali, *Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA*, thèse de doctorat en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2014**, 107 p.
3. D. R. Paul, S. Newman, *Interfacial agents, compatibilizers for polymer blends*, Edition Academic Press, New York, USA, **1978**, page 35-62.
4. L. A. Utracki, *Melt flow of polymer blends*, Polym. Eng. Sci., 11, vol. 123, **1983**, page 602-609.
5. M. M. Coleman, J. F. Graf, P. Painter, *Specific interactions and the miscibility of polymer blends*, Taylor & Francis, New York, **1991**, page 20-46.
6. V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini, *Effects of composition and transesterification catalysts on the physico-chemical and dynamic properties of PC/PET blends rich in PC*, Polymer, 24, vol. 45, **1997**, page 6623–6633.
7. Fiche technique du Copolymère Styrène Acrylonitrile (SAN) fournie par la société "SENSUS", Germany, **2007**. [En ligne], consulté le 2 février 2019. www.SENSUS.com
8. C. A. Harper, E. M. Petrie, *Plastics materials and processes*, a concise encyclopedia Edition John Wiley & Sons, New Jersey, USA, **2003**.
9. A. W. Johnson, *Invitation à la chimie organique*, Edition Jones and Bartlett, Paris, France, **2002**.

10. M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Edition Dunod, Paris, **2002**, 559 p.
11. M. Guessoum, *Contribution à l'étude des effets des réactions de transésterification en présence d'un titanate sur les propriétés du système PC/PET*, thèse de doctorat en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2007**.
12. L. Leibler, *Thermodynamique des mélanges de polymères – Aspect théorique -Diagramme de phase*, Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris, **2003**.
13. J. P. Mercier, E. Maréchal, *Chimie des polymères : synthèse, réactions, dégradations*, PRUP Presses polytechniques, Amazon, France, **1996**, 448 p.
14. D. G. Dikobe, A. S. Luyt, *Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites*, Express. Polym. Lett., 3, vol. 3, **2009**, pages 190-199.
15. Le polyéthylène et le poly(éthylène-co-acétate de vinyle). [En ligne], consulté le 9 septembre 2019. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H140/t6.pdf>
16. X. W. Zhiming, *Synthesis of light-selective poly(ethylene-co-vinyl acetate) nanofilms in supercritical carbon dioxide*, thèse de doctorat, université de Western Ontario, Canada, **2008**, 196 p.
17. P. Ramya, D. Meghala, T. Pasang, C. Ranganathaiah, *Experimental determination of interface widths in binary polymer blends from free volume measurements*, Polymer, 28, vol. 53, **2012**, page 4539-4546.
18. M. Fujiyama, Y. Kawasaki, *Rheological properties of polypropylene/high density polyethylene blends melts*, J. Appl. Polym. Sci., 2, vol. 42, **1991**, page 467-480.
19. L. J. Kratofil, A. Pticek, Z. Hrnjak-Murgic, J. Jelencic, M. Mlinac-Misak, *Compatibilization effects in SAN/EPDM blends prepared by reactive extrusion*, J. Elastom. Plast, 4, vol. 39, **2007**, page 371-381.
20. J. Teh, A. Rudin, J. Kening, *A review of PP/PE blends and their compatibilization*, Adv. Polym. Tech., 1, vol. 13, **1994**, page 1-23.
21. V. Floris, S. Stechur, E. Ki, *The mechanical behavior of blends of PP/PE and an ethylene-propylene block copolymer*, J. Appl. Polym. Sci., 15, vol. 45, **1992**, page 1789-1798.
22. A. Colbeaux, *Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive*, thèse de doctorat en sciences appliquées, université INSA Lyon, France, **2001**, 196 p.
23. L. A. Utraki, D. Walsh, *Commercial polymer blend*, ACS Symposium series, **1998**, page 1-5.

24. K. Whitmore, J. Noolandi, *Theory of phase equilibria in block copolymer-homopolymer blends*, *Macromolecules*, 12, vol. 18, **1985**.
25. P. Tucker, D. Paul, *Simple model for enthalpic effects in photo-polymer/block copolymer blends*, *Macromolecules*, 9, vol. 21, **1988**, page 2801-2807.
26. H. F. Guo, S. Pachirisamy, *Compatibilizing effects of block copolymers in low density polyethylene/polystyrene blends*, *Polymer*, 12, vol. 39, **1998**, page 2495-2505.
27. L. Yang, T. Smith, *Melt blending of linear low density polyethylene and polystyrene in an haake internal mixer: compatibilisation and morphology development*, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, **1995**, page 117-127.
28. P. Cigana, B. Favis, *Diblock copolymer as emulsifying agents in polymer blends : influence of molecular weight architecture, and chemical composition*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, vol. 34, **1996**, page 1695-1700.
29. M. Xanthos, S. Dagli, *Compatibilization of polymer blends by reactive processing*, *Polym. Eng. Sci.*, 1, vol. 31, **1991**, page 929-935.
30. A. Ptiček, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, *Evaluation of compatibility in SAN/EPDM blends by determination of the adhesion parameters*, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 15, vol. 27, **2013**, page 1652–1665.
31. O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari, *Compatibilization effects in the thermal degradation of blends containing SAN and EPDM polymers*, *Polymer*, 13, vol. 39, **1998**, page 2777-2781.
32. M. Taheri, J. Morshedian, M. Esfandeh, *Compatibilization and properties of SAN/EPDM blends with the addition of coagents*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, vol. 110, **2008**, page 753–760.
33. A. Ptiček, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, M. Mlinac-Mišak, *Morphology and thermal behaviour of SAN/EPDM blends*, *Express Polym. Lett.*, 6, vol. 1, **2007**, page 370–377.
34. A. Ptiček, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, *Effect of compatibilizer on morphology and mechanical properties of SAN/EPDM blends*, *Int. Polym. Proc.*, 23, vol. 4, **2008**, page 356- 362.

Chapitre III: Les nanocomposites

- III.1. Introduction
- III.2. Définition d'un nanocomposite
- III.3. Les nanocharges
- III.4. Intérêt de l'introduction des nanocharges dans les polymères
 - III.4.1. Propriétés macroscopiques
 - III.4.2. Effets sur la structure
 - III.4.2.1. Sur la structure du polymère dans son ensemble
 - III.4.2.2. Le concept d'interphase et d'interface
 - III.4.3. Effets sur la cristallinité
 - III.4.4. Effets sur le renforcement mécanique
 - III.4.4.1. Module
 - III.4.4.2. Ecart de linéarité
 - III.4.4.3. Poursuite de la déformation
- III.5. Les voies d'élaboration des nanocomposites
 - III.5.1. Polymérisation in situ
 - III.5.2. Mélange en solution
 - III.5.3. Mélange à l'état fondu
- III.6. La silice en tant que nanocharge
- III.7. Influence de la silice sur les propriétés finales
 - III.7.1. Influence sur les propriétés thermiques
 - III.7.2. Influence sur les propriétés rhéologiques
 - III.7.3. Influence sur les propriétés morphologiques
 - III.7.4. Influence sur les propriétés mécaniques

Conclusion

Références Bibliographiques

Chapitre III

Les matériaux nanocomposites

III.1. Introduction

L'amélioration des propriétés physiques des matériaux polymères est un enjeu permanent tant d'un point de vue industriel qu'académique. Il s'agit d'incorporer dans une matrice polymère de petites particules dures (des charges) qui, lorsqu'elles sont de tailles nanométriques, peuvent former des nanocomposites. Un exemple classique est la dispersion des particules de noir de carbone dans un élastomère pour renforcer à la fois le module élastique et la résistance à la rupture. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il faut donc pouvoir relier une propriété macroscopique telle que le renforcement avec les propriétés structurales du mélange à l'échelle de la taille élémentaire (le nanomètre). L'influence des charges, qui augmentent la capacité du polymère à dissiper l'énergie fournie, est observée dans tous les domaines de déformations: des petites déformations où le module élastique des nanocomposites deviennent importantes dans l'état caoutchoutique, aux grandes déformations où le nanocomposite présente une grande résistance à l'étirement.

Les nanocomposites font l'objet de nombreux travaux (de l'étude structurale de l'arrangement spatial des charges aux propriétés mécaniques particulières) et il est maintenant bien admis que le renforcement est dû à deux contributions: la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère et la nature des interactions à l'interface charge/polymère¹.

III.2. Définition d'un nanocomposite

Un nanocomposite est constitué de deux éléments comme le montre la [Figure III.1](#): des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites². Le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, électriques et mécaniques. Dans cette partie, nous présenterons les différents éléments

constituant un nanocomposite, les interactions entre ces constituants et enfin les différentes méthodes de préparation des nanocomposites.

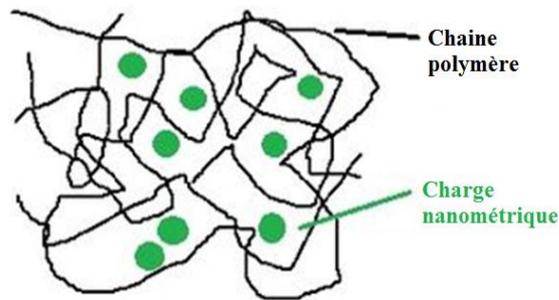


Figure III.1. Structure d'un nanocomposite³

III.3. Les nanocharges

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone, graphène, oxyde de graphène...) sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très systématique car leurs effets sur le renforcement ne sont pas encore bien établies.

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges: leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère.

La structure d'une charge se définit sur plusieurs échelles de taille. A petite échelle, les particules primaires se définissent par un assemblage d'éléments indissociables. Ces particules primaires peuvent à leur tour s'assembler entre elles pour former des agrégats plus ou moins gros dont la taille est définie sur une échelle plus grande. Enfin, ces agrégats peuvent eux aussi, suivant la nature des interactions, former des objets de taille plus grande : généralement, il se forme des agglomérats dus à des liaisons faibles et souvent fragiles.

La surface spécifique correspond à la surface développée par unité de masse. Elle s'exprime en m^2/g et est variable suivant le type de charge utilisé. Cette surface spécifique est en moyenne, d'environ $30 m^2/g$ pour les silices et peut atteindre $1500 m^2/g$ dans certains cas. Beaucoup d'études ont montré que la surface d'échange entre la charge et le polymère est un facteur important du renforcement mécanique. Les valeurs importantes du rapport surface/volume de ces charges permettent alors d'espérer à des augmentations considérables de l'intensité des interactions entre les constituants.

La nature de l'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la charge et le polymère. D'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage peut permettre d'améliorer l'état de dispersion des charges⁴.

III.4. Intérêt de l'introduction des nanocharges dans les polymères

L'introduction de renforts inorganiques est apparue comme un moyen de modifier le polymère, afin de donner naissance, via un choix judicieux des composants et de la méthode d'élaboration, à des matériaux manifestant d'autres propriétés. L'amélioration potentielle est cependant limitée en général à une caractéristique, un compromis devenant alors inéluctable dans de tels systèmes entre les propriétés recherchées et les indésirables qui peuvent en découler.

Une des raisons majeures de l'utilisation de charges inorganiques dans les thermoplastiques est l'augmentation résultante des propriétés mécaniques. Dès les années 60, le polypropylène renforcé par du talc a remplacé pour ces raisons le polystyrène dans des applications domestiques.

III.4.1. Propriétés macroscopiques

En ce qui concerne les propriétés thermiques ([Tableau III.1](#)), les charges minérales sont caractérisées par une conductivité thermique bien supérieure à celle des plastiques (estimée à dix fois plus importante⁵). En diminuant intrinsèquement l'étape de refroidissement, les charges conduisent à réduire les cycles de production. Mais comme elles présentent parallèlement une capacité calorifique conséquente, elles peuvent être à l'origine de gradients de température dans les pièces massives. Par ailleurs, la dilatation thermique des matériaux peut être considérablement réduite par l'adjonction de renforts, sauf si le renfort est de facteur de forme élevé, ce qui peut conduire à des vrillages de pièces dus à la relaxation des contraintes liées aux différentes contractions thermiques, difficilement prévisibles.

Tableau III.1. Les propriétés thermiques de la silice⁵

Propriétés	SILICE
Conductivité thermique	0.014 (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)
Coefficient de dilatation thermique	5.10 ⁻⁷ (K ⁻¹)

En matière d'isolation électrique, le polymère est un parfait candidat. Les charges, bien qu'ayant de bonnes propriétés électriques, n'affectent pas en général ces caractéristiques du matériau composite. Elles peuvent même parfois éviter le "tracking", i.e. la décharge à travers la surface de charges accumulées en ce lieu. Les particules joueraient alors le rôle de "barrières physiques"⁶. À l'opposé, ces dernières années ont vu émerger des composites à faible résistivité, assurant des propriétés conductrices et antistatiques. Ces composites, renforcés par des noirs de carbone ou des particules métalliques, permettent la réduction de l'accumulation de charges statiques de surface, et la diminution des effets des radiations électromagnétiques sur les équipements électroniques⁷.

Il s'avère difficile de trancher clairement sur le rôle des renforts particuliers dans le vieillissement des systèmes composites⁸. Dans le schéma courant des processus de vieillissement, les particules inorganiques peuvent intervenir sur l'acheminement de l'oxygène en le gênant, sur l'étape d'initiation via des catalyses redox ou des photocatalyses et sur l'étape de terminaison par une capture radicalaire⁸.

Dans les applications de retardateur de flamme, la sélection initiale des matériaux s'est portée sur des composés halogénés. Mais la toxicité de leurs produits de combustion et la fumée dégagée présentant un danger en soi, d'autres agents retardateur de flamme ont été développés, ce sont par exemple les hydroxydes d'aluminium ou de magnésium⁹.

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue attrayante en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. L'imperméabilité du système composite est supposée être améliorée pour deux raisons : le composite présente une diminution de concentration en polymère (phase sensible aux gaz et aux fluides) ; de plus, la présence des charges allonge le parcours des molécules externes pénétrant dans le système. Globalement, plus le facteur de forme du renfort est élevé et l'interaction charge – polymère est forte, plus le chemin suivi par ces molécules est plus long, mieux encore est l'opposition manifestée par le composite au passage des molécules de gaz ou de fluides¹⁰.

Il est aussi à noter des utilisations plus spécifiques de renforts particuliers, par exemple dans des matrices transparentes. C'est le cas des systèmes PMMA-silice^{11,12}, où le renfort améliore les propriétés mécaniques du polymère (en particulier en matière de rigidité au-dessus de la température de relaxation principale de la matrice), tout en lui maintenant ses qualités visuelles (faibles pertes liées à la diffusion et à l'absorption). Il est même possible d'élaborer des composites dont l'indice de réfraction est ajusté. Ceci fait de ces polymères chargés des candidats intéressants pour les systèmes optiques.

III.4.2. Effets sur la structure

Bien plus qu'une simple phase ajoutée à une autre pour conduire à une somme de propriétés, il semble établi que les particules inorganiques affectent de façon plus ou moins conséquente la structure de leur hôte polymère. Leur influence peut s'étendre à la structure globale du système. Néanmoins l'effet paraît manifestement plus fortement localisé au niveau de l'interface entre matrice et particule inorganique.

III.4.2.1. Sur la structure du polymère dans son ensemble

Les études ont rapporté que la masse molaire du polymère peut diminuer au cours de la mise en œuvre du composite. Ceci peut provenir de la dégradation mécano-chimique due à l'augmentation du travail mécanique lié à la présence de charges, et des interactions chimiques aux niveaux des zones interfaciales. En outre, pour les fortes fractions de renfort ou les petites particules, la distance interparticulaire devient proche du rayon de giration des macromolécules : ces dernières peuvent alors être confinées dans un état de conformation contrainte, différent de l'équilibre⁵.

Dans les investigations portant sur l'influence de la présence de particules sur la mobilité des chaînes macromoléculaires ont montré que c'est la distance de la chaîne à la surface de la particule, bien plus que la distance interparticulaire, qui joue un rôle de premier plan¹³. Par ailleurs, des analyses de RMN mettent en évidence la réduction de la mobilité moléculaire au voisinage immédiat des renforts, ce qui entraîne un gradient de propriétés des chaînes macromoléculaires en fonction de la distance à la surface des particules¹⁴. Au-delà d'une influence sur l'ensemble de la matrice, il ressort que la présence des particules de renforts dans la matrice conduit à la formation d'une région de transition entre les deux phases.

III.4.2.2. Le concept d'interphase et d'interface

Dans une particule de taille nanométrique, le nombre d'atomes de cœur est comparable au nombre d'atomes de surface. L'aire spécifique de l'interface (aire de l'interface par unité de volume) devient rapidement importante dans les nanocomposites. L'existence d'interface modifie localement les propriétés de la matière. Elle est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les atomes de chacune des deux phases avec son environnement⁴.

Considérons un nanocomposite composé des particules sphériques (A) de diamètre d et d'une matrice (B) et appelons AB l'interface (ou plus rigoureusement interphase) entre les deux phases. La Figure III.2 représente le volume de la particule (A) occupé par l'interface (AB) pour des épaisseurs d'interface de 0.5, 1 et 10 nm. La contribution en volume de l'interphase totale devient prépondérante quand le diamètre de la particule est faible. Si les interfaces sont contrôlées par des forces de courte portée ($\sim 0,5\text{nm}$), le volume d'interphase (AB) dépasse 50 % du volume de la particule quand celle-ci possède un diamètre inférieur à 5nm. La surface a donc un rôle prépondérant sur les propriétés mesurées macroscopiquement. Il faudra donc définir en détail la surface matrice-renfort pour étudier le système⁴.

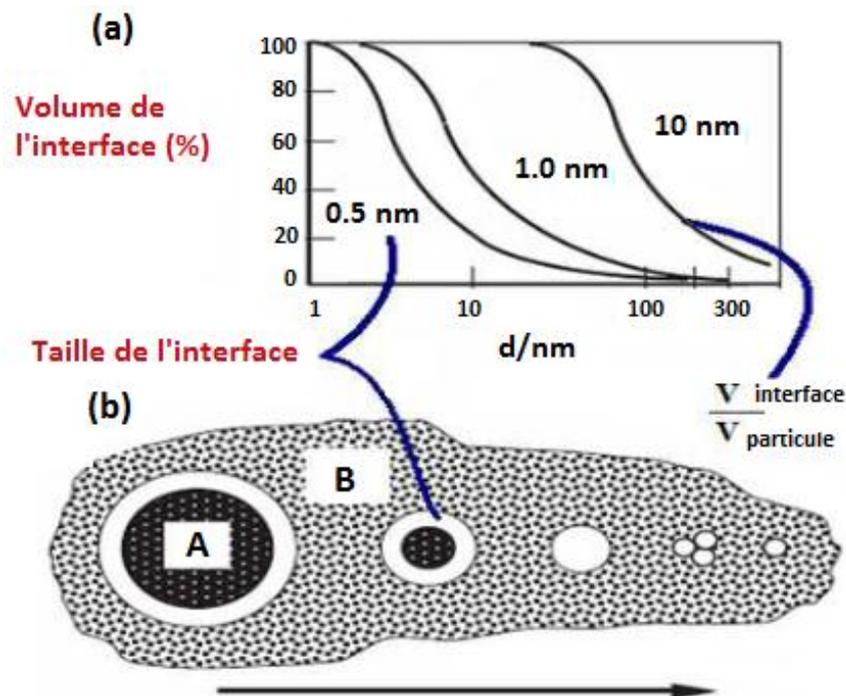


Figure III.2. (a) Le pourcentage du volume de la particule (A) occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10 nm) en fonction du diamètre de la particule et (b) effet de la diminution de la taille des particules de renfort sur le volume de l'interface¹⁵

Si l'interface matrice polymère/particule est définie comme étant les forces d'interactions entre les deux phases à courte échelle (épaisseur à peu près 0,5 nm), l'effet d'interface va être dominant avec la diminution de la taille des particules¹⁵. Nous pouvons clairement observer ce constat sur la [Figure III.2 \(a\)](#), par exemple pour une particule de diamètre égal à 300 nm, le rapport entre le volume de l'interface et le volume de la particule ne représente que 0,1 %. Quand la particule atteint un diamètre inférieur à 5 nm, ce rapport est supérieur à 70 %^{4,15}.

Le comportement des composites à matrice polymérique dépend fortement de cette interface entre la matrice et la phase dispersée. Et aussi des types des interactions qui entrent en jeu. Ces interactions peuvent se traduire dans certains cas par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou bien l'obtention des propriétés nouvelles⁴.

L'étendue de l'influence d'une surface particulaire sur la matrice environnante dépend du type d'interaction qui les lie. Dans le domaine des polymères chargés, la théorie la plus répandue pour rendre compte de ces interactions particule - matrice est celle de l'adsorption. Sous l'effet de la charge et pendant la solidification, une certaine restructuration de la matrice s'opère : quelques molécules organiques viennent s'adsorber en surface de particules, et des gradients de transport de masse sont créés près de l'interface, dus à la présence de la surface et à la fluctuation locale de température. Ainsi, la structure submoléculaire et la mobilité des chaînes sont affectées, en fonction de la nature de la charge et de sa topologie. Ceci conduit à la génération à l'interface d'une couche aux propriétés différentes de celles de la matrice : l'interphase¹⁶.

Bien que les études sur l'épaisseur de l'interphase dans des matrices autres qu'élastomères soient peu nombreuses⁴, Ennikolopyan, dans sa revue¹⁷, rapporte que pour un type de charges donné, l'épaisseur de l'interphase pourrait diminuer avec la masse molaire de la matrice. Parallèlement, l'épaisseur pourrait augmenter avec la force d'interaction polymère - particule. Cette force peut être modifiée en traitant les particules de renfort en surface¹⁸.

III.4.3. Effets sur la cristallinité

En matière d'influence de la charge sur la partie cristalline de la matrice hôte, les observations semblent conditionnées par le choix du couple polymère - particule. De nombreux renforts sont connus comme jouant le rôle d'agents de nucléation primaire^{19,20}. Ils conduisent en général à une augmentation du nombre de sphérolites et à une diminution de leur diamètre, avec une modification plutôt limitée de la cinétique de cristallisation ou du degré de

cristallinité²¹. Ils entraînent une plus grande imperfection des structures cristallines, se manifestant par la présence de cristallites à bas point de fusion. Cet effet peut être réduit ou éliminé par un traitement de surface de la charge. Quelques études soulignent même le cas de particules pouvant bloquer la cristallisation, générant ainsi des structures moins ordonnées à l'interface. De plus, quand le polymère peut cristalliser suivant différentes phases, il est parfois observé que l'emploi d'un type de particules peut favoriser une phase au détriment des autres²².

III.4.4. Effets sur le renforcement mécanique

L'intérêt des nanocharges sur les propriétés mécaniques constitue sans aucun doute la première motivation du développement des polymères chargés. Globalement, il est souligné que les caractéristiques mécaniques des systèmes composites sont gouvernées essentiellement par quatre paramètres morphologiques :

- ✓ la composition des systèmes, i.e. le choix de la matrice, de la charge et la fraction matrice/charge ;
- ✓ le type d'interaction à l'interface polymère - particule,
- ✓ les facteurs géométriques de la charge,
- ✓ l'état de dispersion de la charge.

Il est souligné que ces quatre paramètres apparaissent d'importance relative variable suivant les propriétés envisagées, et que leurs manifestations sont interdépendantes. Dans ce qui suit nous aborderons les principales relations établies entre ces paramètres morphologiques et les propriétés mécaniques des polymères chargés¹⁵.

III.4.4.1. Module

Comme déjà mentionné, la raison essentielle de l'emploi de charges inorganiques dans les thermoplastiques est l'augmentation de module à laquelle elles donnent lieu, en particulier aux températures élevées. L'effet de l'introduction de particules inorganiques dans une matrice thermoplastique devient en effet d'autant plus manifeste que la température de l'essai se rapproche ou dépasse la température de relaxation principale de la matrice, ce qui est illustré par l'exemple de la [Figure III.3](#).

Pour rendre compte de façon déductive de cette augmentation, il est nécessaire que les traitements théoriques exploitent les informations disponibles sur les différents composants,

qui sont, pour les paramètres le plus facilement accessibles, les modules des constituants, la fraction volumique de renfort, éventuellement sa géométrie²³.

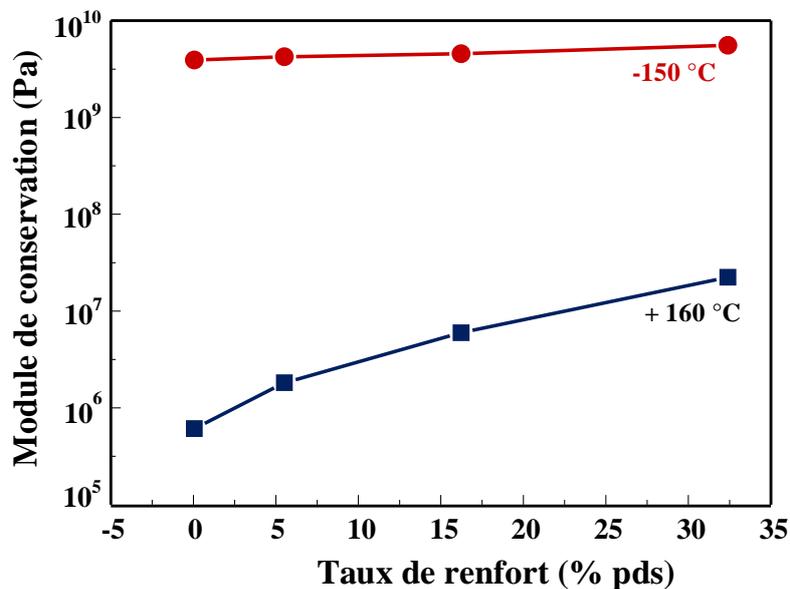


Figure III.3. Evolution du module de conservation d'un composite polyhydroxyéthyl méthacrylate – silice à -150°C (dans le domaine vitreux) et à $+160^{\circ}\text{C}$ (sur le plateau caoutchoutique)²⁴

Influence de l'état de dispersion et distribution

Dans son travail, Shaterzadeh²⁵ met en évidence que, si la qualité de l'état de dispersion des particules inorganiques ne peut être assurée dans un polymère chargé par des renforts microniques, il devient impossible de décrire correctement les effets de renforcement observés par des approches classiques (même par l'utilisation d'un modèle développé), en particulier pour des températures supérieures à celle de la relaxation principale de la matrice employée.

L'incorporation des charges minérales dans la matrice polymérique joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés du polymère. Mais à cause de la différence de nature entre les polymères non polaires (hydrophobes) et les charges inorganiques de caractères polaires (hydrophiles). Une faible interaction entre les deux phases est observée, cette dernière peut souvent causer une séparation de phase. Bien que, l'interaction à l'interface entre les deux phases de nanocomposite est le facteur décisif qui influe les propriétés du produit fini.

L'état de dispersion et la nanostructuration résultent d'une balance entre les interactions interparticulaires et les interactions polymère/charge. Afin d'obtenir la plus grande surface de

contact polymère/charge possible et une bonne cohésion à l'interface, les interactions polymère/charge doivent être favorisées par rapport aux interactions particule/particule. En effet, les traitements de surface contribuent en général à diminuer l'énergie de surface de la charge minérale tout en la rendant plus organophile, ce qui permet de favoriser les interactions polymère/charge²⁶. Les agents de couplage et les agents de modification utilisés pour plusieurs charges peuvent être classés comme : silane, titane, zirconate, les acides gras, les huiles, les cires oléfiniques²⁷.

La dispersion (Figure III.4) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano-renforts²⁸.

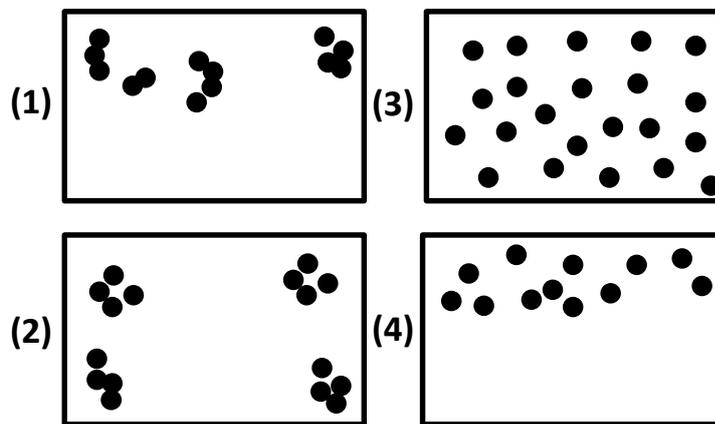


Figure III.4. Représentation du concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites²⁸

- (1) Mauvaise dispersion et distribution, (2) Mauvaise dispersion et bonne distribution,
 (3) Bonne dispersion et distribution, (4) Bonne dispersion et mauvaise distribution.

Influence de la taille et de la forme des particules de renfort

Pour les très petites tailles de particules, la forme et l'agrégation de ces particules peuvent avoir beaucoup d'influence sur le comportement global du composite. La Figure III.5 illustre les différentes échelles de taille et de forme dans le cas des particules de silice.

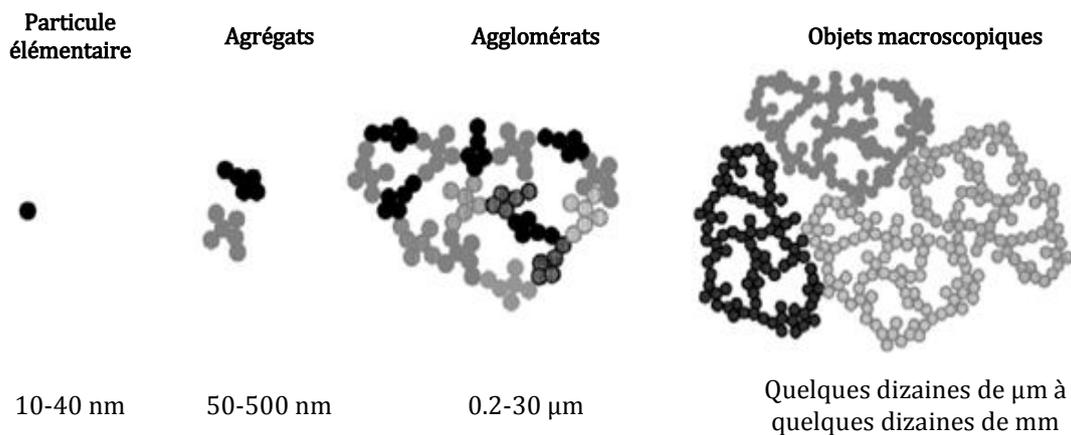


Figure III.5. Différentes échelles de taille des particules de silice¹⁹

Parmi les multiples exemples de modification des propriétés avec l'ajout de charges de taille nanométrique nous pouvons citer les travaux de Jordan et al.²⁹ sur des nanocomposites élaborés avec une matrice en polypropylène (PP) chargée avec des nanoparticules de carbonate de calcium CaCO_3 (44 nm). L'incorporation des nanoparticules de CaCO_3 dans le PP a eu comme conséquence une importante amélioration du module élastique en comparaison avec le polymère pur. L'étude a permis de mettre en évidence l'influence du volume des nanoparticules sur le comportement mécanique de ce matériau.

Une autre étude a été conduite par Reynaud et al.³⁰ sur des nanocomposites polyamides (PA6)/silice (SiO_2) avec un diamètre de 25 nm. Le module de Young mesuré sur ces nanocomposites était supérieur à celui mesuré sur des composites traditionnels. Les conclusions de ce travail révèlent que le module augmente avec une fraction plus importante de nanoparticules. La forme des nanoparticules joue un rôle important en ce qui concerne l'interaction avec la matrice (une forme complexe assure une meilleure cohésion nanoparticules/matrice).

Pour certains systèmes nanocomposites, le module d'Young apparaît comme indépendant de la taille du renfort utilisé^{31,32}, mais il est à noter que les matrices employées dans ces études sont des résines thermodurcissables. D'autres auteurs³³ observent que les petites particules sont plus efficaces dans le renforcement des thermoplastiques. En particulier, Vollenberg et Heikens³⁴ suggèrent que les effets de renforcement observés sont liés à la formation d'une couche dense en surface de particules. Ils soutiennent leur raisonnement par des expériences de RMN (mettant en évidence une mobilité réduite de certaines chaînes organiques en

fonction de la taille des particules et de leur traitement de surface), et des traitements de recuit des polymères chargés (confirmant le rôle de la morphologie de la couche adsorbée de matrice dans les effets de renforcement, ainsi que son caractère métastable). Les auteurs notent aussi qu'un traitement de la surface des particules par un aminosilane rend le module d'Young des polymères chargés invariant vis-à-vis de la taille des renforts. Pukanszky et al.³⁵ reportent une évolution linéaire du module d'Young en fonction de la surface spécifique développée par les particules dans un polypropylène renforcé par des carbonates de calcium. Ils l'attribuent à la génération d'une interphase rigide, dont la quantité est proportionnelle à la surface développée entre particule et polymère.

Comme introduit dans le paragraphe précédent via l'influence de la taille du renfort sur son état d'agrégation, on relève ici la difficulté de distinguer l'influence propre de chaque paramètre morphologique.

Les propriétés mécaniques élastiques du système composite peuvent être aussi fortement affectées par la géométrie du renfort. L'effet est reporté comme d'autant plus grand que l'anisotropie de la forme de la particule est prononcée²¹, avec une possible orientation préférentielle des renforts au sein du matériau à considérer suivant la méthode d'élaboration.

Par ailleurs, si le facteur de forme du renfort s'éloigne d'une sphère, les mécanismes de transfert de charges entre les phases du système composite peuvent être modifiés³⁶. Cette idée est, par exemple, à la base de l'approche développée par Cox.³⁷ Les calculs ont été conduits sur une cellule représentative du matériau, constituée d'une fibre cylindrique isolée dans un cylindre de matrice.

III.4.4.2. *Ecart à la linéarité*

Après le domaine élastique, différents mécanismes de déformation non réversibles peuvent se développer dans les polymères purs : une partie de la réponse mesurée est de nature anélastique³⁸ ; le reste de la déformation est définie comme plastique^{39,40}. De plus il faut noter ici que l'augmentation des déformations subies par le polymère peut conduire au développement au sein du matériau des processus de striction et de bandes de cisaillement. Conjointement, d'autres phénomènes peuvent apparaître, comme l'apparition de craquelures. L'incorporation d'un renfort inorganique dans une matrice polymère ajoute un mécanisme supplémentaire : la décohésion à l'interface polymère - particule, suivie d'un possible phénomène de cavitation depuis l'interface cassée.

III.4.4.3. Poursuite de la déformation

Pour ce qui concerne les propriétés du polymère pur dans les essais à forte déformation, il peut être observé un durcissement plastique (consolidation) dans le comportement de certaines matrices polymères. Ce durcissement résulterait de l'orientation graduelle des chaînes macromoléculaires selon la direction principale de déformation. Dans le cas des polymères semi-cristallins, il s'établit plutôt une réorganisation cristalline sous l'influence de la déformation. La structure sphérolitique est petit à petit perdue donnant naissance à une structure fibrillaire.

La présence d'un renfort au sein du polymère peut jouer un double rôle dans le comportement sous déformation croissante des systèmes composites :

- ✓ Les renforts contribuent à une modification des conditions d'apparition du défaut principal, parce qu'ils conduisent à une distribution non-homogène des contraintes dans le matériau.
- ✓ Les renforts donnent aussi naissance à des mécanismes de dissipation d'énergie supplémentaires : ces derniers peuvent être la décohésion et la cavitation autour des particules, mais également la désagrégation des particules agglomérées aux fortes déformations

Doufnoune⁴¹ a mis en évidence, sur des composites PP-carbonate de calcium, qu'aux faibles fractions volumiques de charge, il y a une faible réduction de la déformation de rupture des polymères chargés. Cependant, pour de fortes fractions de charge, une chute importante de la déformation à rupture apparaît, qui est alors associée à une transition ductile - fragile dans le comportement du composite.

Ahmed et Jones⁴² notent qu'à faible concentration de renfort, une zone de déformation plastique se développe dans le matériau, sa morphologie est définie par les auteurs comme "micro-homogène" : étant donnée la faible distance entre les particules, les phénomènes décohésion et cavitation affectent chaque particule de façon indépendante. Les auteurs signalent la présence dans cette zone de déformation une matrice fortement étirée, avec la présence de pores allongés (contenant des particules), uniformément distribués.

III.5. Les voies d'élaboration des nanocomposites

La synthèse des nanocomposites à matrice polymère est un aspect intégral de nanotechnologie des polymères. Il existe trois grandes voies pour l'élaboration des nanocomposites.

III.5.1. Polymérisation in situ

Les phases organiques et inorganiques sont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément. Et provoquent une réaction de polymérisation in situ. La réaction de polymérisation peut aussi être déclenchée par chauffage ou par rayonnement⁴³.

III.5.2. Mélange en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser la silice dans un solvant dans lequel le polymère est soluble, le solvant est ensuite évaporé lentement afin d'éviter la formation de bulles d'air, on obtient le nanocomposite. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les nanocharges de s'agréger à nouveau⁴⁴.

III.5.3. Mélange à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est reporté pour la première fois par Vaia et al. en 1993. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec les nanocharges modifiées ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et les nanocharges est bonne pour former un nanocomposites. Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre conventionnelles des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode est préférée dans le milieu industriel⁴³.

III.6. La silice en tant que nanocharge

Les particules de silice sont souvent utilisées dans la littérature en tant que renfort des polymères thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères. En effet, l'élaboration d'un composite en mixant une phase organique à une phase inorganique conduit généralement à une variation des propriétés initiales et des transitions physiques du matériau.

III.7. Influence de la silice sur les propriétés finales

III.7.1. Influence sur les propriétés thermiques

Y.W. Chen-Yang et al.⁴⁵ ont préparé des nanocomposites Polyimide/SiO₂, par la dispersion des nanosilices dans une solution de n-hexane en présence d'un acide gras (acide oléique

OA). Ils ont trouvé que l'addition de SiO₂/OA à la matrice polyimide améliore la température de la décomposition thermique.

Les travaux de Gharzouli et al.⁴⁶ sur des nanocomposites PP/EPR renforcés par des nanoparticules de silice de 7 nm de diamètre tendent aussi à montrer une amélioration considérable de la stabilité thermique. Les auteurs ont menés une étude très complète sur l'influence du traitement de surface de la silice par des organosilanes ainsi que l'effet de l'ajout de trois différents types d'agents compatibilisants à savoir: méthacrylate de méthyle greffé PP (PP-g-MMA), méthacrylate de glycidyle greffé PP (PP-g-GMA) et l'anhydride maléique greffé PP (PP-g-MAH). Ils ont indiqué que tout changement de l'état de surface de la silice induit des changements aux niveaux de l'interface et par conséquent sur les propriétés thermiques des matériaux. Au cours de cette étude, les auteurs ont également montré que la présence simultanée de la silice modifiée et de l'agent compatibilisant, PP-g-MAH accroît considérablement la résistance des matériaux à la dégradation thermique.

Bien que la stabilité thermique de certains polymères soit augmentée par l'insertion de silice, Lua et al.⁴⁷ ont montré qu'elle diminue avec l'insertion de silice pour des membranes de polyimide. Il a également été démontré que l'insertion de nanoparticules de silice entraîne une légère diminution de la stabilité thermique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Les travaux de Jain et al.⁴⁸ sur la cristallisation non isotherme du polypropylène (PP) chargé avec des nanoparticules de silice (30–80 nm) ont montré une augmentation de la température de cristallisation avec l'ajout de charges pour des taux inférieurs à 1 %. A des taux de charge supérieurs à 1 % la température de cristallisation diminue légèrement et devient ensuite constante mais reste supérieure à la température de cristallisation du PP pur.

M. Yan et H. Yang⁴⁹ ont préparé des nanocomposites à matrice polyamide 1010, (PA1010) en présence de la silice sphérique nanométrique de diamètre environ 70 nm traitée avec des groupes amines (SiO₂-NH₂) par polycondensation in situ. Les chercheurs ont montré que la modification de la surface de la silice par les groupes amines conduit à une augmentation de la température de cristallisation.

Blagojevic et al.⁵⁰ ont étudié la cristallisation isotherme du Polyuréthane en présence de silice, qui se traduit par une forte modification du taux de cristallinité et de la nucléation en présence de cette charge qui joue le rôle d'agent nucléant.

Une étude sur la cristallisation non-isotherme du système poly(alcoolvinylique)/silice démontre d'autre part que la cristallisation est accélérée pour un faible taux de silice présent dans la matrice, tandis qu'elle est ralentie pour des pourcentages de silice plus élevés. Selon Qian et al.⁵¹ la cristallisation du polyéthylène est décalée vers les plus hautes températures lorsque le taux de silice au sein de la matrice augmente.

En plus de leur rôle de modificateur de la stabilité thermique et de la cristallisation, l'influence des nanoparticules de silice sur la transition vitreuse est décrite dans la littérature. Moll et Kumar⁵² ont mis en évidence l'augmentation de la température de transition vitreuse (Tg) avec l'insertion de nanoparticules de silice dans des matrices telles que le polyméthacrylate de méthyle, le PMMA et le polyvinyl pyridine (PVP). D'autres études menées sur du PMMA et sur du polystyrène ont confirmé cette augmentation de la Tg en présence de la silice.

Les travaux de Yen et al.⁵³ sur le système polyimide/silice ont permis de constater l'augmentation de la Tg attribuée à la formation de liaisons chimiques entre les chaînes du polymère et la charge. Cependant, plusieurs études ont également démontré une diminution de la Tg avec l'insertion de silice notamment dans le polypropylène et dans des résines époxydes. En opposition, d'autres travaux ont mis en avant le fait que la silice n'entraîne aucune variation de la transition vitreuse dans une matrice époxydes et dans la matrice d'un fluoropolymère. Des auteurs ont parfois même constaté sa disparition dans le cas du PMMA.

III.7.2. Influence sur les propriétés rhéologiques

S.H. Kim et al.⁵⁴ ont étudié les propriétés rhéologiques des nanocomposites poly(éthylène 2,6-naphtalène)/silice (PEN/SiO₂) fumée préparés par mélange à l'état fondu dans un mélangeur interne. Ils ont conclu que les nanoparticules de la silice fumée hydrophilique (taille primaire 7 nm) améliorent les propriétés rhéologiques du polymère. Le torque et la viscosité diminue avec le taux de la silice, cette dernière joue le rôle d'un lubrifiant, ce qui conduit à une facilité de la transformation du PEN.

III.7.3. Influence sur les propriétés morphologiques

L'étude morphologique de Lasmi⁵⁵ a montré que l'incorporation de l'agent compatibilisant dans la matrice polypropylène contenant 3 % en poids de la silice entraîne une meilleure dispersion. Tandis qu'une meilleure interface polymère/charge est obtenue pour le nanocomposite contenant 5 % de silice et 2 % de PP-g-MAH.

D'après L. Elias et al.⁵⁶ l'effet de deux types de silice fumée (hydrophile et hydrophobe) sur la morphologie des mélanges PP/PS (70/30) a été étudié. Une réduction significative de la taille des gouttelettes de PS a été observée en présence des deux types de silice. En règle générale, le rayon du volume des gouttelettes diminue de 3,25 à près de 1 mm pour les mélanges chargé avec 3 % en poids de silice. La silice hydrophile s'est avérée légèrement plus efficace. L'analyse des images MEB (Figure III.6 et Figure III.7) a montré que la silice hydrophile tend à se confiner dans la phase PS alors que celle hydrophobe était située à l'interface PP/PS et dans la phase PP. Pour ce dernier cas, les images montrent que l'interface entre les deux phases PP et PS a été modifiée par une interphase PP/silice/PS de 100 nm d'épaisseur.

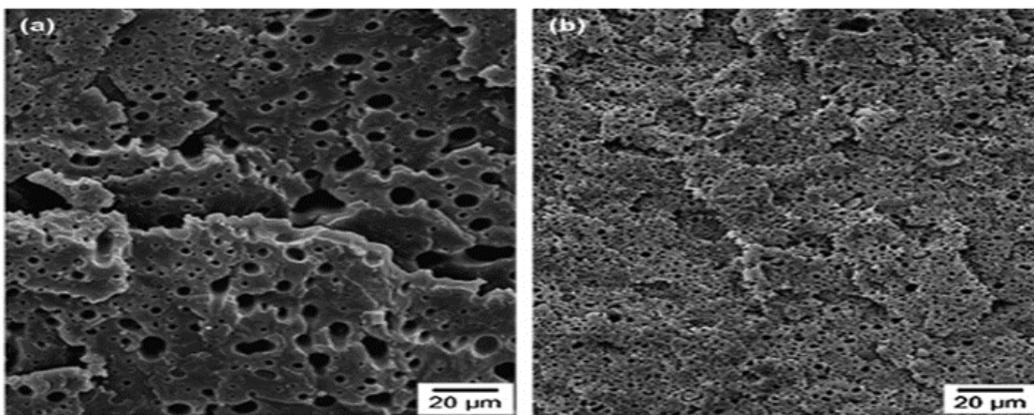


Figure III.6. Morphologie du mélange PP/PS 70/30 préparé avec la procédure de mélange (Les trois composants étant ajoutés simultanément dans l'extrudeuse). (a) un mélange PP/PS sans silice, (b) un mélange chargé de 3 % en poids de silice hydrophile⁵⁶

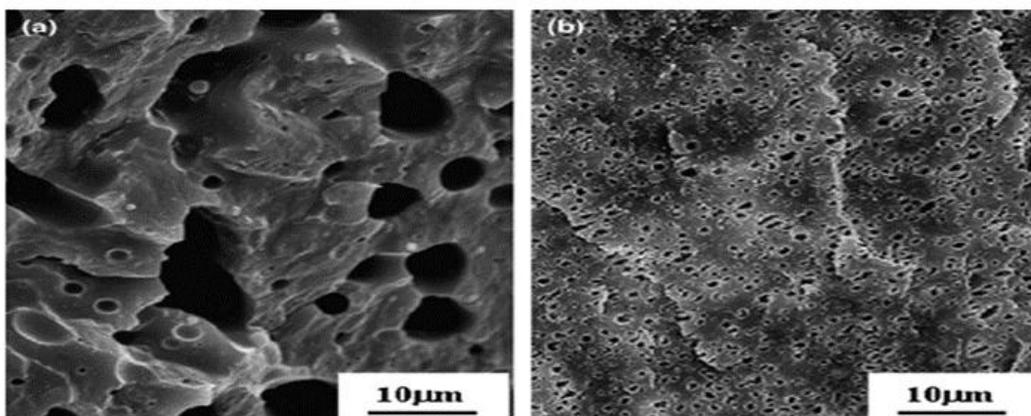


Figure III.7. Morphologie du mélange PP/PS 70/30 préparé avec la procédure de mélange (Les trois composants ajoutés simultanément dans l'extrudeuse). (a) un mélange PP/PS sans silice, (b) un mélange chargé de 3% en poids de silice hydrophobe⁵⁶

III.7.4. Influence sur les propriétés mécaniques

Les travaux de Benmessaoud⁵⁷ ont démontré que la modification de la silice par un organosilane contribue à une augmentation de la résistance au choc et la contrainte à la rupture. Cette augmentation est la conséquence d'une rigidification de la zone interfaciale due à la présence d'une forte adhésion charge-polymère.

D'autre part, une étude réalisée sur du styrène-butadiène (SBR) a démontré l'influence de la silice et de son état de surface sur l'élongation à la rupture du matériau. Cette élongation est augmentée de 150 % en présence de silice non modifiée (32 % en masse) contre 175 % lorsque cette dernière est modifiée à l'aide d'agents de couplage. Le travail mené sur l'époxy-acrylate chargé en silice nanométrique a montré une augmentation du temps de cuisson ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques (l'allongement à la rupture et module d'Young)⁵⁸.

Gharzouli et al.⁴⁶ sur des nanocomposites élaborés avec un mélange de polypropylène et le caoutchouc éthylène-propylène (PP/EPR) chargée avec des inclusions de silice. Les nanoparticules de SiO₂ avaient une taille moyenne de 7 nm. L'ajout des nanoparticules dans le mélange PP/EPR a eu pour effet une augmentation du module élastique en comparaison avec la matrice polymère pure. L'augmentation du module était d'autant plus importante que les nanoparticules ajoutées sont traitées en surface par des organosilanes ou si le système nanocomposite est compatibilisé.

D'autres travaux se sont concentrés sur les propriétés mécaniques qui découlent à la fois de la qualité de dispersion de la silice dans les caoutchoucs, mais aussi de sa chimie de surface. Sunkara et al.⁵⁹ ont quant à eux étudié la dispersion de la nanosilice dans un réseau acrylate et ont mis en évidence le fait que la modification de sa surface entraîne une résistance à l'abrasion.

Tham⁶⁰ ont préparés par mélange à l'état fondu des nanocomposites EVA/silice modifiée par l'EVA-g-AA. Il résulte que les nanoparticules de la silice améliorent les propriétés mécaniques de l'EVA notamment pour les matériaux formulés avec 3 % en poids (Figure III.8). Il augmente le module de stockage (G') et réduit la contrainte au cisaillement (γ) de l'EVA (Figure III.9).

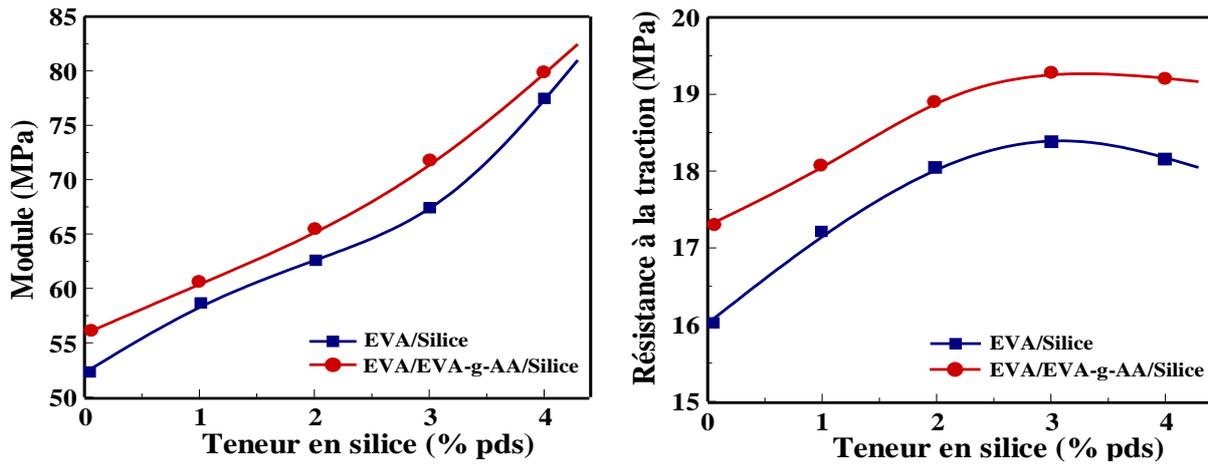


Figure III.8. Propriétés mécaniques des nanocomposites EVA/silice en absence et en présence de 1,5 % en poids d'EVA-g-AA⁶⁰

La Figure III.9. (a) montre la variation du module G' et de la contrainte γ de l'EVA pur et des nanocomposites. Les résultats obtenus montrent que le G' des nanocomposites diminuent avec l'augmentation de la température notamment dans l'intervalle de température de fusion de l'EVA. Cependant, en raison de la forte interaction physique entre la silice et la matrice, le G' des nanocomposites EVA/silice est supérieur à celui de l'EVA pur. Les résultats révèlent également que la contrainte γ des nanocomposites à l'état fondu est inférieure à celle de l'EVA pur à haute température. Cela indique que la viscosité des nanocomposites est nettement supérieure par rapport à l'EVA pur.

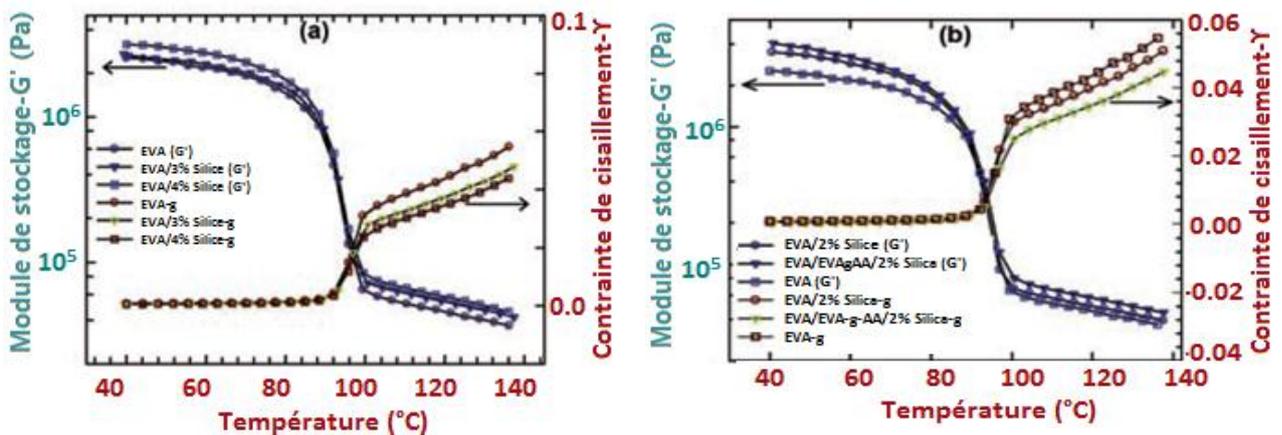


Figure III.9. Variation du module de stockage (G') et de la contrainte de cisaillement (γ) de (a): nanocomposites EVA/silice en fonction de la température et (b): effet de l'EVA-g-AA sur le module de stockage des nanocomposites⁶⁰

N.D. Bikiaris⁶¹ ont préparé des nanocomposites PP/SiO₂, avec des taux de silice qui varient de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 et 15 % en poids; dans une extrudeuse double vis, le PP-g-MA est ajouté avec trois concentrations différentes 1, 2.5 et 5 % en poids. Les propriétés mécaniques telles que, la résistance à la traction, la résistance à la rupture et le module de Young ont montré une amélioration, cette dernière est liée à la teneur des nanoparticules de silice et au taux de l'agent compatibilisant. A des concentrations très élevées de la silice de larges agglomérats sont formés, ce qui conduit à une diminution de la résistance à la traction. Bien que les concentrations élevées de PP-g-MA ont eu comme conséquence une autre amélioration des propriétés mécaniques due à la réduction des agglomérats de la silice (Figure III.10).

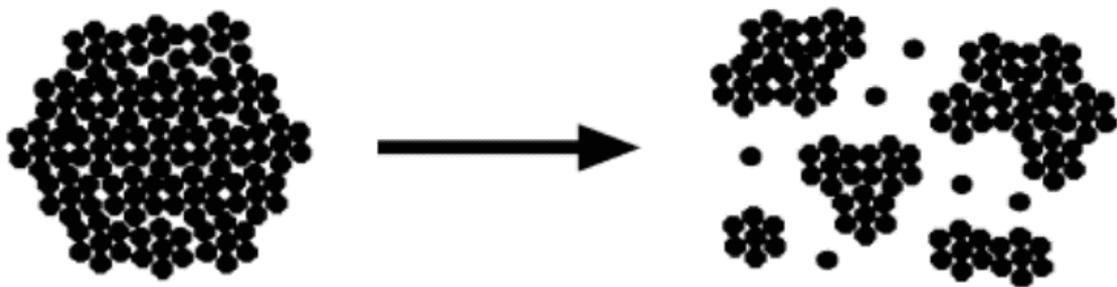


Figure III.10. Processus de rupture des agglomérats de la silice en présence du compatibilisant PP-g-MAH⁶¹

Conclusion

Dans cette revue de la littérature nous avons décrit les principales caractéristiques des nanocomposites polymère. Elle présente aussi quelques propriétés physiques induites par l'incorporation de nanoparticules dans des matrices polymères. L'impact de la dispersion et des interactions locales entre matrice et phase de renfort ont été également discuté. Les études sur les nanocomposites ont permis de mettre en évidence des niveaux de propriété supérieur à ceux de leurs équivalents micro ou macrocomposites, et ceci dès les faibles taux de charges renforçantes. Dans cette bibliographie nous avons également décrit brièvement les trois grandes voies pour l'élaboration de ces matériaux. Enfin nous avons fait état des différents travaux de recherche décrivant l'effet de la taille, la forme et la dispersion de la silice sur les propriétés thermiques, rhéologiques, morphologiques et mécaniques des polymères. Il est important de souligner que l'ensemble des changements obtenus par la présence des nanoparticules de silice sont très spécifiques à la nature du polymère et il se trouve qu'il n'est pas rare de trouver des résultats contradictoires sur une propriété spécifique suivant la nature du matériau élaboré.

Références Bibliographiques

1. H. Potente, M. Bastian, A. Gehring, M. Stephan, P. Pötschke, *Experimental investigation of the morphology development of polyblends in corotating twin-screw extruders*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 76, **2000**, page 708–721.
2. B. Friederich, *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*, thèse de doctorat en sciences des matériaux, université de Paul Verlaine, Metz, France, **2011**, 224 p.
3. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, J. Mater. Chem., 35, vol. 15, **2005**, page 3559–3592.
4. M. Ambid, *Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques*, thèse de doctorat en matériaux pour le génie électrique, université de Toulouse III, Toulouse, France, **2007**, 178 p.
5. R. Rotheron, M. Hancock, *General principle guiding selection and use of particulate materials. In particulate-filled polymer composites*, edited by Rotheron R. Essex: Longman Scientific and technical, **1995**, page 1-46.
6. M. Hancock, *Filled thermoplastics. In particulate-filled polymer composites*, edited by Rotheron R. Essex: Longman Scientific and technical, **1995**, page 279-316.
7. J. K. Avlyanlov, C. A. Pinole, *Tunable fillers based on inherently conductive polymers*, Proceedings of Euro-fillers'99, Villeurbanne, France, **1999**, 1 p.
8. J. Verdu, *Ageing of filled polymers*, Proceedings of Euro-fillers'99, Villeurbanne, France, **1999**, 9 p.
9. F. Carpentier, S. Boubigot, M. Lebras, *Zinc borate/magnesium hydroxide flame retardant fillers in EVA copolymer*, proceedings of euro-fillers'99, Villeurbanne (FR), **1999**, 6 p.
10. L. M. Sherman, *Nanocomposites: a little goes a long way*, plastics Technology, **1999**, June, page 52-57.
11. E. J. Pope, M. Asami, J. D. Mackenzie, *Transparent silica-gel-PMMA composites*, J. Mater. Res., 4, vol. 4, **1989**, page 1018-1026.
12. B. Abramoff, J. Covino, *Transmittance and mechanical properties of PMMA fumed silica composites*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 46, **1992**, page 1785-1791.
13. G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, *Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers*, Macromolecules, vol. 28, **1995**, page 6067-6077.

14. J. F. Gérard, *Génie des interfaces/interphases dans les matériaux composites*, Villeurbanne (FR) : INSA-Lyon. Cours de DEA, **1997-1998**, page 202.
15. N. A. Perez, *Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones*, thèse de doctorat en génie électrique, Grenoble: INPG, France, **2008**, 199 p.
16. P. H. T. Vollenberg, D. Heikens, *Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: I. Preliminary experiments*, Polymer, vol 30, **1989**, page 1656-1662.
17. N. S. Ennikolopyan, M. L. Fridman, I. O. Stalnova, V. L. Popov, *Filled polymers: mechanical properties and processability*, Adv. Polym. Sci., vol. 96, **1990**, page 1-63.
18. B. Pukanszky, E. Fekete, *Adhesion and surface modification*, Adv. Polym. Sci., vol. 139, **1999**, page 109-153.
19. F. Stricker, M. Bruch, R. Mülhaupt, *Mechanical and thermal properties of syndiotactic polypropylene filled with glass beads and talcum*, Polymer, 38, vol. 21, **1997**, page 5347-5353.
20. Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg, *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*, Polymer, vol. 40, **1999**, page 2347- 2365.
21. J. Jancar, *Structure-properties relationships in thermoplastic matrices*, Adv. Polym. Sci., vol. 139, **1999**, page 1-65.
22. A. Carton, S. W. Kim, D. M. Willes, *Modification of the interface morphology in mica-reinforced polypropylene*, J. Polym. Sci. Polym. Letter, vol. 20, **1982**, page 273-278.
23. Z. Hashin, *Complex moduli of viscoelastic composites. II. Fiber reinforced materials*, Int. J. Solids. Struct., vol. 6, **1970**, page 797-807.
24. P. Hajji, *Etude des relations synthèse-morphologie-propriétés mécaniques de nanocomposites hybrides polymère-silice: application au renforcement mécanique des verres*, thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA-Lyon, France, **1999**, 182 p.
25. M. Shaterzadeh, *Etude et modélisation physique et mécanique du comportement viscoélastique et plastique de composites particuliers à matrice polymère*, thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA-Lyon, France, **1998**, 202 p.
26. S. Bizet, *Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylate*, thèse de doctorat en matériaux polymères et composites, INSA de Lyon, France, **2004**, 351 p.
27. K. Mitsuishi, H. Kawasaki, *Fillers, surface modification*, Polymeric materials encyclopedia, , CRC press, New Work, USA, **1996**.

28. A. Illaïk, *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*, thèse de doctorat en chimie, sciences des matériaux, université Blaise Pascal, France, **2008**, 167 p.
29. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, *Experimental trends in polymer nanocomposites – A review*, Mater. Sci. Eng., A, vol. 393, **2005**, page 1–11.
30. E. Reynaud, *Etude des relations structure – propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques*, thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA-Lyon, France, **2000**, 180 p.
31. A. C. Moloney, H. H. Kausch, T. Kaiser, H. R. Beer, *Review: Parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins*, J. Mat. Sci., vol. 22, **1987**, page 381-393.
32. D. P. Anderson, T. Benson Tolle, *Composite property enhancement with nanoscale inorganic fillers*, Proceedings of the ACS National Meeting, PMSE, San Francisco, USA, vol. 4, **2000**, page 220-221.
33. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles*, J. Macromol. Sci., Phys., 22, **1983**, page 601-618.
34. P. H. T. Vollenberg, D. Heikens, *Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments*, Polymer, vol. 30, **1989**, page 1656-1662.
35. B. Pukanszky, E. Fekete, *Aggregation tendency of particulate fillers: determination and consequences*, Polym. Polym. Compos., 5, vol. 6, **1998**, page 313-322.
36. Y. L. Shen, M. Finot, A. Needleman, S. Suresh, *Effective elastic response of two-phase composites*, Acta. Met., 1, vol. 42, **1994**, page 77-97.
37. H. L. Cox, *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*, Br. J. Appl. Phys., 3, vol. 3, **2002**, page 72-79.
38. R. Quinson, *Caractérisation et modélisation de la déformation élastique des polymères amorphes à l'état solide*, thèse de doctorat en génie des matériaux, INSA-Lyon, France, **1995**, 252 p.
39. R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, second edition, mechanical properties London: Chapman et Hall, **1991**, page 310-424.
40. C. G'sell, J. M. Haudin, *Introduction à la mécanique des polymers*, (ed) Vandoeuvre les Nancy: INP-Lorraine, **1995**, 431 p.

41. R. Doufnoune, *Contribution à l'étude du comportement de composite PP / CaCO₃ en présence d'agent de couplage*, thèse de doctorat en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2005**, 267 p.
42. S. Ahmed, F. R. Jones, *A review of particulate reinforcement theories for polymer composites*, J. Mater. Sci., 12, vol. 25, **1990**, page 4933-4942.
43. D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, E. Pavlidou, *Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 100, **2006**, page 2684-2696.
44. F. Peditto, *Photopolymerized micro- and nano-Composites: Interface chemistry and its role on interfacial adhesion*, thèse de doctorat en matériaux polymères et composites, INSA de Lyon, France, **2004**, 161 p.
45. Y. W. Chen-Yang, J. C. Tang, H. C. Yang, *Preparation and properties of polyimide/silica hybrid nanocomposites*, Polym. Compos., vol. 28, **2007**, page 575-581.
46. N. Gharzouli, R. Doufnoune, F. Riahi, S. Bouchareb, *Effects of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends*, J. Adhes. Sci. Technol., 5, vol. 33, **2019**, page 445-467.
47. A. C. Lua, Y. Shen, *Preparation and characterization of polyimide-silica composite membranes and their derived carbon-silica composite membranes for gas separation*, Chem. Eng. J., vol. 220, **2013**, page 441-451.
48. K. Jian, Y. Feng, C. Jinyao, C. Ya, X. Ming, *Influences of molecular weight on the non-isothermal crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures*, Polym. Bull., vol. 74, **2017**, page 1461-1482.
49. M. Yan, H. Yang, *Improvement of polyamide1010 with silica nanospheres via in situ melt polycondensation*, Polym. Compos., vol. 33, **2012**, page 1770-1776.
50. S. L. Blagojevic, Z. Buhin, I. Igrec, *Influence of silica nanofiller on the isothermal crystallization and melting of polyurethane elastomer*, J. Appl. Polym. Sci., 3, vol. 129, **2012**, page 1466-1475.
51. J. Qian, P. He, *Non-isothermal crystallization of HDPE/nano-SiO₂ composite*, J. Mater. Sci., 11, vol. 38, **2003**, page 2299-2304.
52. J. Moll, S. K. Kumar, *Glass transitions in highly attractive highly filled polymer nanocomposites*, Macromolecules, vol. 45, **2012**, page 1131-1135.
53. C. T. Yen, W. C. Chen, D. J. Liaw, H. Y. Lu, *Synthesis and properties of new polyimide-silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding*, Polymer, 23, vol. 44, **2003**, page 7079-7087.

54. S. H. Kim, S. H. Ahna, T. Hirai, *Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly (ethylene2, 6-naphthalate)*, Polymer, vol. 44, **2003**, page 5625-5634.
55. S. Lasmi, *Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice*, mémoire de magister en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2014**, 121 p.
56. L. Elias, F. Fenouillot, J.C. Majeste, Ph. Cassagnau, *Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles*, Polymer, vol. 48, **2007**, page 6029-6040.
57. A. Benmessaoud, *Fonctionnalisation de la silice par les organosilanes: Application au renforcement mécanique des polymères*, mémoire de master en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2015**, 73 p.
58. H. G Lee, H. S. Kim, S. T. Cho, I. T. Jung, C. T. Cho, *Characterization of solution styrene butadiene rubber (SBR) through the evaluation of static and dynamic mechanical properties and fatigue in silica-filled compound*, Asian J. Chem., 9, vol. 25, **2013**, page 5251-5256
59. H. B. Sunkara, J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Composite of colloidal crystals of silica in poly(methyl methacrylate)*, Chem. Mater., 4, vol. 6, **1994**, page 362-364.
60. D. Q. Tham, V. M. Tuan, D. T. M. Thanh, N. T. Chinh, N. V. Giang, N. T. Thu Trang, T. T. Xuan Hang, H. T. Huong, N. T. Kim Dung, T. Hoang, *Preparation and properties of ethylene vinyl acetate copolymer/silica nanocomposites in presence of EVA-g-Acrylic acid*, J. Nanosci. Nanotechno, vol. 15, **2015**, page 2777-2784.
61. D. N. Bikiaris, A. Vassiliou, G. P. Karayannidis, *Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing*, Eur. Polym. J., vol. 41, **2005**, page 1965-1978.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV : matériaux utilisés et techniques de caractérisation expérimentale

IV.1. Introduction

IV.2. Matériaux utilisés et leurs caractéristiques

IV.2.1. Le poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)

IV.2.2. Le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA)

IV.2.3. L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

IV.2.4. Peroxyde de dicumyle (DCP)

IV.2.5. L'acide érucique (AE) : monomère de greffage

IV.2.6. La silice (SiO₂)

IV.2.7. Les organosilanes

IV.2.7.1. N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS)

IV.2.7.2. 3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)

IV.2.7.3. Allyltriméthoxysilane (ATMS)

IV.2.7.4. Mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS)

IV.2.8. Les solvants et les réactifs

IV.3. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice

IV.4. Détermination de la quantité de silane lié par la méthode de dissolution

IV.5. Mise en œuvre des mélanges et préparation des échantillons

IV.5.1. Préparation de l'agent compatibilisant (ABS-g-AE)

IV.5.2. Préparation des nanocomposites

IV.6. Méthodes de caractérisation

IV.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

IV.6.2. Détermination du degré de greffage de l'ABS-g-AE

IV.6.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

IV.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

IV.6.5. Détermination de la masse volumique des nanocomposites

IV.6.6. Détermination des propriétés mécaniques

IV.6.6.1. Propriétés en traction uniaxiale

IV.6.6.2. Propriétés de résistance au choc « Impact Izod

Références bibliographiques

Chapitre IV

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation expérimentale

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les produits utilisés et nous décrirons les protocoles expérimentaux et l'ensemble des conditions opératoires de greffage de la silice par les organosilanes. Après quoi, les étapes suivies pour préparer les nanocomposites seront également décrites ainsi que leur méthodologie et les conditions d'élaboration. Nous terminerons ce chapitre par présenter les outils d'analyses et les appareils utilisés.

IV.2. Matériaux utilisés et leurs caractéristiques

IV.2.1. Le poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)

Le SAN est un copolymère statistique issu du styrène (St) et de l'acrylonitrile (AN) (Figure IV.1). Ce matériau thermoplastique fait partie de la vaste famille des polymères styréniques comme le polystyrène homopolymère (PS « cristal »), le « PS-choc » ou le copolymère « bloc » styrène-butadiène (SB), l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), l'acrylonitrile-styrène-acrylate (ASA), etc. Les segments AN apportent une amélioration de certaines propriétés mécaniques telles que : le module de Young, la tenue aux chocs, la ténacité, la résistance à la rupture et la dureté. Le taux des motifs AN se situe entre 10 et 40 %, souvent dans la gamme 20 - 30 %¹.

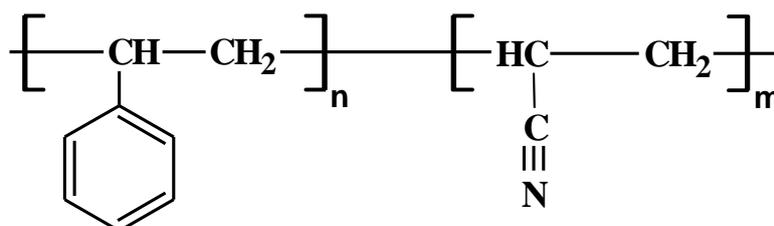


Figure IV.1. Structure du poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)¹

Il est très rigide et plus dur que le PS. Ce polymère est amorphe, sa température de transition vitreuse est située entre 100 et 106 °C. Le SAN utilisé dans cette étude est un copolymère de polystyrène-acrylonitrile grade injection il est commercialisé sous la référence Luran[®] 368R par la société «SENSUS» (Germany). Le Tableau IV.1 rassemble les caractéristiques les plus importantes du SAN.

Tableau IV.1. Les caractéristiques du poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN)¹

Caractéristiques	Valeurs	Méthodes
Densité	1.08 g/cm ³	ISO 1183
Indice de fluidité 220 °C/10 kg	9 g/10min	ASTM D1238
Acrylonitrile	22 %	Société «SENSUS »
Résistance à la traction	75 MPa	ISO 527-2
Déformation à la rupture	3 %	ISO 527-2
Module d'élasticité en traction	3700 MPa	ISO 527-2
Résistance au choc (23 °C)	18 Kj/m ²	ISO 179

IV.2.2. Le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA)

L'EVA est un copolymère issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle (Figure IV.2). Les propriétés adhésives de l'EVA sont en étroite relation avec la polarité de ce dernier. Cette résine présente un caractère plus élastomère que le polyéthylène. En effet, l'introduction du motif acétate diminue la cristallinité, donc la rigidité. Cela permet plus de flexibilité et une meilleure tenue aux chocs, même à basse température. Les propriétés mécaniques, thermiques et optiques de l'EVA dépendent de la teneur en acétate de vinyle².

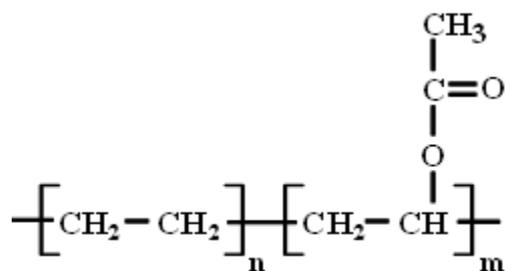


Figure IV.2. Structure du poly(éthylène-co-vinyl acétate) (EVA)²

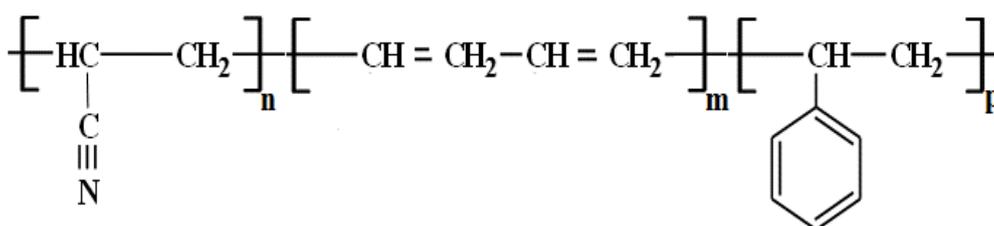
Le copolymère utilisé dans ce travail est un EVA grade soufflage-injection de forme granulaire, transparent, vendu sous la référence Greenflex® FD20 par la société « POLIMERI EUROPA » (Italie). Sa température de transition vitreuse est inférieure à 80 °C. Le Tableau IV.2 représente les caractéristiques les plus importantes de l'EVA.

Tableau IV.2. Les caractéristiques du poly(éthylène-co-vinyl acétate) (EVA)³

Caractéristiques	Valeurs	Méthodes
Densité	0.924 g/cm ³	ISO 1183
Indice de fluidité 190 °C/2.16 kg	0.5 g/10min	ASTM D1238
Acétate de vinyle	5 %	POLIMERI EUROPA
Température de fusion, T _f	104 °C	POLIMERI EUROPA
Résistance à la traction	26 MPa	ISO 527-3
Déformation à la rupture	450 %	ISO 527-3
Module d'élasticité sécant (1 %)	120 MPa	ISO 527-3

IV.2.3. L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

L'ABS est un copolymère ramifié à base d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène (Figure IV.3). C'est un thermoplastique semi-cristallin qui dispose d'une bonne résistance aux rayures, ainsi qu'une excellente dureté et rigidité. Cependant sa principale caractéristique est sa résistance aux chocs. En effet, l'introduction des motifs styrène et butadiène donne à l'ABS une bonne transformabilité et rend le produit plus dur et plus élastique même à basse température. L'ABS s'utilise généralement dans une plage de température de -20 °C à +80 °C. Ce copolymère présente une stabilité thermique et rigidité mécanique élevée⁴.

Figure IV.3. Structure de L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)⁴

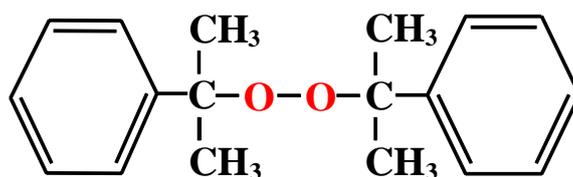
L'ABS utilisé dans cette étude est un copolymère grade moulage-injection. Il est commercialisé sous la référence CycolacTM Resin MG47 par la société « SABIC » (Arabie Saoudite). Le Tableau IV.3 représente les caractéristiques les plus importantes de l'ABS.

Tableau IV.3. Les caractéristiques de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)⁴

Caractéristiques	Valeurs	Méthodes
Densité	1.04 g/cm ³	ISO 1183
Indice de fluidité 220 °C/10 kg	18 g/10 min	ASTM D1238
Température de fusion, T _f	220-260 °C	SABIC
Résistance à la traction	35 MPa	ISO 527-3
Déformation à la rupture	25 %	ISO 527-3
Module d'élasticité sécant (1 %)	2370 MPa	ISO 527-3

IV.2.4. Peroxyde de dicumyle (DCP) : amorceur radicalaire

La nature chimique des radicaux générés par la décomposition de l'amorceur joue un rôle essentiel dans la sélectivité des réactions radicalaires. Le choix d'un amorceur qui génère des radicaux alcoyles est une voie pour minimiser la réaction secondaire d'homopolymérisation du monomère de greffage⁵. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfines sont préférentiellement des peroxydes tels que le peroxyde de dicumyle (DCP) (Figure IV.4).

Figure IV.4. Structure de peroxyde de dicumyle (DCP)⁵

Le DCP employé dans cette étude est vendu par la société « BAYER » (Germany). Sa masse moléculaire vaut 270 g/mol et sa température de décomposition est de 178 °C. C'est un solide présentant l'aspect d'une poudre blanche cristallisée, son degré de pureté est de 99.9 %⁵.

IV.2.5. L'acide érucique (AE) : monomère de greffage

L'acide érucique ou l'acide 13-dococénoïque est un acide gras mono-insaturé que l'on trouve dans le colza (Figure IV.5), des plantes du genre Erysimum, et les graines de moutarde, dont elle constitue de 40 à 50 % des acides gras de l'huile. L'acide érucique est utilisé pour produire des émoullients, des tensioactifs, et d'autres produits chimiques⁶.

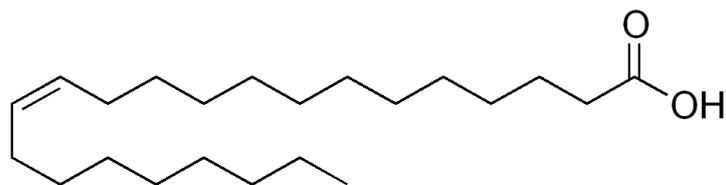


Figure IV.5. Structure de L'acide érucique (AE)⁶

L'acide érucique utilisé dans cette étude est commercialisé par la société Sigma-Aldrich, son degré de pureté est de 98 %. Sa masse molaire est de 338.57 g/mol et sa température d'ébullition est de 358 °C⁶.

IV.2.6. La silice (SiO₂)

La nanocharge utilisée dans cette étude pour l'élaboration des nanocomposites est une silice pyrogénée de structure amorphe, référencée sous le numéro CAS (S5130), obtenue auprès de Sigma-Aldrich. Les principales caractéristiques physico-chimiques de la silice sont données dans le [Tableau IV.4](#).

Tableau IV.4. Les Principales caractéristiques de la silice⁷

Caractéristiques	Valeurs
Densité	2.3 g/cm ³
Taille des particules	0.007 µm
Surface spécifique	395 ± 25 m ² /g
pH (à 4 %)	3.7-4.7
Pureté	99.8 %

IV.2.7. Les organosilanes

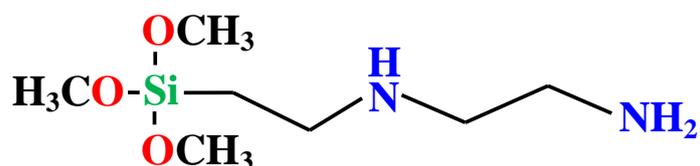
Les organosilanes sont largement étudiés et ont contribué de manière importante au développement des matériaux composites. Ces agents de greffage s'articulent autour d'un atome central de silicium tétravalent et ont la particularité de pouvoir porter à la fois des groupements organiques et inorganiques. Plus particulièrement, les alkoxy-silanes portent des groupements alkoxy pouvant être hydrolysés en présence d'eau ou d'humidité, donnant ainsi des fonctions silanols (Si-OH). De tels silanols peuvent condenser avec d'autres groupes hydroxyles (organiques ou inorganiques, ...), permettant le greffage du silane et l'apport de

nouvelles fonctions et de nouvelles propriétés sur le substrat⁸. Les silanes utilisés dans cette étude sont tous commercialisés par « Sigma-Aldrich ».

IV.2.7.1. N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS)

L'AEAPTMS est un diaminosilane de la famille des esters typiquement utilisé comme promoteur d'adhérence sur une grande variété de supports. C'est un agent de couplage très efficace dans le cas des résines thermoplastiques renforcées par des charges minérales. Il est recommandé pour les résines phénoliques renforcées de silice, mais aussi comme apprêt des fibres ou comme additif de résine. Grâce à son haut niveau de fonctionnalité, l'AEAPTMS agit comme agent de réticulation dans de nombreux systèmes réactifs.

La formule chimique de l'AEAPTMS est donnée par la [Figure IV.6](#) :



[Figure IV.6](#). Formule structurale du N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS)

Les caractéristiques physiques types de l'AEAPTMS sont regroupées dans le [Tableau IV.5](#).

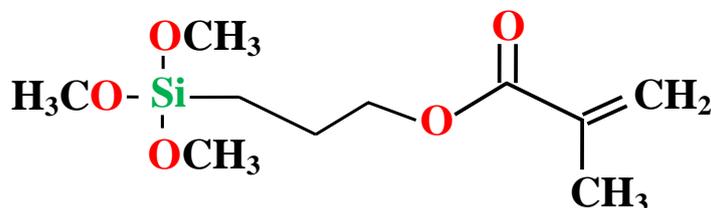
[Tableau IV.5](#). Les caractéristiques physiques types de l'AEAPTMS⁹

Paramètres	Valeurs
Aspect / Couleur	Liquide / Jaune très pâle
Densité à 25 °C/25 °C	1.03
Teneur en matières actives	85 % en poids
Point d'ébullition à 760 mm Hg	220 °C

IV.2.7.2. 3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)

L'MPTMS est un agent de couplage polyvalent qui peut servir dans de nombreuses applications là où une meilleure adhérence à l'interface des matériaux organiques et inorganiques est recherchée. Il réagit facilement avec une variété de résines insaturées (vinylesters, acryliques, ...) par réaction d'addition radicalaire et avec des résines aminées

(polyuréthanes, polyurées, ...). C'est un silane particulièrement recommandé pour les adhésifs et les produits d'étanchéité, dans le but d'améliorer l'adhérence à divers substrats. La formule chimique de l'MPTMS est donnée par la [Figure IV.7](#) :



[Figure IV.7](#). Formule structurale du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)¹⁰

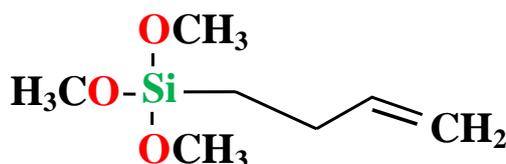
Les caractéristiques physiques les plus générales de l'MPTMS sont décrites dans le [Tableau IV.6](#).

[Tableau IV.6](#). Les caractéristiques physiques types de L'MPTMS¹⁰

Paramètres	Valeurs
Aspect/ Couleur	Liquide / Claire
Poids spécifiques à 80 °C	0.95
Teneur en matières actives	85 % en poids
Point d'ébullition à 760 mm Hg	220 °C

IV.2.7.3. Allyltriméthoxysilane (ATMS)

L'ATMS est un composé portant un groupe fonctionnel vinyle et des groupes alkoxy réactifs. Cette structure permet à l'allylsilane d'agir comme agents de réticulation et de former des liaisons étroites Si-O-Si. La fonctionnalité allyle permet à l'ATMS de se réticuler aux polymères organiques. Différents groupes alkoxy permettent à l'allylsilane de se lier à des matériaux inorganiques et d'améliorer la mouillabilité et l'adhésion. La formule chimique de l'ATMS est donnée par la [Figure IV.8](#) :



[Figure IV.8](#). Formule structurale de l'allyltriméthoxysilane (ATMS)

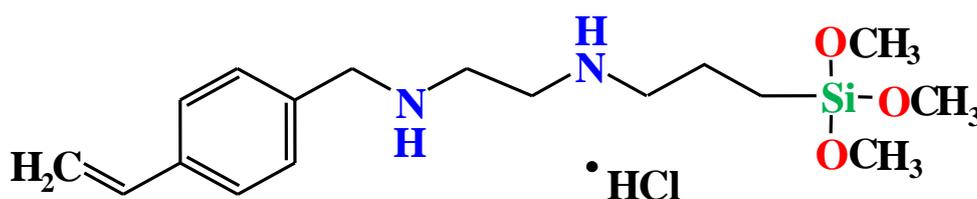
Les caractéristiques physiques les plus générales de l'ATMS sont décrites dans le [Tableau IV.7](#).

[Tableau IV.7](#). Les caractéristiques physiques types de l'ATMS¹¹

Paramètres	Valeurs
Aspect/ Couleur	Liquide /Transparent
Poids spécifiques à 80 °C	0.963
Teneur en matières actives	85 % en poids
Point d'ébullition à 760 mm Hg	146.8 °C

IV.2.7.4. Mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS)

Le CVBS montre des caractéristiques rares dans la famille des silanes, en raison de la présence de deux groupes amines et d'un noyau aromatique. En particulier, ce composé est totalement soluble dans l'eau. En outre, à son pH naturel, qui est en général proche de 11, les solutions du CVBS ont des cinétiques de réaction très rapides, grâce à l'autocatalyse basique apportée par les deux fonctions amines. L'ajout des ions hydroniums au milieu réactionnel pour atteindre un pH acide, avant l'insertion du silane, permet de stabiliser les espèces hydrolysées en limitant la condensation¹². La formule chimique du CVBS est donnée sur la [Figure IV.9](#) :



[Figure IV.9](#). Formule structurale du mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzylamino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS)

Le CVBS est un agent de couplage très efficace pour l'ensemble des composites charges/résines thermodurcissables. Il est surtout recommandé pour les résines époxy et phénoliques renforcées de silice, mais aussi comme apprêt des fibres de verres ou comme additif de résine. Les caractéristiques physiques types du CVBS sont regroupées dans le [Tableau IV.8](#).

Tableau IV.8. Les caractéristiques physiques types du CVBS¹³

Paramètres	Valeurs
Aspect/ Couleur	Liquide/Jaune
Poids spécifiques à 80 °C	0.90
Teneur en matières actives	85 % en poids
Point d'ébullition à 760 mm Hg	65 °C

IV.2.8. Les solvants et les réactifs

Des solvants tels que l'éthanol, le méthanol, le cyclohexane, le tétrahydrofurane, le dichloroéthane et l'acétone sont achetés chez Merck Chemicals Ltd. En outre, 0,1 mol/L de solutions d'acide acétique, d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium sont utilisés pour ajuster les valeurs du pH et pour déterminer le degré de greffage de l'ABS, comonomère de styrène obtenue auprès de Sigma-Aldrich. Tous les produits chimiques sont utilisés tels quels sans aucune autre purification.

IV.3. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice

Toutes les expériences de fonctionnalisation de la silice sont réalisées via la méthode en solution : dans une expérience typique, chaque silane est hydrolysé pendant environ 30 min et dissous dans 250 ml de mélange éthanol/eau (95/5 v/v). Le pH du mélange est ajusté à la valeur requise avec de l'acide acétique ou de l'hydroxyde de sodium. Un pH-mètre numérique Mettler ToledoTM, modèle S220, équipé d'une électrode de verre standard est utilisé pour mesurer les valeurs de pH. La silice modifiée est filtrée sur un Büchner, lavée avec l'eau distillée, séchée lentement à l'air durant 48 h, puis étuvée pendant 24 h à environ 105 °C afin de compléter le processus de condensation. La poudre récupérée est lavée abondamment avec le THF, puis séchée à 80 °C. Les nanoparticules de silice modifiées par les différents silanes sont désignées AEAPTMS-SiO₂, MPTMS-SiO₂, ATMS-SiO₂ et CVBS-SiO₂, respectivement. La [Figure IV.10](#) montre la procédure de silanisation de la silice.

IV.4. Détermination de la quantité de silane lié par la méthode de dissolution

La quantité de silane liée sur la surface de la silice a été déterminée par le test de dissolution selon les travaux de recherche présentés par Demjén et al.¹⁴. L'échantillon est dispersé dans 100 ml de cyclohexane, soumis à une agitation pendant 30 min puis laissé au repos pendant

1 jour. La suspension est ensuite centrifugée pendant 10 min à 6000 cm^{-1} . La concentration de la solution a été déterminée par spectroscopie IR-TF et la quantité de silane liée en permanence sur la silice a été calculée. La dissolution de l'aminosilane (AEAPTMS) lié sur la silice a été conduite exceptionnellement dans le méthanol.

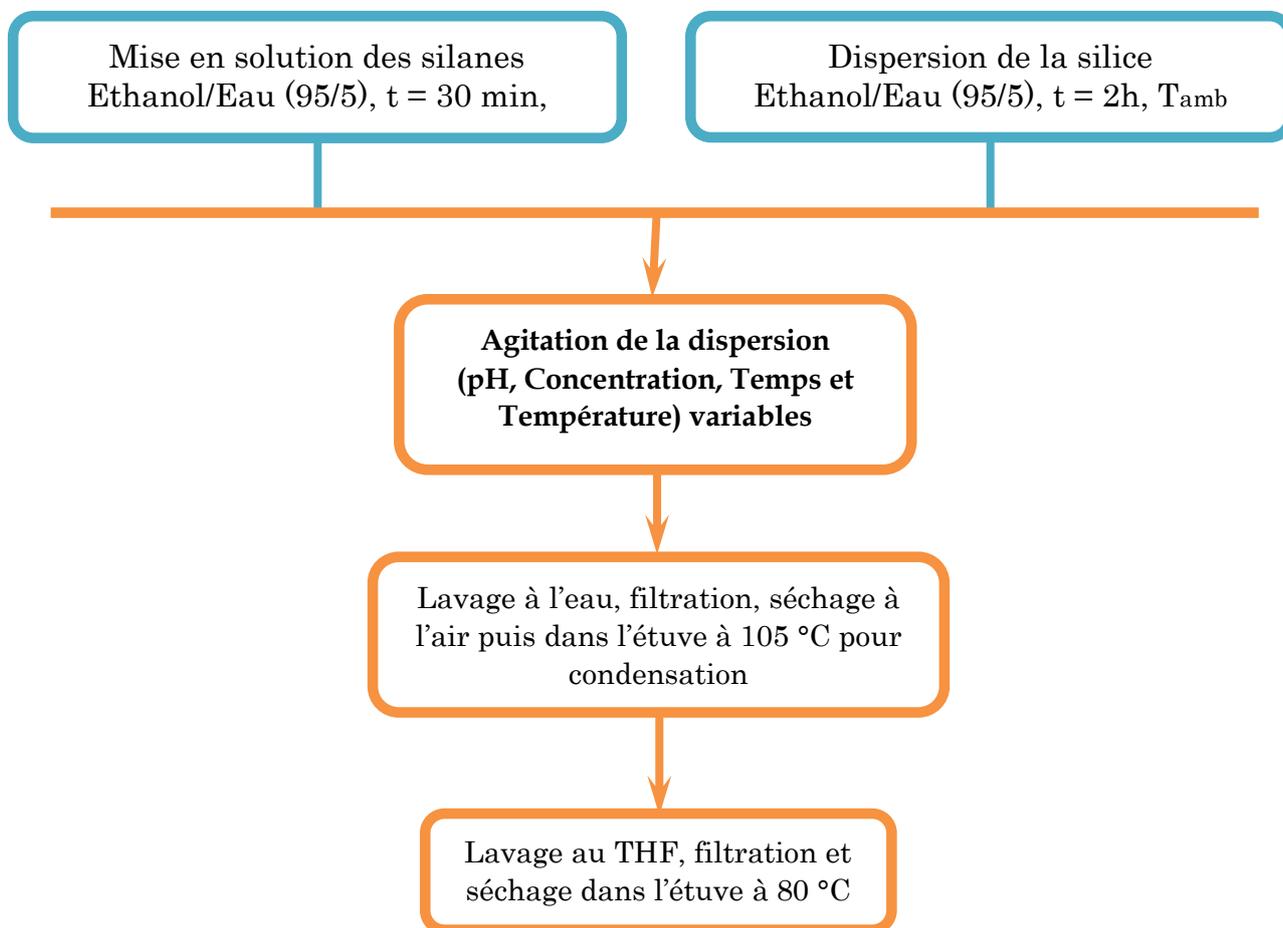


Figure IV.10. Représentation schématique des différentes étapes de silanisation de la silice

IV.5. Mise en œuvre et préparation des échantillons

IV.5.1. Préparation de l'agent compatibilisant (ABS-g-AE)

Le greffage de l'ABS est réalisé à l'état fondu dans un mélangeur interne du type plastographe BRABENDER GmbH & Co. KG d'une capacité de 60 cm^3 à une vitesse de 40 tr/min. L'ABS est d'abord malaxé pendant 2 min dans la chambre de malaxage à 220 °C puis 0.2 % de DCP et 10 % d'AE sont dispersés dans la masse fondue. Le temps de malaxage après cet ajout est de 8 min. Les échantillons récupérés du mélangeur sont broyés avec un broyeur de type BRABENDER et conservés dans des sacs hermétiquement fermés.

IV.5.2. Préparation des nanocomposites

Tous les nanocomposites sont réalisés à l'état fondu sur le même mélangeur décrit précédemment à 200 °C et avec une vitesse de 30 tr/min pendant une durée de 10 min. La composition du mélange étudié SAN/EVA est de 50/50 en poids et est maintenue constante au cours de cette étude. L'agent compatibilisant, ABS-g-AE est introduit à raison de 25 % en poids. Les taux de la silice incorporés dans le mélange sont respectivement de 0,2, 0,6 et 1 % en poids. Enfin, les échantillons récupérés à l'issue de chaque opération de mélange sont broyés avec un broyeur de type BRABENDER et conservés dans des sacs scellés à l'abri de l'humidité.

Les éprouvettes destinées à la détermination des propriétés mécaniques sont mises en forme par compression à chaud à l'aide d'une presse régulée de marque CEAST, type 6051 S/N 21688. Néanmoins, la matière est d'abord soigneusement séché à 70 °C pendant 12 h afin d'éliminer toute humidité résiduelle puis placé dans un moule de préforme en aluminium, lui-même situé entre deux feuilles de téflon et deux plaques d'acier. L'ensemble est d'abord préchauffé pendant 2 min à 200 °C puis dégazé en comprimant et en décomprimant pendant 3 min. Enfin, les échantillons sont compressés sous 150 kg/cm² à la même température pendant un temps de 6 min. Les étapes de préparation des différents matériaux sont résumées dans la [Figure IV.II](#). Les compositions des mélanges et des nanocomposites étudiés sont résumées dans le [Tableau IV.9](#).

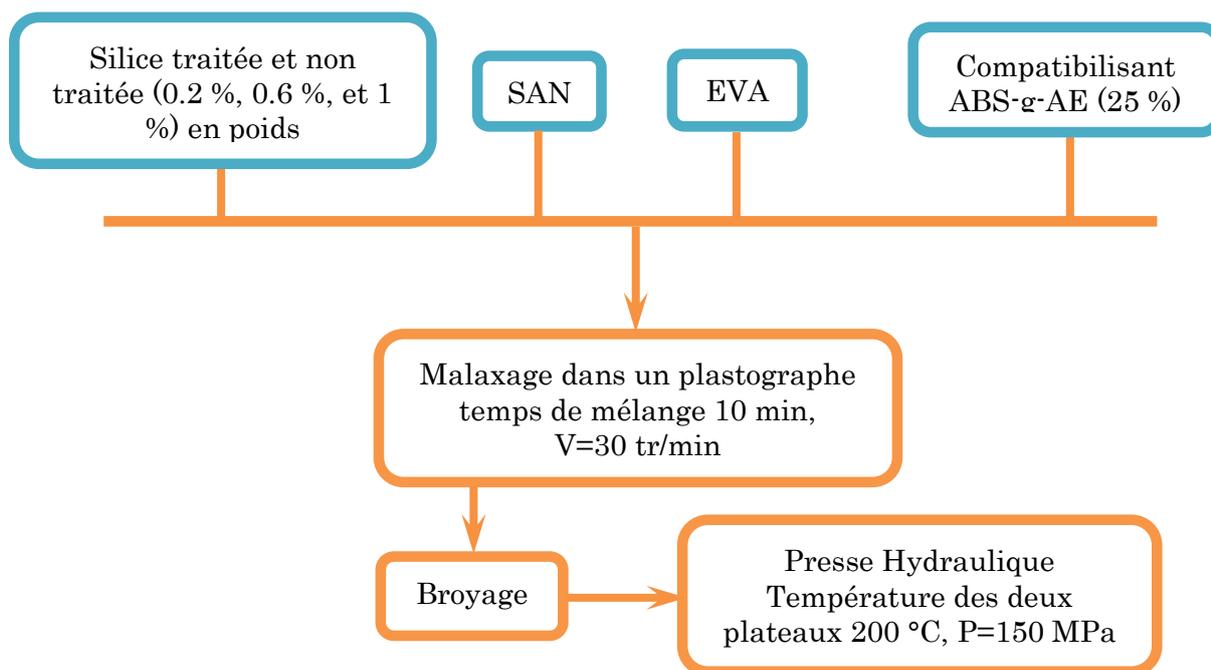


Figure IV.II. Représentation schématique des étapes de préparation des nanocomposites

Tableau IV.9. Les compositions et les codes des mélanges et des nanocomposites étudiés

Compositions	% (SAN/EVA)	% ABS-g-AE	% SiO ₂ _ Non Mod	% SiO ₂ _ Mod	CODES
(SAN/EVA)	100	0	0	0	F1
(SAN/EVA/0.2% SiO ₂)	99.8	0	0.2	0	F2
(SAN/EVA/0.6% SiO ₂)	99.4	0	0.6	0	F3
(SAN/EVA/1% SiO ₂)	99	0	1	0	F4
(SAN/EVA/0.2% SiO ₂)	99.8	0	0	0.2	F5
(SAN/EVA/0.6% SiO ₂)	99.6	0	0	0.6	F6
(SAN/EVA/1% SiO ₂)	99	0	0	1	F7
(SAN/EVA/ABS-g-AE)	75	25	0	0	F1C
(SAN/EVA/ABS-g-AE/0.2% SiO ₂)	74.8	25	0.2	0	F2C
(SAN/EVA/ABS-g-AE/0.6% SiO ₂)	74.4	25	0.6	0	F3C
(SAN/EVA/ABS-g-AE/1% SiO ₂)	74	25	1	0	F4C
(SAN/EVA/ABS-g-AE/0.2% SiO ₂)	74.8	25	0	0.2	F5C
(SAN/EVA/ABS-g-AE/0.6% SiO ₂)	74.4	25	0	0.6	F6C
(SAN/EVA/ABS-g-AE/1% SiO ₂)	74	25	0	1	F7C

IV.6. Méthodes de caractérisation

IV.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres infrarouges sont enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Perkin Elmer System 1000. Les spectres IR-TF de la silice greffée sont enregistrés sur des pastilles de KBr obtenus par dilution d'environ 5 mg de particules de silice dans 95 mg de KBr. Les analyses IR-TF des extraits sont effectuées sur des films déposés entre deux fenêtres de KCl après bien évidemment évaporation du solvant.

Les spectres en mode transmission sont enregistrés dans une plage de 4000 à 400 cm^{-1} , après 16 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour ce qui concerne l'agent compatibilisant, les analyses sont effectuées sur des films fins obtenus par pressage de la matière entre deux feuilles de toile teflonnée à 200 °C sous une pression de 150 kg/cm^2 .

IV.6.2. Détermination du degré de greffage de l'ABS-g-AE

La détermination de l'acide érucique qui a réagi est basée sur une technique développée par Zhou et al.^{15,16}, dans leur étude de greffage de trois acides gras insaturés sur l'ABS en solution. Dans le cadre de ce travail, le dosage est effectué après avoir soumis l'échantillon à une purification. L'acide érucique résiduel est alors éliminé par dissolution de l'échantillon dans le dichloroéthane, suivi par une précipitation dans l'éthanol. Le polymère purifié est récupéré puis séché dans une étuve à 60 °C. L'évaluation de la quantité d'acide érucique greffé d'une manière permanente à l'ABS est possible par dosage acido-basique en retour de la fonction carboxylique. Brièvement, une prise d'essai de 0.15 g est dissoute dans 50 ml d'acétone, puis un volume de 10 ml d'une solution de NaOH de concentration 0.1 mol/l est ajouté. La solution est agitée sous reflux pendant 40 min afin de s'assurer que toutes les fonctions acides ont réagi avec la soude. Le surplus de NaOH est dosé par titrage en retour avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0.1 mol/l en présence du méthylorange comme indicateur coloré (1 % dans le méthanol). En parallèle, un témoin constitué de l'ABS pur est réalisé dans les mêmes conditions. Le degré de greffage (DG) défini comme la quantité en pourcentage de monomère greffé par 100 g d'ABS est calculé à partir de l'équation IV.1 :

$$DG (\%) = \frac{W(V_0 - V_1) \times 10^{-3} C \times M}{W - (V_0 - V_1) \times 10^{-3} \times C \times M} \times 100 \quad \text{[IV.1]}$$

où : V_0 : est la quantité d'HCl utilisé pour le dosage du témoin en ml, V_1 : est la quantité d'HCl utilisé pour le dosage de l'échantillon greffé en ml, C : est la concentration molaire d'HCl en mol/l, M : est la masse molaire de l'acide érucique en g/mol et W : est le poids de l'échantillon en g.

IV.6.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique du type SDT Q600. Un balayage de gaz inerte est prévu afin d'éliminer tout risque d'oxydation. Le four contrôle l'atmosphère et la température de l'échantillon. Dans cette étude, les mesures sont effectuées selon un balayage de température de 25 °C jusqu'à 600 °C, à une vitesse de 10 °C/min, sous atmosphère inerte (azote).

IV.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de l'état de dispersion de la silice après mélange à l'état fondu est effectuée avec un MEB JOEL 5000 équipé d'une cathode LaB₆. Les clichés sont acquis à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés afin d'obtenir un contraste de phase prononcé entre la matrice polymère et la silice. La transmission des électrons au travers de la matière ne peut être réalisée que sur des sections fines coupées à partir des éprouvettes cassées dans l'azote liquide. Une tension d'accélération de 15 kV et une distance échantillon-détecteur d'environ 10 mm ont été utilisés.

IV.6.5. Détermination de la masse volumique des nanocomposites

La mesure de la masse volumique des différents nanocomposites est essentielle pour la détermination des fractions volumiques de la matrice et du renfort. Celles-ci interviennent directement dans les modèles théoriques décrivant le comportement mécaniques des matériaux. En effet, La masse volumique d'un solide correspond à sa masse moyenne par unité de volume et est souvent exprimée en grammes par centimètres cube (g/cm³). Elle dépend dans le cas d'un solide de l'assemblage moléculaire et, par conséquent, varie avec la structure et le degré de cristallinité. La masse volumique (ρ) est calculée en pesant l'échantillon dans l'air puis dans de l'eau au moyen d'un pycnomètre à partir de l'équation IV.2 :

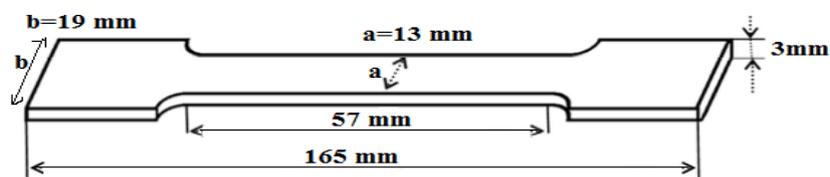
$$\rho = \frac{W_1}{(W_2 - W_1)\rho_{eau}} \quad [IV.2]$$

où : W_1 : est le poids de l'échantillon mesuré dans l'air, W_2 : est le poids de l'échantillon mesuré dans l'eau et ρ : la masse volumique de l'eau

IV.6.6. Détermination des propriétés mécaniques

IV.6.6.1. Propriétés en traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques de traction uniaxiale sont réalisées sur une machine d'essais mécaniques type MTS Criterion « Model 45 ». Les vitesses d'étirage des échantillons sont de 20 mm/min pour l'EVA et 1 mm/min pour le SAN et toutes les compositions étudiées. Les tests sont effectués dans les conditions normales de température et de pression avec des éprouvettes obtenues selon la norme ASTM D638 (Figure IV.12).



Figures IV.12. Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme ASTM D-638¹⁷

Chaque éprouvette est pincée par une mâchoire mécanique sous 6 bars de pression. La force ainsi que le déplacement de la traverse, sont enregistrés à une fréquence de 10 Hz pendant l'essai. La contrainte est calculée en rapportant la force sur la section de l'éprouvette, elle s'exprime en MPa [IV.3] :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [IV.3]$$

La déformation correspond à l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette, il est indiqué en pourcentage sous la forme suivante [IV.4] :

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad [IV.4]$$

Le module d'élasticité correspond au rapport de la contrainte à la déformation correspondante dans la limite de contraintes qu'une matière peut supporter, il s'exprime en MPa [IV.5] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [IV.5]$$

Ces valeurs sont nominales dès lors que la variation de la section S ainsi que l'évaluation précise des déformations locales ne sont pas prises en compte. Le but de ces essais est de pouvoir comparer les matériaux obtenus en termes de rigidité et de ténacité, évalués respectivement par la contrainte, le module et la déformation à la rupture. Pour chaque échantillon, six éprouvettes sont testées afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

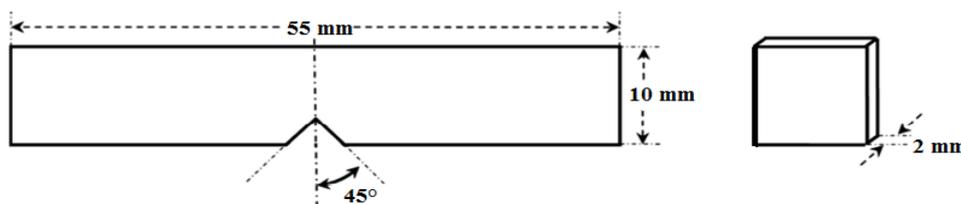
IV.6.6.2. Propriétés de résistance au choc « Impact Izod »

Les essais sont réalisés à l'aide d'un appareil type CEAST appelé Resil Impactor, et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie de fracture. L'éprouvette préparée selon les spécifications de la norme ASTM D256 (Figure IV.13) 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 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette au moyen d'un marteau de 7 kJ. La résilience (a_k) sur une éprouvette entaillée a pour valeur [IV.6]:

$$a_k = \frac{A_k}{S} = \frac{A_k}{e(L-p)} \quad [IV.6]$$

où : L : longueur de l'éprouvette, e : épaisseur de l'éprouvette et P : profondeur de l'entaille



Figures IV.13. Dimensions des éprouvettes de résistance au choc selon la norme ASTM D256¹⁸

Références bibliographiques

1. Fiche technique du Copolymère Styrène Acrylonitrile (SAN) fournie par la société "SENSUS", Germany, **2007**. [En ligne], consulté le 2 février 2019. www.SENSUS.com
2. H. Lee, B. Park, H. Choi, R. Gupta, S. Bhattacharya, *Preparation and rheological characteristics of ethylene-vinyl acetate copolymer/organoclay nanocomposites*, J. Macromol. Sci., Phys.s, 2, vol. 46, **2007**, page 261-273.
3. Fiche technique du Copolymère Ethylène Acétate de Vinyle fournie par la société international POLIMERI EUROPA, Milan-Italy, **2006**. [En ligne], consulté le 10 février 2019. www.Polimeri-Europa.com
4. Fiche technique du Acrylonitrile butadiène styrène (ABS) fournie par la société "SABIC", Saudi Arabia, **2011**. [En ligne], consulté le 10 février 2019. www.sabic.com
5. Z. Guezzout, *Développement de nouvelles formulations polyoléfinés/silicates stratifiés spécificité des interactions à l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux*, mémoire de magister en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2011**, 236 p.
6. Etude de Food Standards Australia New Zealand. [En ligne], consulté le 12 février 2019. www.foodstandards.gov.au.
7. Fiche technique complète de silice amorphe. [En ligne], consulté le 12 février 2019. www.csst.qc.ca
8. N. Garin, *Caractérisation par RMN de l'interaction matrice-élastomère-particules de silice en présence d'agent de couplage*, thèse de doctorat en sciences et techniques, université de Louis Pasteur, Strasbourg I, Alsace, **1999**, 189 p.
9. Fiche technique de l'organosilane Z-6020 fournie par la firme « Sigma-Aldrich », **2010**. [En ligne], consulté le 12 février 2019. <http://www.dow.co.efpg.com>.
10. Fiche technique du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane fournie par la société « Sigma-Aldrich », USA, **2011**. [En ligne], consulté le 18 février 2019. www.sigmaaldrich.com
11. S. Yamasaki, *A general catalytic allylation using allyltrimethoxysilane*, J. Am. Chem. Soc., vol. 124, **2002**, page 6536-6537.
12. S. Bhadra, *Al₂O₃-supported cu-catalyzed electrophilic substitution by PhSeBr in organoboranes, organosilanes, and organostannanes. A protocol for the synthesis of unsymmetrical diaryl and alkyl aryl selenides*, J. Org. Chem., 14, vol. 75, **2010**, page 4864-4867.

13. M. E. Mowery, P. DeShong, *Cross-coupling reactions of hypervalent siloxane derivatives: an alternative to stille and suzuki couplings*, J. Org. Chem., 5, vol. 64, **1999**, page 1684-1688.
14. Z. Demjen, B. Pukanszky, E. Foldes, J. Nagy, *Interaction of silane coupling agents with CaCO₃*, J. Colloid Interface Sci., 22, vol. 190, **1997**, page 427-436.
15. Z. F. Zhou, H. Huang, N. C. Liu, *Kinetics and mechanism of grafting of oleic acid onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer*, Eur. Polym. J., vol. 37, **2001**, page 1967-1974.
16. Z. F. Zhou, H. Huang, C. Y. Zhu, N. C. Liu, *Grafting of long-chain unsaturated carboxylic acids onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 83, **2002**, page 1934-1939.
17. ASTM D638 - Les propriétés en traction de matières plastiques. [En ligne], consulté le 23 septembre 2019. <https://www.micomlab.com/fr/micom-testing/astm-d638-2/>
18. ASTM D256 - Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. [En ligne], consulté le 23 septembre 2019. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D256-10.htm>

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre V: Greffage de la silice par les organosilanes

V.1. Introduction

V.2. Caractérisation spectrale (IR-TF) des réactions de greffage sur la silice

V.2.1. Analyse IR-TF de la silice brute

V.2.2. Analyse IR-TF des silanes purs

V.2.3. Analyse IR-TF de la silice modifiée par les différents organosilanes

V.2.4. Analyse IR-TF des silanes extraits à partir de la surface de la silice

V.3. Les paramètres affectant les réactions de silanisation

V.3.1. Effet du pH de la solution

V.3.2. Effet de la concentration initiale

V.3.3. Effet du temps de traitement

V.3.4. Effet de la température

Conclusion

Références Bibliographiques

Chapitre V

Greffage de la silice par les organosilanes

V.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de caractériser et de quantifier les réactions de greffage des organosilanes à la surface de nanoparticules de silice. Dans cette étude, il a été question de quatre organosilanes commerciaux possédant différentes fonctionnalités. En effet, en plus de leur fonction silane, ces organosilanes commerciaux présentent deux principales caractéristiques : d'une part, ces molécules permettent d'assurer la liaison chimique à la nanoparticule de silice par condensation de leur fonction alcoxysilane avec les silanols de surface et d'autre part, de promouvoir l'adhésion entre la charge et la matrice assurant ainsi la compatibilité entre les phases en présence.

Il est important de rappeler que la chimie de surface de la silice est généralement constituée de groupes hydroxyles présentant une grande réactivité. Ces groupements sont principalement utilisés comme sources d'interactions avec des molécules ou macromolécules pour modifier les propriétés physico-chimiques de la silice telles que leur mouillabilité et leur fonctionnalité pour améliorer l'adhésion interfaciale avec un polymère dans le cas de l'élaboration de matériaux composites. La concentration ou la densité en groupements hydroxyles est variable d'une silice à une autre¹.

En surface de la silice, les principaux groupements présents sont les siloxanes (**-Si-O-Si-**) et les silanols (**Si-OH**). Il a été bien établi que les groupements siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. En revanche, en présence d'eau, ils peuvent se convertir en groupements silanols. Ces derniers subsistent et sont responsables de la très forte polarité de la silice. Il est également important de signaler que les applications de la silice sont basées sur ses propriétés telles que son module, sa surface spécifique mais surtout de sa réactivité de sa surface. Ces caractéristiques peuvent être combinées à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques de sa surface².

Parmi les molécules qui peuvent être utilisées pour modifier la surface de la silice, les organosilanes. Ces composés organométalliques ont l'avantage par rapport aux composés organiques de pouvoir se lier par plusieurs mécanismes. Les forces électrostatiques peuvent permettre une attraction ou une répulsion à grande distance, tandis qu'à une échelle de distance inférieure, les silanols permettent d'établir des forces de van der Waals, des liaisons

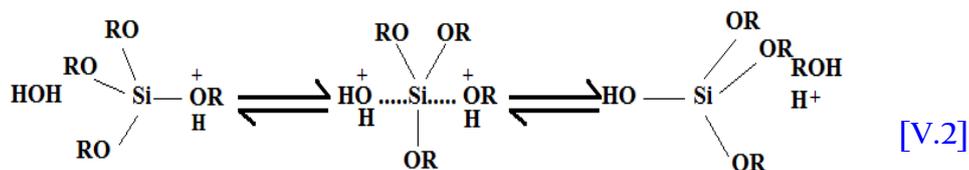
hydrogène et covalentes. En combinant toutes ces possibilités en une seule molécule les silanes sont particulièrement adaptés à la modification de surface de la silice.

En ce qui concerne le mécanisme général de greffage d'agents de couplage de type alcoxysilanes à la surface de la silice en solution aqueuse, il a été montré qu'il pouvait être décrit en deux étapes.

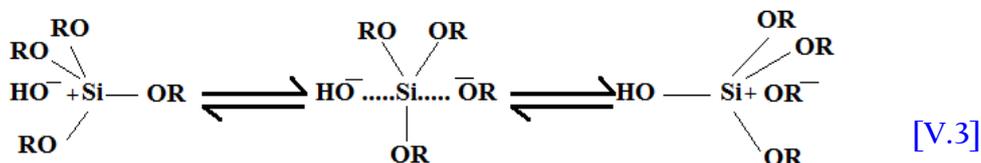
Étape 1 : La réaction d'hydrolyse en solution aqueuse conduit, d'une part, à la formation de silanols et, d'autre part, à l'alcool correspondant au groupe alcoxy [V.1]. En effet, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont catalysées par un pH acide ou basique³.



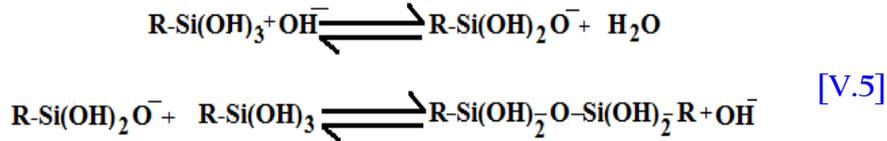
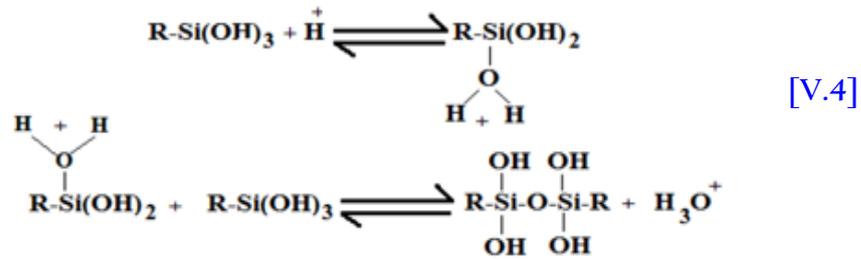
En milieu acide, un groupement alcoxyde est facilement protoné, ce qui rend le silicium plus électrophile et facilite l'attaque d'une molécule d'eau. Celle-ci va prendre une charge partielle positive au contact du silicium diminuant ainsi la charge portée par l'alcoxyde protoné. Le groupement alcoxyde sera alors un bien meilleur groupe partant et un hydroxo-alcoxyde de silicium sera obtenu comme montré dans l'équation V.2³.



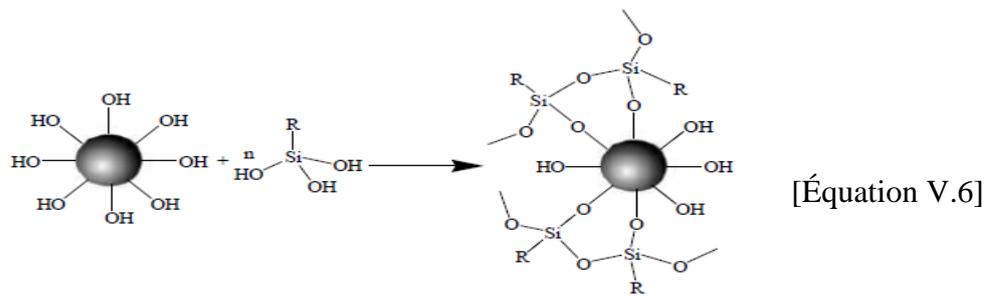
En milieu basique, R.K. Iler ont proposé un mécanisme réactionnel de type SN₂ : l'ion hydroxyle OH⁻ attaque le silicium en tant qu'agent nucléophile et provoque le départ d'un groupement alcoxyde [V.3]⁴.



Pour un pH inférieur ou supérieur à 2,5, les silanols seront respectivement protonés ou déprotonés⁵. Ces silanols (protonés ou déprotonés) seront ensuite mis en jeu dans la catalyse acide ou basique de la réaction de condensation comme le décrivent l'équation V.4 et l'équation V.5.



Étape 2 : La condensation des silanols avec les sites hydroxyles présents à la surface de la silice conduit à la formation de liaisons covalentes. Ce dernier processus est en réalité une réaction équilibrée à l'interface, expliquant les phénomènes de désorption des silanes exposés à une chaleur humide.



La réaction de condensation est en général une réaction équilibrée, lente et peu favorisée par la thermodynamique. Il reste toujours à l'interface silice-matrice un certain nombre de groupes silanols qui n'ont pas réagi et qui, en présence d'eau, conduisent à une certaine réorganisation de l'interface. Néanmoins, les chaînes organiques des organosilanes modifient la réactivité des liaisons Si-OR. De plus, l'encombrement stérique de la fonction organique modifie la morphologie du réseau inorganique⁶. Dans le cas du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) par exemple, la structure en cages sesquisiloxanes a été clairement mise en évidence dans la plupart des études. Avec un pH fortement acide, ces cages sesquisiloxanes pourront former des structures en forme d'échelle⁷, avec à l'extérieur de « l'échelle » les chaînes organiques qui seront en mesure de lier des « échelles » entre elles et ainsi former un réseau tridimensionnel.

Le pH n'est pas le seul paramètre qui modifie la cinétique des réactions mises en jeu. En effet La température va directement modifier la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation ; une température élevée va accélérer les réactions. La concentration en silane

va, quant à elle, jouer un rôle sur la cinétique de condensation uniquement, comme décrite dans la plupart des études. Enfin le solvant, bien souvent un alcool ou un mélange eau/alcool, va permettre de mélanger de convertir les groupes alcoyles en silanols réactifs. Mais aussi, l'ajout d'eau va augmenter le taux d'hydrolyse des silanes et ainsi augmenter la cinétique d'hydrolyse.

En raison de sa facilité de mise en œuvre, la modification chimique en solution alcool/eau à fait l'objet de notre étude. Les différents paramètres expérimentaux abordés pour optimiser le greffage sont le pH, la concentration, la température du milieu et le temps de réaction. De plus, nous avons choisi quatre molécules bifonctionnelles possédant d'une part des groupements hydroxyles capables de former une liaison chimique avec la silice, et d'autres part des groupements amino (AEAPTMS, CVBS), méthacryloxy (MPTMS) et allyl (ATMS) qui devraient réagir ultérieurement avec le polymère.

V.2. Caractérisation spectrale (IR-TF) des réactions de greffage sur la silice

V.2.1. Analyse IR-TF de la silice brute

La [Figure V.1](#) montre le spectre IR-TF de la silice brute. Les bandes larges entre 3750 et 3000 cm^{-1} sont attribuées à l'eau physisorbée et aux groupes silanols de surface de la silice (OH vicinaux). Cette large bande est due aux interactions intermoléculaires des hydroxyles de l'eau, alors que les silanols vicinaux induisent dans la même région des interactions inter et intramoléculaires communément appelées les hydrogènes liés. La bande d'absorption nette observée à 3752 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxyles libres, et la bande faible observée à 963 cm^{-1} est assignée aux groupes Si-OH libres de surface (OH isolés et géminés). La bande d'absorption observée à 1637 cm^{-1} est attribuée aux molécules d'eau adsorbées à la surface du minéral. Quant à la bande forte, observée à 1085 cm^{-1} , elle est également affectée aux vibrations d'étirement asymétrique du groupe Si-O-Si. Les bandes d'absorption situées aux environs de 806 et 465 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement symétrique et aux vibrations en mode flexion des groupements Si-O-Si et Si-O, respectivement^{5,8}.

V.2.2. Analyse IR-TF des silanes purs

Les spectres IR-TF de l'AEAPTMS, l'MPTMS, l'ATMS et du CVBS sont présentés sur la [Figure V.2](#). L'AEAPTMS pur ([Figure V.2a](#)) présente deux bandes d'absorption de faible intensité vers 3375 et 3291 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées aux modes d'étirement N-H

asymétrique et symétrique de la liaison N-H du groupement NH_2 libre, respectivement. La vibration de flexion N-H des amines primaires est plutôt observée à 1576 cm^{-1} .

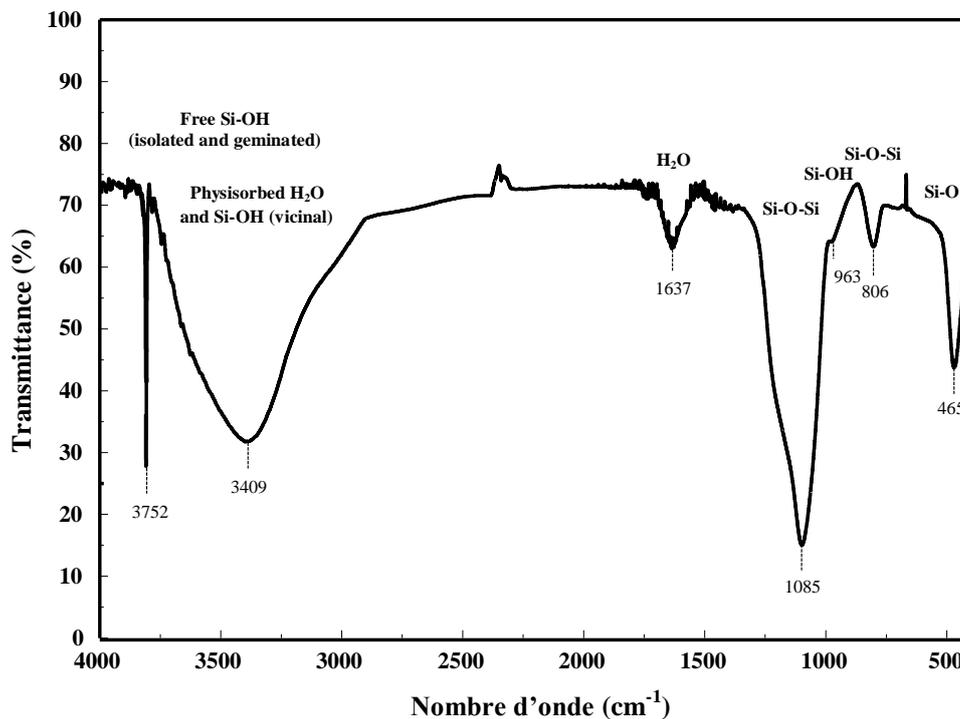


Figure V.1. Spectre IR-TF de la silice brute

Quant aux quatre bandes hypothétiques qui devraient être observées entre 3000 et 2800 cm^{-1} , elles sont assignables aux deux modes d'étirements asymétriques et symétriques successifs des groupes méthyle (CH_3) et méthylène (CH_2), décrivant les entités hydrophobes des molécules de l'aminosilane (AEAPTMS). Dans ce cas, le doublet exprimant la présence des groupes méthylènes est clairement observé, tandis que le second n'apparaît que comme un épaulement juste avant les deux bandes précédentes. La forte bande d'absorption située à 1100 cm^{-1} a été attribuée au mode d'étirement Si-O-C des groupes méthoxy. Les bandes d'absorption près de 1454 et 1190 cm^{-1} sont les signatures des vibrations de déformation et de basculement du groupe CH_3 , respectivement. La bande très forte qui apparaît à 781 cm^{-1} est due aux vibrations d'étirement de la liaison Si-C.

Concernant le spectre IR-TF de l'MPTMS (Figure V.2b), il a montré les mêmes bandes d'absorption pour les groupements identiques constituant la molécule de l'aminosilane (AEAPTMS). C'est pour cette raison que seules les bandes d'absorption caractérisant leurs différences principales seront notées ; comme les bandes d'absorption observées respectivement à 1714 et 1636 cm^{-1} . Ces dernières sont assignées aux groupes fonctionnels C=O et C=C, exprimant leurs vibrations d'élongation. La présence de la bande à 937 cm^{-1} ,

peut également être considérée comme le résultat de la présence de la double liaison C=C. Enfin, les groupes éthers et siliciques sont également observés dans les mêmes régions des entités hydrophobes (CH₃, CH₂) comme mentionnées dans la [Figure V.2](#) et le [Tableau V.1](#).

Le spectre de l'ATMS pur ([Figure V.2c](#)) affiche quatre bandes d'absorption à 3082, 1630, 991 et 900 cm⁻¹. Les deux premières bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes =CH₂ et C=C, respectivement et les deux dernières sont dues aux vibrations de déformation hors plans (torsion et balancement) du groupe CH₂, respectivement.

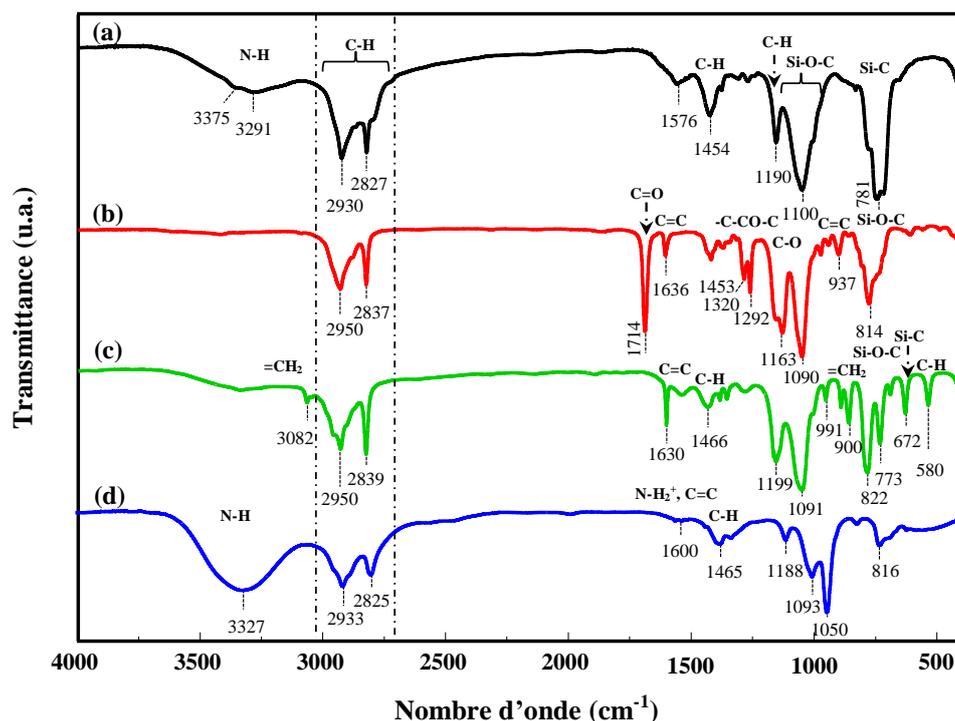


Figure V.2. Spectres IR-TF des silanes purs : a) AEAPTMS, b) MPTMS, c) ATMS et d) CVBS

En ce qui concerne le dernier spectre du CVBS pur ([Figure V.2d](#)), les bandes d'absorption autour de 3327 cm⁻¹ indiquent les vibrations d'élongation asymétrique N-H d'une amine secondaire. La bande autour de 1600 cm⁻¹ est aussi attribuée aux vibrations de déformation symétrique du groupe (-NH-). Le groupe vinyle et les liaisons =CH appartenant aux fragments aromatiques sont observés à plus de 3000 cm⁻¹, tandis que les doubles liaisons comme celles impliquées dans la délocalisation électronique sont évidemment visibles à 1600 et 1465 cm⁻¹. Pour les entités hydrophobes telles que celles de (CH₃, CH₂), les groupes éther et silicique sont également observés dans la même région comme indiqué dans le [Tableau V.1](#) en raison de leurs similitudes structurelles^{9,10}.

V.2.3. Analyse IR-TF de la silice modifiée par les différents organosilanes

Les spectres IR-TF de la silice modifiée sont présentés sur [Figure V.3](#). Après silanisation, la bande des groupes hydroxyles isolés ou libres, habituellement observée à 3752 cm^{-1} disparaît, tandis que la bande d'absorption observée à 3409 cm^{-1} s'est déplacée vers 3450 cm^{-1} accompagné d'un effet hypochrome. Ce résultat suggère que les molécules d'eau physisorbées et les groupes OH isolés ont réagi efficacement avec les molécules de silane. De plus, la bande du groupement Si-O-Si s'est déplacée de 1085 cm^{-1} à 1130 cm^{-1} . Ce déplacement est généralement caractéristique d'un polysiloxane fortement condensé. Dans ce cas, il est à noter que les groupements hydrophobes tels que CH_3 et CH_2 sont considérés comme les entités clés indiquant le succès de la modification de la silice. Chacune de ces entités est exprimée dans leurs spectres par deux bandes d'absorption situées entre 3000 et 2800 cm^{-1} ([Figure V.3](#)). De plus, d'autres bandes d'absorption peuvent également être observées pour chacun des quatre cas.

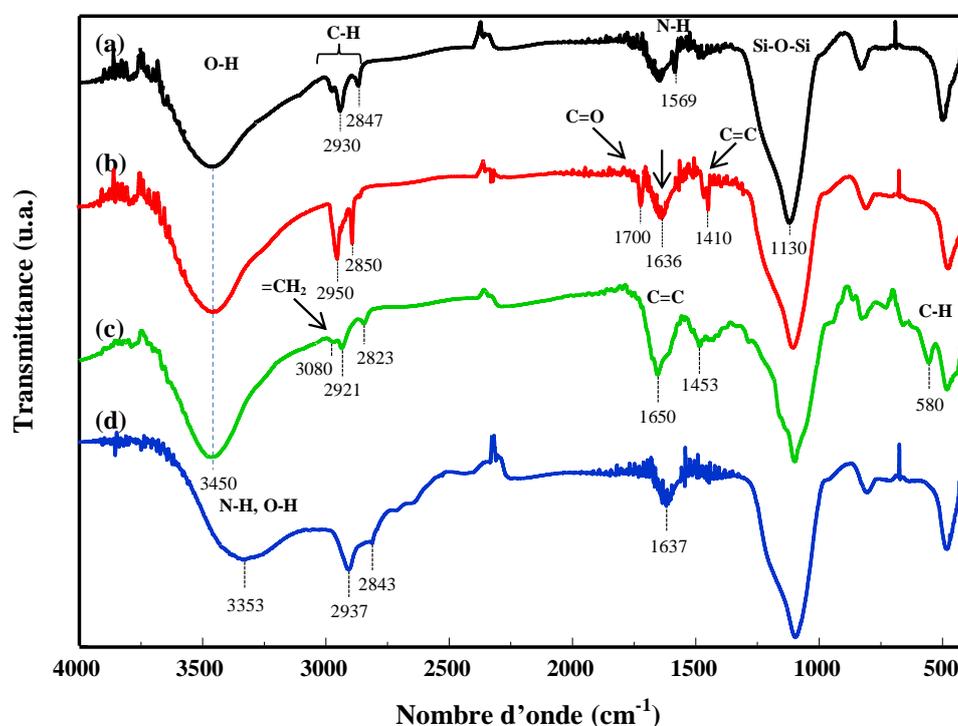
Le spectre de L'AEAPTMS-SiO₂ ([Figure V.3a](#)) montre un déplacement du groupe amino primaire de 1576 à 1569 cm^{-1} , confirmant la formation des liaisons hydrogène fortes qui ont été créées à partir des fonctions silanols et contenant probablement d'autres contributions obtenues des multicouches par action de l'organosilane. Tous ces résultats confirment l'efficacité de la silanisation et sont en bon accord avec ceux rapportés par Culler et al.⁹ et Chiang et al.¹⁰ qui ont étudié l'adsorption de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sur la surface du verre ainsi que Doufnoune et al.¹¹ concernant l'adsorption de l'AEATPMS sur la surface du CaCO₃. Dans ce cas, il convient de noter que les résultats obtenus par ces auteurs^{9,11} ont montré la formation d'un dépôt à la fois chimisorbé et physisorbé à la surface des matériaux étudiés. Les mêmes auteurs ont démontré que les silanes chimisorbés sont ancrés à la surface par le biais des liaisons chimiques formant un réseau siloxane (Si-O-Si), tandis que les couches physisorbées sont constituées essentiellement de monomères et d'oligosilanes.

Dans la [Figure V.3b](#) représentant le spectre IR-TF de l'MPTMS-SiO₂, les bandes situées à 1636 et 1410 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation du C=C du groupe méthacrylate et le vinyle, respectivement. Le déplacement de la bande caractéristique du carbonyle contenu dans le groupement méthacryloxy de 1714 à 1700 cm^{-1} prouve la présence des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires, confirmant la forte densité du système

MPTMS-SiO₂¹². En conséquence, les analyses IR-TF indiquent clairement l'efficacité du greffage de l'MPTMS sur la surface de la silice.

L'étude du spectre IR-TF de l'ATMS-SiO₂ (Figure V.3c) a permis de confirmer que le l'organosilane est effectivement greffé sur la surface de la silice. Le spectre montre trois bandes d'absorption situées à 3080, 1650 et 580 cm⁻¹, assignées aux groupes =CH₂, C=C et C-H, respectivement. Ces bandes sont une preuve de la réussite de la silanisation.

Le spectre IR-TF du CVBS-SiO₂ est présenté sur la Figure V.3d. La large bande observée autour de 3353 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation du groupement N-H. Cette région comprend également l'absorption des groupes O-H, confirmant le greffage réussi du silane sur la surface de la silice.



Figures V.3. Spectres IR-TF des nanoparticules de silice modifiées : a) AEAPTMS-SiO₂, b) MPTMS-SiO₂, c) ATMS-SiO₂ et d) CVBS-SiO₂

V.2.4. Analyse IR-TF des silanes extraits à partir de la surface de la silice

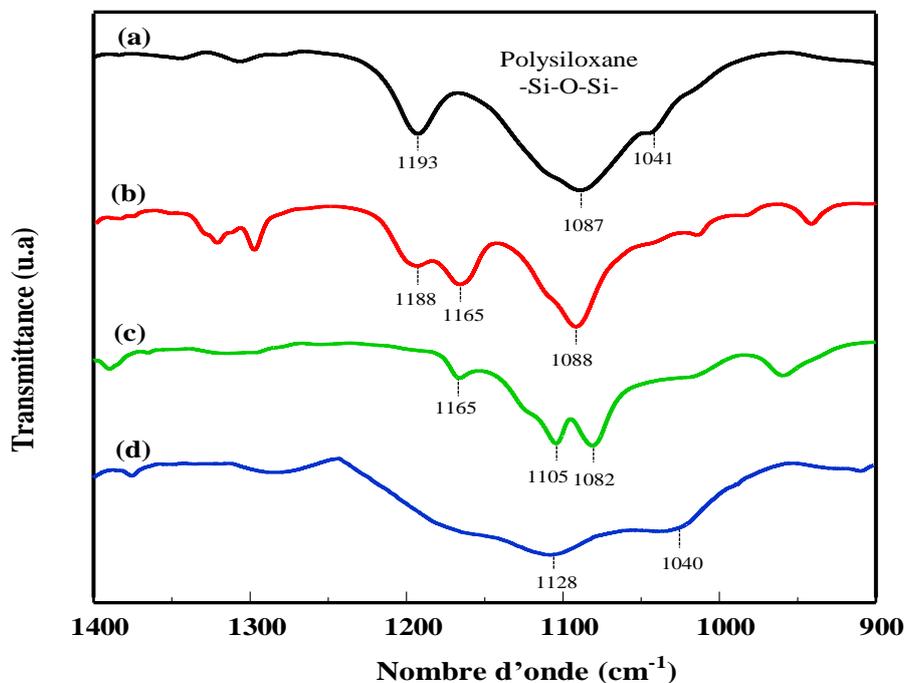
La structure des silanes adsorbés sur la surface des nanoparticules de silice a également été déterminée par l'analyse des extraits de silanes à partir de la surface de la silice. Les produits extraits utilisant du méthanol et du THF ont montré leurs bandes d'absorption caractéristiques dans la gamme spectrale de 1400-900 cm⁻¹. Le spectre IR-TF de l'AEAPTMS extrait avec du méthanol à partir de surface de silice (Figure V.4a) montre deux bandes caractéristiques à

1193 et 1087 cm^{-1} , et qui sont assignées aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si habituellement observés pour les polysiloxane de haut poids moléculaire^{11,13}. La bande très faible située à 1041 cm^{-1} est également imputable à la présence des polyaminopolysiloxanes résultant de la condensation de l'AEAPTMS conduisant à la formation d'un oligomère à la surface de la silice.

La Figure V.4b montre le spectre IR-TF de l'MPTMS extrait avec du THF à partir de la surface de la silice. Le spectre présente des bandes d'absorption à 1188 et 1088 cm^{-1} caractérisant la présence des liaisons Si-O-Si d'un matériau polymère fortement réticulé.

Le spectre IR-TF de l'ATMS extrait avec du THF à partir de la silice (Figure V.4c), montre trois nouvelles bandes à 1165, 1105 et 1082 cm^{-1} , indiquant la disparition des groupes silanols du silane et la formation d'un polysiloxane.

Dans du CVBS (Figure V.4d), le spectre obtenu montre deux bandes faibles à 1128 et 1040 cm^{-1} , suggérant la formation d'une structure de forme cage sur la surface de la silice. Cette structure a tendance à se former lors d'un recouvrement partiel de la silice, probablement en raison de la présence des groupes alkyles volumineux (empêchement stérique). Des études sur divers types de charges ont confirmé la présence d'une telle structure notamment avec le CVBS¹⁴.



Figures V.4. Spectres IR-TF de (a) AEAPTMS extraits avec du méthanol, (b) MPTMS, (c) ATMS et (d) CVBS extraits avec du THF

Tableau V.1. Les fréquences et les tentatives d'assignements pour les silanes utilisés dans cette étude

AEAPMTS	assignments	MPTMS	assignments	ATMS	assignments	CVBS	assignments
3375	ν_a (N-H)	2950	ν_a (CH ₃)	3082	ν_a (=CH ₂)	3327	ν_a (N-H)
3291	ν_s (N-H)	2837	ν_s (CH ₃)	2950	ν_a (CH ₃) _{OCH₃}	2933	ν_a (CH ₃)
2930	ν_a (CH ₂)	1714	ν (C=O)	2839	ν_s (CH ₃) _{OCH₃}	2825	ν_s (CH ₃)
2827	ν_s (CH ₂)	1636	ν (C=C)	1630	ν_a (C=C)	1600	ν (C=C)
1576	δ (NH ₂)	1453	δ_a (CH ₃)	1460	δ_a (CH ₃)	1465	δ_a (CH ₃)
1454	δ_a (CH ₃)	1320	ν (C-CO-C)	1199	ω (CH ₂)	1188	ν (C-O)
1190	ρ (-CH ₃)	1292	ν (C-CO-C)	1091	ν_a (Si-O-C)	1093	ν_a (Si-O-C)
1100	ν_a (Si-O-C)	1163	ν (C-CO-C)	991	τ (=CH ₂)	1050	ν_a (Si-O-C)
781	ν (Si-C)	1090	ν_a (Si-O-C)	900	ω (=CH ₂)	816	ν_a (Si-O-C)
		937	ν (C=C)	822	ν_a (Si-O-C)		
		814	ν_s (Si-O-C)	773	τ (CH ₂)		
				672	ν (Si-C)		
				580	δ (C-H)		

V.3. Les paramètres affectant les réactions de silanisation

La méthode de détermination des taux de recouvrement pondéraux de la silice par les différents silanes a été décrite dans la section IV.4 de la partie expérimentale. La technique de dissolution proposée par Demjén et al.¹⁴ consiste à mesurer les dépôts de silane sur la surface de la silice par extraction aux solvants. La quantité liée d'une façon permanente (C_i) est obtenue en mesurant la différence entre la quantité initiale et finale par la technique d'analyse spectroscopique IR-TF.

V.3.1. Effet du pH de la solution

Afin de suivre l'évolution du taux de greffage en fonction du pH, la modification de la silice a été effectuée dans différents milieux en ajustant le pH de la solution respectivement aux valeurs égales à 3,6, 9 et 12. Pour ces expériences, la température, le temps et la concentration initiale sont respectivement égaux à 60 °C, 2 h et 10 %. L'adsorption des silanes s'est révélée être remarquablement influencée par le pH, comme le montre la [Figure V.5](#).

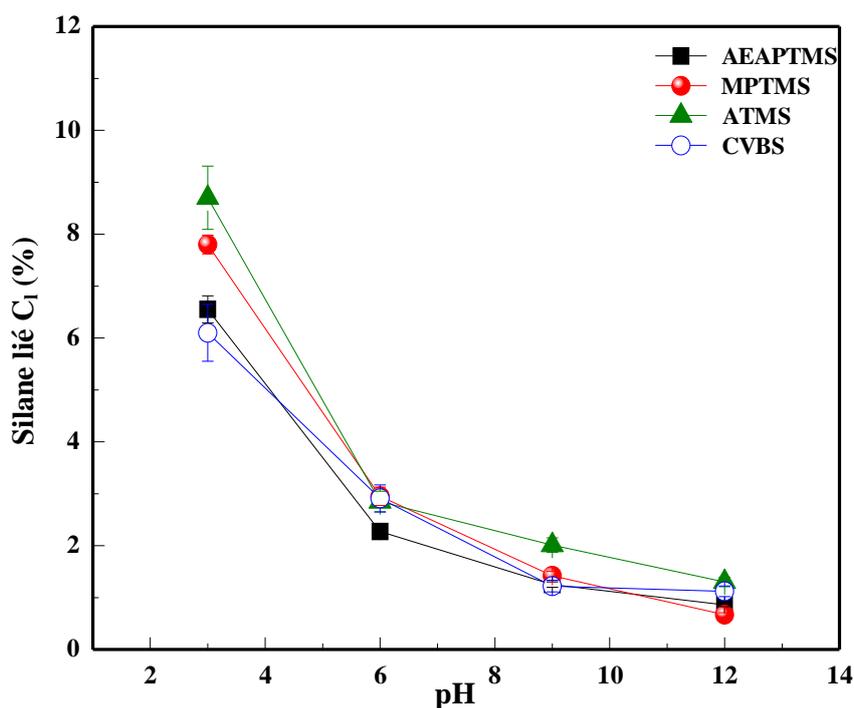


Figure V.5. Effet du pH sur les quantités liées des différents silanes sur la surface de la silice

Les résultats obtenus indiquent que tous les silanes peuvent être adsorbés sur la silice dans une large gamme de pH. L'évolution semble la même quelle que soit le milieu et la nature de l'organosilane. Cependant, il a été constaté une plus grande efficacité dans les milieux très acides, dans les milieux basiques par contre, les quantités liées semblent moins importantes.

Dans ce contexte, Doufnoune et al.¹¹, Favis et al.¹⁵ et Plueddemann¹⁶ ont conclu que le traitement appliqué sur le carbonate de calcium, les paillettes de mica et les fibres de verre avec différents types de silanes sont efficaces dans une large gamme de pH.

V.3.2. Effet de la concentration initiale

Ces expériences ont été effectuées à pH = 3 avec une durée de traitement de 2 heures pour une température de 60 °C. Les taux de greffage ont été déterminés en suivant la même démarche que précédemment. La Figure V.6 représente la courbe de dissolution de l'AEAPTMS pour laquelle on peut distinguer une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration initiale (C_{100}). Dans la partie horizontale de cette courbe, la quantité adsorbée ne varie pas avec la concentration initiale. Dans ce cas, la quantité maximale de silane pouvant être liée sur la surface est notée C_{max} . Les résultats obtenus montrent que les quantités liées sur la surface de la silice augmentent rapidement jusqu'à la concentration de 6 %. Après, il y a une faible variation jusqu'à ce que la quantité maximale atteigne une valeur de C_{max} proche de 6,56 %. Ce résultat reflète sans doute une interaction rapide entre l'AEAPTMS et la surface de la silice, après saturation l'équilibre est atteint entre la surface sur laquelle le silane est adsorbé et le silane libre existant dans la solution.

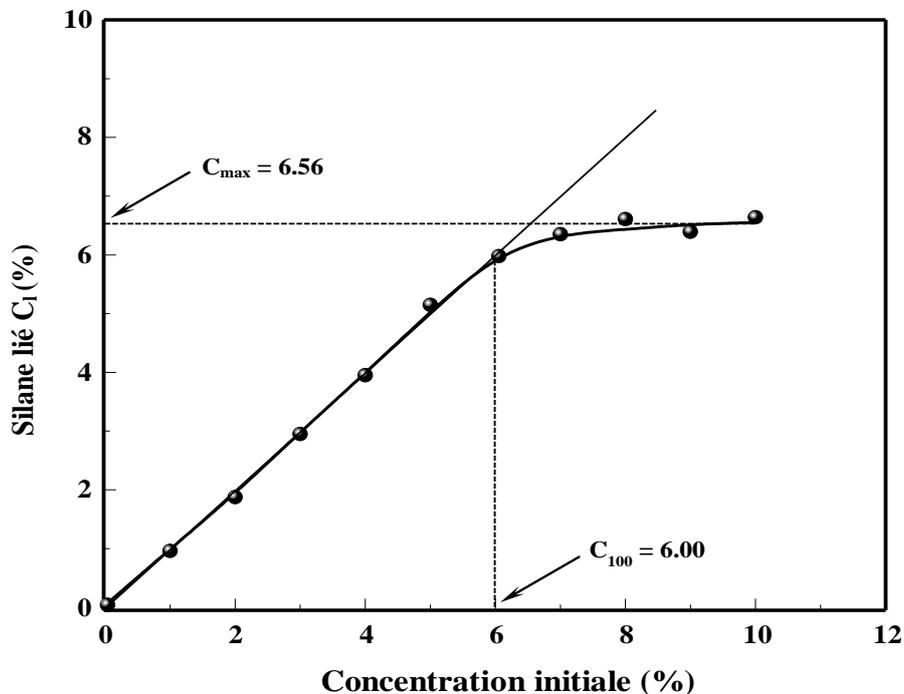
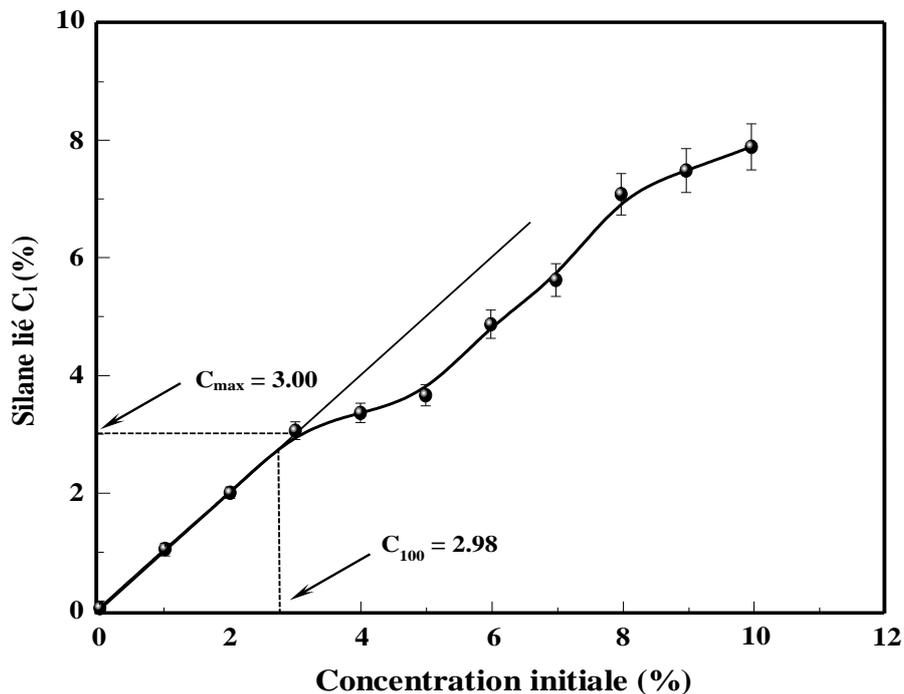


Figure V.6. Effet de la concentration initiale sur la quantité liée de l'AEAPTMS sur la surface de la silice

La courbe de dissolution de l'MPTMS, représentée sur la [Figure V.7](#), montre un autre comportement pour lequel la forme de sa courbe est comparable à l'isotherme d'adsorption de type S selon la classification établie par Gilles et al.¹⁷. La courbe de dissolution typique indique que les interactions de l'MPTMS avec la surface de la silice semblent être beaucoup plus compliquées. Les valeurs caractéristiques de C_{100} et C_{\max} sont respectivement de 2,98 et 3,0 %. La courbe de dissolution de l'ATMS présentée à la [Figure V.8](#) est similaire à celle de l'MPTMS, à la seule différence que la première section linéaire présente une pente plus grande. Les valeurs correspondantes de C_{100} et C_{\max} sont respectivement de 5 et 5,4 %.



[Figure V.7](#). Effet de la concentration initiale sur la quantité liée de l'MPTMS sur la surface de la silice

La [Figure V.9](#) illustre la courbe de dissolution du CVBS. Dans ce cas, trois étapes discrètes sont notées, suggérant que les phénomènes d'adsorption sont à nouveau plus compliqués. Les valeurs de C_{\max} pour chaque étape se sont avérées être de 3,2, 5,0 et 6,1 %. Ce résultat apparaît similaire à ceux précédemment rapportés par Favis et al.¹⁵ et Doufnoune et al.¹¹ pour l'adsorption du CVBS et de l'AEAPTMS sur les paillettes de mica et la surface de CaCO_3 en fonction du temps de traitement, respectivement. Pour cela, il a été proposé que chaque étape (plateau) corresponde à une quantité de molécules de silane nécessaire pour créer une couche supplémentaire de silane sur les surfaces de mica et de CaCO_3 . Si l'on considère que le premier plateau correspond à un dépôt en monocouche, le deuxième et le troisième devraient

correspondre à une déposition en multicouche. A partir de ces courbes, on peut conclure que la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur maximale à $C_{100} = 2,85 \%$.

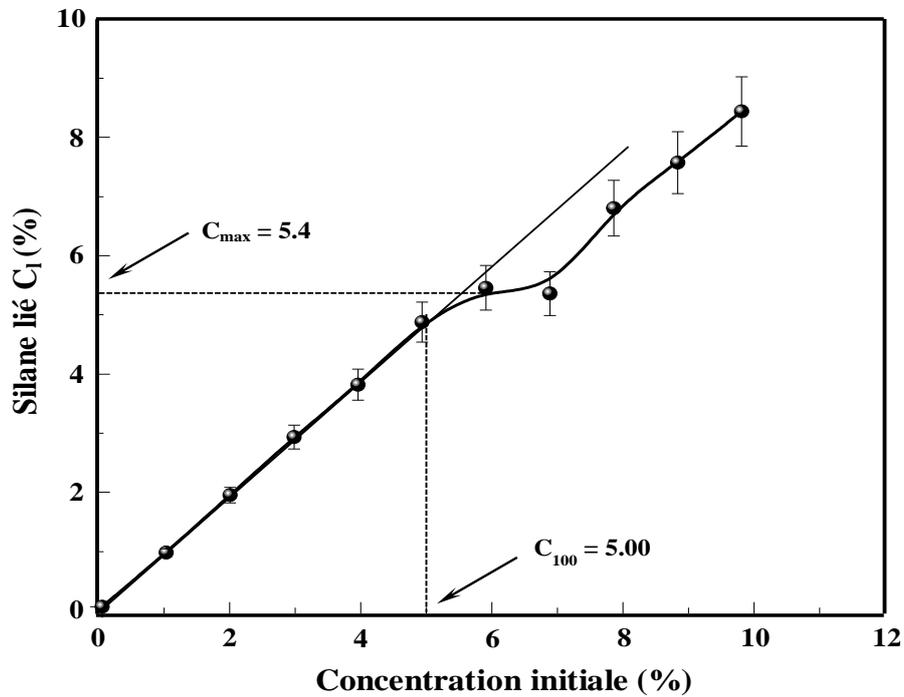


Figure V.8. Effet de la concentration initiale sur la quantité liée de l'ATMS sur la surface de la silice

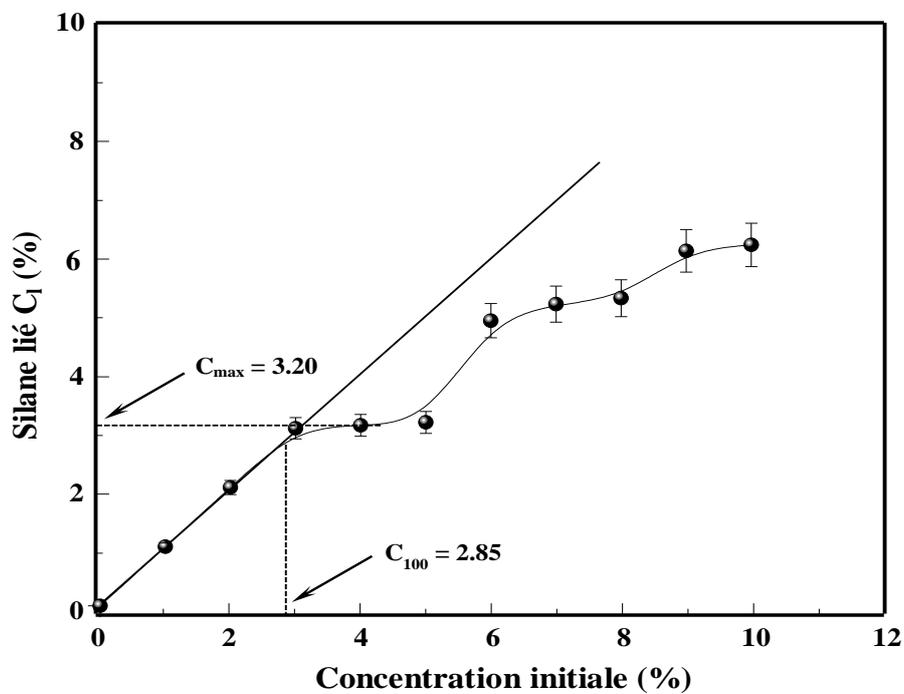


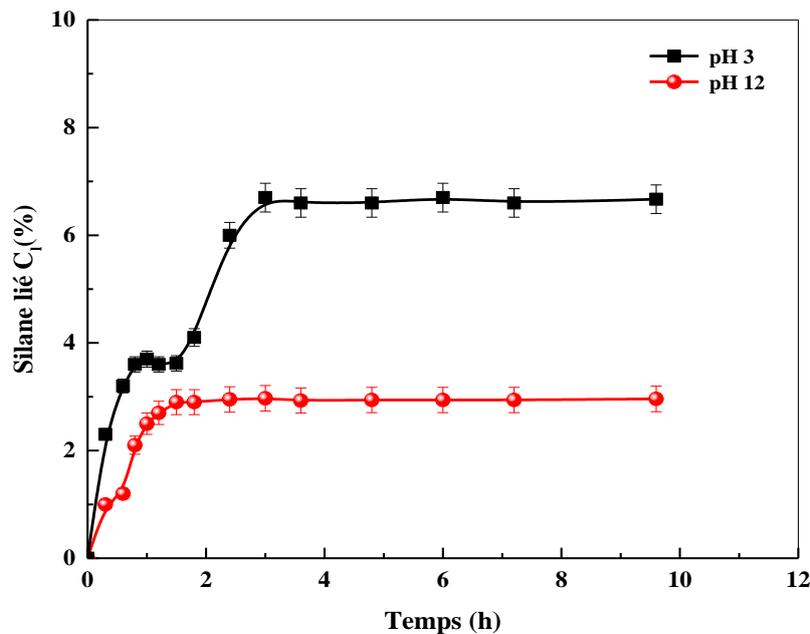
Figure V.9. Effet de la concentration initiale sur la quantité liée du CVBS sur la surface de la silice

V.3.3. Effet du temps de traitement

Dans le but de suivre l'évolution de la quantité de matière liée avec le temps, les réactions de greffage ont été réalisées entre 3 h et 96 h. Pour ces expériences, la température et la concentration initiale sont respectivement égales à 60 °C et 10 % pour deux différents pH à savoir 3 et 12.

La [Figure V.10](#) montre l'influence du temps sur la quantité liée de l'AEAPTMS sur la silice. Ici, il a été observé que dans des conditions acides, deux étapes discrètes ont été notées avec un processus commençant à zéro. La réaction a progressivement évolué pour atteindre un premier plateau à environ 3,7 %, tandis que le second a été atteint à environ 6,6 % et a dépassé 2 heures. En outre, on observe que dans des conditions basiques, la quantité adsorbée n'a atteint le plateau qu'après 2 h et que son évolution devient une fonction monotone avec un temps variable malgré le fait que le processus commence aussi instantanément à partir du temps zéro.

La [Figure V.11](#) montre l'évolution des quantités liées de l'MPTMS en fonction du temps. Une augmentation rapide de la quantité liée est observée à la fois dans les conditions acides et basiques. Dans les conditions acides, la quantité liée atteint le plateau après 3 h et ne varie pas ensuite avec le temps, alors que dans les milieux basiques, une augmentation continue de la quantité liée est observée.



[Figure V.10.](#) Effet du temps de greffage sur la quantité liée de l'AEAPTMS sur la surface de la silice

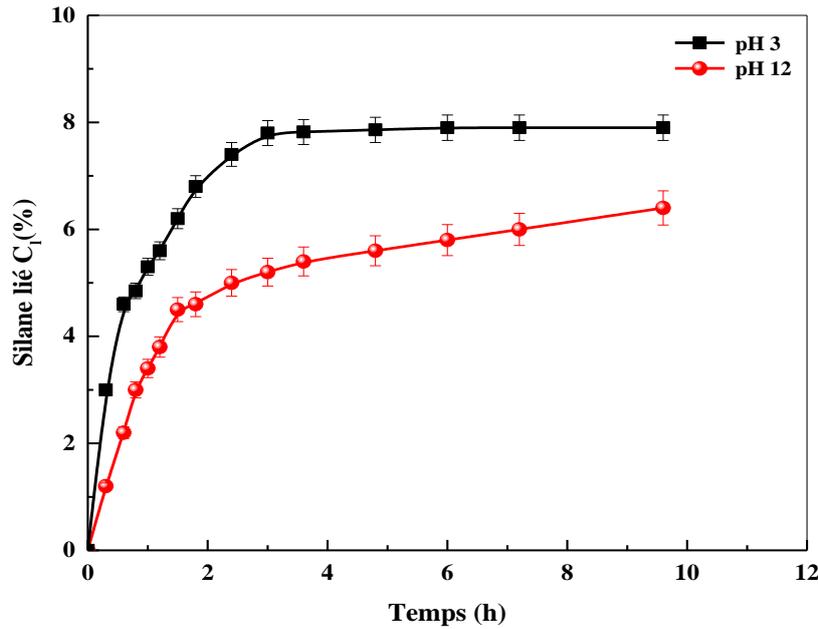


Figure V.II. Effet du temps de greffage sur la quantité liée de l'MPTMS sur la surface de la silice

La variation des quantités liées d'ATMS avec le temps de traitement est donnée dans la Figure V.12. En milieu acide, le greffage commence immédiatement à partir du temps zéro et évolue rapidement à des valeurs de temps inférieures atteignant un premier plateau à environ 7,8 % après 2,4 h de réaction. Cette tendance est presque similaire pour l'AEAPTMS, mais la valeur finale de la quantité liée est sensiblement supérieure à celle obtenue pour l'ATMS, même si leurs expériences respectives ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales. La quantité liée de l'ATMS par rapport au temps dans un milieu basique présente trois plateaux distincts. La courbe obtenue montre que la réaction évolue par étape et atteint le premier palier à environ 2 % après 30 min, tandis que le deuxième et le troisième palier sont atteints à environ 4 et 4,95 % après 3 et 6 h de réaction, respectivement.

L'évolution de la quantité liée du CVBS sur la surface de la silice est illustrée sur la Figure V.13. Les résultats obtenus ont montré que la réaction atteint trois et deux plateaux distincts dans les conditions acides et basiques, respectivement. Dans les conditions acides, le premier plateau est atteint à environ 3,2 % après 1,2 h, tandis que le deuxième et le troisième plateau ont été atteints à environ 6,0 et 7,9 % respectivement après 2,4 et 6 heures, respectivement. Dans les conditions basiques, la quantité du CVBS greffé atteint respectivement 2,4 et 3,0 % après 1,5 et 2,4 heures pour le premier et le deuxième plateau. Il convient également de noter que l'adsorption du silane sur la silice commence instantanément

à partir du temps zéro. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux rapportés dans la littérature pour l'adsorption de CVBS sur des paillettes de mica¹⁵.

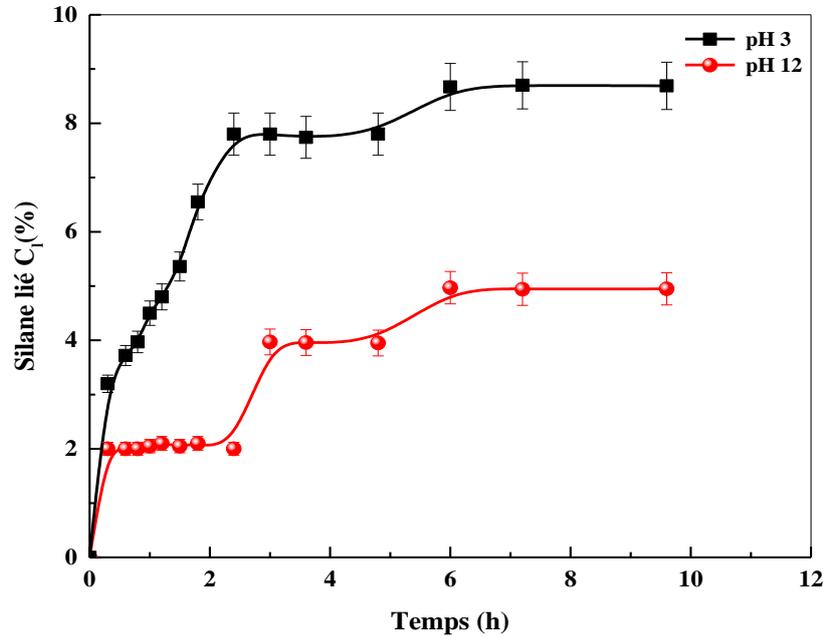


Figure V.12. Effet du temps de greffage sur la quantité liée de l'ATMS sur la surface de la silice

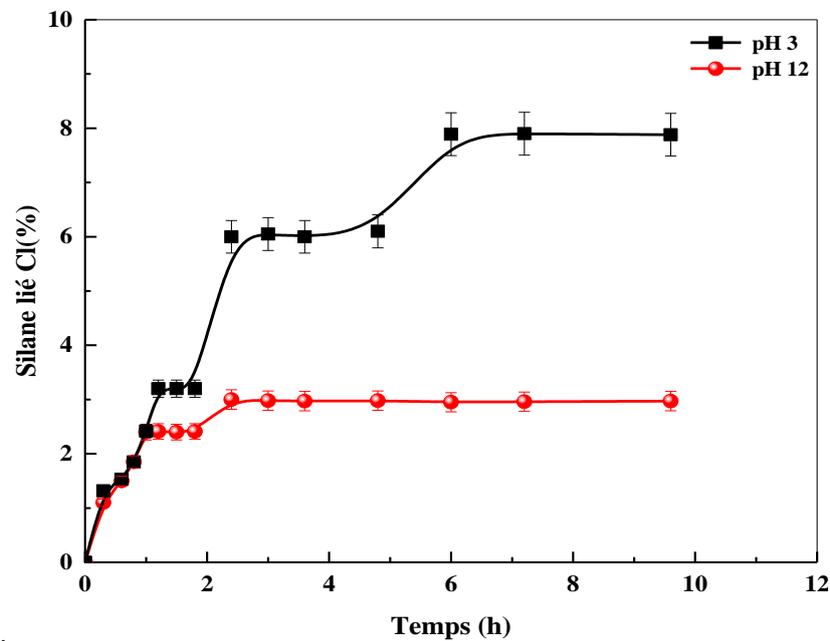
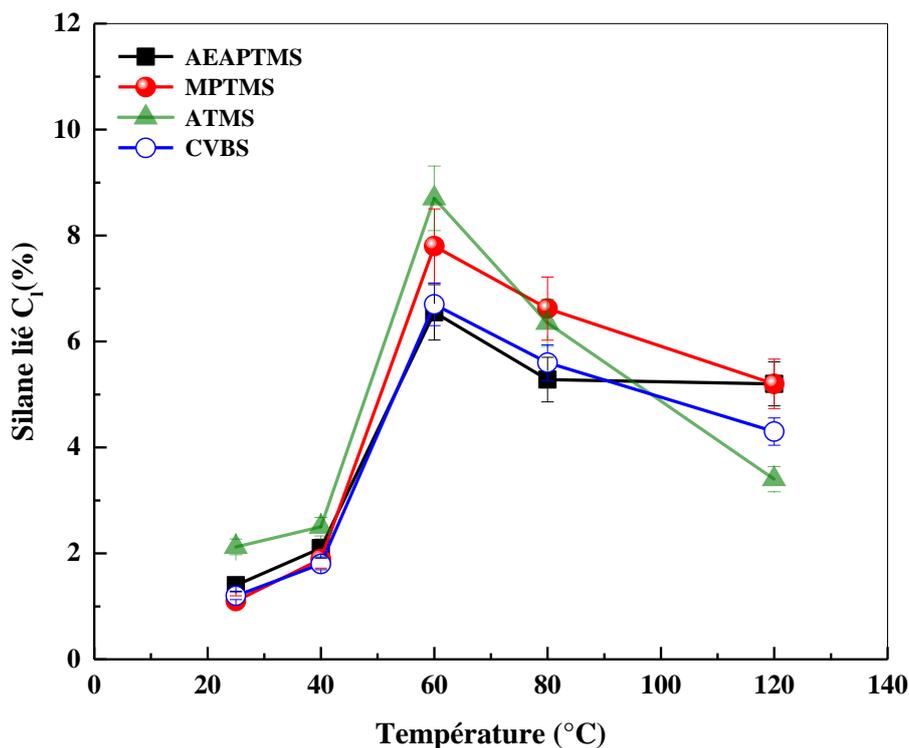


Figure V.13. Effet du temps de greffage sur la quantité liée du CVBS sur la surface de la silice

V.3.4. Effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption des silanes est illustrée dans la [Figure V.14](#). Dans ce cas, le traitement de surface des nanoparticules de silice avec différents silanes a été effectué à différentes températures en utilisant 10 % de solution des silanes judicieusement tamponnées à pH = 3 pendant une période de 2 h. Comme le montre la [Figure V.14](#), après une lente évolution, les quantités liées pour les quatre silanes étudiés a rapidement augmenté jusqu'à un niveau maximum avant de diminuer.

Les quantités liées optimales sont apparues à 60 °C, indiquant que l'effet de la modification est le meilleur. La tendance de l'effet de la température avec tous les silanes utilisés est similaire. Cela est dû à la réaction de greffage physique entre les molécules de silane et la surface de silice à plus basse température, plutôt qu'à une adsorption chimique efficace. A température plus élevée, le reste de la réaction de greffage chimique s'est inversé, ainsi la réaction n'est plus efficace.



[Figure V.14](#). Effet de la température sur les quantités liées des différents silanes sur la surface de la silice

Conclusion

Les nanoparticules de silice ont été modifiées chimiquement dans un milieu éthanol /eau avec quatre différents types de silanes à savoir : le N- (2-aminoéthyl) -3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS), le 3-méthacryloxypropyl -triméthoxysilane (MPTMS), l'allyltriméthoxysilane (ATMS) et le mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzyl- amino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS). Les effets des variables de traitement, notamment le pH de la solution, la concentration en silane, la durée de la réaction et la température sur les quantités adsorbées des silanes à la surface de la silice ont été étudiés à l'aide du test de dissolution et de la spectroscopie IR-TF. L'adsorption des silanes sur la surface de la silice s'est révélée être dépendante et très sensible à la concentration initiale de la solution de traitement, à la durée et à la température de traitement.

Références bibliographiques

1. C. Despas, *Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques*, thèse de doctorat en chimie et électrochimie analytiques, université Henri Poincaré, Nancy I, France, **1998**, 182 p.
2. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of silica surface*, Amsterdam: Elsevier, **1996**, 556 p.
3. S. A. Torry, A. Campbell, A.V. Cunliffe, D.A. Tod, *Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation*, Int. J. Adhes. Adhes., vol. 26, **2006**, page 40–49.
4. R. K. Iler, *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons, New York, **1979**, 667 p.
5. S. Monredon, *Interaction organosilanes/silice du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*, thèse de doctorat en physique et chimie des matériaux, université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France, **2004**, 209 p.
6. L. P. Blanchard, J. Leonard, R. E. Prud'homme, *The formation of coupling agent monolayers on the surface of mica*, Polym. Compos., 1, vol. 5, **1984**, page 11-17.
7. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken, *Quantification of silanol number in characterization and chemical modification of the silica surface*, E.S.B.V. Eds. Amsterdam, **1995**, page 79-91.
8. S. Migliorini, *Agents de couplage et surfaces modèles de silice suivi en infrarouge ATR du greffage d'organosilanes sur silicium oxydé*, thèse de doctorat en Chimie organique, minérale, industrielle, université de Montpellier II, France, **2000**.
9. S. Culler, H. Ishida, J. Koenig, *FT-IR characterization of the reaction at the silane/matrix resin interphase of composite materials*, Int. J. Colloid Interface Sci., vol. 109, **1986**, page 1-10.

10. C. Chiang, H. Ishida, J. Koenig, *The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces*, Int. J. Colloid Interface Sci., vol. 74, **1980**, page 396–404.
11. R. Doufnoune, N. Haddaoui, F. Riahi, *The Interactions of silane and zirconate coupling agents with calcium carbonate*, Int. J. Polymer Mater., vol. 56, **2007**, page 227–246.
12. H. Ishida, J. Koenig, *Fourier transform infrared spectroscopic study of the structures of silane coupling agent on E-glass fiber*, Int. J. Colloid Interface Sci., vol. 64, **1978**, page 565-576
13. L. J. Bellamy, *The Infrared spectra of complex molecules*, John Wiley & Sons, New York, **1975**, page 236-238.
14. Z. Demjen, B. Pukanszky, E. Foldes, J. Nagy, *Interaction of silane coupling agents with CaCO₃*, Int. J. Colloid Interface Sci., vol. 190, **1997**, page 427-436.
15. B. Favis, *The formation of coupling agent monolayers on the surface of mica*, Int. J. Polym Compos., vol. 5, **1984**, page 11-17.
16. E. Plueddemann, *Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics*, Int. J. Adhes Adhes., vol. 1, **1981**, page 305–310.
17. C. Gilles, T. McEvan, S. Nakhaeva, D. Smith, *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*, Int. J. Chem Soc., **1960**, page 3973-3993.

Chapitre VI: Compatibilisation et propriétés des nanocomposites SAN/EVA/Silice

-
- VI.1. Introduction
 - VI.2. Mécanisme de greffage de l'acide érucique sur l'ABS
 - VI.3. Caractérisation de l'ABS-g-AE
 - VI.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
 - VI.3.2. Dosage titrimétrique
 - VI.4. Compatibilisation du mélange SAN/EVA par l'ABS-g-AE
 - VI.5. Propriétés mécaniques des mélanges et des nanocomposites
 - VI.5.1. Introduction
 - VI.5.2. Les approches développées autour du seuil d'écoulement
 - VI.5.2.1. Cas d'une adhésion parfaite entre la charge et la matrice
 - VI.5.2.2. Cas de zéro adhésion entre la charge et la matrice
 - VI.6. Les approches développées lors des essais à déformation croissante
 - VI.7. Les Fractions massiques et volumiques
 - VI.7.1. Les fractions volumiques
 - VI.7.2. Les fractions massiques
 - VI.8. Cadre de l'étude
 - VI.9. Propriétés de résistance aux chocs des mélanges et des nanocomposites
 - VI.10. Propriétés morphologiques des mélanges et des nanocomposites
 - VI.11. Propriétés thermiques des mélanges et des nanocomposites
- Conclusion
- Références bibliographiques
-

Chapitre VI

Compatibilisation et propriétés des nanocomposites SAN/EVA/Silice

VI.1. Introduction

Les mélanges polymères sont généralement incompatibles, un moyen courant de les compatibiliser consiste à ajouter un compatibilisant pour réduire la tension interfaciale, augmenter l'adhérence et obtenir de meilleures propriétés¹. Des polymères fonctionnalisés sont utilisés comme des tensioactifs dans la compatibilisation réactive des mélanges de polymères² et peuvent être obtenus par copolymérisation greffée de monomères fonctionnels avec des polymères existants. En raison de la structure particulière de la chaîne et de ses propriétés physiques, le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) a été largement modifié par greffage de monomères vinyliques^{3,4}. Le greffage de monomères polaires sur de l'ABS via des réactions de radicaux libres a acquis une large application industrielle et suscité l'intérêt des scientifiques.

L'acide méthacrylique, l'acide acrylique (AA), l'acrylate de benzyle (AB), l'anhydride maléique (MAH), le méthacrylate de glycidyle (GMA), l'acide undécylique (AU), l'acide oléique (AO), l'acide crotonique (AC) et les monomères insaturés à longue chaîne font partie des monomères les plus couramment greffés^{1,5-7}. Plusieurs articles⁶⁻¹⁰ sont récemment parus sur le greffage de monomères vinyliques sur l'ABS. Comparativement au greffage en solution, le greffage en fusion est plus pratique et efficace pour l'industrie. Cependant, dans des travaux publiés sur le greffage des acides carboxyliques sur l'ABS, seul le peroxyde de benzoyle dans le dichloroéthane a été utilisé.

Le greffage de l'ABS est une modification chimique, au cours de laquelle un monomère fonctionnel est fixé sur le butadiène du polymère. Cette opération est un moyen efficace qui introduit quelques propriétés désirables dans le polymère. En effet l'ABS modifié obtenu est un composé utilisé extensivement dans la compatibilisation des mélanges immiscibles et dans l'amélioration de l'adhésion interfaciale dans les composites polymériques. Les études faites dans cet axe ont dévoilé une augmentation des propriétés des mélanges poly(butylène téréphtalate) (PBT)/bisphénol A polycarbonate (PC)¹¹, Nylon-6/ABS¹², ABS/PC¹³ et une amélioration de l'adhésion interfaciale des mélanges ABS/EPDM¹⁴ et polyuréthane thermoplastique (TPU)/ABS¹⁵ avec le noir de carbone et les nanotubes de carbone, respectivement.

VI.2. Mécanisme de greffage de l'acide érucique sur l'ABS

Le mécanisme de greffage des acides carboxyliques à longue chaîne insaturée sur l'ABS a été très peu abordé. Zhou et al.¹⁶ ont étudié le greffage des acides undécylique ($C_{11}H_{22}O_2$), oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) et crotonique ($C_4H_6O_2$) sur l'ABS par l'utilisation du peroxyde de benzoyle comme initiateur en solution dans le 1,2-dichloroéthane. Ils ont conclu que le greffage se produit sur la double liaison du butadiène de l'ABS. Dans cette étude une attention particulière a été accordée à l'influence de la concentration de l'ABS, de l'amorceur radicalaire et celle du monomère de greffage ainsi que le temps et la température de la réaction sur le degré de greffage (DG). Ils ont souligné que ce dernier augmente avec la concentration du monomère, mais il diminue lorsque la concentration du monomère atteint 0.30 mol/l avec les acides undécylique et oléique. Les auteurs ont aussi noté que le DG augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'initiateur, mais ralenti à environ 0.012 mol/l. De plus, ils ont mentionné que le DG diminue considérablement avec l'accroissement de la concentration de l'ABS. En revanche, l'augmentation du temps et de la température a conduit à une augmentation du degré de greffage. Ils ont trouvé que la longueur de la chaîne du monomère de greffage a une forte influence sur le greffage. Le DG diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne en raison de l'encombrement stérique et l'effet cage du monomère, qui est en parfait accord avec les énergies d'activation calculées.

Le greffage de l'ABS est initié par des espèces radicalaires formées suite à la décomposition thermique du peroxyde de dicumyle en radicaux alkoxyloxy primaires ($RO\cdot$). En effet, les radicaux alkoxyloxy formés peuvent aussi subir une β -scission conduisant à des radicaux secondaires alkyles, les méthyles. En présence de l'ABS, les radicaux formés peuvent réagir de deux façons différentes sur la double liaison de l'unité butadiène. Par abstraction d'hydrogène ou par addition sur la double liaison. La première voie est favorisée étant donné que la double liaison est interne. Lorsque les macrochaînes $ABS\cdot$ sont générées, ils subissent l'attaque des espèces radicalaires présents dans le milieu réactionnel (VI.1). Parallèlement à la réaction de greffage principale de l'acide érucique sur l'ABS, deux autres réactions secondaires peuvent avoir lieu telles que les réactions VI.2 montrées sur la [Figure VI.1](#). Des réactions secondaires peuvent également avoir lieu sur la chaîne principale. Il s'agit principalement des réactions de couplage. Les radicaux générés sur la chaîne ABS, ont tendance à réticuler, à cause de réactions de couplage telles que présentées par les réactions VI.3.

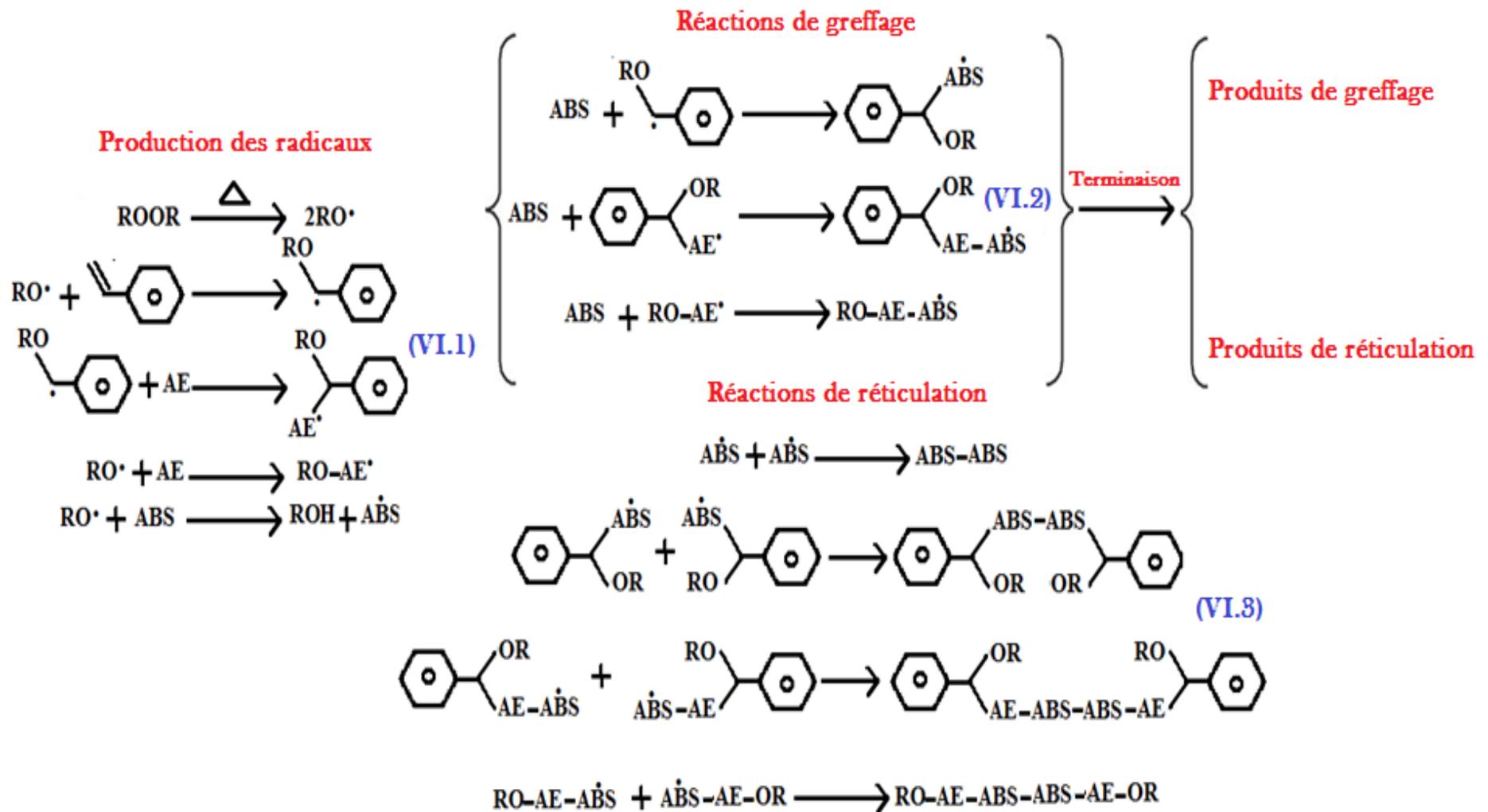


Figure VI.1. Mécanismes des réactions possibles de l'acide érucique sur le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène en présence d'un peroxyde organique

Les études faites dans cet axe de recherche mais avec d'autres monomères de greffage ont dévoilé la présence de plusieurs réactions secondaires compétitives à la réaction de greffage. Shao et al.¹⁷ ont préparé l'ABS-g-méthacrylate de glycidyle (GMA) par extrusion réactive, ils ont trouvé que les radicaux issus de la rupture homolytique du peroxyde de dicumyle, peuvent être combinés avec le styrène et le monomère de greffage. Ils ont aussi signalé que le greffage atteint son plus haut degré lorsque le processus de greffage est réalisé en présence du comonomère styrène.

Une autre réaction compétitive au greffage est la réticulation. Lorsque la proportion de couplage permet la formation de réseaux tridimensionnels, il y a alors apparition de réticulation, qu'il est possible de détecter en déterminant le taux d'insoluble. L'augmentation du couple ou de la viscosité pendant l'extrusion, est souvent attribuée aux couplages¹⁸. Cependant, un ABS modifié par greffage d'un monomère polaire est susceptible de présenter une augmentation de viscosité même en l'absence de réactions de couplage. Ceci est dû à la fois aux interactions entre les groupements polaires introduits et à la présence de chaînes latérales diminuant la mobilité des chaînes

VI.3. Caractérisation de l'ABS-g-AE

VI.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF a été largement utilisée comme un outil d'analyse et de caractérisation dans le domaine des polymères notamment pour confirmer le greffage des polymères. La [Figure VI.2](#) illustre les spectres infrarouge de l'ABS pur et l'ABS modifié (ABS-g-AE). Une bande additionnelle vers 1710 cm^{-1} peut être distinguée sur le spectre [VI.2b](#) de l'ABS-g-AE et qui est caractéristique du groupement carbonyle de l'acide carboxylique. Parallèlement, on note la disparition de la bande située à 1650 cm^{-1} sur le spectre [VI.2a](#) de l'ABS pur, celle-ci est liée à la vibration de valence de la liaison C=C. Ce résultat suggère que l'acide érucique a réagi par addition sur la double liaison de l'unité butadiène.

VI.3.2. Dosage titrimétrique

La détermination du taux de greffage de l'acide érucique sur l'ABS par la méthode de titrage chimique, a été basée sur le dosage acido-basique détaillée dans la section IV de la partie expérimentale. Le taux de greffage mesuré par cette technique est de l'ordre de $0.89 \pm 0.08\%$ en masse.

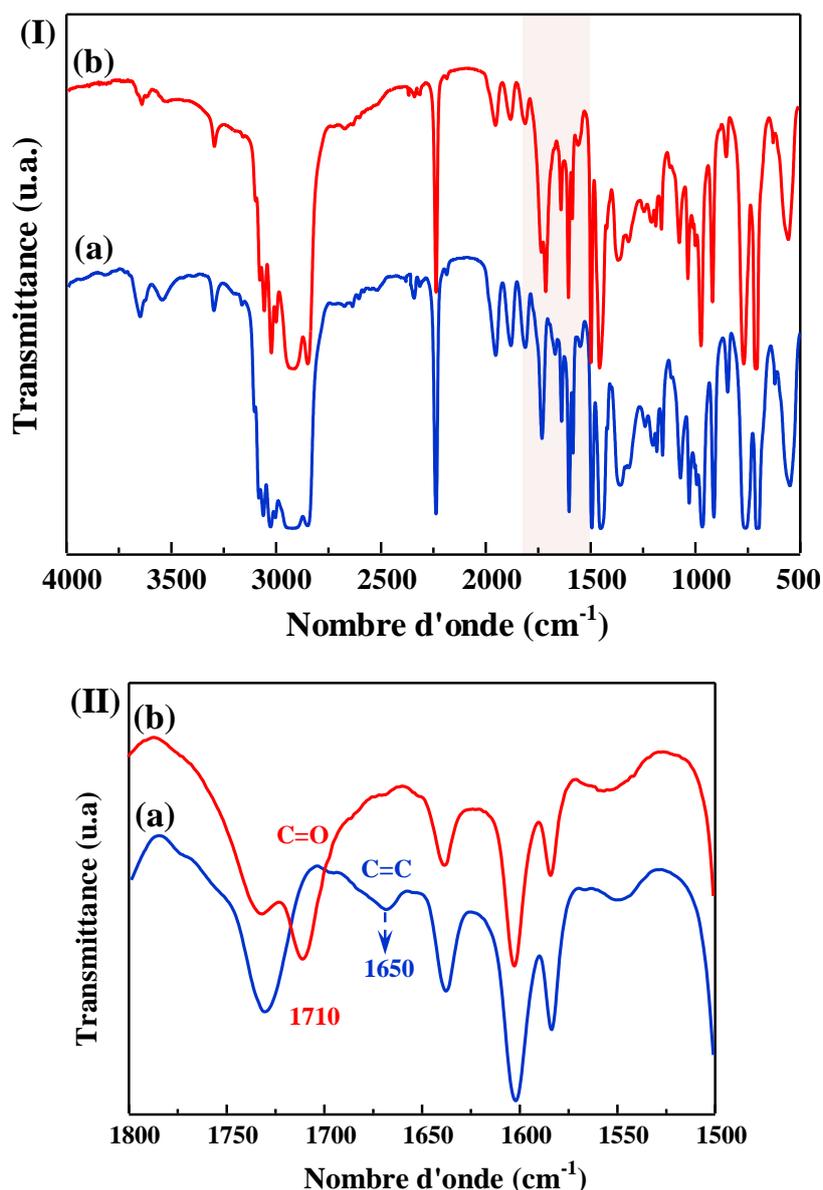


Figure VI.2. Spectres IR-TF de (a) l'ABS et (b) l'ABS-g-AE : (I) entre 4000 et 500 cm^{-1} et (II) entre 1800-1500 cm^{-1}

VI.4. Compatibilisation du mélange SAN/EVA par l'ABS-g-AE

Greffé sur l'ABS, l'acide érucique est une molécule qui présente deux polarités différentes, un groupement réactif polaire et une chaîne hydrocarbonée apolaire. L'ABS-g-AE est un tensioactif, il agit à l'interface du mélange SAN et EVA. La molécule d'acide érucique établit un « pont » entre le SAN et la fonction acétate de l'EVA. Bien que le squelette carboné du compatibilisant (ABS-g-AE) tend à rester maintenu dans la matrice du SAN. Théoriquement, la compatibilisation du mélange SAN/EVA par l'acide érucique est expliquée par la formation des liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre les oxygènes de l'acétate de vinyle et les fonctions acides carboxyliques de l'acide érucique (Figure VI.3).

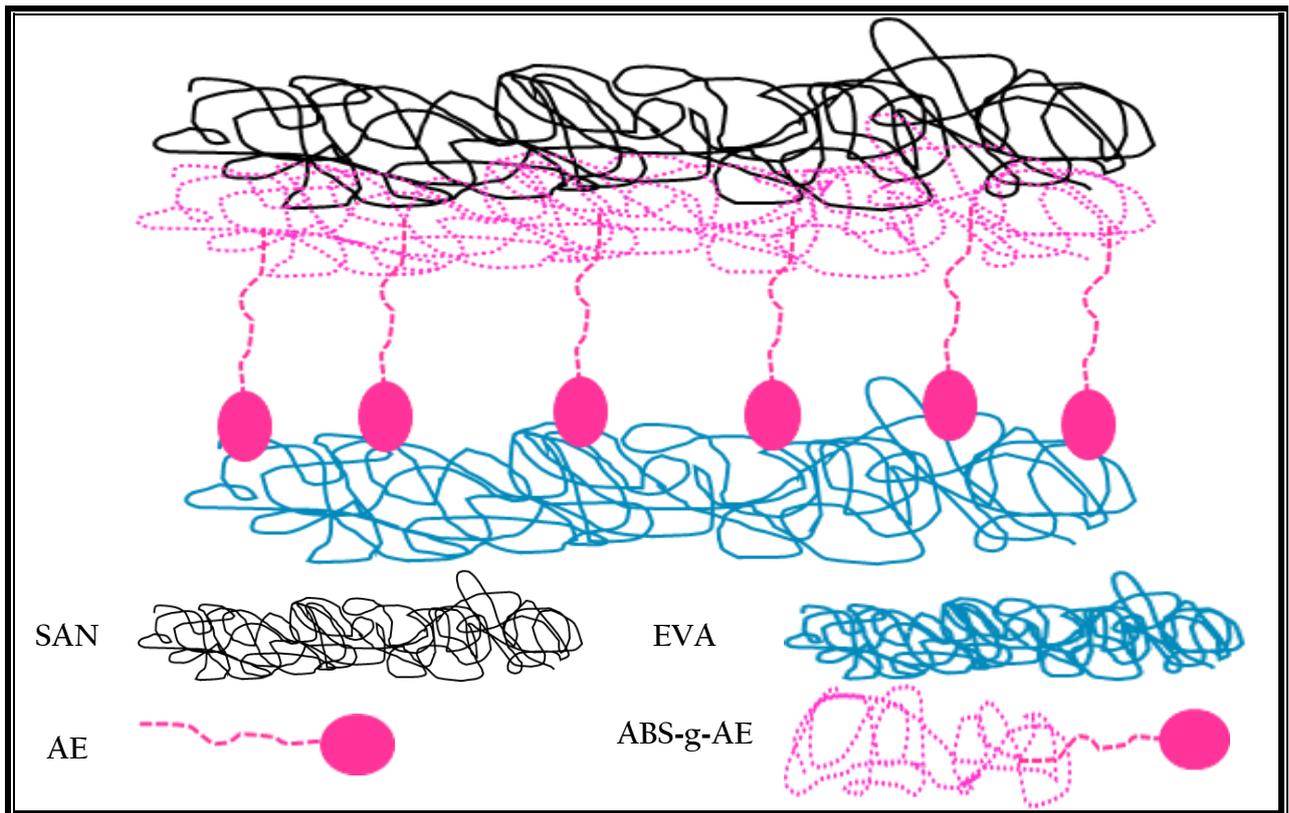


Figure VI.3. Compatibilisation du mélange SAN/EVA par réaction de l'ABS-g-AE avec l'EVA

VI.5. Propriétés mécaniques des mélanges et des nanocomposites

VI.5.1. Introduction

Au cours de la déformation d'un échantillon, depuis le point zéro jusqu'à la rupture, plusieurs processus se produisent : déformation élastique, formation de craquelures et de cisaillement, orientation des phases cristalline et amorphe, déclenchement et propagation de la rupture, qui modifient la structure du polymère et déterminent ses propriétés. Pendant le test, les dimensions de l'échantillon changent également. La situation est encore compliquée par l'ajout d'un deuxième composant. La présence d'une charge ou d'un renforcement peut modifier le temps et la déformation des processus ci-dessus. Outre la quantité et les caractéristiques physiques de la deuxième phase (charge, renforcement), l'interaction polymère/charge joue également un rôle capital dans ces changements. Pour l'évaluation quantitative de l'interaction et pour la détermination des facteurs qui influent sur les propriétés de traction ultimes, les effets géométriques et physiques les plus importants doivent être séparés et exprimés analytiquement. Il est important de souligner que ces paramètres apparaissent d'importance relative variable suivant les propriétés envisagées, et que leurs manifestations sont interdépendantes¹⁹.

V.5.2. Les approches développées autour du seuil d'écoulement

La prédiction du comportement mécanique d'un composite à partir des propriétés de ces constituants, de la structure adoptée par les charges et de la fraction volumique est un sujet très étudié dans la littérature. Différentes lois et théories sur le renforcement ont vu le jour et cherchent à décrire les phénomènes de renforcement dans les composites par une succession de modèles. La majorité d'entre eux supposent que ces matériaux sont pratiquement isotropes, si la géométrie des particules de la charge est aussi isotropique, ou s'il ne se produit pas d'orientation de charges isotropique durant la transformation.

V.5.2.1. Cas d'une adhésion parfaite entre la charge et la matrice

Afin d'expliquer le déclenchement de la plasticité dans les polymères chargés, une approche fondée sur la superposition des zones plastiques autour de chaque particules a été développée²⁰. Ainsi, deux situations sont possibles soient : **1/** la distance entre particules est en dessous d'un seuil critique et le seuil d'écoulement maximal du composite atteint est de 1.33 fois la valeur de la matrice, **2/** A faibles fractions volumiques, il est supposé que le seuil d'écoulement du polymère chargé est proportionnel à la quantité de matière passée dans le domaine plastique. L'équation s'exprimera de la façon suivante :

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = 1 + 0.33 F(c) \varphi \quad [VI.1]$$

où σ_{ym} et σ_{yc} sont les contraintes au seuil d'écoulement de la matrice et du composite, respectivement et $F(c)$ une fonction de l'étendue de la déformation plastique autour de chaque particule. Sa variation est une fonction de la nature fragile ou ductile du matériau polymère.

Les deux modèles proposés pour décrire le seuil d'écoulement sont délimités entre deux bornes : la première définie par une adhésion interfaciale parfaite et la deuxième caractérisé par une adhésion nulle entre la matrice et la charge.

VI.5.2.2. Cas de zéro adhésion entre la charge et la matrice

Dans le cas de l'absence 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. D'où la relation VI.2 entre les seuils d'écoulement du composite et de la matrice:

$$\sigma_{yc} = (1 - \psi)\sigma_m \quad [VI.2]$$

où $(1-\psi)$ est défini comme étant la section efficace qui supporte la charge. La littérature²¹ propose pour cette valeur de section efficace $(1-1.21\varphi^{2/3})$, pour des particules de formes sphériques et réparties d'une manière idéale (et n'entraînant pas de concentrations de contraintes).

L'intégrale de la valeur moyenne de la fraction de surface de charge dans les sections transversales, ψ , est égale à la fraction de volume de la charge Φ . La valeur maximale, ψ , ne peut être donnée que par des termes de probabilité qui, toutefois, ne peuvent pas être facilement exprimés sous une forme explicite. Pour éviter cela, des modèles simples ont été développés. Nicolais et Narkis²¹ ont supposé que, dans une sonde de longueur unitaire et de section transversale, contenant n^3 particules sphériques de même taille, uniformément réparties, la surface maximale de charge dans les sections contenant les centres de n^2 particules :

$$(1 - \psi) = 1 - \left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} \pi^{1/3} \varphi^{2/3} = 1 - 1.21 \varphi^{2/3} \quad [\text{VI.3}]$$

Le point faible de cette approche réside dans le fait qu'elle prédit une section efficace de support de sollicitation externe nulle pour une fraction volumique inférieure à l'unité, ce qui est justifié par le fait qu'à une certaine teneur en charge, la matrice perd sa continuité (φ_{\max}), la résistance du composite devient très faible. En effet, la section de la matrice ne peut être nulle qu'à fraction volumique de la charge égale à l'unité ($\varphi = 1$). Pour éviter de telles contradictions, une fonction hyperbolique simple a été utilisée, en passant par les points $\varphi = \psi = 0$ et $\varphi = \psi = 1$ pour décrire le changement de la section efficace : section en fonction de la teneur en charge [VI.4] :

$$1 - \psi = \frac{1 - \varphi}{1 + A \cdot \varphi} \quad [\text{VI.4}]$$

où φ est la fraction volumique de la charge, A est un paramètre de forme variant avec la compacité maximale du renfort considéré. Les études soulignent que la compacité des particules dépend à la fois, des paramètres forme et distribution granulométrique de la charge. L'Équation VI.5 contient le paramètre ajustable A. La valeur de A peut être déterminée pour les systèmes avec des valeurs connues de φ^* et ψ^* , conformément à l'expression suivante :

$$A = \frac{\psi^* - \varphi^*}{(1 - \psi^*) \varphi^*} \quad [\text{VI.5}]$$

La valeur $A = 2,5$ est choisie comme limite supérieure approximative majorant les systèmes composites particuliers. Ainsi, la contrainte au seuil d'écoulement du composite peut être donnée sous la forme de l'équation VI.6 :

$$\sigma_{yc} = \frac{1 - \varphi}{1 + 2,5 \varphi} \sigma_{ym}(\varphi) \quad [\text{VI.6}]$$

La dépendance de σ_{ym} vis-à-vis de φ est souvent négligée, mais dans la plupart des cas, des déviations découlent de la simple équation de Nicolais et Narkis²¹, qui prend en compte uniquement la diminution de la section transversale efficace. Ces écarts ont été expliqués par les effets de la concentration de contrainte²², par l'effet de renforcement des particules de charge anisotropes²³ ou par d'autres facteurs²⁴. Pour étudier la dépendance de $\sigma_{ym}(\varphi)$ sur la teneur en charge, la quantité $\sigma_c(1 + 2,5\varphi)/(1 - \varphi)$ en fonction de φ pour 25 systèmes polymères/charges différents. Il a été constaté que, dans de nombreux cas, il existe une linéarité approximative, mais généralement ils ont observé une dépendance linéaire de σ_m vis-à-vis de φ . De manière inattendue, cette dépendance était mieux décrite par la fonction exponentielle, Pukanszky et al.²⁵ ont développé un formalisme pour rendre compte des variations de la contrainte à la rupture, ils définissent un paramètre B , reflet de l'état d'adhésion entre polymère et charge, l'équation semi-empirique VI.7 proposée est :

$$\sigma_c = \frac{1 - \varphi}{1 + 2,5 \varphi} \sigma_0 \exp(B \varphi) \quad [\text{VI.7}]$$

Pour rendre compte de la qualité d'adhésion interfaciale, les auteurs ont proposé l'expression VI.8 :

$$B = (1 + l \rho A) \ln \frac{\sigma_f}{\sigma_m} \quad [\text{VI.8}]$$

Avec l l'épaisseur de l'interphase, ρ la densité de la charge, A sa surface spécifique et σ_f la contrainte au seuil d'écoulement de l'interphase. Pour le moment, B est essentiellement apparu comme indicateur relatif de la qualité d'adhésion interfaciale entre divers polymères chargés.

L'équation semi-empirique VI.7 est constituée essentiellement de deux composantes. La première représentée par l'expression $(1-\varphi)/(1 + 2,5\varphi)$, définie comme étant la section efficace qui supporte la charge et la composante exponentielle traduisant les interactions charge-matrice. Pukanszky et al.²⁶ ont proposé l'équation VI.9 rendant compte de l'évolution de la contrainte relative en fonction du taux de charge :

$$\sigma_r = \ln \frac{\sigma_c}{\sigma_m} \cdot \frac{1 + 2,5 \varphi}{1 - \varphi} = \exp(B \varphi) \quad [\text{VI.9}]$$

VI.6. Les approches développées lors des essais à déformation croissante

Concernant les propriétés du polymère non chargé dans la suite des essais à déformation croissante, il peut être observé un durcissement plastique (consolidation) dans le comportement de certaines matrices polymères sous fort étirage. Ce durcissement résulterait de l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon la direction principale de déformation.

La présence des particules de charges au sein du polymère peut jouer un double rôle dans le comportement sous déformation croissante des systèmes composites : **i/** Les charges participent à une modification des conditions d'apparition du défaut principal, parce qu'elles induisent des hétérogénéités de distribution de contraintes dans le matériau. **ii/** Les charges peuvent aussi participer aux mécanismes de dissipation d'énergie : ces derniers peuvent être la décohésion et la cavitation autour des particules de charges, mais aussi aux plus grandes déformations la fragmentation des agrégats de particules.

L'étude de la rupture en traction des polymères purs est déjà compliquée en soi, l'ajout de ces phénomènes ne fait que rendre l'approche des propriétés ultimes des polymères chargés plus complexes. Les théories portant sur l'évolution de la rupture des composites en essai de traction sont moins étudiées que celles portant sur la prédiction du module. De la même manière que pour le seuil d'écoulement, ce sont principalement des relations de réduction de section efficace qui ont été mises en équation. Dans le cas d'une faible adhésion interfaciale, Nielsen²² fait l'hypothèse que les défauts diffusent à travers les décohésions, il détermine la relation VI.10 entre la contrainte de rupture et la fraction volumique:

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm}(1 - \alpha \varphi^{2/3}) \quad \text{[VI.10]}$$

où σ_{rm} et σ_{rc} sont respectivement les contraintes de rupture de la matrice et du composite, α est une constante géométrique dépendant de l'empilement des particules. Dans l'hypothèse d'une adhésion nulle et d'un compactage irrégulier des particules, le paramètre α est estimé à 1.21, l'expression de la contrainte à la rupture est alors simplifiée :

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm}(1 - 1.21 \varphi^{2/3}) \quad \text{[VI.11]}$$

De même pour aborder les écarts aux renforcements, les variations de la contrainte à la rupture relative est défini par l'équation VI.12:

$$\sigma_{rr} = \frac{\sigma_{rc}}{\sigma_{rm}} \frac{1}{1 - 1.21 \varphi^{2/3}} \quad \text{[VI.12]}$$

De même, sous l'hypothèse d'une adhésion parfaite entre la particule et la matrice, Nicolais et Narkis²¹ ont proposé la relation VI.13, exprimant l'évolution de la déformation à rupture du composite (ϵ_{rc}) en fonction du taux de renfort et de la déformation à rupture (ϵ_{rm}) de la matrice :

$$\epsilon_{rc} = \epsilon_{rm}(1 - \beta \varphi^{1/3}) \quad [\text{VI.13}]$$

De la même manière que pour σ_{rc} d'une adhésion nulle et d'un compactage irrégulier des particules, le paramètre β est estimé à 1.101, la déformation à la rupture devient comme présentée par l'expression VI.14 :

$$\epsilon_{rc} = \epsilon_{rm}(1 - 1.101 \varphi^{1/3}) \quad [\text{VI.14}]$$

Les variations de la déformation à la rupture relative est défini par l'expression VI.15 :

$$\epsilon_{rr} = \frac{\epsilon_{rc}}{\epsilon_{rm}} \frac{1}{1 - 1.101 \varphi^{1/3}} \quad [\text{VI.15}]$$

En regardant toutes ces équations, il ressort que l'un des facteurs les plus importants qui déterminent les caractéristiques d'un matériau composite est la proportion relative de matrice et de charge. Cette proportion peut être exprimée soit en fraction volumique, soit en fraction massique. Les fractions massiques sont plus faciles à mesurer lors de l'élaboration des matériaux. Par contre les fractions volumiques comme démontré plus haut interviennent directement dans les modèles théoriques décrivant le comportement mécanique des matériaux.

VI.7. Les fractions massiques et volumiques

Considérons un volume \mathcal{V}_c du matériau composite, composé d'un volume \mathcal{V}_r de renfort et \mathcal{V}_m d'un volume matrice. Désignons par des indices le c, r et m respectivement composite, renfort et matrice.

VI.7.1. Les fractions volumiques

La fraction volumique du renfort est :

$$\varphi_r = \frac{\mathcal{V}_r}{\mathcal{V}_c} \quad [\text{VI.16}]$$

La fraction volumique de la matrice est :

$$\varphi_m = \frac{\mathcal{V}_m}{\mathcal{V}_c} \quad [\text{VI.17}]$$

Avec :

$$\mathcal{V}_m = 1 - \mathcal{V}_r \quad [\text{VI.18}]$$

Puisque :

$$\mathcal{V}_c = \mathcal{V}_m + \mathcal{V}_r \quad [\text{VI.19}]$$

VI.7.2. Les fractions massiques

Les fractions massiques sont définies de la même manière à partir des masses \mathcal{P}_c , \mathcal{P}_r et \mathcal{P}_m respectives du matériau composite, de renfort et de matrice.

La fraction massique du renfort est :

$$\mathbb{P}_r = \frac{\mathcal{P}_r}{\mathcal{P}_c} \quad [\text{VI.20}]$$

La fraction massique de la matrice est :

$$\mathbb{P}_m = \frac{\mathcal{P}_m}{\mathcal{P}_c} \quad [\text{VI.21}]$$

d'où :

$$\mathbb{P}_m = 1 - \mathbb{P}_r \quad [\text{VI.22}]$$

VI.7.3. Les relations entre les fractions volumiques et massiques

Ces relations font intervenir les masses volumiques des constituants, soit ρ_c , ρ_r et ρ_m , les masses volumiques du composite, renfort et matrice :

$$\mathcal{P}_c = \rho_c \mathcal{V}_c \quad [\text{VI.23}]$$

$$\mathcal{P}_r = \rho_r \mathcal{V}_r \quad [\text{VI.24}]$$

$$\mathcal{P}_m = \rho_m \mathcal{V}_m \quad [\text{VI.25}]$$

La masse totale du matériau composite :

$$\mathcal{P}_c = \mathcal{P}_r + \mathcal{P}_m \quad [\text{VI.26}]$$

d'où :

$$\rho_c \mathcal{V}_c = \rho_r \mathcal{V}_r + \rho_m \mathcal{V}_m \quad [\text{VI.27}]$$

La masse volumique du matériau composite s'écrit donc en fonction des fractions volumiques suivant :

$$\rho_c = \rho_r \mathcal{V}_r + \rho_m (1 - \varphi_r) \quad [\text{VI.28}]$$

De même, en partant du volume total du composite :

$$\mathcal{V}_c = \mathcal{V}_r + \mathcal{V}_m \quad [\text{VI.29}]$$

L'expression VI.30 est obtenue :

$$\frac{\mathcal{P}_c}{\rho_c} = \frac{\mathcal{P}_r}{\rho_r} + \frac{\mathcal{P}_m}{\rho_m} \quad [\text{VI.30}]$$

d'où l'expression de la masse volumique des fractions massiques :

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{\mathcal{P}_r}{\rho_r} + \frac{\mathcal{P}_m}{\rho_m}} \quad [\text{VI.31}]$$

Les relations entre fractions massiques et fractions volumiques peuvent maintenant être établies, en partant des relations de définition :

$$\mathcal{P}_r = \frac{\mathcal{P}_r}{\mathcal{P}_c} = \frac{\rho_r \mathcal{V}_r}{\rho_c \mathcal{V}_c} = \frac{\rho_r}{\rho_c} \mathcal{V}_r \quad [\text{VI.32}]$$

et

$$\mathcal{P}_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} \mathcal{V}_m \quad [\text{VI.33}]$$

Aussi :

$$\varphi_r = \frac{\rho_c}{\rho_r} \mathcal{P}_r \quad [\text{VI.34}]$$

et :

$$\varphi_m = \frac{\rho_c}{\rho_m} \mathcal{P}_m \quad [\text{VI.35}]$$

Afin d'appliquer cette équation, il est primordiale de connaître les masses volumiques des composites et de la matrice brute. Celles-ci sont déterminées à l'aide d'un pycnomètre et d'une balance on utilisant comme milieu de l'eau distillée. Le [Tableau VI.1](#) donne les valeurs du pourcentage en poids du renfort ainsi que les masses volumiques mesurées et les fractions volumiques calculés pour les différents matériaux étudiés.

Tableau VI.1. Pourcentage en poids, masse volumique et fraction volumique calculés pour les différentes formulations

Formulations	P_r (% en poids)	ρ_c (g/cm ³) mesurée	φ_r calculée
F2	0.2	1.23	0.01
F4	0.6	1.22	0.03
F6	1	1.22	0.05
F7	0.2	1.21	0.01
F9	0.6	1.33	0.03
F11	1	1.54	0.06
F2C	0.2	1.46	0.01
F4C	0.6	1.63	0.04
F6C	1	1.30	0.05
F7C	0.2	1.43	0.01
F9C	0.6	1.32	0.03
F11C	1	1.12	0.05

VI.8. Cadre de l'étude

Certaines données bibliographiques paraissent très intéressantes quant aux potentialités des nanoparticules de silice en raison de leurs propriétés intrinsèques atypiques. Les particules de silice sont souvent utilisées en tant que nanorenfort des polymères thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères. En effet, l'élaboration d'un nanocomposite mêlant une phase organique à une phase inorganique conduit généralement à une variation des propriétés initiales du matériau.

A partir des résultats publiés, il apparaît clairement que les propriétés induites par la silice en tant que charge dans une matrice polymère dépendent totalement de la nature de cette matrice. Outre le fait d'appartenir à la famille des thermodurcissables, des thermoplastiques ou des élastomères, les propriétés mécaniques (élasticité et résistance aux déformations) du polymère composite dépendent fortement de la composition chimique du milieu, et essentiellement des interactions qui apparaissent entre la charge et la matrice.

Rappelons-le que ce travail de thèse s'intéresse à la formulation des nanocomposites à matrice SAN/EVA/silice par le biais des mélanges maitres à l'état fondu, ce qui n'a pas été abordé dans la littérature. Il est important de mentionner que dans ce type de matériau, c'est précisément la réduction de la taille de la charge qui conduit à de nouvelles propriétés physico-chimiques.

Les nanoparticules de silices employées par exemple dans la gomme des pneus permettent d'augmenter leur résistance à l'usure. De ce fait, les enjeux au niveau des matériaux nanocomposites se situent principalement sur trois aspects : **1** - le contrôle de la dispersion de la nanocharge dans la matrice. Ce contrôle dépend à la fois de la modification chimique de la nanocharge et de la technique de dispersion employée pendant l'élaboration. **2**- la compréhension des variations induites par l'insertion de la nanocharge sur les propriétés physiques de la matrice. En effet, ces variations sont à l'origine de la modification du comportement mécanique du matériau nanocomposite.

Dans la cadre de cette étude l'investigation a porté sur la silice modifiée par le 2-aminoéthyl-3-aminoéthyltriméthoxysilane (AEAPTMS). Celle-ci a été sélectionnée dans l'objectif de créer un continuum d'interactions depuis la surface de la silice vers la matrice par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant. L'attention est alors portée sur l'influence de la modification de surface de la nanocharge, la compatibilisation par un tensioactif polymérique et l'effet du taux de charge sur les variations des propriétés mécaniques.

La [Figure VI.4](#) montre les évolutions de la contrainte à la rupture en fonction de la fraction volumique de la silice introduite dans la matrice SAN/EVA. L'influence de la présence de la nanocharge se manifeste sur les valeurs de la contrainte à la rupture. L'introduction de la silice modifiée ou non, donne lieu à une augmentation de la contrainte à la rupture du matériau. La contrainte à la rupture des nanocomposites à silice modifiée sont plus élevées que leurs homologues à silice non modifiée.

Cet accroissement apparait comme le reflet de l'état d'adhésion entre la nanocharge et la matrice et du mécanisme de transfert de charges y opérant. En effet, ce résultat résulte d'un couplage mécanique des phases en présence. Les faibles variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux d'incorporation de la silice qu'elle soit brute ou modifiée reflète sans aucun doute la non dépendance de cette propriété de ce paramètre car il s'agit de faibles fractions volumiques de nanocharge.

Leidner et al.²⁴ ont étudiés l'influence de plusieurs charges de formes sphériques telle que la silice par exemple sur la résistance des matériaux composites. Une hausse de la contrainte avec le taux de charge a été observée. Seulement, il faut noter que cette augmentation est enregistrée pour des taux de charges importantes.

D'autre part, une étude réalisée sur le mélange PP/EPR a démontré l'influence de la silice et de son état de surface sur la contrainte à la rupture du matériau. Au cours de cette étude, les auteurs ont montré que la présence simultanée de la silice modifiée et de l'agent compatibilisant, PP-g-MAH accroît considérablement la résistance des matériaux. Les résultats suggèrent que cette amélioration est la conséquence d'un échange d'interactions au niveau de l'interface charge/polymère. L'accroissement de la contrainte à la rupture observée pour le système nanocomposite SAN/EVA/SiO₂_mod pourrait être expliqué par la réduction de la tension de surface des particules minérales causées par la présence de l'organosilane. La modification des propriétés de surface de la silice induit une amélioration de la dispersion de la silice dans la matrice polymère, conduisant de ce fait à une meilleure distribution des contraintes²⁷.

L'augmentation de la contrainte à la rupture des nanocomposites compatibilisés comparativement à ceux non compatibilisés, met en évidence une répartition du chargement externe entre les particules rigides et le polymère. Cette variation doit être nuancée en fonction de la qualité d'adhésion entre les différentes phases en présence. L'utilisation de l'ABS-g-AE devrait permettre de bonnes interactions avec le SAN et l'EVA. Les séquences d'acrylonitrile-styrène créeront des interactions avec le SAN, tandis que l'acide érucique greffé sur l'unité butadiène réagira avec l'EVA. De cette manière, l'ABS-g-AE contribue à une meilleure compatibilité du SAN et de l'EVA et de la silice modifiée et contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques telle que la résistance à la traction.

Les études de Pukanszky et al.²⁸ portant sur le polypropylène renforcé par des particules de charges sphériques montrent une amélioration importante des propriétés^{25,29}. L'effet de renforcement des particules de charges est expliqué par la présence d'une interphase ayant des propriétés intermédiaires entre celles du polymère et la charge. Les interactions entre le PP et les charges non traitées sont créées par des forces de van der Waals secondaires, qui déterminent à la fois la force de l'interaction et l'épaisseur de l'interphase^{30,31}. La force d'interaction varie dans une plage limitée car le PP a une énergie libre de surface très basse et

la composante polaire de la tension de surface est très proche de zéro³². Les charges, par contre, ont des énergies de surface très élevées^{33,34}.

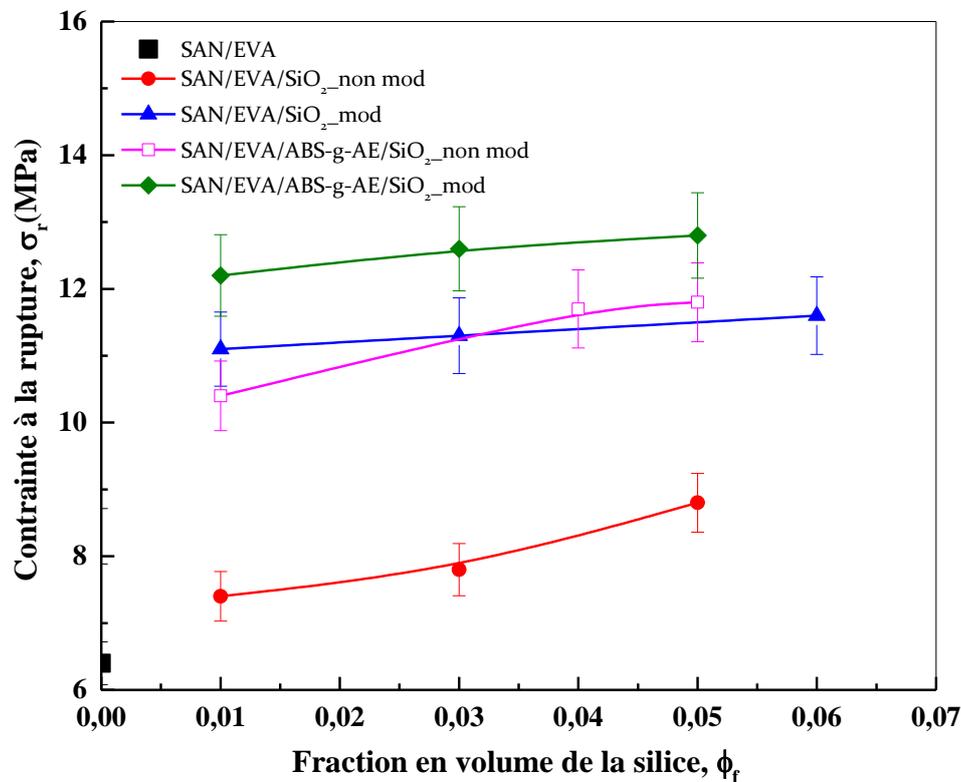


Figure VI.4. Evolution de la contrainte à la rupture des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

Pour aborder une étude comparative entre les différents systèmes nanocomposites, il a été envisagé d'analyser la contrainte à la rupture relative. La Figure VI.5 présente l'évolution de la contrainte relative en fonction de la fraction volumique de la silice. Les améliorations les plus importantes de la contrainte à la rupture relative sont observées pour les matériaux renforcés avec la silice modifiée. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice ainsi qu'une répartition meilleure des contraintes qui seront essentiellement supportées par les particules de silice. L'effet du renforcement semble moins marqué avec la présence de l'agent compatibilisant, cependant il convient de souligner qu'il y a une importante amélioration par rapport à la matrice vierge ou encore par rapport au système nanocomposite non compatibilisé et à charge non modifiée.

Des études portant sur l'influence de la présence de particules inorganiques sur le renforcement des polymères ont permis de mettre en évidence la formation d'une couche intermédiaire dure qui donne un matériau plus résistant²⁸, résultat confirmé par Gutowski³⁵.

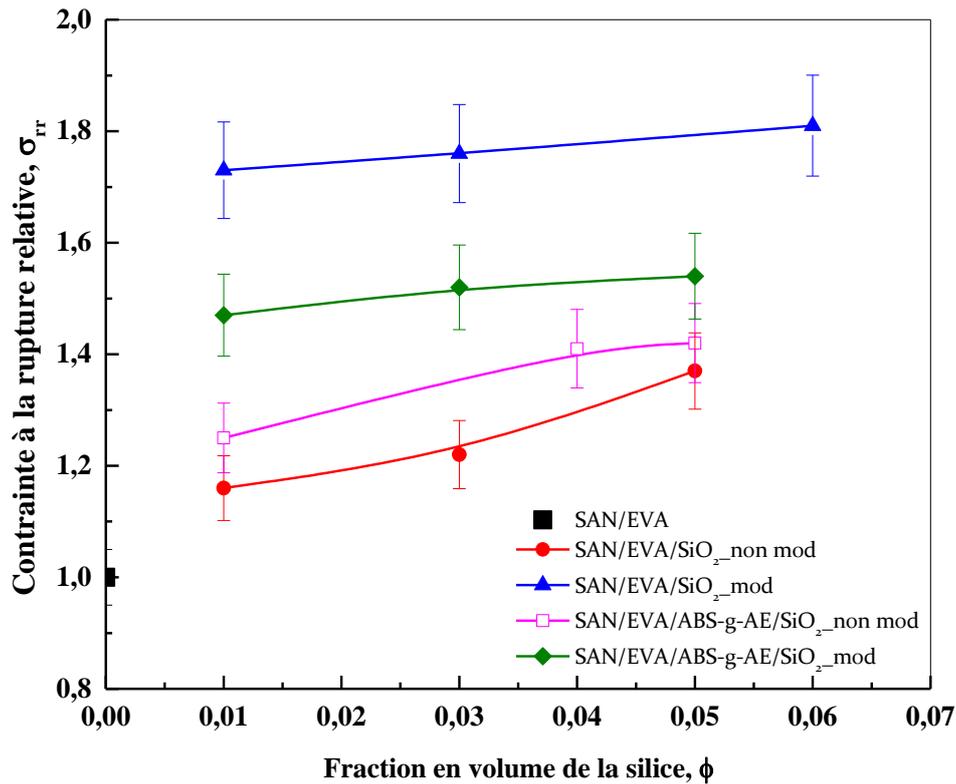


Figure VI.5. Evolution de la contrainte à la rupture relative des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

Pour rendre compte de la qualité d'adhésion interfaciale, il a été envisagé d'analyser les résultats en linéarisant l'équation VI.9. Cependant, il est important de rappeler que le paramètre B de l'équation modèle de Pukanszky et al.²⁸ est lié à la taille de l'interface et aux propriétés de l'interphase. Outre la taille de l'interface (surface spécifique de la charge), le traitement de surface, l'agrégation et l'anisotropie de la charge, ainsi que les propriétés de la matrice, influent également sur la résistance et donc la valeur de B .

La linéarisation de l'équation nous permet de remonter à la valeur du paramètre d'interaction B en calculant la pente de la courbe expérimentale (Figure VI.6). Une pente élevée étant représentative d'un renforcement important. Les pentes les plus élevées sont obtenues pour les systèmes SAN/EVA/SiO₂_mod et SAN/EVA/ABS-g-AE/SiO₂_non mod, ce qui suggère que ces matériaux présentent les meilleurs états d'adhésion. Ce résultat est justifié par les interactions physiques ou encore chimiques développées respectivement, entre les fonctions amines de l'organosilane ou les hydroxyles superficiels de la nanocharge avec les groupes acétates de l'EVA ou l'agent compatibilisant par le biais des fonctions acides.

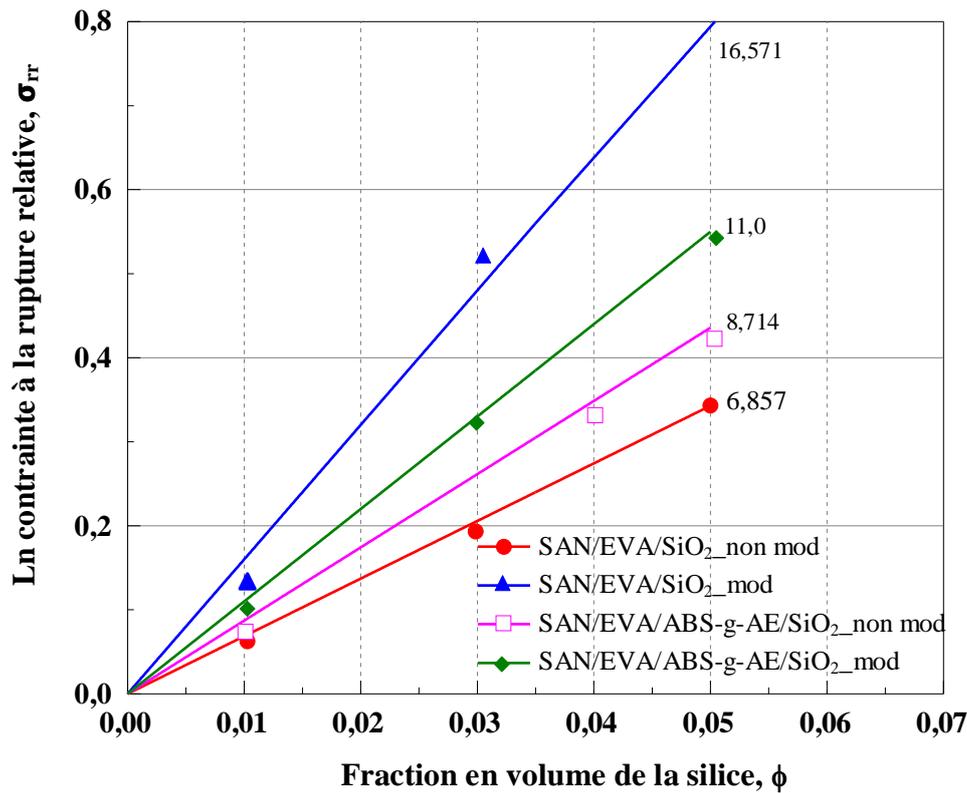


Figure VI.6. Evolution linéaire de la contrainte à la rupture relative des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

D'après Turcsanyi et al.³⁶ le paramètre B n'a pas de signification physique directe, il est lié aux propriétés interfaciales d'un système donné et dépend également de la limite d'élasticité de la matrice. Pour le cas de l'ABS chargé de billes de verre, la valeur $B = 0,246$ a été déterminée, se rapprochant du cas d'absence d'adhérence. Le traitement de surface, qui a pour rôle d'augmenter l'adhérence entre les phases en présence donne des valeurs plus élevées du paramètre B. Dans une série de matériaux composites de polypropylène chargé de divers types de CaCO_3 , les valeurs de B varient entre 0,791 et 1,932, indiquant ainsi la dépendance du paramètre B de la surface spécifique. D'autre part, une autre série de systèmes composites à matrice polypropylène et des silices de tailles extrêmement fines ont donné des valeurs de B supérieures à 6. Ces études donnent une idée de l'applicabilité de ce paramètre à l'évaluation des interactions aux interfaces polymère/charge.

Demjén et al.³⁷ ont étudiés l'effet de huit organosilanes et deux tensioactifs sur les propriétés mécaniques des composites à matrice polypropylène chargé par le carbonate de calcium. Les auteurs rapportent qu'on se basant sur le paramètre B les agents de modification de surface peuvent être divisés en trois groupes majeurs :

Le premier groupe est constitué d'agents de couplage ayant une faible valeur B. Le premier membre est l'acide stéarique avec $B = 0.69$, suivi des deux dérivés d'acide carboxylique contenant une longue chaîne alkyle avec des valeurs de B (0,90; 0,94). En effet, ces composés sont clairement non réactifs, ils ont un effet surfactant dans le composite.

Les organosilanes tels que le 3-glycidoxypropyltriéthoxysilane (GPTES), 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS), et le 3-(N-cyclohexylamino)propyltriméthoxysilane (CHAPTMS) appartiennent au deuxième groupe avec des valeurs B variant de 1,10 à 1,18. Le silane dérivé de l'acide acétique, acide propyltriéthoxysilane acétique (ACPTES), représente un agent de couplage transitoire avec une valeur de $B = 1.43$. Cet agent de couplage est classé comme un matériau inactif.

Le troisième groupe diffère considérablement des deux premiers. Les deux organosilanes tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (AMPTES) avec un $B = 2.00$ et le chlorure de vinyle-benzyle silane (CVBS) avec $B = 2.08$ dépassent en effet tous les autres agents de couplage examinés dans cette étude, indiquant un couplage réactif des composés.

Cette étude a permis de montrer que les propriétés finales des composites sont susceptibles d'être améliorées par formation d'une structure dense autour des particules de CaCO_3 par suite d'une réaction entre les hydroxyles superficielles de la charge et les groupes fonctionnels des silanes. Cette structure augmente la résistance à la rupture et diminue l'allongement. Les caractéristiques mécaniques sont très différentes selon la nature des agents de modification. Cette différence est liée au caractère chimique des groupements fonctionnels mais surtout aux couches de polymères immobilisées formées autour des particules de CaCO_3 .

Dans le même contexte Doufnoune³⁸ a étudié le comportement mécanique des matériaux composites polypropylène/ CaCO_3 . La charge a été traitée par deux aminosilanes à savoir : l'APTES et l'AMPTES ainsi qu'un organozirconate. Les résultats montrent un comportement typique des matériaux hybrides : forte diminution de la déformation, accroissement du module et de la contrainte à la rupture. Les propriétés raisonnées en termes de leurs évolutions relatives, traduisent une qualité d'interface relativement bonne, assurant ainsi le transfert de contrainte entre les phases en présence au sein de la matrice sollicitée.

Les résultats ont mis en évidence un renforcement supérieur pour la charge traitée avec l'organozirconate. Il a été suggéré que le comportement observé est la manifestation d'une interphase aux propriétés supérieures à celles des matériaux élaborés à partir de la charge

traitée par les organosilanes. Les valeurs du paramètre de renforcement B varient entre 3.471 et 4.095. La distinction entre les différents agents de couplage apparaît clairement et peut avoir pour origine une qualité d'adhésion interfaciale différente liée à la structure et aux propriétés de l'agent de couplage. L'organozirconate paraît permettre une meilleure adhésion ($B = 4.095$) et donne un renforcement mécanique supérieur par rapport aux organosilanes.

Bahlouli³⁹ par son étude des composites PP/EPDM/silice et PEBD/EPDM/silice a abouti à des valeurs de $B \sim 6$ pour le premier système et des valeurs de B variant entre 3.29 et 5.49 pour le second système. La distinction entre les deux mélanges apparaît clairement et peut avoir pour origine la nature du mélange, il apparaît clairement que la résistance du mélange PP/EPDM est nettement supérieure à celle du mélange PEBD/EPDM. L'incorporation de la silice dans les mélanges contribue d'avantage à accroître la résistance mécanique, notamment celle du système PP/EPDM.

Les effets de la présence de la silice brute et modifiée ainsi que la compatibilisation des systèmes nanocomposites sur la déformation à la rupture ont été également analysés (Figure VI.7). La chute de la déformation est d'autant plus importante avec les matériaux nanocomposites à charge modifiée. Cette réduction traduit la manifestation d'une zone de mobilité réduite vers l'interface, liée aux interactions développées entre la charge et la matrice. Cependant, il convient de souligner qu'il y a une importante amélioration de la déformation à la rupture par rapport à la matrice vierge pour les systèmes nanocomposites compatibilisés à charge brute et à charge modifiée pour des fractions de 0.01 et 0.03. Ce résultat surprenant résulte de l'amélioration de la cohésion interfaciale entre les deux phases SAN et EVA immiscible du fait de la formation d'un copolymère ABS-g-AE-EVA. La présence de ce copolymère permet de créer des liens physiques entre les deux phases. De plus, la présence de l'acide érucique de longue chaîne hydrocarbonée peut jouer le rôle d'un lubrifiant interne facilitant le glissement des chaînes macromoléculaires.

La Figure VI.8 illustre les évolutions de la déformation relative avec la fraction volumique de la silice. La chute de la déformation est d'autant plus importante avec les matériaux préparés à partir des particules de silice modifiées avec l'aminosilane. La présence d'une interface rigide due à un échange d'interactions au sein du matériau peut intervenir par un mécanisme supplémentaire sur le comportement global du matériau.

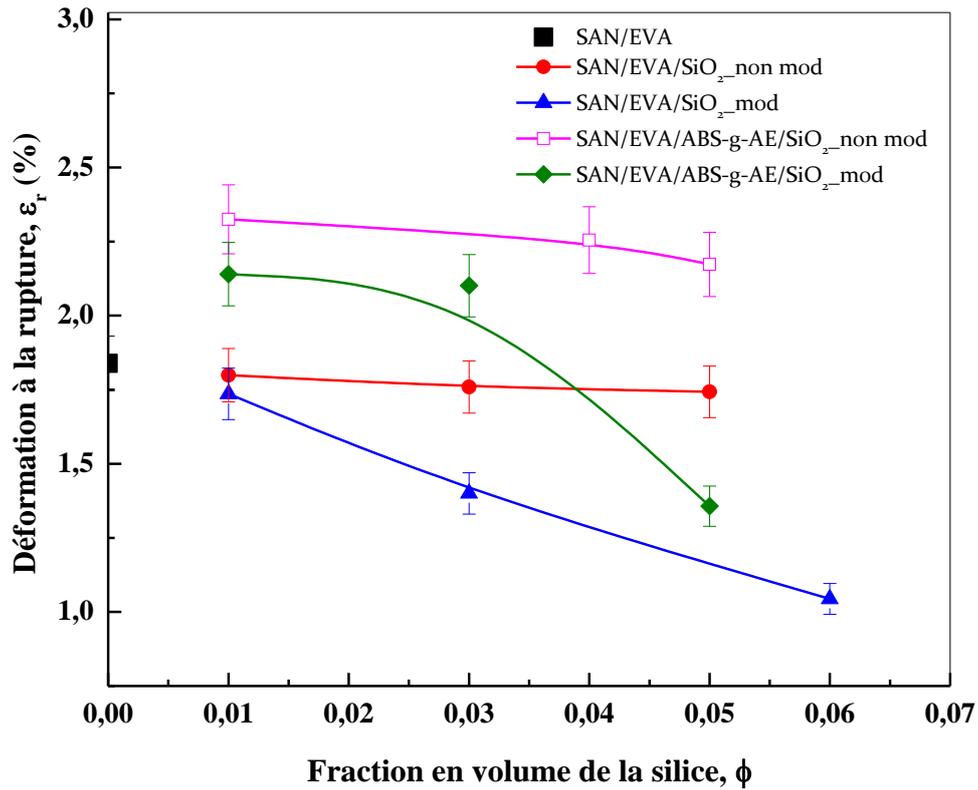


Figure VI.7. Evolution de la déformation à la rupture des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

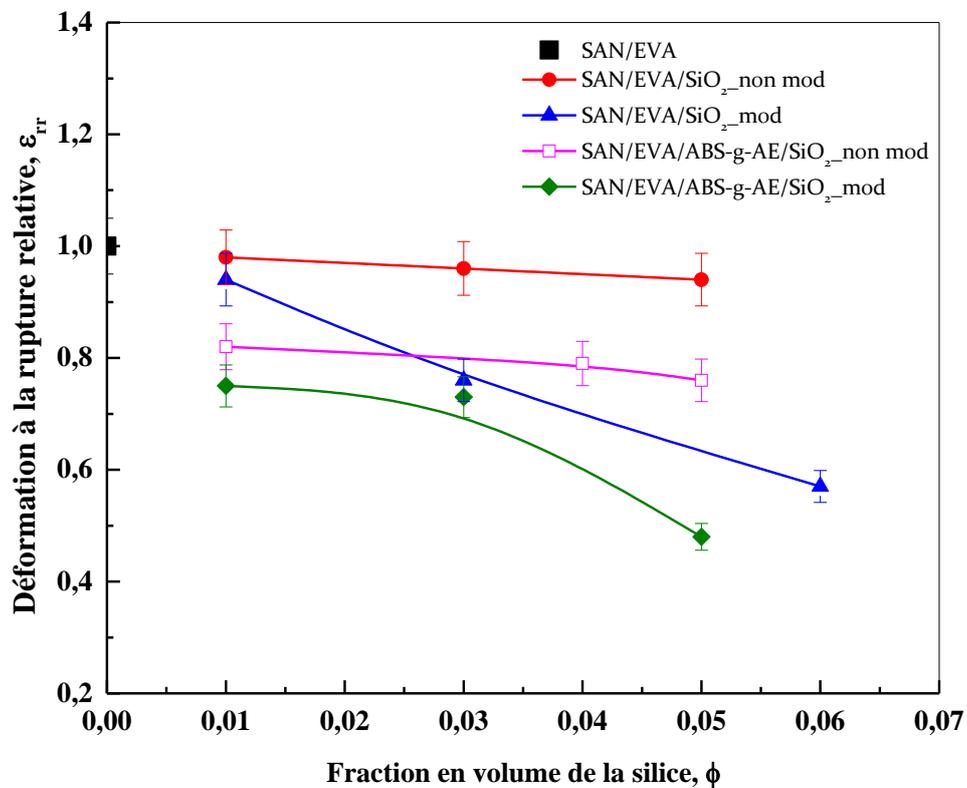


Figure VI.8. Evolution de la déformation à la rupture relative des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

La Figure VI.9 représente les évolutions du module de Young des différents matériaux étudiés. L'introduction de l'agent de couplage dans le mélange conduit à une plus grande rigidité du polymère. Ce résultat met en évidence un mécanisme de distribution de la contrainte appliquée (transfert de charge) entre les différents constituants du matériau.

L'effet de renforcement semble d'autant plus marqué avec la présence simultanée de la silice modifiée et de l'agent compatibilisant. L'augmentation observée peut être attribuée à l'existence d'une adhésion interfaciale imputée au développement de fortes interactions entre la charge et la matrice polymère.

Le renforcement observé pour le matériau SAN/EVA/ABS-g-AE/SiO₂_mod est le reflet de l'état d'adhésion entre la matrice polymère et la charge par le biais de l'agent compatibilisant. Ainsi, l'augmentation du module est attribuée aux interactions développées entre les fonctions carboxyliques de l'acide érucique et les hydroxyles superficiels de la silice. En fait, des liens covalents sont susceptibles de se former suite à la réaction d'estérification qui aura lieu entre les deux fonctions en présence.

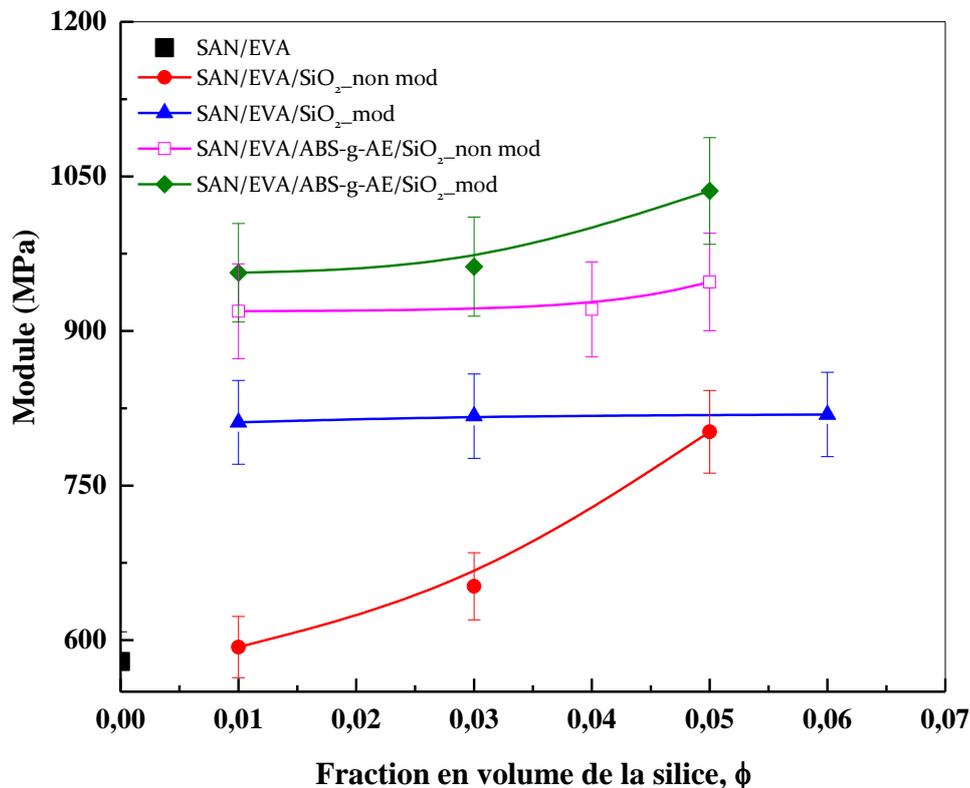
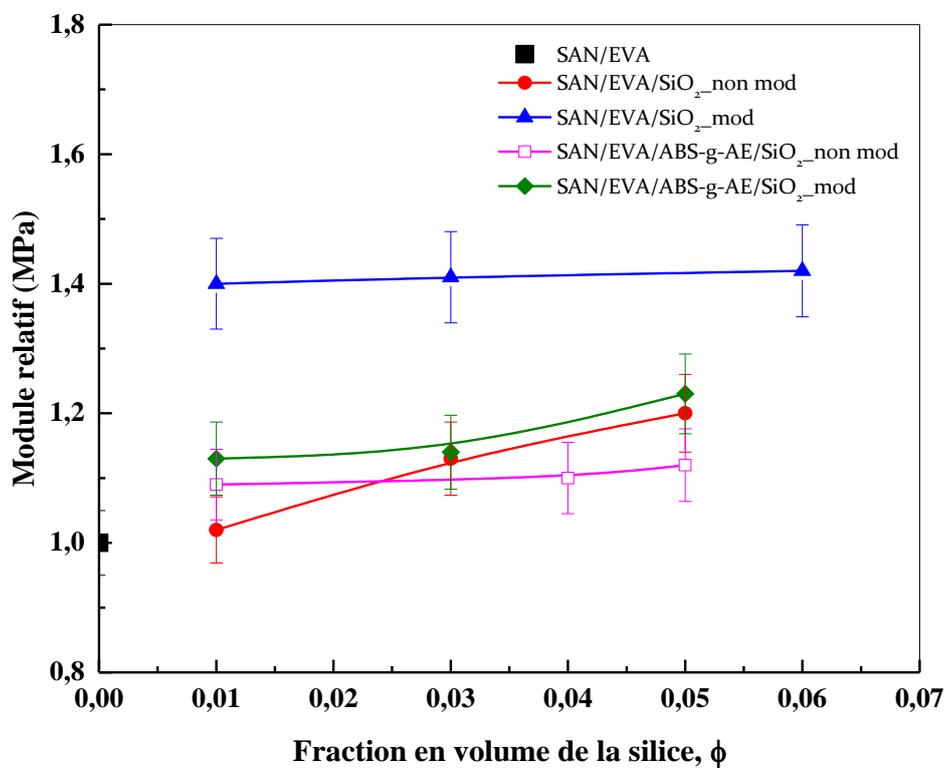


Figure VI.9. Evolution du module de Young des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

L'évolution du module relatif montrée sur la [Figure VI.10](#) permet d'effectuer une comparaison entre les différents matériaux élaborés. L'examen comparatif des différents matériaux par rapport à la matrice vierge montre clairement l'effet du renforcement dû à la présence de la charge et l'agent compatibilisant.

Globalement et comparativement aux nanocomposites à charge modifiée par l'aminosilane, le module atteint par les matériaux à charge brute apparaît moins élevé, mais il convient de souligner qu'il y a une amélioration par rapport à la matrice vierge. L'augmentation de la rigidité est d'autant plus importante avec les systèmes nanocomposites formulés simultanément à partir de la charge modifiée et l'agent compatibilisant.



[Figure VI.10](#). Evolution du module de Young relatif des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

VI.9. Propriétés de résistance aux chocs des mélanges et des nanocomposites

Les propriétés de résistance aux chocs des différents matériaux nanocomposites sont données par la [Figure VI.11](#). Dans le [Tableau VI.2](#) sont répertoriés les résultats obtenus pour les nanocomposites à la fois non compatibilisés et compatibilisés. Pour rendre compte des variations observées, le calcul d'incertitude sur les valeurs de la résistance aux chocs au cours de l'acquisition des valeurs d'énergie au pendule conduit à une erreur expérimentale de l'ordre de 10 %.

L'incorporation de la charge qu'elle soit modifiée ou non dans le mélange SAN/EVA semble contribuer à un accroissement de la résistance aux chocs. Il y a lieu de signaler que la résistance aux chocs est d'avantage améliorée avec le taux d'incorporation de la silice et la modification de surface. Cet accroissement de la résistance aux chocs est une conséquence des interactions développées entre les particules de silice et la matrice polymère.

La présence de l'agent compatibilisant augmente encore la résistance aux chocs des matériaux. La cohésion entre les différentes phases est nettement améliorée en raison de l'affinité développée entre la charge et la matrice par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant. L'interface joue donc le rôle de transfert des contraintes, les champs des contraintes autour des particules est très faible. Les constituants du mélange participent tous à l'absorption de l'énergie dissipée lors de la propagation de la fracture.

Des études portant sur des matériaux composites PP/SiO₂ ont montré que la résistance aux chocs est grandement influencée par l'incorporation de la charge dans la matrice polymère et son traitement de surface. A travers les conclusions de l'étude, les améliorations obtenues sont dues vraisemblablement à un état de dispersion et de distribution bien abouti de la charge au sein du polymère⁴⁰.

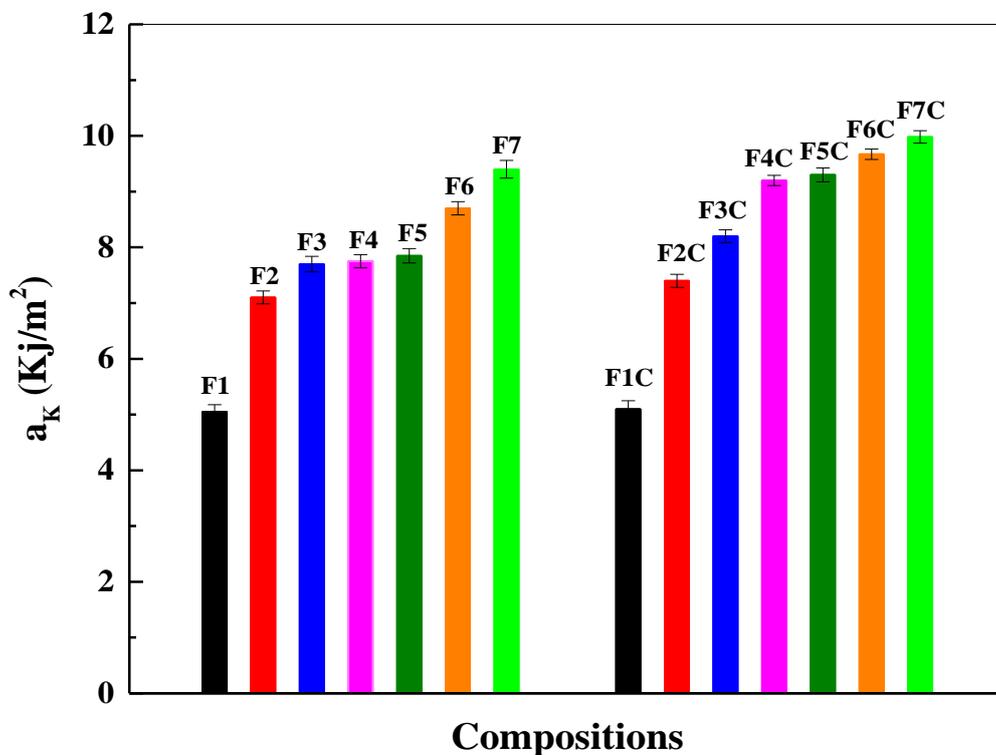


Figure VI.11. Evolution de la résistance aux chocs des systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique de la silice

Tableau VI.2. Propriétés de résistance aux chocs des différents systèmes nanocomposites

Compositions	a_k (Kj/m ²)	Compositions	a_k (Kj/m ²)
F1	5.05	F1C	5.1
F2	7.1	F2C	7.4
F3	7.7	F3C	8.2
F4	7.75	F4C	9.2
F5	7.85	F5C	9.3
F6	8.7	F6C	9.67
F7	9.4	F8C	9.98

VI.10. Propriétés morphologiques des mélanges et des nanocomposites

Les mélanges de polymères non miscibles sont des mélanges hétérogènes ; ils se distinguent donc par une structure multiphasique. Ces mélanges sont généralement incompatibles, en raison du manque d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. Le principe de compatibilité n'a qu'un sens qualitative : un mélange est dit incompatible, si ses propriétés ne sont pas intéressantes économiquement. En plus d'être mauvaises par rapport à celles des composants pris séparément du mélange, les propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent inattendus et non reproductibles. Ceci provient du fait qu'elles sont fonctions aussi bien des propriétés intrinsèques que de la fraction de chacun des constituants, mais également de la morphologie. Des études ont montré que la dispersion d'une phase dans l'autre dépend du procédé et des conditions d'élaboration.

Les morphologies possibles pour les mélanges polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de formes (longueur/épaisseur), et de la nature des interfaces. Très souvent, les morphologies types rencontrées sont des structures nodulaires ou particulaires, fibrillaires ou encore co-continues. Dans un mélange déséquilibré, la phase minoritaire (phase dispersée) est dispersée dans la phase majoritaire (matrice) sous forme de nodules ou de fibres. Quand on augmente la fraction de la phase dispersée, les nodules ou les fibres existant fusionnent et grossissent (phénomène de coalescence). Au-delà de l'inversion de phase, la phase initialement sous forme de nodules ou de fibres devient continue et inversement. À fraction équilibrée, le mélange présente une morphologie co-continue. Cette plage de co-continuité varie selon la nature du mélange et le procédé de fabrication.

Le mélange de deux polymères non miscibles n'est cependant pas toujours sans intérêt. Dans l'hypothèse où l'un des polymères forme des nodules noyés dans la matrice constituée par l'autre polymère, et que les nodules sont suffisamment solidaires de cette matrice, on obtient un mélange aux propriétés mécaniques à priori nouvelles, certaines pouvant même être meilleures que celles correspondant à chacun des polymères pris individuellement.

Nombreux sont les paramètres qui peuvent influencer la morphologie citons entre autres le rapport de viscoélasticité des deux polymères qui sont eux-mêmes gouvernés par le temps de malaxage ou de résidence dans le malaxeur, de l'intensité du cisaillement, de la température et de la fraction volumique de chacun des composants constituant le mélange. En effet, les principaux effets de la compatibilisation sur la morphologie d'un mélange immiscible sont la réduction de la taille des particules ainsi que leurs distributions. Ce phénomène de réduction de la taille des particules est expliqué par: la réduction de l'énergie interfaciale et la diminution du phénomène de coalescence.

La [Figure VI.12](#) donne les morphologies du mélange brut SAN/EVA et du mélange compatibilisé SAN/EVA/EVA-g-AE. Les images révèlent une morphologie nodulaire, L'EVA est alors dispersé sous forme de domaines sphériques dans la matrice continue le SAN. Ce résultat est expliqué par l'absence d'interactions moléculaires et qui est une conséquence de la différence dans les valeurs des énergies de surface des deux constituants du mélange ou du paramètre de solubilité δ . Le faciès de rupture du mélange SAN/EVA ([Figure VII.2a](#)) montre une surface plus au moins fragile formée d'une multitude de cavités liées à l'arrachement des particules de la phase EVA.

Diminuer au maximum les tensions interfaciales rendra d'autant plus facile la miscibilité des deux polymères. Dans le cadre de ce travail, Il a été envisagé d'améliorer la miscibilité du mélange par l'introduction à l'interface des deux polymères immiscibles SAN/EVA un troisième composant appelé ABS-g-AE présentant des affinités avec le SAN et/ou l'EVA. Le rôle principal de ce composé est d'empêcher la coalescence. La réaction chimique qui se produit entre les groupements acétate de l'EVA et l'acide érucique, pendant la phase de mélange dans le malaxeur, apporte l'effet émulsifiant nécessaire à la dispersion correcte des composants dans le mélange. Le compatibilisant permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence. Une modification de la morphologie du mélange est observée avec l'addition de l'EVA-g-AE ([Figure VI.12b](#)). L'image MEB montre un faciès de rupture plus au moins homogène avec des particules d'EVA bien immergées dans la phase continue.

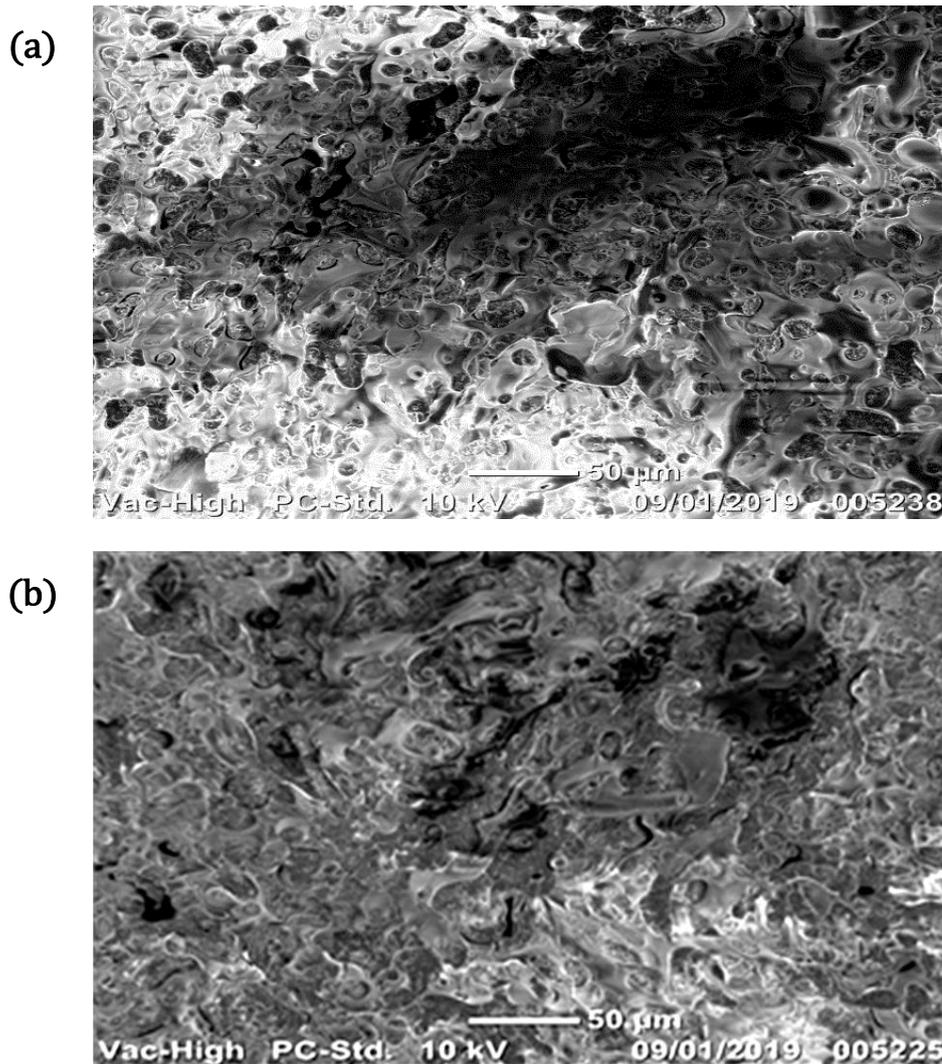


Figure VI.12. Micrographies des mélanges (a) SAN/EVA et (b) SAN/EVA/ABS-g-AE

La Figure VI.13 représente les micrographies des nanocomposites non compatibilisés avec un taux de charge de 1 % SAN/EVA/SiO₂_non mod et SAN/EVA/SiO₂_mod. Dans le cas du matériau SAN/EVA/SiO₂_non mod (Figure VI.13a), les observations montrent la présence des zones très riches en particules et très agrégées. Ce phénomène de regroupement des particules est certainement dû à l'énergie de surface très élevée de la silice. Cela détruit l'avantage des forces d'interactions qui peuvent avoir lieu entre l'EVA et la silice.

Dans le cas du nanocomposite formulé à partir de la silice modifiée, SAN/EVA/SiO₂_mod, le micrographe montre aussi une structure grossière mais avec des domaines plus aux moins lisses. Le faciès de rupture est ductile mais toujours non homogène avec une dispersion grossière des particules. L'agrégation est due à aux fortes interactions développées entre les particules malgré la présence de l'agent de couplage.

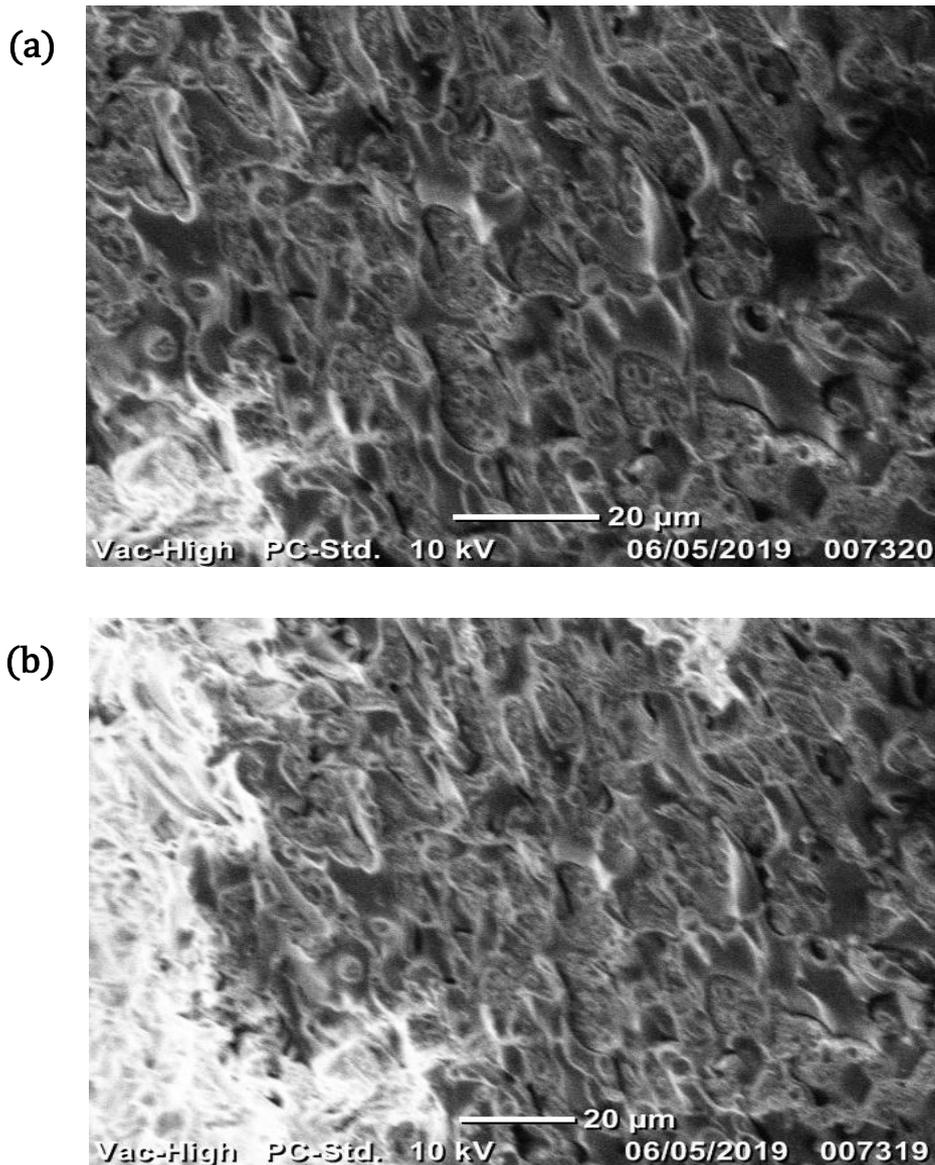


Figure VI.13. Micrographies nanocomposites (a) SAN/EVA/SiO₂_non mod et (b) SAN/EVA/SiO₂_mod

L'addition de l'ABS-g-AE dans les matériaux nanocomposites provoque un changement considérable de la morphologie. L'effet de l'agent compatibilisant sur la structure est bien illustré par la Figure VI.14. Pour le nanocomposite formulé à partir de la silice non modifiée (Figure VI.14a) le faciès de rupture montre des nodules bien noyés dans la phase continue. Il est aussi remarqué une réduction de la taille et du nombre des nodules.

Le compatibilisant agit alors comme un émulsifiant à l'interface et réduit ainsi la tension interfaciale, ce qui conduit à une distribution meilleure de la phase EVA. En outre, l'ABS-g-AE peut également réagir avec la nanocharge en raison des interactions dipolaire entre les groupes hydroxyles des nanoparticules de charge et les groupes carboxyliques de l'acide

érucique. Des études antérieures sur les composites triphasiques PP/EPR/silice, PP/EPDM/silice et PEBD/EPDM/silice^{27,39} ont donné des résultats contradictoires pour ce qui concerne les structures et les propriétés des matériaux étudiés.

La présence du compatibilisant et de la charge modifiée (Figure VI.14b) réduit d'avantage la taille des domaines de la phase élastomère, et renforce l'interface entre les nodules et la matrice. Cela se traduit au niveau microscopique par une structure plus fine et plus régulière. D'autre part, une meilleure dispersion de la nanocharge a été observée en raison de la réduction des forces électrostatiques entre les nanoparticules de silice.

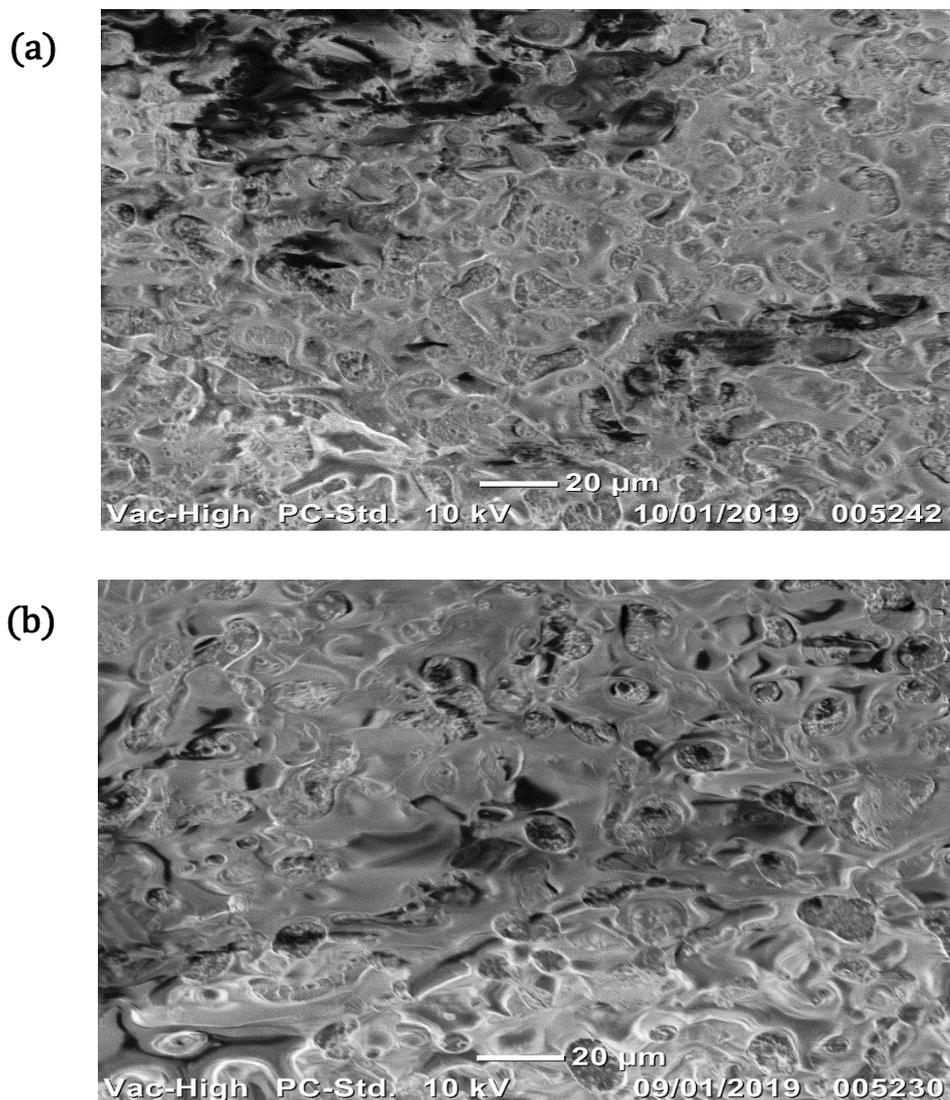


Figure VI.14. Micrographies des nanocomposites (a) SAN/EVA/ABS-g-AE/SiO₂_non mod et (b) SAN/EVA/ABS-g-AE/SiO₂_mod

VI.II. Propriétés thermiques des mélanges et des nanocomposites

Des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été menées sur les différents matériaux afin d'étudier l'influence du traitement de la silice et de l'agent compatibilisant sur la stabilité thermique des échantillons. Il est bien admis que la température de dégradation des polymères augmente avec l'incorporation de nanocharges. Cette amélioration de la stabilité thermique est due à l'état de dispersion des nanoparticules au sein de la matrice polymère.

Rappelons que la dégradation thermique de l'EVA est un processus qui se déroule en deux étapes distinctes. La première étape correspond à la désacétylation de la chaîne du copolymère conduisant tout d'abord, entre autres phénomènes mineurs, à la création massive d'acide acétique gazeux (éliminé du four de pyrolyse par un flux fixe d'azote), puis le second stade de la perte de masse apparaît, d'autant plus que le polyéthylène (au détriment de l'acétate de vinyle) est présent dans l'EVA⁴¹.

La [Figure VI.15](#) présente le thermogramme TG/DTG du mélange SAN/EVA. La courbe dérivée DTG montre quatre paliers de décomposition : Le premier stade de dégradation, dont le taux de décomposition est maximal se situe autour de 406 °C, peut être mis en corrélation avec la première perte de masse de l'EVA. La deuxième partie de la dégradation est située à 437 °C, ce qui correspond à la température de dégradation du polystyrène. Le troisième pic correspond à la dégradation de l'acrylonitrile à une température de 469 °C. La dernière étape de la dégradation, correspond à la deuxième perte de masse de l'EVA, à une température de 495 °C. Blažek⁴¹ a montré que la dégradation du mélange EVA/PS se fait en trois stades de perte de masse, la première et la dernière correspondent à la dégradation de l'EVA et la deuxième correspond à la dégradation de PS.

L'examen de la [Figure VI.16](#) représentant les thermogrammes TG/DTG montre un début de dégradation pour le mélange SAN/EVA/1 % SiO₂_non mod détecté à partir de 202.74 °C ([Tableau VI.2](#)), alors que cette température est de 197.70 °C pour le mélange SAN/EVA. L'effet du traitement des particules de silice apparaît clairement sur la stabilité thermique des nanocomposites étudiés. On note que le début de dégradation se déplace vers 207,36 °C, ce qui traduit une stabilité thermique des matériaux plus importante même en absence du compatibilisant.

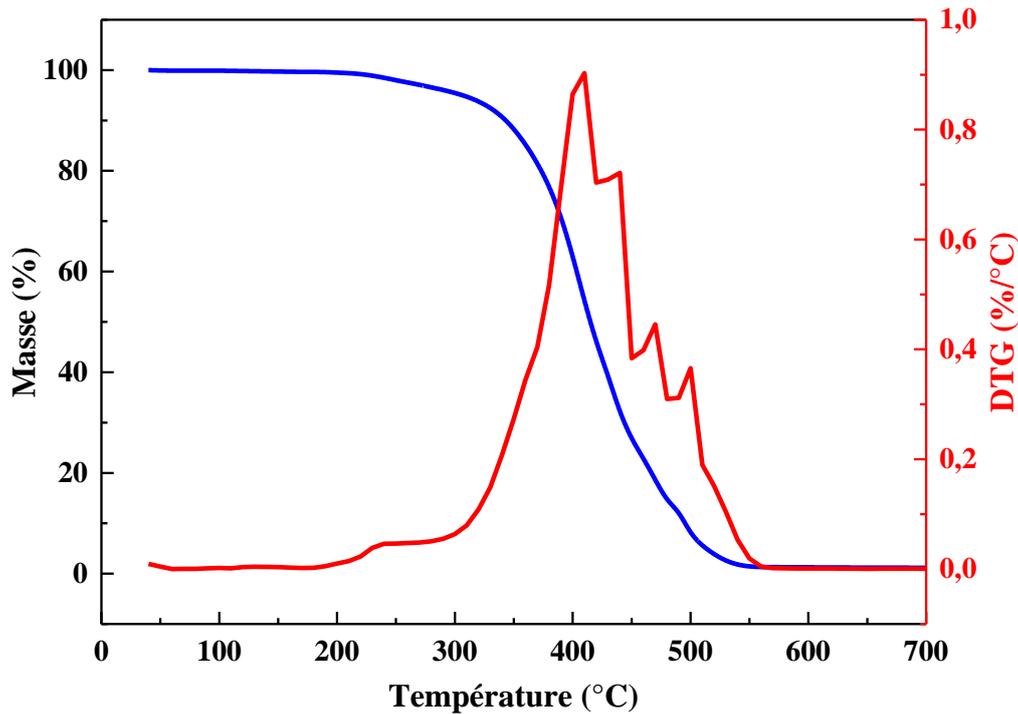


Figure VI.15. Thermogramme TG/DTG du mélange SAN/EVA

Les courbes dérivées des pertes de masses enregistrées (Figure VI.16) montrent une diminution de la température de la première et la deuxième étape de dégradation, qui est une combinaison de la dégradation de silice avec la désacétylation de l'EVA et le styrène du SAN. Dans le même temps, la température de dégradation de la quatrième étape a augmenté dans le cas de silice traitée. Cette amélioration est due d'une part à la forte interaction entre les groupements fonctionnels de l'agent de couplage et la matrice polymère, associée à un retard dans l'évolution des produits de dégradation volatils, et d'autre part à une bonne dispersion des nanoparticules au sein du mélange. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux obtenus par Dikobe⁴² sur les composites PP/EVA/farine de bois.

D'après Alakrach et al.⁴³ l'incorporation de 1% en poids de MMT dans une matrice en EVA à améliorer d'une manière significative la stabilité thermique du nanocomposite et a conduit à une réduction du taux de perte de masse. Benneghmouche et Benachour⁴⁴ ont étudié des mélanges nanocomposites à matrice SAN/EPDM renforcé par une montmorillonite organophile. Les auteurs ont constaté une augmentation de la température de dégradation du SAN avec l'ajout de la nanocharge et de la phase élastomère, ils ont conclu à une forte dépendance de la stabilité thermique avec l'état de dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice polymère.

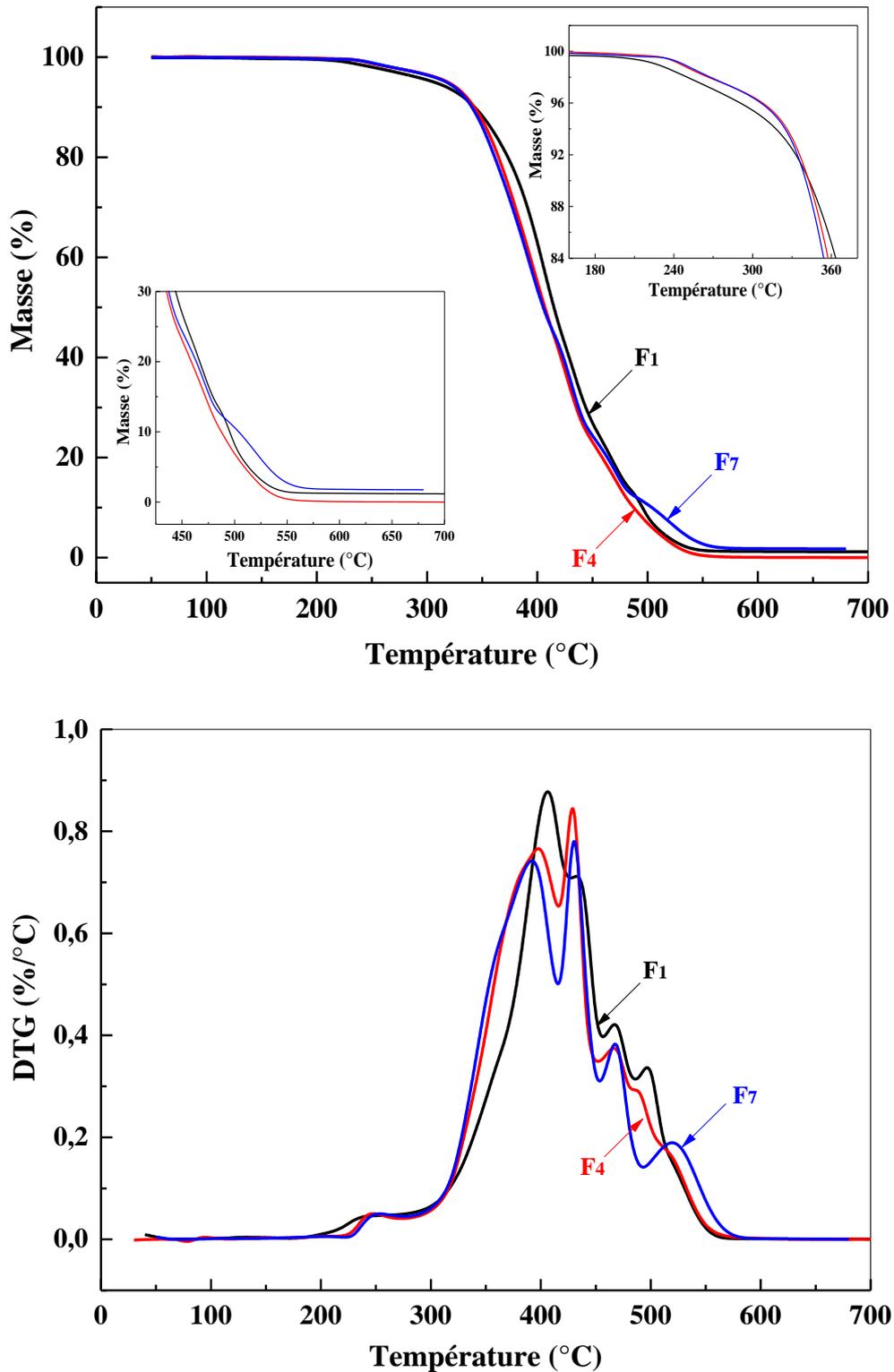
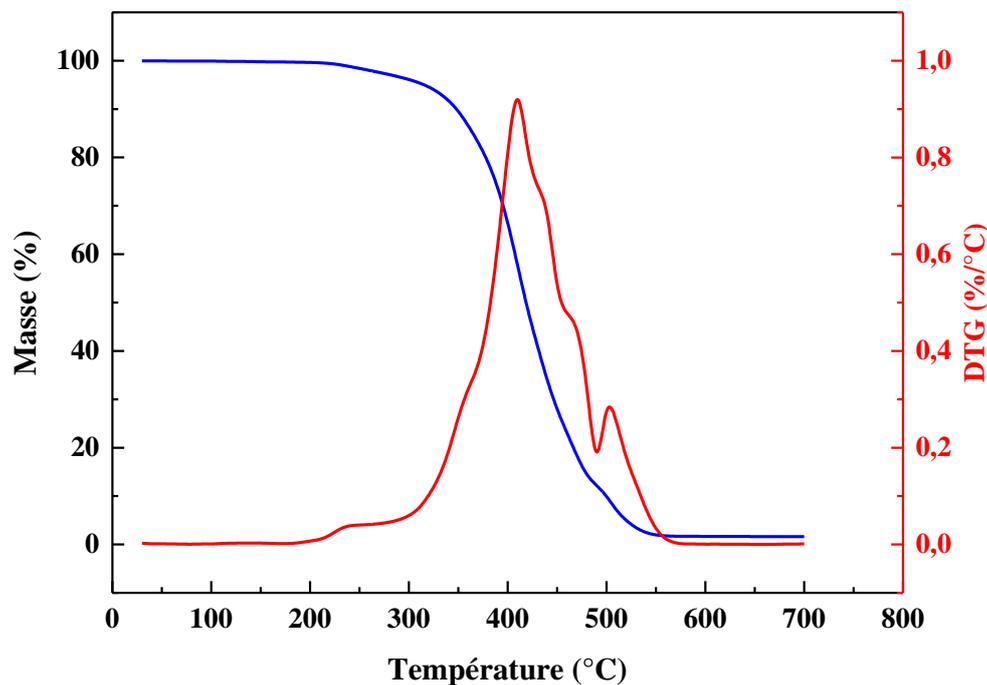


Figure VI.16. Thermogrammes TG/DTG du mélange SAN/EVA et des nanocomposites non compatibles SAN/EVA/1 % SiO₂_non mod et SAN/EVA/1 % SiO₂_mod

Dans la [Figure VI.17](#) la courbe dérivée montre aussi quatre paliers de dégradation tous comme pour le mélange SAN/EVA.

La première et la dernière étape de la dégradation correspond à la première et la deuxième perte de masse de l'EVA à des températures de 410 °C et 499 °C respectivement. Une température de dégradation située à 437 °C, qui correspond à la température de dégradation du polystyrène. Le troisième pic correspond à la dégradation de l'acrylonitrile à une température de 468 °C.



[Figure VI.17](#). Thermogramme TG/DTG du mélange compatibilisé SAN/EVA/ABS-g-AE

La [Figure VI.18](#) illustre les variations de la perte de masse de l'ensemble des nanocomposites compatibilisés en fonction de la température. L'incorporation de l'agent compatibilisant dans les mélanges SAN/EVA/1 % SiO₂_non mod et SAN/EVA/1 % SiO₂_mod induit une nette amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites par rapport à leurs homologues non compatibilisés. Cet état de fait pourrait refléter l'existence de fortes interactions entre la silice et le mélange SAN/EVA c'est-à-dire entre les hydroxyles superficielle de silice et les oxygène de l'acétate de l'EVA. Un début de température de dégradation est de 209.55°C pour le mélange compatibilisé sans charge alors qu'une température de 215.20 °C pour les nanocomposites avec 1% de silice non traitée. Une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites avec 1% de silice traitée et un déplacement de la température de dégradation vers 216,40 °C.

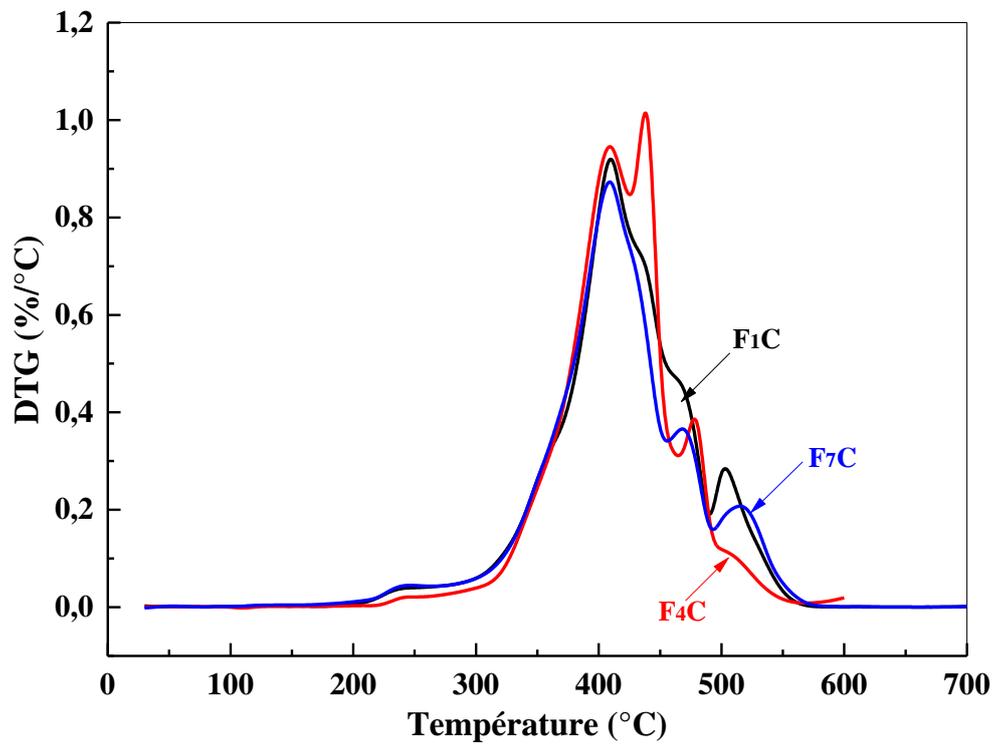
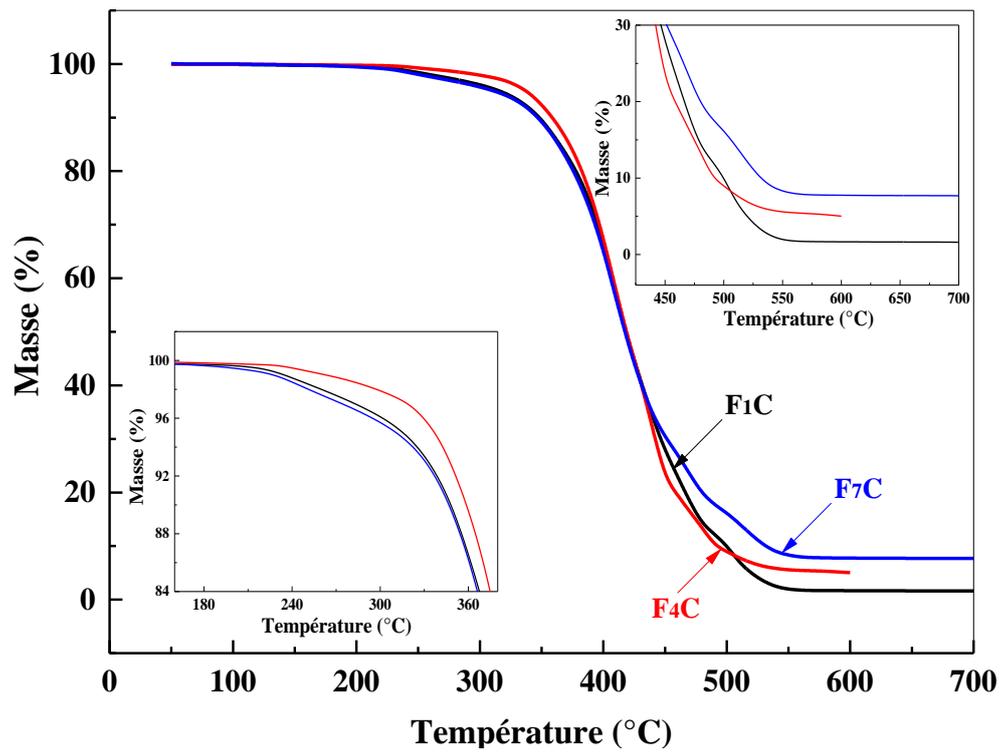


Figure VI.18. Thermogrammes TG/DTG du mélange SAN/EVA et des nanocomposites compatibles SAN/EVA/1 % SiO₂_non mod et SAN/EVA/1 % SiO₂_mod

Une augmentation de stabilité thermique dans les nanocomposites compatibilisés à silice brute et modifiée est le reflet d'une bonne adhésion mais aussi d'une meilleure dispersion des phases polymères et nanocharge au sein du mélange compatibilisé. D'après Gharzouli et al²⁷ l'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PP/EPR/compatibilisant/SiO₂ traitée peut être attribuée au fait que des nanoparticules de SiO₂ modifiée pourraient induire une carbonisation et former un charbon thermiquement stable, réduisant ainsi le taux de libération de substances volatiles de dégradation.

Tableau VI.2. Les Températures du début (T_{onset}) et de fin de dégradation (T_{offset}) des mélanges et nanocomposites

Formulations	T_{onset} (°C)	T_{offset} (°C)
F1	197.70	559.49
F4	202.74	573.71
F7	207.36	584.88
F1C	209.55	562.55
F4C	215.20	584.27
F7C	216.40	590.88

Conclusion

Le greffage de l'ABS par l'acide érucique a eu lieu par addition de radicaux AE à la double liaison de la région butadiène de l'ABS. Les propriétés mécaniques en traction des nanocomposites ont été améliorées en termes de module de Young, de la résistance à la traction et d'allongement à la rupture. La modification apportée à la silice a permis d'influencer également la résistance aux chocs. Une augmentation importante est enregistrée pour les nanocomposites compatibilisés à charge modifiée par rapport à ceux contenant la charge brute. Les propriétés raisonnées en termes de leurs évolutions relatives, traduisent une qualité d'interface relativement bonne, assurant ainsi l'efficacité du transfert de contrainte au sein du matériau. L'étude morphologique a montré deux phases bien distinctes dans laquelle l'EVA constitue la phase dispersée et le SAN la phase continue. L'incorporation de l'agent compatibilisant et de la silice modifiée entraîne une meilleure dispersion des phases en présence. La caractérisation par TG/DTG a permis de mettre en évidence l'efficacité de la silice traitée et du compatibilisant sur la stabilité thermique du mélange. Cette amélioration est due d'une part à la génération d'une interface et ou interphase au sein du matériau, et d'autre part à une bonne dispersion des particules de silice au sein de la matrice.

Références bibliographiques

1. S. H. Choi, Y. C. Nho, *Radiation-induced graft copolymerization of binary monomer mixture containing acrylonitrile onto polyethylene films*, Radiat. Phys. Chem., vol. 58, **2000**, page 157-168.
2. F. Ide, A. Hasegawa, *Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 18, **1974**, page 963-974.
3. Z. F. Zhou, H. Huang, C. Y. Zhu, N. C. Liu, *Grafting of long-chain unsaturated carboxylic acids onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 83, **2002**, page 1934-1939.
4. H. Y. Ma, L. Tong, Z. Xu, Z. Fang, *Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability*, Polym. Degrad. Stab., vol. 92, **2007**, page 1439-1445.
5. D. J. David, C. A. Wilkie, *Graft copolymerization of methacrylic acid, acrylic acid and methyl acrylate onto styrene-butadiene block copolymer*, Eur. Polym. J., vol. 34, **1998**, pages 997-1006.
6. B. T. T. Pham, M. P. Tonge, M. J. Monteiro, R. G. Gilbert, *Grafting kinetics of vinyl neodecanoate onto polybutadiene*, Macromolecules, vol. 33, **2000**, page 2383-2394.
7. A. Hebeish, S. Shalaby, A. Bayazeid, *H₂O₂-induced graft polymerization of acrylic acid/styrene mixtures on poly(ethylene terephthalate) fibers*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 27, **1982**, page 197-209.
8. E. A. Abdel-Razik, *Photoinduced graft copolymerization of acrylamide onto styrene-butadiene-acrylonitrile copolymer*, J. Photochem. Photobiol A, vol. 69, **1992**, page 121-124.
9. E. A. Abdel-Razik, M. M. Ali, M. Y. Abdelaal, A. A. Sarhan, *Homogeneous Photoinduced Graft Copolymerization of Acrylamide onto Abs Copolymers in the Presence of 4-Acetyldiphenyl as Photosensitizer.: 1. Influence of Butadiene Content in Abs Copolymers*, Polym. Plast. Technol. Eng., vol. 35, **1996**, page 865-876.
10. C. Deacon, C. A. Wilkie, *Graft copolymerization of acrylic acid on to acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer and thermal analysis of the copolymers*, Eur. Polym. J., vol. 32, **1996**, page 451-455.
11. S. Sun, F. Zhang, Y. Fu, C. Zhou, H. Zhang, *Properties of poly(butylene terephthalate)/bisphenol a polycarbonate blends toughening with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene particles*, J. Macromol. Sci. B, vol. 52, **2013**, page 861-872.

12. Z. J. Quan, G. Chen, Y. Zhang, Y. Z. Zhang, H. B. Zhang, L. Wu, X. He, C. Wang, *The addition of ABS-g-MAH on properties of nylon6/ABS alloy*, Key Eng. Mater., vol. 501, **2012**, page 196-201.
13. X. Zhang, Y. Chen, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Zhang, W. Zhou, *Effects of ABS-g-MAH on mechanical properties and compatibility of ABS/PC alloy*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 81, **2001**, page 831–836.
14. F. Wang, R. Y. Hong, W. G. Feng, D. Badami, K. Zeng, *Electrical and mechanical properties of ABS/EPDM composites filled with carbon black*, Mater. Lett., vol. 125, **2014**, pages 48-50.
15. F. Memarian, A. Fereidoon, H. Ali, K. Seyed, H. Jafari, M. R. Saeb, *Thermo-mechanical and shape memory behavior of TPU/ABS/MWCNTs nanocomposites compatibilized with ABS-g-MAH*, Polym. Compos., vol. 40, **2019**, page 789–800.
16. Z. F. Zhou, H. Huang, N. C. Liu, *Kinetics and mechanism of grafting of oleic acid onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer*, Eur. Polym. J., vol. 37, **2001**, page 1967-1974.
17. H. Shao, S. Qin, J. Guo, B. Wu, *melt grafting copolymerization of glycidylmethacrylate onto acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymer*, Sci. Eng. Compos. Mater., 4, vol. 22, **2014**, page 391-398.
18. G. Moad, *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*, Prog. Polym. Sci., vol. 24, **1999**, page 81-142.
19. B. Pukanszky, E. Fekete, *Adhesion and surface modification*, Adv. Polym. Sci., vol. 139, **1999**, page 109-153.
20. J. Jancar, A. Dianselmo, A. T. Dibenedetto, *The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites*, Polym. Eng. Sci., 18, vol. 32, **1992**, page 1394-1399.
21. L. Nicholais, M. Narkis, *Stress-Strain behavior of styrene-Acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region*, Polym. Eng. Sci., 3, vol. 11, **1971**, page 194-199.
22. L. E. Nielsen, R. F. Landel, *Mechanical properties of polymers and composites*, Second edition, Marcel Dekker Inc, New York, **1994**, page 377-459.
23. F. Ramsteiner, R. Theysohn, *On the tensile behaviour of filled composites*, Composites, vol. 15, **1984**, pages 121-128.
24. J. Leidner, R. T. Woodhams, *The strength of polymeric composites containing spherical fillers*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 18, **1974**, page 1639-1654.
25. B. Pukanszky, *Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites*, Composites, 3, vol. 21, **1990**, page 255-262.

26. B. Pukanszky, G. Voros, *Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites*, Compos. Interfaces, 5, vol. 1, **1993**, page 411-427.
27. N. Gharzouli, R. Doufnoune, F. Riahi, S. Bouchareb, *Effects of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends*, J. Adhes. Sci. Technol., 5, vol. 33, **2019**, page 445–467.
28. B. Pukanszky, *Particulate filled polypropylene: structure and properties*, ed. J. Karger-Kocsis., Chapman & Hall, Springer, London, vol. 3, **1995**, page 1-70.
29. B. Pukanszky, B. Turcsanyi, F. Tudos, *Effect of interfacial interaction. on the tensile yield stress of polymer composites, in interfaces in polymer, ceramic, and metal matrix composites*, ed. H. Ishida, Elsevier, New York, **1988**, page 467-77.
30. T. Kowalewski, A. Galeski, M. Kryszewski, *The structure and tensile properties of cold drawn modified chalk filled polypropylene, in polymer blends. processing, morphology and properties*, eds M. Kryszewski, A. Galeski and E. Martuscelli, Plenum Press, New York, **1984**, page 223–241.
31. H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, M. Lambla, *Surface interactions and some properties of filled polymers*, J. Appl. Polym. Sci., vol. 27, **1982**, page 2269-2280.
32. B. Pukanszky, E. Fekete, F. Tudos, *Surface tension and mechanical properties in polyolefin composites*, Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia, vol. 28, **1989**, page 165-186.
33. H. P. Schlumpf, *Fillers and reinforcing materials in plastics—physicochemical aspects for the processor*, Kunststoffe-German Plastics, 9, vol. 73, **1983**, page 511–515
34. F. M. Fowkes, *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem., 12, vol. 56, **1964**, page 40–52.
35. W. Gutowski, *Effect of fibre-matrix adhesion on mechanical properties of composites, in controlled interphases in composite materials*, ed. H. Ishida, Elsevier, New York, **1990**, page 505–520.
36. B. Turcsanyi, B. Pukanszky, F. Tudos, *Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers*, J. Mater. Sci. Lett., vol.7, **1988**, page 160-162.
37. Z. Demjén, B. Pukanszky, J. Nagy, *Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites*, Composites Part A, vol. 29, **1998**, page 323-329
38. R. Doufnoune, *Contribution à l'étude du comportement de composite PP / CaCO₃ en présence d'agent de couplage*, thèse de doctorat en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2005**, 267 p.

39. S. Bahlouli, *Contribution à la compatibilisation des mélanges polyoléfines/Charge : contrôle des propriétés par la gestion des interactions physico-chimiques au niveau de l'interface*, thèse de doctorat en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2011**, 187 p.
40. S. Lasmi, *Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice*, thèse de magister en génie des polymères, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, **2014**, 121 p.
41. J. Blažek, *Study of the reaction kinetics of the thermal degradation of polymer*, thèse de doctorat en Energétique et transferts – Systèmes et Procédés, institut national polytechnique de Toulouse, France, **2005**, 261 p.
42. D. G. Dikobe, A. S. Luyt, *Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites*, Express. Polym. Lett., 3, vol. 3, **2009**, pages 190-199.
43. A. M. Alakrach, A. F. Osman, N. Z. Noriman, B. O. Betar, O. S. Dahham, *Thermal properties of ethyl vinyl acetate (EVA)/montmorillonite (MMT) nanocomposites for biomedical applications*, MATEC Web of Conferences, 7 01074, **2016**, pages 1-5.
44. Z. Benneghmouche, D. Benachour, *Effect of organophilic clay addition on properties of SAN/EPDM blends*, Compos. Interfaces, **2018**, page 1-17.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier l'influence de la modification de surface de la silice ainsi que la compatibilisation sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques des mélanges nanocomposites. L'investigation a porté sur un mélange binaire de styrène-acrylonitrile et d'éthylène vinyle acétate (SAN/EVA). Cependant, pour assurer la compatibilité du système, la stratégie employée consiste modifier la silice et à introduire un agent compatibilisant à savoir : l'acrylonitrile-butadiène-styrène greffé acide érucique (ABS-g-AE).

Le travail comporte trois principaux volets : Le premier volet de ce travail s'articule autour de la modification de surface de la silice par quatre différents types de silanes à savoir : le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS), le 3-méthacryloxypropyl-triméthoxysilane (MPTMS), l'allyltriméthoxysilane (ATMS) et le mono-hydrochlorure de 2-[(N-vinylbenzyl-amino)éthyle]-3-aminopropyltriméthoxysilane (CVBS). L'accent est mis sur les paramètres susceptibles d'influencer le traitement à savoir : le pH de la solution, la concentration du silane, le temps de la réaction et la température. L'adsorption des silanes sur la surface de la silice déterminée par le test de dissolution et la spectroscopie IRTF s'est révélée être dépendante et très sensible aux différents paramètres expérimentaux.

Le deuxième volet de ce travail a porté sur l'étude est la mise au point de l'agent compatibilisant. La méthode employée repose sur l'utilisation de l'acide érucique et le styrène respectivement comme monomère et comonomère de greffage ainsi que le peroxyde de dicumyle en tant qu'amorceur radicalaire. Les résultats obtenus par IRTF et dosage titrimétrique ont confirmé l'efficacité du greffage. Le mécanisme de la réaction est ensuite discuté en mettant l'accent sur l'importance et le rôle du comonomère dans la réduction des réactions secondaires.

Dans le troisième volet de cette étude, nous nous sommes intéressé à l'effet de de la formulation de ces matériaux, à savoir l'influence du taux de silice et sa modification de surface ainsi que le rôle de l'agent compatibilisant sur le comportement mécanique, morphologique et thermique des nanocomposites. Les propriétés mécaniques en traction des composites ont été améliorées en termes de module d'Young, de la résistance à la traction et d'allongement à la rupture. Les modifications apportées à la charge ont permis d'influencer également la résistance au choc. Une augmentation importante est enregistrée pour les nanocomposites à charge modifiée par rapport à ceux formulés à partir de la silice brute.

L'étude morphologique a montré qu'il y a une morphologie à deux phases dans laquelle la phase élastomère apparaît sous forme de phase dispersée. L'incorporation de l'agent compatibilisant et de la silice entraîne une meilleure dispersion.

La caractérisation par TG/DTG a permis de mettre en évidence l'efficacité de la silice traitée et le compatibilisant sur la stabilité thermique. Il ressort de cette étude que les améliorations obtenues sont dues en grande partie à l'affinité et au degré de dispersion des nano-silice dans la matrice polymère.

Perspectives

Il serait intéressant d'orienter les futurs travaux vers une étude approfondie du comportement rhéologique des différents systèmes nanocomposites dans l'objectif de comprendre les mécanismes de dispersion et de distribution des nanoparticules de silice dans l'état fondu. Une meilleure compréhension du comportement des matériaux permettrait d'obtenir les propriétés désirées.

Aussi, pour une étude microstructurales des nanocomposites en approfondie , il serait important d'utiliser des techniques d'analyse par microscopie à transmission (MET) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui reste un outil intéressant pour étudier les réactions de greffage des silices par les organosilanes mais aussi pour étudier les interfaces dans les systèmes nanocomposites.

Il serait également intéressant de tester d'autres types de silanes pour le traitement de la silice et d'autres agents compatibilisants. Le greffage de l'ABS par des monomères à caractère polaire à savoir l'anhydride maléique (MAH), le glycidyle méthacrylate (GMA), l'acide acrylique (AA) et le diéthylmaléate (DEM) pourraient permettre d'obtenir de bons agents compatibilisants pour le système SAN/EVA.

RESUMÉ

Le présent travail porte sur l'effet de l'incorporation de la silice brute ou traitée et de la présence d'un agent compatibilisant nommé ABS-g-AE sur le comportement des mélanges SAN/EVA. L'objectif étant d'obtenir des matériaux ayant des propriétés mécaniques et thermiques élevées. Afin d'améliorer l'état de dispersion et pour vaincre le caractère hydrophobe de la silice, des traitements de surface ont été effectués au moyen de quatre types d'organosilanes à savoir: l'AEAPTS, l'MPTMS, l'ATMS et le CVBS. Les effets des paramètres de traitement, le pH, la concentration, la durée et la température de la réaction sur les quantités d'adsorption de silane à la surface de la silice ont été étudiés à l'aide du test de dissolution et de la spectroscopie IRTF. Le greffage de l'ABS par l'acide érucique a été confirmé par IRTF et dosage titrimétrique. Les résultats suggèrent que la réaction a eu lieu par addition de radicaux AE sur la double liaison de la région butadiène du polymère. L'élaboration des différents nanocomposites a été réalisée par voie des mélanges à l'état fondu. L'étude du comportement mécanique des différents matériaux nous a permis de dégager d'une part, l'effet de l'incorporation de la silice et son traitement sur les propriétés du mélange et d'autre part, de mettre en évidence le rôle de l'agent compatibilisant sur les propriétés interfaciales des nanocomposites. L'étude morphologique a montré deux phases bien distinctes dans laquelle l'EVA constitue la phase dispersée et le SAN la phase continue. L'incorporation de l'agent compatibilisant et de la silice modifiée a conduit à une meilleure dispersion des phases en présence. La caractérisation par TG/DTG a permis de mettre en évidence l'influence de la silice traitée et du compatibilisant sur la stabilité thermique des nanocomposites.

Mots clés : Nanocomposite, SAN, EVA, compatibilisation, silice, modification de surface, organosilanes.

ABSTRACT

The present work deals with the effect of the incorporation of the raw or treated silica and the presence of a compatibilizing agent named ABS-g-AE on the behavior of the SAN / EVA mixtures. The goal is to obtain materials with high mechanical and thermal properties. In order to improve the state of dispersion and to overcome the hydrophobic character of the silica, surface treatments were carried out using four types of organosilanes, namely: AEAPTS, MPTMS, ATMS and CVBS. The effects of treatment parameters, pH, concentration, time and temperature of the reaction on silane adsorption amounts on the silica surface were investigated using the dissolution test and spectroscopy FTIR. Grafting of ABS with erucic acid was confirmed by FTIR and titrimetric assay. The results suggest that the reaction took place by addition of radicals AE on the double bond of the butadiene region of the polymer. The development of the different nanocomposites was carried out by means of melt blends. The study of the mechanical behavior of the different materials allowed us to deduce on the one hand, the effect of the incorporation of the silica and its treatment on the properties of the mixture and on the other hand, to highlight the role of the compatibilizing agent on the interfacial properties of the nanocomposites. The morphological study showed two distinct phases in which the EVA constitutes the dispersed phase and the SAN the continuous phase. The incorporation of the compatibilizing agent and the modified silica leads to a better dispersion of the phases in the presence. The characterization by TG / DTG made it possible to highlight the influence of the treated silica and the compatibilizer on the thermal stability of the nanocomposites.

Key words: Nanocomposite, SAN, EVA, compatibilization, silica, surface modification, organosilanes.

المخلص:

يتناول العمل الحالي تأثير دمج السيليكا الخام أو المعالج ووجود عامل متوافق يسمى ABS-g-AE على سلوك مخاليط SAN / EVA. الهدف هو الحصول على مواد ذات خواص ميكانيكية وحرارية عالية. من أجل تحسين حالة التشتت والتغلب على الطابع المسعور للسيليكا، أجريت المعالجات السطحية باستخدام أربعة أنواع من السيلان العضوي، وهي AEAPTS و MPTMS و ATMS و CVBS. تم فحص آثار معاملات المعالجة، ودرجة الحموضة والتركيز والوقت ودرجة حرارة رد الفعل على كميات امتصاص سيلاني على سطح السيليكا باستخدام اختبار الذوبان والطيف FTIR. تم تأكيد تطعيم ABS مع حمض erucic بواسطة FTIR وفحص المعايرة. تشير النتائج إلى أن التفاعل قد حدث بإضافة الجذور AE على الرابطة المزدوجة لمنطقة البوتادين من البولييمر. تم تطوير المركبات النانوية المختلفة عن طريق مزيج الذوبان. سمحت لنا دراسة السلوك الميكانيكي للمواد المختلفة بالاستنتاج من ناحية، وتأثير دمج السيليكا وعلاجها على خواص الخليط، ومن ناحية أخرى، لتسليط الضوء على دور العامل المتوافق على الخصائص البينية للمركبات النانوية. وأظهرت الدراسة المورفولوجية مرحلتين متميزتين حيث تشكل EVA المرحلة المشتتة و SAN المرحلة المستمرة. إن دمج العامل المتوافق والسيليكا المعدلة يؤدي إلى تشتت أفضل لمراحل الوجود. جعل توصيف TG / DTG من الممكن تسليط الضوء على تأثير السيليكا المعالجة والمتوافق على الثبات الحراري للمركبات النانوية.

الكلمات المفتاحية: نانوكومبوسيت ، سان ، افيا ، التوافق ، سيليكا ، تعديل السطح ، سيلان عضوي.