

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 EN SCIENCES

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Par

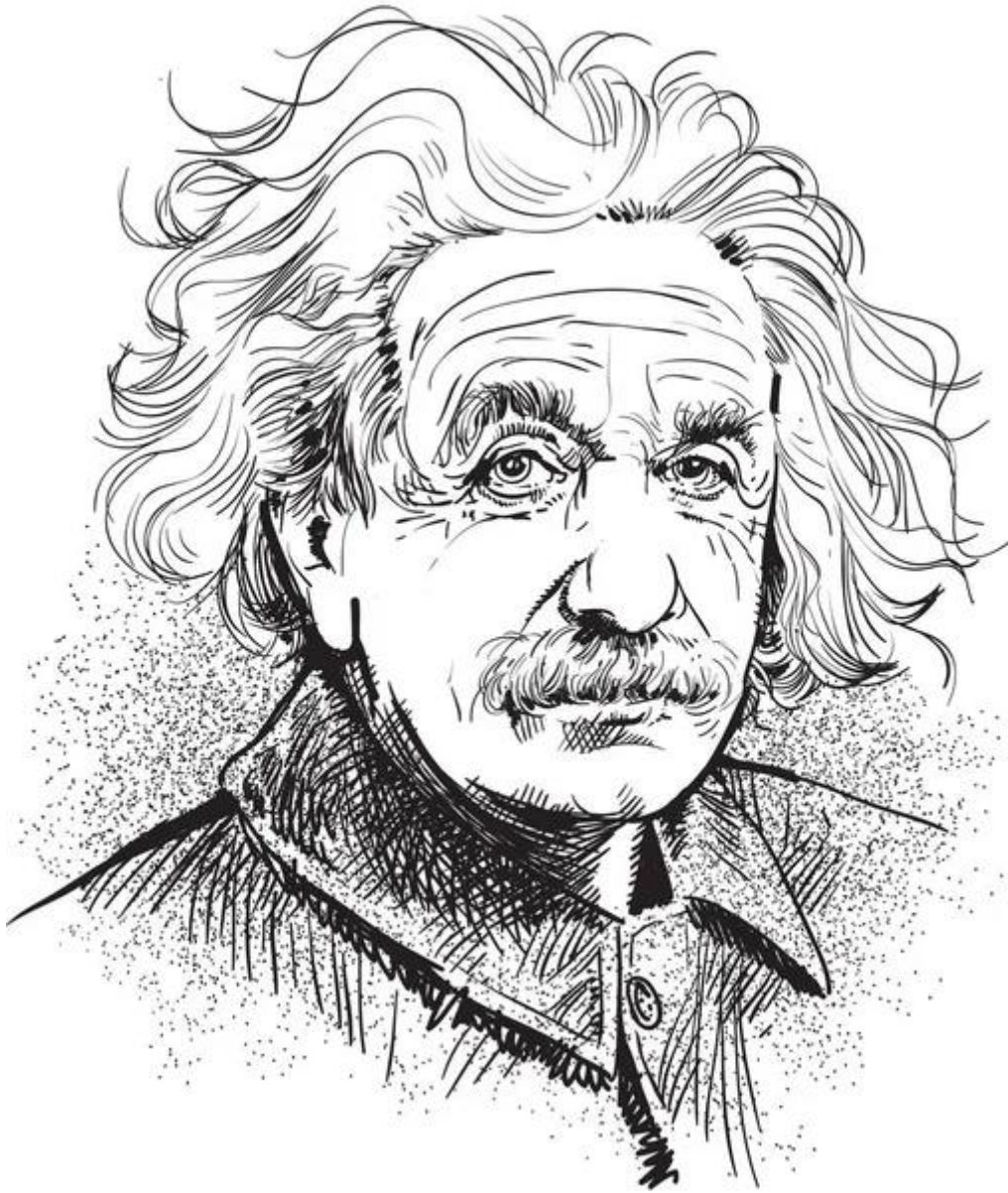
Gharzouli Nora

THÈME

**CORRÉLATION ENTRE STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE SYSTÈMES
COMPOSITES À MATRICE THERMOPLASTIQUE ET PARTICULES
INORGANIQUES DE TAILLE NANOSCOPIQUE**

Soutenu le 24 / 02 / 2024 devant le Jury :

BENANIBA Med Tahar	Professeur	Univ. Ferhat-Abbas Sétif 1	Président
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat-Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ. Med. Boudiaf M'Sila	Examineur
DADACHE Derradji	MCA	Univ. Med. El Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
RIAHI Farid	Professeur	Univ. Ferhat-Abbas Sétif 1	Invité
BENAMRANI Hassen	Professeur	Univ. Ferhat-Abbas Sétif 1	Invité



Le succès vient de la **curiosité**, de
la **concentration**, de la
persévérance et de l'**autocritique**.

Albert Einstein

Dédicaces

A la mémoire de mes chers parents

A la mémoire de mon frère Salim

A mes frères et sœurs....

Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame **Rachida DOUFNOUNE**, Professeur à l'Université FERHAT-ABBAS (Sétif-1), pour m'avoir fait confiance, pour sa disponibilité et ses encouragements. Ses compétences et son expérience en matière d'encadrement ont été d'une grande aide à la réalisation de cette thèse, Je tiens à souligner mon attachement particulier envers celle qui m'a ouvert la voie de la recherche sur les polymères. Ce travail, qui l'a d'ailleurs dirigé avec une exigence et une rigueur remarquable, n'aurait jamais pu aboutir à des résultats aussi conséquents et satisfaisants sans sa présence et sa contribution permanente et je témoigne de ses nombreuses qualités humaines et de sa perspicacité.

Je suis consciente de la qualité exceptionnelle du jury de cette thèse et je suis très reconnaissante envers ses membres qui m'ont fait l'honneur de se pencher sur mes travaux.

J'exprime ma profonde gratitude envers Monsieur **Med Tahar BENANIBA** ; Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif-1), pour avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse et pour avoir prêté une attention à ce travail ainsi que pour sa sympathie et son amabilité. Je remercie également Monsieur **Abdelbaki REFFAS** ; Professeur à l'Université Med Boudiaf (M'Sila) et Monsieur **Derradji DADACHE** ; Maître de conférence A à l'Université Med El Bachir El Ibrahimy (Bordj Bou Arreridj) pour avoir bien voulu faire partie de ce jury, merci pour votre disponibilité.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur **Hassen BENAMRANI** ; Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif-1) pour sa compréhension, sa patience et son soutien et à Monsieur **Farid RIAHI** ; Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif-1) pour son aide précieuse, d'avoir accepté de participer à la discussion en tant que membres invités. Tous ont fait l'effort de lire ce manuscrit, de l'analyser et d'en discuter avec moi ; pour cela je les en remercie.

A cela viennent s'ajouter mes remerciements envers toute ma famille et notamment une pensée particulière est destinée à ma grande sœur HABIBA que j'admire et sans elle je n'en serais pas là.

Ces remerciements ne sauraient être complets sans penser à mes compagnes de parcours universitaire **Karima BOURAS** et **Kamira AOUACHRIA**, avec qui j'ai partagé les mêmes peines de l'injustice mais nous y sommes parvenues à les dépasser, DIEU merci.

Merci à toutes les personnes extérieures à ce travail qui m'ont soutenue de près ou de loin.

Sommaire

DÉDICACES	i
REMERCIEMENTS.....	ii
SOMMAIRE.....	iii
LISTE DES FIGURES ET DES SCHÉMAS	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1

Chapitre I Mélanges de Polymères

I.1	Introduction.....	3
I.2	Thermodynamique des mélanges de polymères	4
I.3	Morphologie des mélanges	5
	I.3.1 Le développement de la morphologie	6
	I.3.2 Les différents types de morphologie	7
	I.3.3 Facteurs affectant la miscibilité de deux polymères dans un mélange	8
I.4	Compatibilisation des polymères	9
	I.4.1 Phénomènes de rupture de goutte et coalescence	9
	I.4.2 Objectifs de la compatibilisation	11
	I.4.3 Principe de la compatibilisation	13
I.5	Méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères.....	12
	I.5.1 Compatibilisation non réactive.....	13
	I.5.2 Compatibilisation réactive (in-situ).....	14
	I.5.3 Compatibilisation mécano-chimique.....	14
	I.5.4 Principe de fonctionnalisation par ajout d'un agent compatibilisant	14
I.6	Méthodes de préparation des mélanges de polymères.....	17
I.7	Modification des propriétés aux chocs de formulations à base de PP	18
	I.7.1 Propriétés et utilisation des élastomères thermoplastiques.....	18
	I.7.2 Classes et structures des TPE	18
	I.7.3 Classes et structures des TPE.....	20

Chapitre II Généralités sur la Silice

II.1	Introduction.....	25
II.2	Structure de la silice	25
II.3	Propriétés physiques des silices	26

II.4	Etat de surface de la silice.....	28
II.4.1	Groupements chimiques présents en surface.....	28
II.4.2	Identification des groupements de surface	30
II.4.3	Quantification des silanols	31
II.5	Fonctionnalisation de la silice	32
II.6	Les agents de couplage : Organosilanes	32
II.6.1	Définition d'un organosilane.....	33
II.6.2	Réactivité chimique d'un organosilane : hydrolyse/condensation	35
II.7	Applications des silices greffées	41

Chapitre III

Nanocomposites Polypropylène/Élastomères/Silice

III.1	Introduction.....	43
III.2	Propriétés attendues des nanocomposites	43
III.3	Etat de l'art sur les nanocomposites	44
III.3.1	Constituants des nanocomposites et leur disposition	45
III.3.2	Procédés d'élaboration des nanocomposites	47
III.3.3	Les problèmes d'élaboration des nanocomposites	50
III.4	Mécanismes de dispersion de la charge dans le polymère	51
III.4.1	Influence de la forme et la taille des particules sur l'agrégation	51
III.4.2	Effet de la taille des particules et leur distribution sur les propriétés mécaniques des polymères chargés	52
III.4.3	Facteurs dépendant de la taille des particules	53
III.4.4	Amélioration des interactions interfaciales et de la dispersion	54
III.5	Notion d'adhésion (interface/interphase).....	59
III.6	Modulation des interactions dans les nanocomposites	61
III.7	Les nanocomposites polypropylène/silice.....	63
III.8	Application des nanocomposites à matrice TPE dans l'industrie automobile	64

Chapitre IV

Matériaux, Méthodologie et Techniques Expérimentales

IV.1	Introduction.....	65
IV.2	Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques	65
IV.2.1	Le Polypropylène (PP).....	65
IV.2.2	Le copolymère d'éthylène-propylène rubber (EPR).....	66
IV.2.3	Les agents compatibilisants	67
IV.2.4	La silice (SiO ₂).....	71
IV.2.5	Les agents de couplage organosilanes.....	72

IV.2.6	Agents compatibilisants	75
IV.2.7	Les solvants et les réactifs	75
IV.3	Modification chimique de la surface de la silice par les organosilanes.....	75
IV.4	Mise en œuvre et préparation des échantillons	79
IV.4.1	Préparation des compatibilisants.....	79
IV.4.2	Elaboration de mélanges composites	79
IV.5	Techniques de caractérisation	82
IV.5.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	82
IV.5.2	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	82
IV.5.3	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	83
IV.5.4	Détermination des propriétés mécaniques)	84
IV.5.5	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	86

Chapitre V

Discussion des Résultats

V.1	Introduction	87
V.2	Greffage de la silice par les organosilanes.....	88
V.2.1	Introduction.....	88
V.2.2	Modification de la silice par les organosilanes	88
V.2.3	Analyse IRTF de la silice vierge et ses dérivées modifiées	92
V.3	Greffage radicalaire du polypropylène par les monomères fonctionnels insaturés	94
V.3.1	Introduction.....	94
V.3.2	Analyse IRTF des agents compatibilisants synthétisés	96
V.4	Propriétés mécaniques des mélanges et des nanocomposites	97
V.4.1	Introduction.....	97
V.4.2	Caractérisation de la résistance en traction et de la résistance aux chocs des composites	98
V.5	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	107
V.6	Analyse thermogravimétrique (ATG)	110
V.7	Propriétés morphologiques des mélanges et des nanocomposites.....	111
V.7.1	Morphologie des mélanges	111
V.7.2	Morphologie des mélanges chargés.....	115
	Conclusion générale et perspectives	119
	Références bibliographiques.....	121

Liste des Figures & Schémas

Chapitre I

Figure I.1	Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de polymères non-miscibles	6
Figure I.2	Schéma décrivant l'évolution de la morphologie du mélange pendant l'étape de mélange de deux polymères immiscibles dans un mélangeur interne	7
Figure I.3	Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles : (a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire	8
Figure I.4	Schéma expliquant la suppression de la coalescence due à la couche de copolymères situés à l'interface	10
Figure I.5	Phénomènes de rupture de goutte et coalescence.....	10
Figure I.6	Schéma proposant un mécanisme de développement de la morphologie au cours d'un mélange à l'état fondu	11
Figure I.7	Représentation schématique de l'effet d'un compatibilisant à l'interface	12
Figure I.8	Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique.....	13
Figure I.9	Schéma de la réaction de greffage entre le PB-g-MAH et PA66 qui conduit à la formation du PB-g-PA66	15
Figure I.10	Mécanisme réactionnel du greffage radicalaire de cycles anhydride maléique sur une polyoléfine.....	16
Figure I.11	Représentation schématique de l'organisation en blocs souples/rigides des TPE	19
Figure I.12	Schématisme du caractère élastique d'un élastomère réticulé et d'un TPE	20
Figure I.13	Représentation schématique des différents mécanismes de rupture	21
Figure I.14	Images de microscopie électronique en transmission d'un mélange PP/EPR à (a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70 et (d) 15/85 % en masse.....	22
Figure I.15	Courbes de DSC d'un PP homopolymère, d'un copolymère à bloc d'éthylène et de propylène et de leur mélange	24

Chapitre II

Figure II.1	A) Le processus de formation et la structure multi-échelle des silices fumées. B) Image MEB d'un agrégat de la silice isolé	27
Figure II.2	Schéma de formation de silanols à la surface de silice : Condensation.....	28
Figure II.3	Schéma des trois différents types de silanols présents à la surface de la silice	29
Figure II.4	Modification de surface de silice	33
Figure II.5	Mécanisme de couplage polymère/charge par l'intermédiaire d'un organosilane.....	34
Figure II.6	Fonctionnement d'une molécule d'organosilane	34

Figure II.7	Réactivité chimique d'un organosilane (1) hydrolyse et, (2) condensation d'un organosilane	36
Figure II.8	Mécanismes général de l'hydrolyse d'un organosilane.....	36
Figure II.9	Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane (1) Réaction d'oxolation, (2) d'alcoxolation	37
Figure II.10	Catalyses acide et basique des réactions de condensation	37
Figure II.11	Effet de la température sur l'efficacité du greffage.....	39
Figure II.12	Recouvrement en milieu (a) acide et (b) basique.....	40
Figure II.13	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	41

Chapitre III

Figure III.1	Structure d'un nanocomposite.....	45
Figure III.2	Les différentes échelles de taille de la silice	46
Figure III.3	Les différentes voies d'élaboration de nanocomposites à nanoparticules isodimensionnelles.....	48
Figure III.4	Schématisation des morphologies obtenues par (a) la 1ère voie : morphologie particules-matrices comportant des agrégats et (b) par la 2nd voie : morphologie co-continue à l'échelle moléculaire	49
Figure III.5	Représentation schématique des notions de dispersion/distribution	50
Figure III.6	Effet de taille sur la dispersion des nanoparticules dans des nanocomposites polyamide/silice avec 5 % de taux de charge (a) nanoparticules de 17 nm (b) nanoparticules de 80 nm.....	52
Figure III.7	Modification de la surface de la silice par un agent de couplage à base de silane.....	56
Figure III.8	Interactions entre les groupements anhydride maléique de PP-g-MA et les groupements hydroxyles de la surface des nanoparticules de silice.....	57
Figure III.9	Micrographies MEB des composites, PP/EPR/SiO ₂ (80/20), (b) PP/EPR/SiO ₂ /EBA/MA (70/20/10)	58
Figure III.10	Processus de rupture des agglomérats de la silice en présence du compatibilisant PP-g-MAH	59
Figure III.11	Interface polymère/charge dans les composites polymériques (Modèle de Lipatov)	59

Chapitre IV

Figure IV.1	Structure chimique du polypropylène (PP)	65
Figure IV.2	Structure chimique de l'éthylène-propylène rubber (EPR)	66
Figure IV.3	Structure chimique de l'anhydride maléique (MAH).....	68
Figure IV.4	Structure chimique du méthacrylate de méthyle (MMA)	69
Figure IV.5	Structure chimique du méthacrylate de glycidyle (GMA)	69
Figure IV.6	Structure chimique du peroxyde de dicumyle (DCP)	71
Figure IV.7	Forme tétraédrique [SiO ₄]	72
Figure IV.8	Structure du N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS)	73

Figure IV.9	Formule structurale du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS).....	74
Figure IV.10	Différentes étapes de fonctionnalisation de la silice par les organosilanes	77
Figure IV.11	Protocole expérimental d'imprégnation de la silice par le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)	78
Figure IV.12	Les étapes d'élaboration des différents mélanges et matériaux composites	80
Figure IV.13	Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme	85
Figure IV.14	Dimensions des éprouvettes de résistance au choc selon la norme	86

Chapitre V

Figure V.1	Proposition d'évolution de la morphologie de la couche d'AEAPTMS en fonction de la température.....	91
Figure V.2	Spectres IRTF de : (a) SiO ₂ , (b) AEAPTMS-SiO ₂ et (c) MPTMS-SiO ₂	93
Figure V.3	Réactions de greffage du PP par les monomères fonctionnels insaturés.....	96
Figure V.4	Spectres IRTF : (a) PP, (b) MMA-g-PP, (c) GMA-g-PP et (d) MAH-g-PP	97
Figure V.5	Résistance à la traction-Module de Young de : PP, PP/EPR, PP/EPR/MMA-g-PP, PP/EPR/GMA-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/SiO ₂ , PP/EPR/MMA-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/GMA-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	101
Figure V.6	Déformation à la rupture-Résistance aux chocs de : PP, PP/EPR, PP/EPR/MMA-g-PP, PP/EPR/GMA-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/SiO ₂ , PP/EPR/MMA-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/GMA-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	102
Figure V.7	Résistance à la traction-Module de Young de : PP /EPR/AEAPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MMA-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MMA-g-PP/MPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/GMA-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/GMA-g-PP/MPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	103
Figure V.8	Evolution de la déformation à la rupture-résistance aux chocs de : PP/EPR/AEAPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MMA-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MMA-g-PP/MPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/GMA-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/GMA-g-PP/MPTMS-SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	105
Figure V.9	Courbe contrainte-Déformation du PP, PP/EPR, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	106
Figure V.10	Thermogrammes du : PP, PP/EPR, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	107
Figure V.11	Thermogrammes ATG du : PP, PP/EPR, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂ , PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO ₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	111
Figure V.12	Images MEB de a) PP, b) PP/EPR et c) PP/EPR/MAH-g-PP	114
Figure V.13	Images MEB de a) PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂ , b) PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS/SiO ₂ and c) PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO ₂	118
Schéma V.1	Réaction chimique entre les nanoparticules de silice brute et le MAH-g-PP	116
Schéma V.2	Réaction chimique entre les nanoparticules de silice modifiée (AEAPTMS-SiO ₂) et le MAH-g-PP	117

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II.1	Données caractéristiques de RMN ^{29}Si du solide et de l'IR de différents sites présents à la surface de la silice	31
--------------	--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1	Caractéristiques du polypropylène.....	66
Tableau IV.2	Caractéristiques de l'éthylène-propylène Rubber	66
Tableau IV.3	Caractéristiques de l'anhydride maléique	67
Tableau IV.4	Caractéristiques du méthacrylate de méthyle	69
Tableau IV.5	Caractéristiques du méthacrylate de glycidyle	70
Tableau IV.6	Caractéristiques du peroxyde de dicumyle.....	71
Tableau IV.7	Caractéristiques de la silice	72
Tableau IV.8	Caractéristiques physiques de l'AEAPTMS.....	74
Tableau IV.9	Caractéristiques physiques de l'MPTMS	75
Tableau IV.10	Récapitulatif des différentes compositions, et codes des mélanges et des composites préparés.....	81

Chapitre V

Tableau V.1	Données d'analyse DSC du PP, PP/EPR, PP/EPR/SiO ₂ et de leurs mélanges compatibilisés.....	108
Tableau V.2	Données d'analyse DSC du PP/EPR/SiO ₂ et de leurs mélanges avec agents de couplage et compatibilisants	109



Introduction Générale

Introduction Générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans un grand nombre d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La mise en œuvre du polypropylène (PP) par différentes techniques telles que le moulage par injection, la compression, l'extrusion, l'extrusion-soufflage et le thermoformage, entre autres et aussi grâce à ses propriétés remarquables ; ce thermoplastique de grande diffusion, se retrouve dans la plupart des secteurs industriels dont l'emballage, l'automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile. Cependant, l'usage du polypropylène est limité aux basses températures à cause de sa température de transition vitreuse (environ 0 à 20 °C) [Mehta, 2004 & Doufnoune, 2017]. De nombreuses recherches ont été effectuées pour résoudre ce problème, soit par copolymérisation avec de l'éthylène, soit par mélange à l'état fondu avec des élastomères plutôt que la synthèse chimique de nouveaux monomères à prix élevé. Grâce à de nombreux succès commerciaux, les mélanges à base de PP ont rapidement conquis le monde industriel [Lim, 2006].

Dans la fabrication des automobiles le polypropylène (pare-chocs, tableau de bord, caisses de batteries,...) est l'un des polymères les plus utilisés. Il atteint un pourcentage de 5 % par rapport à la masse totale de la voiture pour ses caractéristiques. Pour des applications industrielles de tels matériaux, le constituant élastomère est ajouté au constituant thermoplastique dans une proportion qui varie généralement entre 5 et 15 % en poids et cela dans le but d'optimiser la résistance aux chocs [Choudhary, 1991]. Malheureusement, cette stratégie est quelque peu limitée, en raison d'une forte baisse de la rigidité, qui s'accompagne généralement d'une augmentation significative de la ténacité.

Pour obtenir une combinaison appropriée des qualités de rigidité et de ténacité dans les mélanges PP/élastomères, la conception d'un composite chargé en nanoparticules inorganiques a été largement étudiée. En effet, l'usage de très petites particules, ayant des dimensions nanométriques permet de remplacer une matrice à propriétés volumétriques par une matrice à propriétés presque entièrement interfaciales. En effet, lorsque la dispersion des nanocharges est totalement établie, la combinaison d'une importante surface interfaciale et de distances interparticulaires très courtes modifie les propriétés de la matrice polymère sur une distance de quelques nanomètres. En outre, des quantités en nanocharge de 2 à 5 % en masse peuvent se traduire par des propriétés mécaniques semblables à celle des composites

conventionnels ayant de taux de renfort de 30 à 40 % en masse [Ben Mabrouk, 2011 & Sherman, 1999].

Néanmoins, la simple incorporation de ces nanomatériaux inorganiques ne permet pas une bonne dispersion dans la matrice de polymères. Pour remédier à ces inconvénients et dans le but d'améliorer l'adhésion interfaciale afin obtenir certaines propriétés désirées des composites, une modification de la surface de la charge s'avère nécessaire. L'essence dans ces modifications, notamment chimiques, est de permettre d'établir de véritables liaisons covalentes entre nanocharge et matrice par l'intermédiaire d'un agent de couplage qui assure le pont entre les deux composants et transmet les contraintes dans les deux sens [Premphet, 1995].

Ce travail de thèse porte sur l'évaluation de l'intérêt que peuvent apporter l'effet combiné de l'incorporation de la silice nanométrique (SiO_2) modifiée en surface par des organosilanes et des agents compatibilisants polymériques pour le renforcement des propriétés mécaniques et thermiques des mélanges PP/EPR.

Cette thèse a été structurée en une introduction générale suivie d'une recherche documentaire et d'une partie expérimentale, ainsi qu'une description des résultats obtenus et leurs interprétations. L'étude se termine par des conclusions qui résument les points essentiels de ce travail ainsi qu'une liste des références bibliographiques utilisées.

Le **Chapitre I** présentera une revue de la littérature relative aux mélanges de polymères. Nous avons passé en revue quelques généralités sur la théorie de la thermodynamique des mélanges et la miscibilité des polymères. Nous nous attacherons également à définir les principaux facteurs affectant la miscibilité de deux polymères dans un mélange. Une partie importante de cette bibliographie portera sur les méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles. Plus particulièrement, ce chapitre est consacré à une vue d'ensemble des mélanges polypropylène/élastomères et de leurs propriétés d'usages.

Le **Chapitre II** sera dédié à une bibliographie générale sur les charges particulières. Parmi les différents types de charges, un accent sera mis sur la silice, plus précisément, sa nature, sa structure et ses propriétés. Un intérêt particulier a été porté à la fonctionnalisation chimique de la silice par les organosilanes. Un bilan des travaux de recherche portant sur la fonctionnalisation de la silice est également rapporté.

Le **Chapitre III** portera sur les nanocomposites ternaires ayant une matrice formée d'un mélange de polymères (PP/EPR) et un renfort de silice ; en abordant le principal problème à affronter, qui est la dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. Ce chapitre donnera aussi les procédés d'élaboration des nanocomposites ainsi que les mécanismes de dispersion et de distribution des particules au sein d'une matrice polymère. Nous aborderons également les notions d'interface et d'interphase et les principaux travaux de la littérature dans ce domaine.

Le **Chapitre IV** décrira les différents matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux employés. Nous mettrons l'accent sur les protocoles de modification de la silice par les organosilanes, la méthodologie et les conditions opératoires de préparation des agents compatibilisants ainsi que les méthodes d'essais et procédés de mise en œuvre, mis à contribution pour l'élaboration des mélanges et des matériaux composites. Nous citerons par la suite les différentes techniques d'analyse et les appareils utilisés pour caractériser aux mieux les matériaux étudiés. Ces techniques de caractérisation de pointe sont: la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), les analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrique (DSC), les essais mécaniques en traction et aux chocs et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le **Chapitre V** s'intéressera à l'ensemble des résultats trouvés et à leur interprétation dans les différentes parties de cette thèse. Nous tiendrons à préciser l'influence de la modification de surface de la silice étudiée dans ce travail ainsi que la présence des agents compatibilisants sur le processus de dispersion et les interactions interfaciale, mais surtout sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des différents matériaux étudiés.

Une conclusion générale résumera enfin la méthodologie et les principaux développements mis en place et appliqués, ainsi que les résultats auxquels ils ont abouti.

Chapitre I

Mélanges de Polymères

**Modification des propriétés aux chocs des formulations
à base de polypropylène par addition d'élastomères**

Chapitre I

Mélanges de Polymères

Modification des propriétés aux chocs des formulations à base de polypropylène par
addition d'élastomères

I.1. Introduction


Le polypropylène est l'un des polymères thermoplastiques les plus utilisés, ses atouts sont une grande facilité de mise en œuvre, un faible coût et des applications multiples. Cependant, le PP se caractérise par une fragilité et une faible résistance au choc ; alors de nombreuses améliorations ont été apportées à ce sujet. Il s'agit souvent de lui ajouter une fraction d'élastomère thermoplastique de polyoléfine (POE) comme l'EPR ou l'EPDM [Jang, 1985] qui possèdent une température de transition vitreuse très basse. Utilisé pour la fabrication de pare-chocs, le PP renforcé par l'EPR sous forme nodulaire, en constitue un exemple d'autant plus intéressant qu'il prend une importance technologique croissante.

Les polymères conduisent rarement à des mélanges miscibles à cause de leurs natures chimiques différentes (structure et masse molaire). La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique [Utracki, 1998].


I.2. Thermodynamique des mélanges de polymères

D'une façon générale, la thermodynamique donne :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



**Partie énergétique
liée aux interactions**



**Partie liée aux
conformations et au désordre**

ΔH : Enthalpie ou chaleur de mélange, ΔS : Entropie de mélange, ΔG : Enthalpie libre

Pour que le mélange ait une chance d'être miscible, il faut que $\Delta G < 0$; c'est une condition nécessaire mais pas suffisante car le mélange peut être immiscible (séparation de phase) bien que $\Delta G < 0$ dans tout le domaine de composition [Flory, 1953].

D'après les principes de la thermodynamique, c'est ΔG (fonction d'état thermodynamique) qui nous renseigne sur la stabilité du mélange : si $\Delta G < 0$, le mélange est stable. Les cas où

cette condition est satisfaite sont rares, ça existe lorsqu'il y a entre les polymères mélangés des interactions préférentielles qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable ; ce peut être par exemple des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser dans un pseudo-réseau.

Dans les autres cas, il faut essayer de rendre ΔG aussi faible que possible, voire négatif. C'est en général difficile, car ΔG étant lié à la structure chimique [Danesi, 1978]. Si on procède à un mélange mécanique ; on peut ainsi parvenir à disperser des polymères et figer la dispersion par trempe du matériau. On peut aussi jouer sur la valeur de l'enthalpie ΔH qui regroupe l'ensemble des forces internes d'attraction ou de répulsion qui peuvent exister, liées à la structure chimique et à la polarité des chaînes.

I.3. Morphologie des mélanges

La majorité des polymères étant non miscibles entre eux d'où il est important de connaître les différentes morphologies des mélanges et d'étudier leur développement au cours du procédé de mise en œuvre. En effet, les propriétés finales du matériau obtenu sont étroitement liées à la morphologie, elles vont dépendre de différents paramètres tels que [Pukanszky, 1995] :

- Proportion des constituants.
- Caractère amorphe ou cristallin des polymères considérés.
- Tenue en température (T_g , T_f).
- Caractéristiques mécaniques des phases (souplesse, rigidité, caractère élastomère, ...).
- Viscosité des constituants en fonction de la température et du cisaillement.

Deux types de morphologies peuvent exister en fonction des quantités de chacun des polymères selon la **Figure I.1**: la morphologie de type matrice/phase dispersée lorsqu'un polymère est présent en quantité majoritaire et la morphologie co-continue lorsque les polymères ont les proportions relativement équivalentes. La transition entre les deux types de morphologie est appelée inversion de phase qui est définie comme la concentration pour laquelle la co-continuité est convertie en une morphologie matrice/phase dispersée. La tension interfaciale ainsi que le rapport de viscosité des phases influencent la position de la région de co-continuité des phases [Jang, 1985].

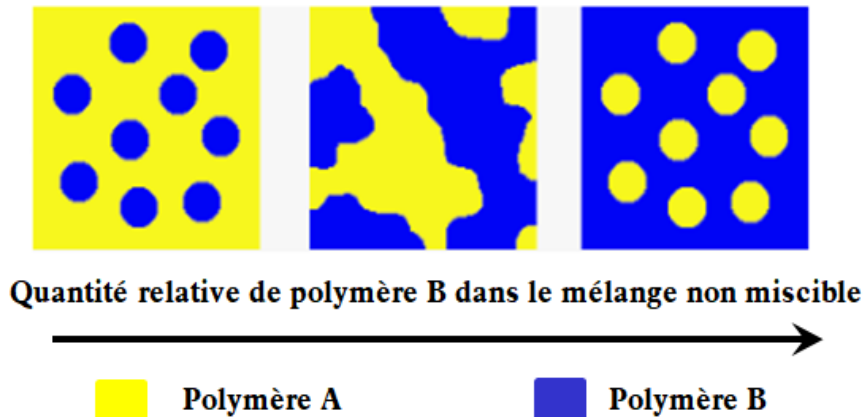


Figure I.1 : Evolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas de polymères non-miscibles [Jang, 1985]

I.3.1. Le développement de la morphologie

Le contrôle de la morphologie des mélanges de polymères lors de leur mise en œuvre est un élément essentiel pour la production de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. La taille, la forme et la distribution spatiale des différents domaines résultent d'interactions complexes entre la viscosité et l'élasticité des phases, les propriétés interfaciales, la composition de mélange et les conditions de mise en œuvre [Fayt, 1985].

Lee et al. [Lee, 2000] ont mené deux études concernant l'évolution de la morphologie de mélange de polymères durant l'étape de mélange dans un mélangeur interne et en extrudeuse bi-vis. Dans leur première étude, concernant l'évolution de la morphologie en mélangeur interne, ils ont étudié cinq mélanges : Leurs observations d'évolution de la morphologie sont résumées dans la **Figure I.2**: la température de fusion (T_f) des constituants du mélange joue un rôle important dans l'évolution de la morphologie. Lorsque la température de mélange est comprise entre les températures de fusion des deux composants ($T_{f,A} < T < T_{f,B}$), alors le composant A forme la matrice dans laquelle le composant B toujours dans l'état solide est en suspension. Lorsque ($T > T_{f,A} > T_{f,B}$), on obtient une matrice constituée du polymère A et de gouttelettes de polymère B dispersées dans la matrice. A cette température, si la viscosité du composant B est inférieure à celle du composant A et/ou le composant B est majoritaire, une inversion de phase peut avoir lieu ayant le composant B comme phase continue et le composant A comme phase dispersée. Cette inversion de phase passe par une morphologie co-continue.

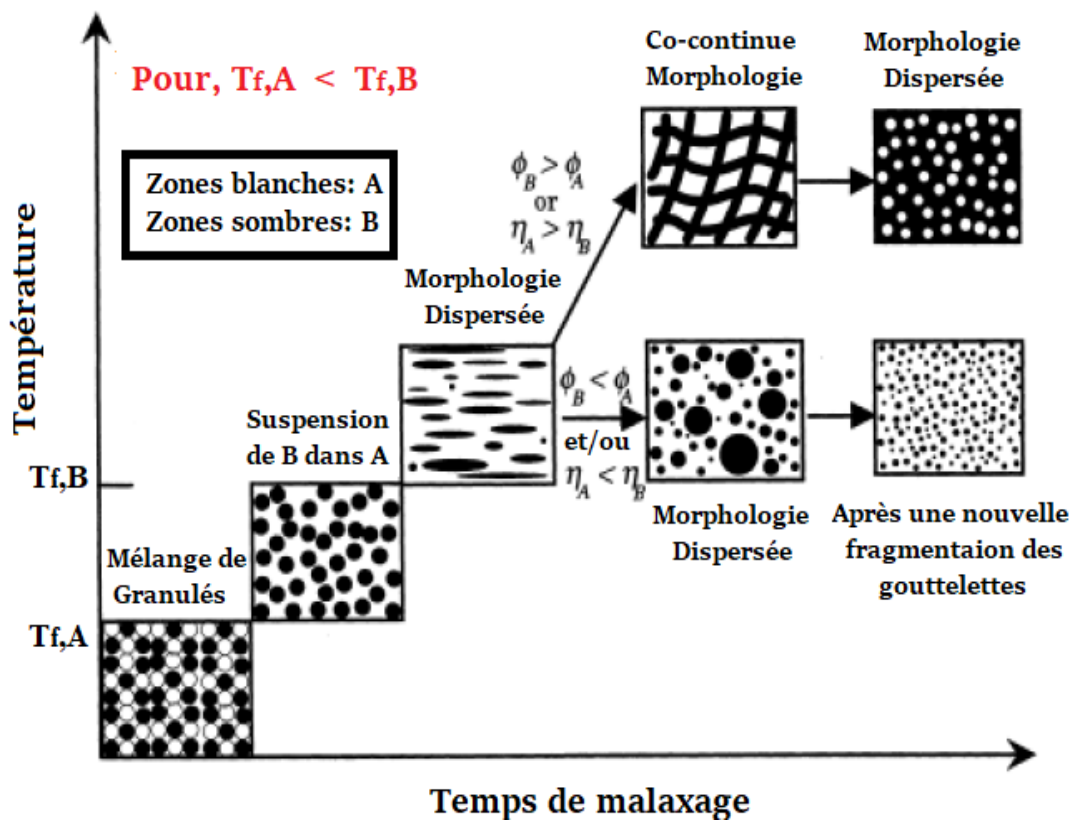


Figure I.2 : Schéma décrivant l'évolution de la morphologie du mélange pendant l'étape de mélange de deux polymères immiscibles dans un mélangeur interne [Lee, 2000]

Il a été démontré que durant l'étape de mélange de polymères fondus, la morphologie de mélanges binaires de polymères immiscibles dépend de nombreux facteurs: la température de mélange relative à la température de fusion de polymère cristallin, la vitesse de rotation des pales ou de la vis (l'intensité de mélange), la durée de mélange, le rapport de viscosités des constituants et de la composition du mélange.

I.3.2. Les différents types de morphologie

Lorsqu'un des deux polymères est fortement majoritaire, une morphologie **nodulaire** est souvent observée : la phase minoritaire est dispersée sous forme d'inclusions sphériques dans la matrice constituée du polymère majoritaire **Figure I.3(a)**. Si l'on augmente la fraction volumique du polymère minoritaire, on a une structure **co-continue** composée de deux phases interpénétrées **Figure I.3(b)**. En plus de ces deux grands types de morphologies, on peut parfois rencontrer des structures **fibrillaires** et **lamellaires** **Figure I.3(c, d)** [Pötschke, 2003].

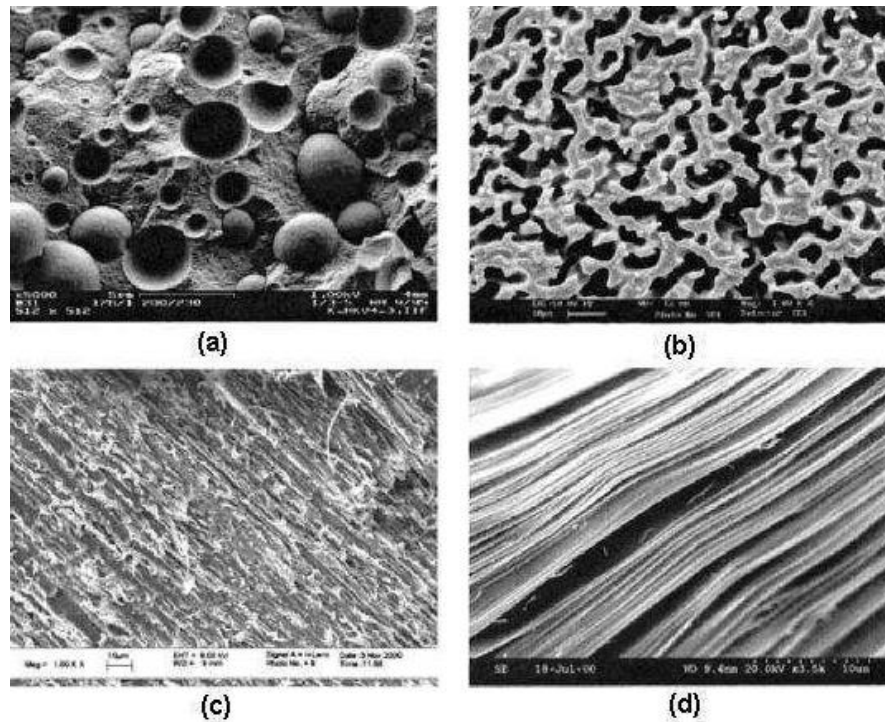


Figure I.3 : Illustration des différents types de morphologie de mélanges immiscibles :

(a) nodulaire, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire [Pötschke, 2003]

I.3.3. Facteurs affectant la miscibilité de deux polymères dans un mélange

La miscibilité de deux ou plusieurs polymères formant un mélange dépend de multiples facteurs pouvant être explicités comme suit [Albano, 2000] :

- La polarité: les polymères qui ont des structures ou généralement une polarité similaires sont susceptibles de former des mélanges miscibles. Par contre, une différence de polarité produit généralement l'immiscibilité.
- Les attractions spécifiques entre les groupes fonctionnels: si les interactions de type liaisons hydrogène, acide-base, de transfert de charge, ion-dipôle ou des complexes métalliques existent dans les mélanges de polymères, ceux-ci peuvent être miscibles.
- La masse molaire: une faible masse molaire permet un meilleur mélange. Quand les masses molaires sont similaires, les polymères peuvent être miscibles. Aussi, même si les deux polymères ont la même composition chimique, mais avec des masses molaires différentes, ils peuvent devenir immiscibles.
- La quantité d'un polymère par rapport à l'autre dans le mélange: alors que deux polymères présents en même quantité dans le mélange peuvent être immiscibles, une faible quantité d'un polymère peut être soluble dans une quantité élevée d'un autre polymère.

- La cristallinité: quand un polymère cristallise, il forme un système composé de deux phases. Donc, la cristallisation d'un polymère dans un mélange ajoute une troisième phase au mélange. Quand les deux polymères cristallisent, ils forment normalement deux phases cristallines distinctes. Il est très rare que les deux polymères co-cristallisent dans une seule phase cristalline.

I.4. Compatibilisation des polymères

En effet, les polymères forment en général des mélanges immiscibles, caractérisés par l'existence d'une tension à l'interface entre les phases limitant les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux. Afin d'améliorer ces propriétés, le moyen le plus efficace est de modifier l'interface (la compatibilisation). Cette modification permet d'améliorer l'adhésion entre les phases et entraîne une diminution de la taille des particules de la phase dispersée. Xanthos et al. [Xanthos, 1991] ont clairement résumé les différentes voies utilisées afin de compatibiliser un mélange de polymères.

Il existe globalement deux voies pour améliorer la compatibilité. La première se fait grâce à l'ajout d'un troisième élément dans le mélange (compatibilisant), il doit être capable de créer des interactions spécifiques et/ou capables de réagir chimiquement avec les constituants du mélange. Le choix d'un copolymère greffé ou d'un copolymère bloc comme compatibilisant doit être miscible ou réactif avec au moins un des composants du mélange. La deuxième voie, consiste à mélanger des polymères fonctionnalisés adéquats capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. La fonctionnalisation peut être réalisée en solution ou par extrusion. Pendant le mélange à l'état fondu de deux polymères fonctionnalisés, des blocs inter-chaînes ou des copolymères greffés peuvent être formés à des concentrations diverses par liaisons covalentes ou ioniques. Les compatibilisants formés in situ sont supposés être localisés préférentiellement à l'interface, abaissant la tension interfaciale.

I.4.1. Phénomènes de rupture de goutte et coalescence

La morphologie du mélange va donc dépendre de l'équilibre dynamique entre rupture de goutte et coalescence. Celle-ci est un phénomène complexe, qui dépend de nombreux paramètres : la viscosité, la fraction volumique, la mobilité interfaciale, la présence d'agents interfaciaux, etc... Le mécanisme de coalescence mis en jeu a été étudié en détail par Sundaraj et Macosko [Sundaraj, 1995] qui ont expliqué la suppression de la coalescence en termes d'interaction stérique entre les gouttelettes résultant de la compression entre les couches de copolymères blocs attachés aux interfaces.

Comme montré sur la **Figure I.4**, deux gouttelettes qui ont une couche de copolymère di-bloc ou de copolymère greffé à l'interface ont moins tendance à coalescer puisque les copolymères forment une enveloppe autour de la gouttelette. Les auteurs ont prédit que la suppression de la coalescence est plus efficace avec des copolymères blocs de hautes masses molaires.

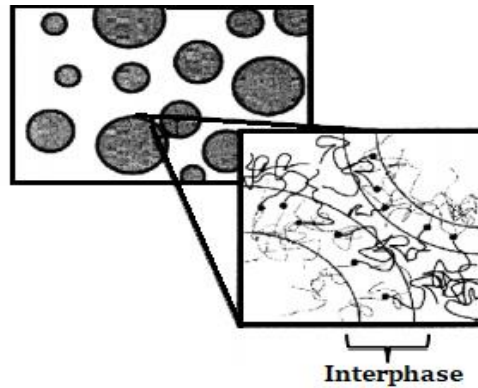


Figure I.4 : Schéma expliquant la suppression de la coalescence due à la couche de copolymères situés à l'interface [Sundaraj, 1995]

La détermination du mécanisme majoritaire est souvent difficile puisque la coalescence et la rupture des gouttelettes se produisent simultanément et que les écoulements sont complexes. La coalescence peut se découper en quatre étapes [Fortelny, 1995] :

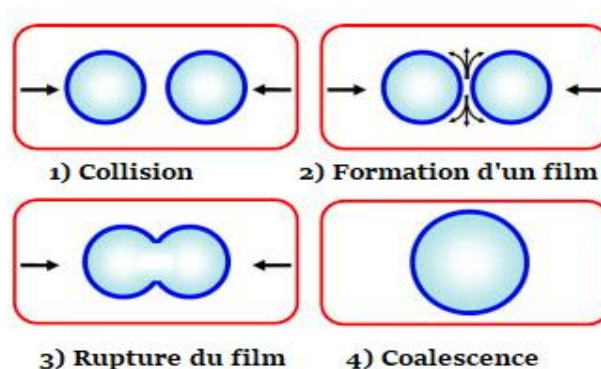


Figure I.5 : Phénomènes de rupture de goutte et coalescence [Fortelny, 1995]

- ✓ Les deux gouttes se rapprochent ;
- ✓ Les gouttes sont déformées et la phase continue est expulsée de l'interface ;
- ✓ Rupture du film interfacial ;
- ✓ Union des gouttes.

Ainsi, la taille minimale des particules est définie par le rapport des viscosités et par l'intensité du cisaillement auquel le mélange est soumis. Toutefois, au-delà de quelques

pourcents de phase dispersée, les gouttes sont à proximité les unes des autres. Il arrive ainsi que les gouttes fusionnent donc elles coalescent. En tenant compte du phénomène de compatibilisation, le schéma de Scott et Macosko de la **Figure I.6** proposant un mécanisme de développement de la morphologie dans les mélanges polymères.

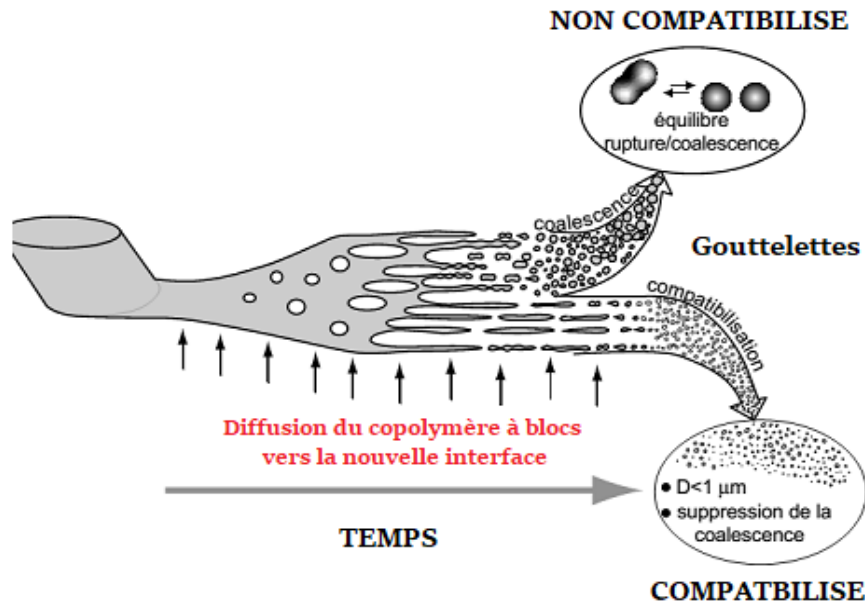


Figure I.6 : Schéma proposant un mécanisme de développement de la morphologie au cours d'un mélange à l'état fondu [Scott, 1995]

En effet la partie basse de ce schéma illustre l'effet d'un compatibilisant sur la morphologie du mélange. Si suffisamment de copolymères blocs diffusent à l'interface récemment générée, la tension interfaciale doit être réduite, permettant aux feuilles de former des gouttelettes plus fines et d'éviter la coalescence de ces dernières. On obtient ainsi un mélange compatibilisé.

I.4.2. Objectifs de la compatibilisation

Pour améliorer la miscibilité des polymères, on peut introduire à l'interface des deux polymères A et B immiscibles un troisième composant C (compatibilisant) présentant des affinités avec A et/ou B. Le rôle principal de ce composé C est d'empêcher la coalescence, il permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence. Le compatibilisant peut être introduit directement sous sa forme active ou être généré in situ, ainsi il va induire :

- ✓ La réduction de la tension interfaciale qui facilite une dispersion fine et rend l'interface plus rigide en augmentant les interactions, non seulement, entre les deux phases mais aussi au sein de la phase dispersée.

- ✓ La stabilisation de la morphologie contre les modifications destructrices pendant les procédés avec un cisaillement fort, Ces changements augmentent la viscosité du mélange, l'élasticité et la contrainte à l'écoulement.
- ✓ L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide ce qui améliore les propriétés mécaniques du produit.

Cependant, il y a deux mécanismes qui peuvent affecter ces comportements:

- Le copolymère peut former des micelles à l'intérieur d'une ou des deux phases au lieu de réagir à l'interface,
- L'addition d'un compatibilisant peut augmenter le volume libre et par conséquent, diminuer la viscosité du mélange [Yang, 1984].

Les types de compatibilisants les plus souvent rencontrés sont des copolymères (blocs, statistiques, greffés). Ils sont non réactifs ou réactifs (création de liaisons chimiques avec une phase ou avec les deux). Une compatibilité chimique des segments du copolymère avec les phases à compatibiliser et une masse molaire du compatibilisant suffisante sont nécessaires. La compatibilisation d'un mélange binaire d'après la **Figure I.7** peut se faire par l'ajout d'un composant à l'interface ; Ce composant qui est généralement un copolymère, par des affinités chimiques ou physiques avec les deux phases, augmentera l'adhésion entre ces deux derniers.

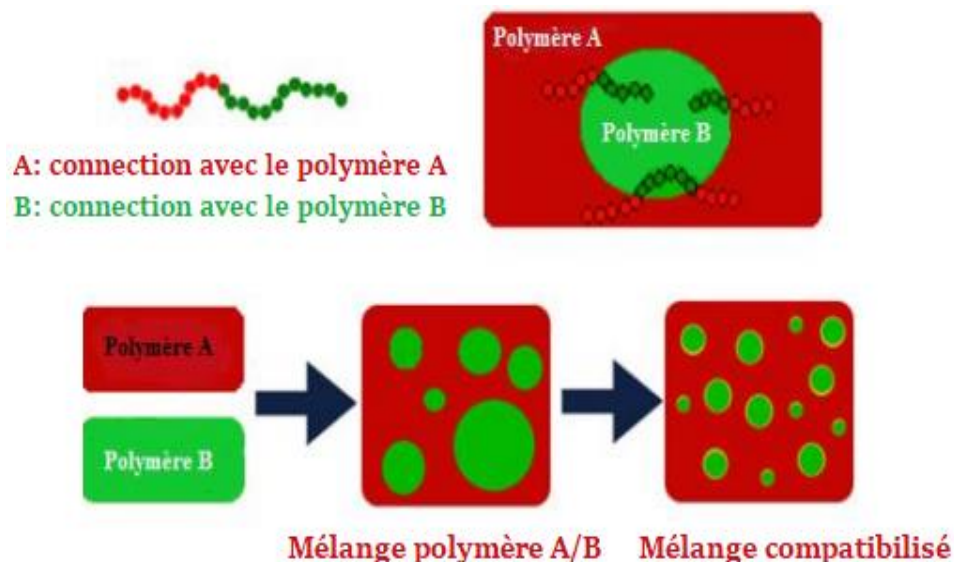


Figure I.7: Représentation schématique de l'effet d'un compatibilisant à l'interface [Dobrowszky, 2019]

I.4.3. Principe de la compatibilisation

Des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes de mélanges de polymères immiscibles doivent être reliées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases [Milner, 1996]. Par conséquent, pour obtenir des mélanges stables, il est nécessaire de modifier l'interface avec l'ajout d'un troisième composant : l'agent compatibilisant ; Celui-ci permet la réduction de la tension interfaciale et la stabilisation du mélange.

I.5. Méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères

I.5.1. Compatibilisation non réactive

La première méthode de compatibilisation [Ezzati, 2008] consiste à ajouter un copolymère à blocs ou greffé, pendant le mélange des deux polymères fondus. Ce copolymère doit venir se placer à l'interface des deux polymères pour jouer le rôle d'agrafe entre les deux phases **Figure I.8**. Il existe plusieurs contraintes dans cette compatibilisation. D'abord, tous les copolymères, utiles à la compatibilisation d'un mélange de polymères, n'existent pas forcément ou ne sont pas facilement synthétisables. De plus, pour des chaînes de copolymères très longues, l'efficacité de cette compatibilisation peut être limitée par la diffusion du copolymère vers l'interface.

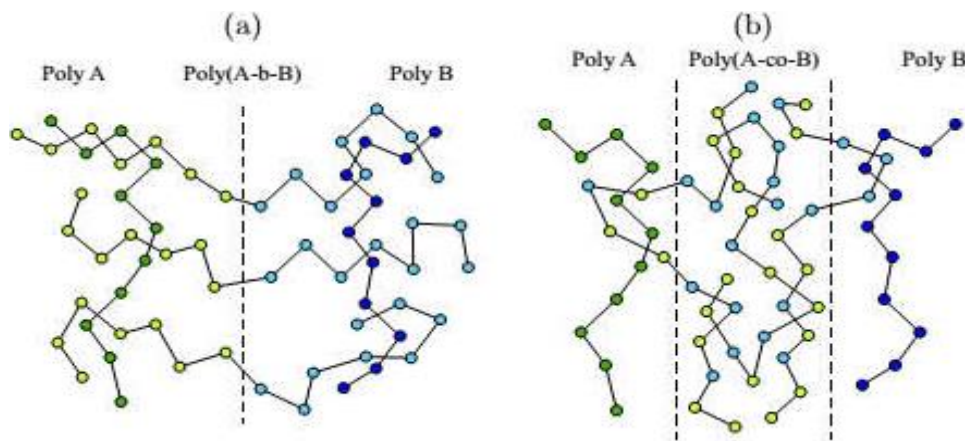


Figure I.8 : Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique [Ezzati, 2008]

Milner et Xi [Milner, 1996] ont montré dans leur étude que les répulsions stériques dues à la présence de compatibilisant ont un effet plus important que la réduction de la tension interfaciale pour des quantités de copolymères faibles. Théoriquement, Leibler [Leibler, 1986] a établi la supériorité de l'effet compatibilisant des copolymères diblocs symétriques. Avec ce type de copolymère, les contraintes conformationnelles à l'interface sont moindres et

l'interdiffusion possible des blocs constitutifs dans chacune des phases est plus importante. Aussi, il a pu être montré que l'efficacité des copolymères diblocs et statistiques était identique vis-à-vis des propriétés mécaniques. En revanche, leur effet sur la morphologie est différent. Ils constatent que le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules de copolymère statistique se positionnent de façon désordonnée. La dispersion est également meilleure, surtout aux taux élevés de compatibilisant [Favis, 1990].

I.5.2. Compatibilisation réactive (in-situ)

Une seconde méthode de compatibilisation, appelée aussi extrusion réactive, consiste à synthétiser in-situ un copolymère, pendant le mélange à l'état fondu des deux polymères fonctionnalisés par des groupes réactifs, choisis pour être complémentaires et réagir rapidement à l'interface [Saleem, 1990]. La synthèse in-situ de copolymères compatibilisé est plus efficace pour les mélanges que le simple ajout de copolymères.

Aujourd'hui, l'extrusion réactive est largement utilisée dans l'industrie car elle présente l'avantage économique de compatibiliser des polymères immiscibles, sans avoir à élaborer la synthèse, souvent compliquée, du compatibilisant. La synthèse de copolymères, de nature et d'architecture complexes, se fait, à l'interface des deux polymères, et cela sans solvant [Milner, 1996].

I.5.3. Compatibilisation mécano-chimique

Durant le malaxage à l'état fondu dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse et sous de grandes forces de cisaillement, la dégradation mécano-chimique peut se produire par des scissions de chaînes résultant en la formation de chaînes de polymères avec des radicaux en leurs extrémités. De plus, des macro-radicaux peuvent se former sous l'effet des hautes températures en présence ou non de l'oxygène ce qui se traduit par la dégradation thermique ou encore thermo-oxydative. Ces radicaux formés peuvent se recombinaisonner ou s'ajouter aux insaturations si elles sont présentes [Whitmore, 1985].

I.5.4. Principe de fonctionnalisation par ajout d'un agent compatibilisant

Une grande variété de groupements polaires tels que l'anhydride maléique, le méthacrylate de glycidyle, l'acide acrylique, le maléate de diéthyle, l'acrylate de butyle et les polyallyles ont été employés comme compatibilisants pour renforcer les interactions entre les polymères en greffant ces molécules sur les chaînes des polymères, particulièrement des polyoléfinés; mais

il se trouve que c'est l'anhydride maléique qui est le plus utilisé comme agent compatibilisant [Tang, 1994]. Ce mode de comptabilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique (Figure I.9).

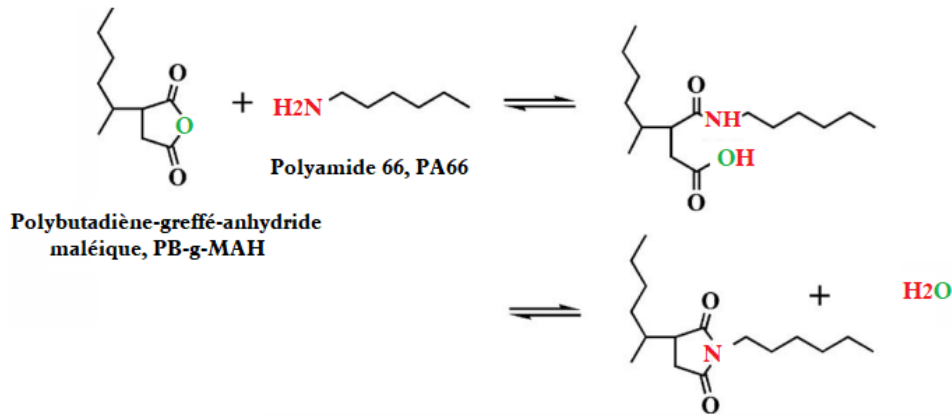


Figure I.9 : Schéma de la réaction de greffage entre le PB-g-MAH et PA66 qui conduit à la formation du PB-g-PA66 [Yang, 2012]

Russell [Russell, 1988] a étudié le mécanisme de greffage des monomères vinyliques tels que les silanes vinyliques, l'anhydride maléique et les méthacrylates sur les chaînes polyoléfiniques en présence des initiateurs de types peroxydes tertiaires tels que les peroxydes de di-tert-butyl. Les étapes du greffage comprennent l'initiation, la propagation, la réaction de terminaison et d'autres réactions secondaires. Un mécanisme généralisé représenté sur la Figure I.10, du greffage radicalaire à l'état fondu, qui récapitule toutes les réactions possibles signalées dans la littérature, a été proposé par De Roover [De Roover, 1995].

Le mécanisme débute par une rupture homolytique du peroxyde organique donnant naissance à des radicaux alcoyles, ces derniers arrachent des atomes d'hydrogène après une attaque sur les carbones tertiaires des chaînes macromoléculaires du PP. La fixation de l'anhydride maléique sur le macro-radical primaire suivie par une réaction de β -scission comme montré sur la Figure I.10 est favorisée lorsque le greffage est effectué en solution. Au cours de la première étape le macro-radical subit une réaction de β -scission pour donner une chaîne macromoléculaire achevée par une double liaison et un macro-radical en bout de la chaîne, cette étape est primordiale à l'état fondu. Une concentration élevée des chaînes macromoléculaires favorise un greffage par ène-réaction. Dans l'étape qui représente la réaction de transfert, le macro-radical formé dans la première étape crée d'autres macro-radicaux à partir des chaînes macromoléculaires du polymère. Le greffage de l'anhydride

maléique sur l'extrémité du macro-radical, est la réaction la plus suggérée à parvenir juste après l'étape de β -scission. Au cours de l'étape de terminaison des réactions comme la recombinaison et l'homopolymérisation sont envisageables, néanmoins cette dernière a présenté un point de discordance.

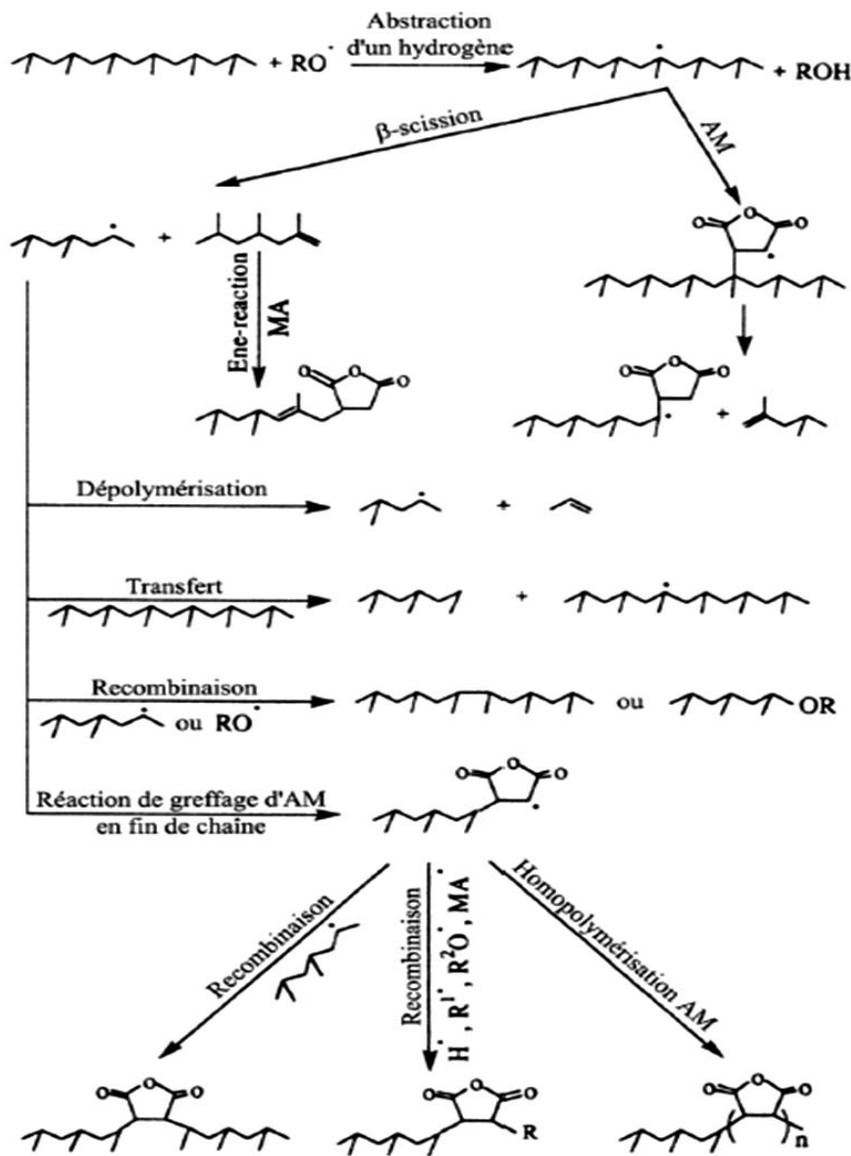


Figure I.10 : Mécanisme réactionnel du greffage radicalaire de cycles anhydride maléique sur une polyoléfine [De Roover, 1995]

En résumé, l'opération de compatibilisation permet de contrôler l'état de séparation de phases du mélange afin de répondre au mieux au problème de tension interfaciale élevée (qui se manifeste directement par une difficulté à réaliser le mélange en "masse" et conduit à mauvaise adhésion interfaciale) [De Roover, 1995].

I.6. Méthodes de préparation des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont réalisés pour différentes raisons : améliorer une propriété spécifique (exemple résistance à l'impact), faire apparaître certaines propriétés, étendre la performance de la résine à des applications spécifiques de l'ingénierie, telles que l'amélioration du recyclage des déchets [Colbeaux, 2001].

La méthode de fabrication est choisie, du fait que la performance d'un mélange ne dépend pas seulement des propriétés des ingrédients et de la composition, mais aussi de la morphologie, l'objectif de cette étape est de générer et maintenir la morphologie désirée en sélectionnant les méthodes de comptabilisation, de formulation et de mise en œuvre.

D'une manière générale, la structure des mélanges de polymères est très étroitement liée à la technique utilisée pour leurs réalisations. Les méthodes utilisées pour mélanger un polymère avec un ou plusieurs autres polymères afin d'obtenir une préparation homogène convenable sont principalement de deux sortes :

A- Mélange en solution

Le mélange peut être réalisé à partir des solutions de deux polymères dans le même solvant. L'utilisation de cette technique est très limitée à l'échelle de production vu le coût élevé des solvants qui se répercute directement sur le prix des produits finis. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution par évaporation du solvant, par co-précipitation ou par lyophilisation [Aid, 2017].

B- Malaxage à l'état fondu

C'est la technique la plus importante pour la préparation et également pour la fabrication des mélanges polymériques. Dans ce cas la préparation est complètement fondue et le composé est déjà prêt pour la transformation finale.

La majorité des mélanges polymériques sont préparés par des moyens mécaniques :

- ✓ Extrudeuse à double ou à une seule vis.
- ✓ Malaxeur à rouleaux rotatifs (à deux cylindres).
- ✓ Mélangeur interne.

Dans ce cas, la température doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion

soit efficace. Le cisaillement lié au malaxage peut provoquer une dégradation partielle qui aboutit parfois à la formation de copolymères séquencés ou greffés [Favis, 1990].

I.7. Modification des propriétés aux chocs de formulations à base de PP

Les deux paramètres qui apparaissent intuitivement les plus importants pour le renfort au choc de polymères par un élastomère sont la fraction volumique de particules introduite, ainsi que la morphologie (taille, forme) de cette phase caoutchoutique

I.7.1. Propriétés et utilisation des élastomères thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques (TPE) sont une famille de copolymères (souvent à blocs) ou de mélanges mécaniques de polymères (mélanges « polymère-polymère », souvent un polymère thermoplastique et un élastomère) dont les membres combinent les propriétés élastiques des élastomères et le caractère thermoplastique.

Les TPE offrent une combinaison de propriétés particulières :

- Elasticité, limitée à un domaine de températures modérées inférieures aux températures de ramollissement des domaines rigides ;
- Facilité de mise en œuvre des thermoplastiques, sans vulcanisation ;
- Facilité de recyclage des déchets de thermoplastiques.

En fait, il n'existe pas de frontière définie entre thermoplastiques et TPE mais une continuité. Par contre, si les propriétés des TPE s'approchent de certaines propriétés des élastomères, il y a discontinuité au niveau des morphologies et mises en œuvre [Jang, 1985].

Les TPE peuvent être utilisés dans des applications d'une grande diversité pour différents marchés. Par exemples, ils sont aussi bien employés pour les molettes de réglages dans l'habitacle automobile que pour les encapsulations de fenêtres en extérieur véhicules ou pour les joints du compartiment moteur. Dans l'industrie, ils sont utilisés pour les poignées des outils ou les manchons de câbles. Dans les produits de grande consommation, on retrouve des TPE dans les jouets, les articles de sport, les emballages, et les produits d'hygiène. De même, il existe également des compounds spéciaux qui répondent aux exigences élevées des technologies médicales. Ils sont notamment utilisés pour les chambres compte-gouttes, les joints et les tubes médicaux [Favis, 1990].

I.7.2. Classes et structures des TPE

Il existe un grand nombre de TPE, qui diffèrent considérablement à la fois dans leur structure

polymère et dans leurs propriétés. Ils ont en commun la structure de base sous forme de polymères de matériaux biphasiques dont la séparation de phase est générée par une forte incompatibilité thermodynamique entre des blocs rigides amorphes de haute température de transition vitreuse (T_g) ou semi-cristallins et des blocs souples élastomères de basse température de transition vitreuse (T_g). La **Figure I.11** illustre comment les blocs rigides d'un TPE jouent le rôle de points de réticulation physique des blocs souples caoutchoutiques [D'orazio, 1993].

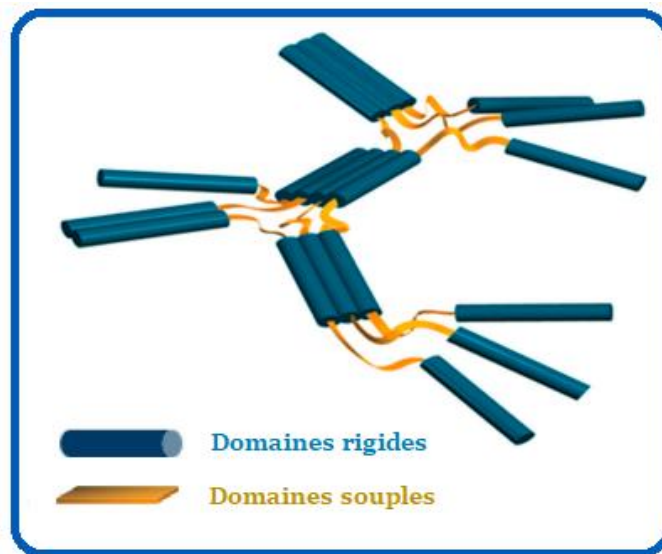


Figure I.11 : Représentation schématique de l'organisation en blocs souples/rigides des TPE [D'orazio, 1993]

Le caractère tridimensionnel des élastomères réticulés (ou vulcanisés) est assuré par des liaisons chimiques, des ponts covalents entre les chaînes que l'on appelle des nœuds de réticulation. A l'inverse, le caractère tridimensionnel des élastomères thermoplastiques provient de l'existence de zones « dures » cristallines (**Figure I.12**). Elles proviennent des segments semi- cristallins du copolymère qui sont suffisamment proches pour s'arranger entre eux et cristalliser. On assiste alors à la création d'îlots semi-cristallins qui lient entre eux les parties amorphes où sont enchevêtrés les segments souples à l'état caoutchoutique ($T > T_g$). La cristallisation mettant en jeu des interactions physiques réversibles, il suffit de chauffer le matériau au-dessus de la température de fusion des zones rigides pour pouvoir les transformer facilement par extrusion et injection.

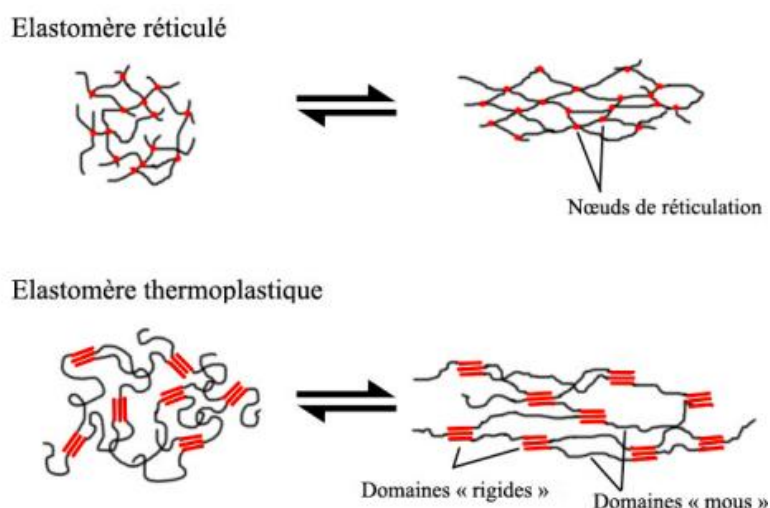


Figure I.12: Schématisation du caractère élastique d'un élastomère réticulé et d'un TPE
 [D'orazio, 1993]

Aujourd'hui, une distinction est faite entre les deux principales classes de TPE :

- Copolymères à blocs: TPE de polyuréthane TPE-U ou TPU, TPE styréniques (TPS), copolyester thermoplastique : COPE (copolymère bloc éther-ester) et copolyamide thermoplastique : PEBA (copolymère bloc éther-amide).
- Mélanges mécaniques d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère: TPE-O ou TPO : TPE oléfinique non vulcanisé : mélange PP/EPDM non vulcanisé et TPE-V ou TPV : TPE oléfinique vulcanisé : mélange PP/EPDM vulcanisé.

La caractéristique d'un élastomère est qu'il peut être étiré jusqu'à au moins deux fois sa taille initiale et retrouver sa forme une fois la contrainte relâchée. Beaucoup d'élastomères sont en fait des réseaux tridimensionnels issus de la réticulation de molécules linéaires ou branchées (vulcanisation). L'élastomère thermoplastique, lui, n'est pas réticulé.

I.7.3. Les mélanges de polyoléfines thermoplastiques

Les polyoléfines thermoplastiques (TPO) sont des matériaux issus du mélange physique entre le polypropylène, le polyéthylène et des élastomères comme l'EPR et l'EPDM. Les TPO sont appréciés pour leur prix, leur large gamme de duretés, des tenues à basse température et aux vieillissements climatiques de bon niveau et leur compatibilité avec les PO. Ils sont utilisés notamment dans le domaine automobile pour la fabrication des pare-chocs et le revêtement de surface des pièces intérieures comme le tableau de bord.

A. Les Mélanges PP/EPR

Le PP possède une température de transition vitreuse entre 0 et 20 °C ce qui fait qu'il a un comportement plutôt « fragile » pour bon nombre de ses applications. L'ajout au PP, un élastomère de type copolymère EPR, permet d'augmenter fortement la quantité d'énergie nécessaire à la rupture du matériau [Doufnoue, 2005]. Plusieurs mécanismes représentés par la **Figure I.13** interviennent et cohabitent lors de la rupture suite à un choc [Jang 1985]:

1. Fissuration de la matrice « fragile », propagation de la fissure,
2. Déformation plastique de la matrice,
3. Fissuration multiple au départ des particules d'EPR,
4. Cavitation à l'interface entre les particules d'EPR et la matrice PP,
5. Déformation plastique de l'interface, fibrillation.

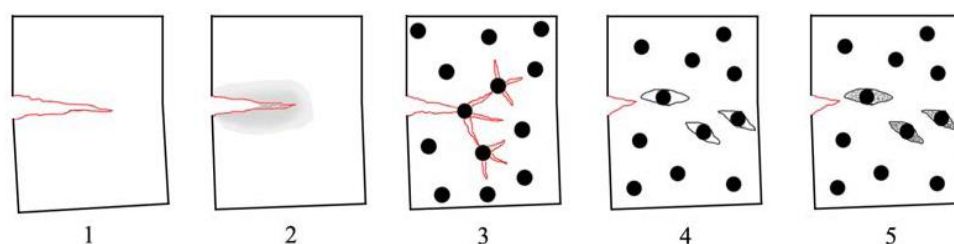


Figure I.13 : Représentation schématique des différents mécanismes de rupture [Jang, 1985]

Les mélanges PP/EPR sont parmi les premiers systèmes qui ont fait leur apparition sur le marché. Ils ont été depuis longtemps abusivement appelés « copolymères », alors qu'ils sont en fait des mélanges de polymères incompatibles et ayant une morphologie bi-phasique. Malgré leurs similitudes chimiques, le PP homopolymère et le copolymère EPR ne sont pas tout à fait miscibles (ils le sont cependant en dessous de 11 % m d'EPR) si bien qu'à l'état fondu, le mélange de ces polymères présente deux phases [Jossé, 2016].

B. Morphologie des mélanges PP/EPR

La morphologie illustrée sur la **Figure I.14** d'un mélange binaire de PP homopolymère et d'EPR peut évoluer en fonction de la proportion de chaque polymère. La taille des particules d'EPR augmente avec le taux d'introduction jusqu'au moment où les deux phases cohabitent dans une morphologie co-continue. Puis, avec des taux d'EPR encore plus élevés il y a un changement de phase minoritaire, on assiste alors à la formation de particules de PP dans une matrice d'EPR.

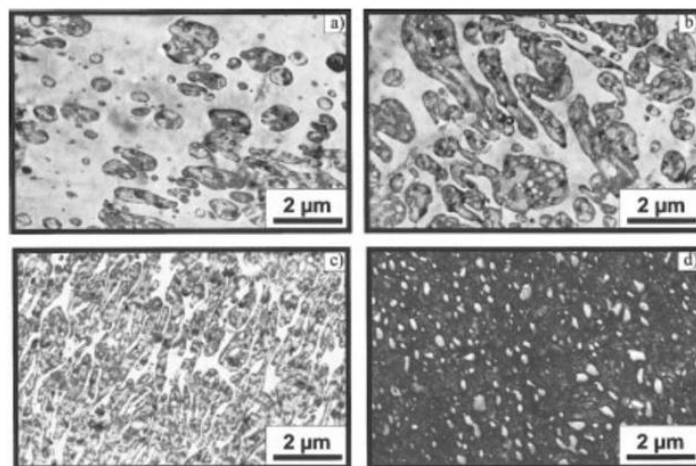


Figure I.14 : Images de microscopie électronique en transmission d'un mélange PP/EPR à (a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70 et (d) 15/85 % en masse [Van der voort, 2003]

D'une manière générale, la morphologie du mélange composé d'un élastomère introduit mécaniquement dans une matrice PP est la résultante de plusieurs facteurs. De nombreux paramètres conditionnent les propriétés au choc en favorisant certains des comportements décrits ci-dessus. Parmi les plus influents, on trouve le comportement à l'écoulement lors de la transformation à l'état fondu, les propriétés interfaciales, les propriétés volumiques dans le mélange de chaque composant et les conditions de mise en œuvre [D'orazio, 1991].

C. Facteurs influençant les propriétés au choc des mélanges PP/EPR

- *Influence de la masse molaire de la matrice PP*

Van Der Wal et al. [Van der Wal, 1998] ont montré qu'une matrice PP de forte masse molaire est bénéfique pour l'absorption de l'énergie à l'impact. Plus la taille des chaînes de la matrice PP est importante, plus la densité des liaisons au sein et entre les lamelles cristallines augmente ; Cela a pour effet d'augmenter la cohésion intra et inter cristalline et ainsi favoriser la déformation plastique du matériau autour de la fissure initiale (type n°2 dans la Figure I.13) plutôt que de la laisser se propager

- *Influence de la taille des particules dispersées*

Les propriétés au choc du mélange PP/EPR sont majoritairement gouvernées par les particules de phase dispersée. Elles jouent entre autres le rôle d'initiateurs de craquelures mais aussi de site d'arrêt de celles-ci. De plus, elles conditionnent la cavitation au sein du matériau et absorbent une partie de l'énergie élastique du choc avant de la transmettre à la matrice. La taille des particules d'élastomère est donc un paramètre fondamental pour les propriétés au choc des systèmes PP/EPR.

En général, le PP renforcé par des particules de petit diamètre est plus résistant à l'impact que celui renforcé par des particules de grand diamètre. Jang et al. [Jang, 1985] ont observé l'existence d'un diamètre critique de $0,5 \mu\text{m}$ à partir duquel la rupture par propagation de craquelures se produit aux dépens d'une déformation ductile de la matrice. Ce changement de mode de rupture s'accompagne d'une chute de la quantité d'énergie absorbée et fragilise le matériau.

Zhang et al. [Zhang, 1984] expliquent que la présence de copolymère statistique d'éthylène-propylène suffit pour l'obtention de bonnes propriétés à l'impact à température ambiante. Par contre, aux basses températures ($T < T_g \text{ PP}$), il est préférable que l'EPR possède une partie de copolymère bloc. Il a été établi que l'augmentation de la viscosité de l'EPR donne lieu à des nodules dispersés d'EPR de plus grand diamètre. Inévitablement, l'augmentation de la taille des gouttes d'EPR s'accompagne de l'augmentation de la distance inter-particulaire.

Plusieurs auteurs [Doufnoune, 2017 & Stehling, 1981] ont montré que la distance inter-particulaire est un paramètre clé qui conditionne le comportement au choc d'un matériau. Plus elle est grande, moins le matériau aura de facilité à se déformer de manière ductile. De plus, il est important de mentionner que la surface de contact entre la matrice et les particules est d'autant plus faible que les particules sont grosses. Inévitablement, l'énergie dissipée par la cavitation de l'interface évolue inversement à la taille des particules de la phase dispersée.

- *Influence du rapport de viscosité PP/EPR*

Comme déjà vu précédemment, la taille des particules dispersées conditionne les propriétés au choc du mélange PP/EPR. Or, c'est en grande partie le rapport de viscosité entre les deux phases, qui régit la taille minimale que peuvent atteindre les gouttes d'EPR, et ce, plus encore que l'affinité entre les deux phases]. Par ailleurs, il faut aussi mentionner l'influence de la tension de surface. Il est d'autant plus simple pour la goutte d'être entraînée et déformée par la matrice qui s'écoule autour d'elle que l'affinité entre les phases est importante [Yang, 1984 & Da Silva, 1997].

- *Influence de la composition et des propriétés des composants*

D'Orazio et al. [D'Orazio, 1993] ainsi que d'autres observent que la matrice d'un système binaire PP/EPR est formée par le composant de faible viscosité. Tous s'accordent à dire que la taille et la distribution de taille des nodules de la phase dispersée varient comme pour la viscosité relative.

Jancar [Jancar, 1993] aboutit à ce résultat : dans un mélange PP/EPR statistique, le PP demeure la phase continue du système même lorsqu'il devient le composant minoritaire. Pour des proportions d'élastomères de 40 % à 60 % et un rapport proche de 1, D'Orazio et al. [D'Orazio, 1993] note que la distribution de la taille des particules augmente avec la masse molaire et l'indice de polymolécularité de l'EPR.

- Influence du type d'EPR

Li et al. [Li, 2003] ont étudié deux EPR très similaires d'un point de vue chimique mais présentant un comportement au choc radicalement différent. Leurs masses moléculaires ainsi que leur rapport éthylène/propylène sont identiques. Des analyses par RMN suivies de DSC ont montré que les EPR présentaient des différences de structure. Celui qui montrait le meilleur comportement au choc possédait une fraction nettement plus importante de segments de type « blocs » d'éthylène et de propylène. Le second EPR était majoritairement constitué de copolymère statistique. Ce sont ces blocs de propylène qui vont s'enchevêtrer avec les molécules de PP de la matrice et ainsi créer l'interphase entre la phase dispersée d'élastomère et la phase continue de PP. La Figure I.15 illustre les courbes DSC du PP et de l'EPR ainsi que leur mélange PP/EPR. Il a été observé que le pic de cristallisation des blocs de propylène du copolymère disparaît complètement une fois ce dernier mélangé avec 10 % en masse de PP homopolymère. Le décalage de quelques degrés vers les basses températures du pic de cristallisation du PP observé pour le mélange est caractéristique d'une co-cristallisation [Zhang, 2010].

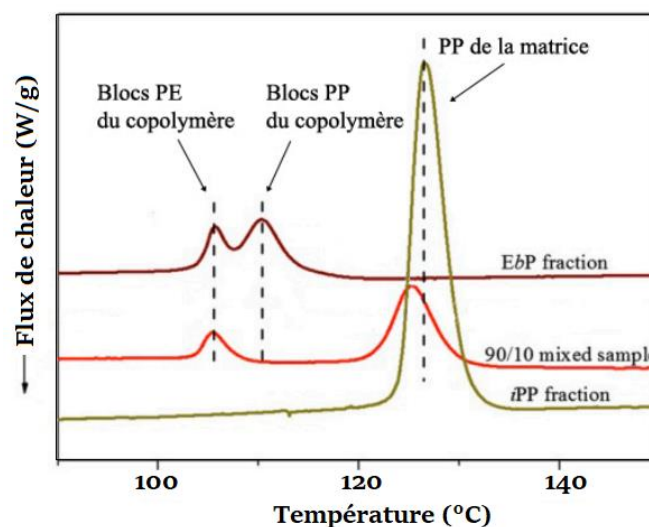


Figure I.15 : Courbes de DSC d'un PP homopolymère, d'un copolymère à bloc d'éthylène et de propylène et de leur mélange [Zhang, 2010]

Chapitre II

Généralités sur la Silice

Aperçu sur la silice et son traitement par les agents de couplage

Chapitre II

Généralités sur la Silice

Aperçu sur la silice et son traitement par les agents de couplage

II.1. Introduction

L'introduction de charges de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées ou nouvelles, comme les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques, de retardateur de feu ou barrière [Moshev, 1998].

Des modifications supplémentaires de comportement peuvent également apparaître quand on s'intéresse aux particules renforçantes de taille nanométrique. En effet, dans le cas des nanocomposites, les distances interparticulaires deviennent de l'ordre de grandeur du rayon de giration des macromolécules (quelques nm). Les nanoparticules sont définies comme des particules ayant un diamètre ≤ 100 nm. De plus, les valeurs importantes du rapport surface/volume des charges induisent des augmentations de l'intensité des interactions entre charge et polymère [Legrand, 1990].

Sumita et al. [Sumita, 1983] ont noté l'intérêt de remplacer les particules de la silice micrométrique par les particules nanométriques, ils ont trouvé que ces dernières apportent une augmentation de la rigidité des composites. Une amélioration significative de la dureté et de la rigidité avec un taux de charge plus faible que celui qui peut être atteint avec les composites classiques a été confirmée par Rong et al. [Rong, 2000] pour le système PP/SiO₂.

Les particules de silice préparées par la méthode de pyrohydrolyse sont si fines que lorsqu'elles s'agrègent, la surface est non poreuse ou très peu. Mais l'accès aux pores est pratiquement impossible alors que les gels de silice ont une surface spécifique plus grande, justement à cause de cette porosité qui est présente. En plus de la surface externe, une certaine partie de la surface interne est disponible. Finalement, plus la taille des particules primaires est grande, plus la surface spécifique va devenir faible. La connaissance de l'état de surface de la silice est nécessaire afin de bien comprendre les interactions qui peuvent se produire [Moshev, 1998].

II.2. Structure de la silice

La surface spécifique ou encore la chimie de surface des particules sont des propriétés importantes influençant l'état de dispersion des charges. La silice est représentée par la

formule générale SiO_2 . Sa composition provient de l'enchaînement de tétraèdres de SiO_4 liés entre eux. La silice peut trouver son origine de manière synthétique ou naturelle. Elle peut se présenter sous l'état cristallin ou amorphe.

Il existe une grande différence entre la silice cristalline et amorphe. La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée et sa surface active permettant des interactions chimiques et physiques est limitée, seule la surface externe peut participer à ces interactions. La surface spécifique se limite donc à la surface géométrique, C'est tout le contraire pour les silices amorphes, grâce à l'arrangement aléatoire des tétraèdres de SiO_4 [Vansant, 1995]. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en termes de réactivité.

Les propriétés particulières de la silice, telle que la surface spécifique élevée, les propriétés thermiques exceptionnelles font de ces nanoparticules un agent de renforcement prometteur, ce qui peut fournir des propriétés thermiques, mécaniques ou optiques améliorées pour différentes matrices, et ceci avec un taux de charge inférieur à 10 %. Cette amélioration est due à la taille fine des particules qui mène à une grande surface spécifique et une importante interface polymère/charge [Legrand, 1990].

Bien que des charges sphériques de silice aient été largement exploitées pour renforcer des polymères et essentiellement des mélanges de polymères immiscibles, ces charges jouent un rôle important sur les propriétés morphologiques et mécaniques.

II.3. Propriétés physiques des silices

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Les caractéristiques physiques déterminantes sont en particulier la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité [Hair, 1996].

La différence des propriétés physiques des silices dépendent fortement de la manière dont les particules sont agrégées ou agglomérées. En effet, on peut distinguer trois échelles de structure dans les silices. Les particules primaires, dont la taille varie de 5 à 30 nm de diamètre, n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales, pour donner naissance à une seconde structure de particules secondaires, les agrégats. Dans le cas de la silice pyrogénée, ce phénomène est irréversible, et même sous l'action de forces de cisaillement, il est impossible de casser cette structure [Vansant, 1995]. Dans certaines

conditions ces agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats, dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns. Ces agglomérats peuvent être séparés dans certaines conditions sous l'effet de forces de cisaillement et retourner à l'état d'agrégats **Figure II.1**.

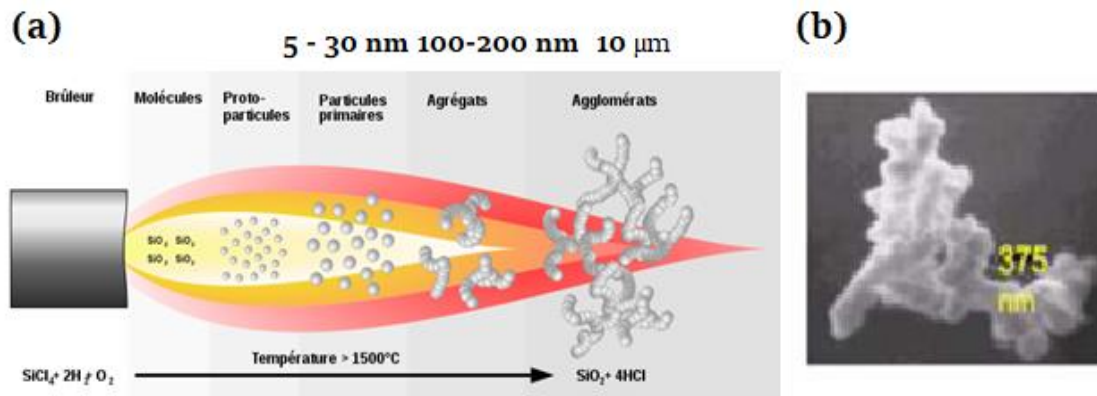
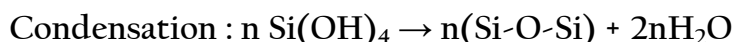
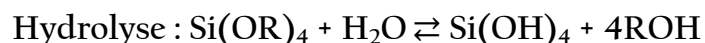


Figure II.1 : A) Le processus de formation et la structure multi-échelle des silices fumées.
B) Image MEB d'un agrégat de la silice isolé [Vansant, 1995]

La silice présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement (sauf dans le cas de pH ou de température élevés), sa charpente rigide lui confère une bonne tenue mécanique et son coût est souvent peu onéreux. De nombreuses silices commerciales avec des caractéristiques variées (taille de pore, diamètre des particules...) sont disponibles.

Pour les silices amorphes, ce sont ses propriétés physiques qui justifient l'ampleur des domaines d'application. Entre autres, citons la densité et la surface spécifique qui varie de 25 à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La détermination de la surface spécifique est basée sur la méthode Brunauer-Emmet-Teller [Brinker, 1989].

En contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau. Selon Tripp [Tripp, 1992] la quantité d'eau absorbée serait de 2,5 à 4 molécules d'eau/nm². Mais cette valeur varie en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C , les groupements silanes se condensent pour former des liaisons siloxanes en libérant une molécule d'eau : c'est la déshydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale.



II.4. Etat de surface de la silice

II.4.1. Groupements chimiques présents en surface

La surface du solide SiO_2 est constituée de deux types d'atomes silicium : les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH . Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de silice et des chaînes de polymères déjà formées, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être "activés", ce qui leur confère alors une certaine réactivité. De plus, la liaison Si-O-Si est très forte et demande un peu plus d'énergie pour la briser [Monredon, 2004].

L'étude de la surface de la silice consiste essentiellement à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols, ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyyles susceptibles d'être portés par un atome de silicium.

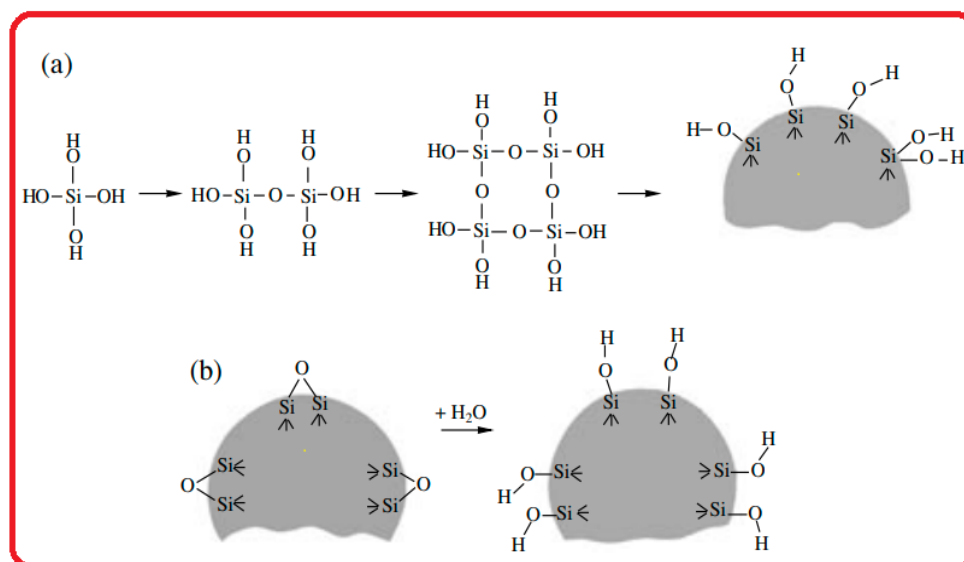


Figure II.2 : Schéma de formation de silanols à la surface de silice : Condensation

[Zhuravlev, 2000]

La surface spécifique ou encore la chimie de surface des charges sont des propriétés importantes influençant l'état de dispersion des charges et le renforcement des mélanges. On

distingue trois types de groupements silanols de surface **Figure II.3** qui possèdent des réactivités différentes [Vansant, 1995]:

- Les groupements silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de structure et un quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements silanols vicinaux ou pontants, aux deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène.
- Les groupements silanols géminés, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires.

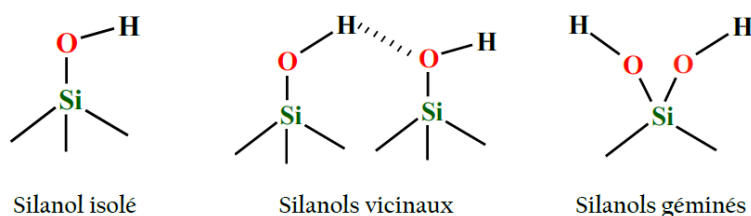


Figure II.3 : Schéma des trois différents types de silanols présents à la surface de la silice [Vansant, 1995]

Bien évidemment le taux des différents types de silanols et leur répartition en surface jouent sur la réactivité de la silice. La concentration en -OH dépend généralement de la nature de la silice étudiée. Elle peut être déterminée par différentes techniques ou calculs théoriques. On peut par exemple calculer le taux de silanols en considérant la surface spécifique et la distance moyenne entre deux atomes de silicium chacun lié à un silanol [Van Der Voort, 1997].

Une autre propriété importante de la silice est son activité chimique. Les groupements chimiques en surface sont constitués essentiellement de groupes hydroxyle -OH (silanols). Ils peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre eux ou avec l'eau de surface [Tsubokawa, 1995]. Du point de vue chimique, la silice présente une haute température de fusion (>1500 °C) et une réactivité oxydo-réductrice nulle ce qui en fait un matériau très stable. Les groupements silanols à la surface justifient les propriétés d'ionisation et d'hydrophilie de la silice. Ce sont les sites réactifs permettant la fonctionnalisation chimique par des composés organiques ou inorganiques [Van Der Voort, 1997].

II.4.2. Identification des groupements de surface

Afin de caractériser la surface de la silice, deux techniques spectroscopiques sont principalement utilisées : la spectroscopie infrarouge qui permet de mettre en évidence l'existence de silanols libres ou géminés, et la RMN à l'état solide, qui permet d'identifier, non seulement les silanols géminés, mais également les silanols libres et vicinaux [Xu, 2003 & Van Der Voort, 1997].

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. 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 libres.
- ✓ 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 II.1** récapitule les données de la littérature concernant les déplacements chimiques en RMN du silicium ainsi que les bandes vibrationnelles caractéristiques des différents types de silanols et des ponts siloxanes [Van Der Voort, 1997]

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 II.1. Données caractéristiques de RMN ^{29}Si du solide et de l'IR de différents sites présents à la surface de la silice [Van Der Voort, 1997]

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 matériau [Van Der Voort, 1997]

II.4.3. Quantification des silanols

Les différentes techniques utilisées pour quantifier les silanols peuvent être classées en trois grandes catégories : calculs théoriques, méthodes physiques et méthodes chimiques.

La méthode physique la plus utilisée est la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier dans les zone du moyen infrarouge ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) et du proche infrarouge ($4000-8000 \text{ cm}^{-1}$), ne présentant pas ce type d'inconvénients, est plus adaptée à des fins de quantification [Heinen, 1996].

L'analyse thermogravimétrique est également très utilisée pour estimer la densité de 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 de thermogravimétrie différentielle [Monredon, 2004].

Enfin, plus récemment, des études par RMN ont permis d'évaluer des densités de silanols malgré le recouvrement des signaux qui limite la précision de la mesure [Vansant, 1995 & Mueller, 2003].

II.5. Fonctionnalisation de la silice

La fonctionnalisation de surface d'un solide consiste à former un lien covalent entre celle-ci et une molécule, afin de modifier ses propriétés physiques ou chimiques de façon contrôlée. Toutefois, le plus largement utilisé de par ses nombreuses applications (catalyse, chromatographie,...), est sans doute, l'oxyde de silicium.

Bien qu'il existe de nombreux travaux relatifs au greffage des particules de silice, ceux-ci se placent quasi-exclusivement en milieu purement organique ou en présence d'une faible quantité d'eau. De plus, les mécanismes de réactions, ainsi que la nature du lien formé entre les particules et l'agent de couplage, sont généralement omis. Les propriétés de ces particules fonctionnelles seront directement liées à la nature de l'interface entre les greffons et les particules.

Il existe différentes méthodes pour modifier la surface de la silice par une fonction organique **[Bugnicourt, 2007]**:

1. Encapsulation de la molécule choisie lors de la formation du réseau silicique en utilisant le procédé sol-gel (au cours de la synthèse).
2. Imprégnation du matériau silicique par des molécules organiques. (post synthèse).
3. Réaction de co-condensation entre un alkoxy silane et un organoalkoxy silane lors de la synthèse du matériau avec le procédé sol-gel (au cours de la synthèse).
4. Greffage post-synthèse d'organosilane ou de molécules organiques sur la surface des silices (intervention de la réactivité des fonctions silanols de surface) (post-synthèse).

II.6. Les agents de couplage : Organosilanes

Les agents de modification de surface les plus couramment employés dans l'industrie des composites sont les silanes. L'hydrolyse de ces derniers conduit à la formation de groupe silanols qui réagissent avec les surfaces minérales de type oxyde, tandis que leur fonctionnalité est choisie en fonction de leur compatibilité et de leur réactivité vis-à-vis de la phase organique. Ainsi, les silanes agissent comme des ponts moléculaires à l'interface entre la matrice polymère et les particules de renfort et confèrent aux matériaux composites des performances accrues (adhésion, renforcement mécanique...) **[Ramier, 2007]**.

Dans le cas des renforts de type silice, des organosilanes sont utilisés comme intermédiaires couplant entre les groupements de la surface inorganique et la matrice polymère en formant des liaisons fortes (liaisons covalentes) ou ponts siloxanes. Le mécanisme consiste tout

d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui-même et/ou peut simultanément s'adsorber par liaison hydrogène sur la surface de silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice (**Figure II.4**).

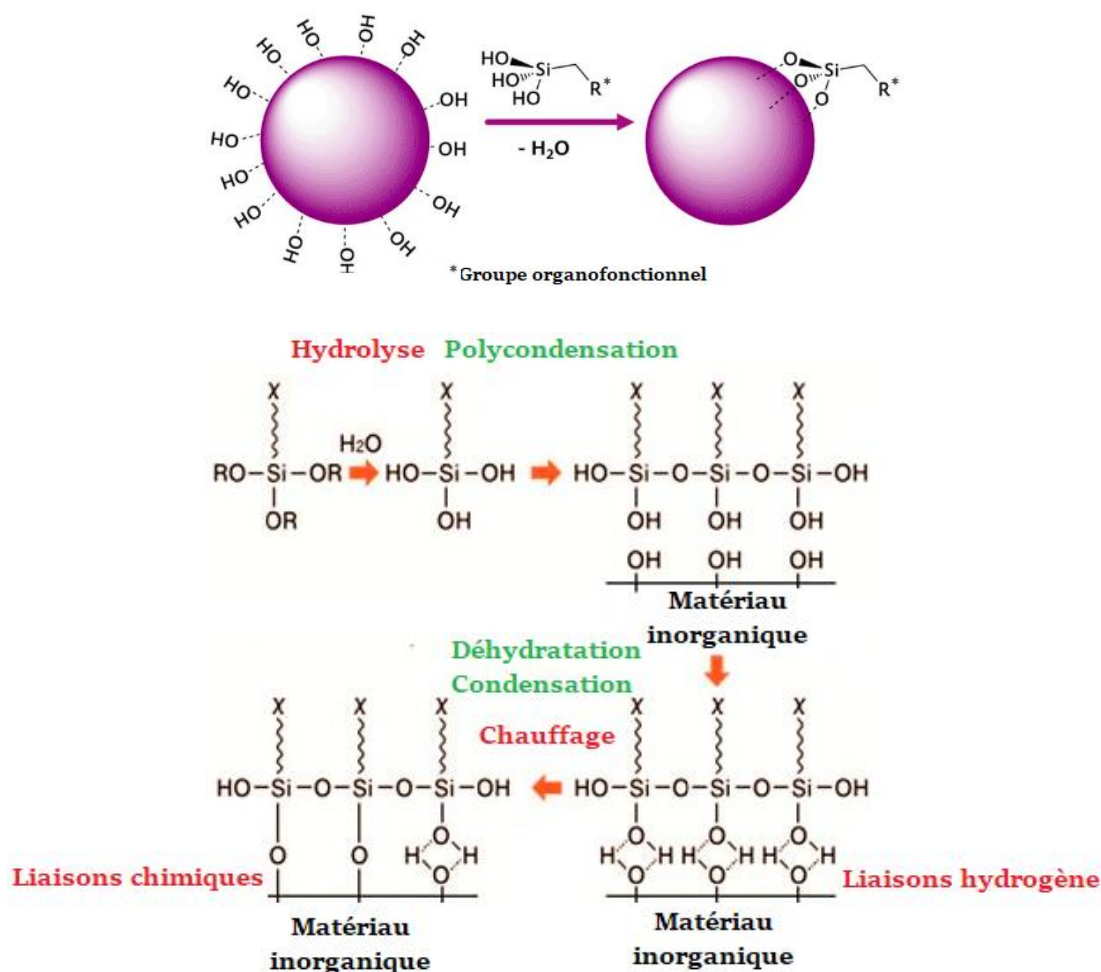


Figure II.4 : Modification de surface de silice [Bugnicourt, 2007]

II.6.1. Définition d'un organosilane

Les organosilanes, sont des molécules qui permettent souvent d'établir des interactions chimiques entre la surface minérale et le polymère (**Figure II.5**). La structure typique des organosilanes est le R-Si (OR')^3 , où R et OR' sont deux fonctions bien distinctes, OR' est généralement un groupement hydrolysable qui assure la liaison avec la charge quelle que soit sa nature, R est un dérivé qui peut être par exemple (amine, vinyl, méthacrylate...), ce groupement peut établir un greffage de la matrice polymère par liaison covalente de la molécule organique [Migliorini, 2000].

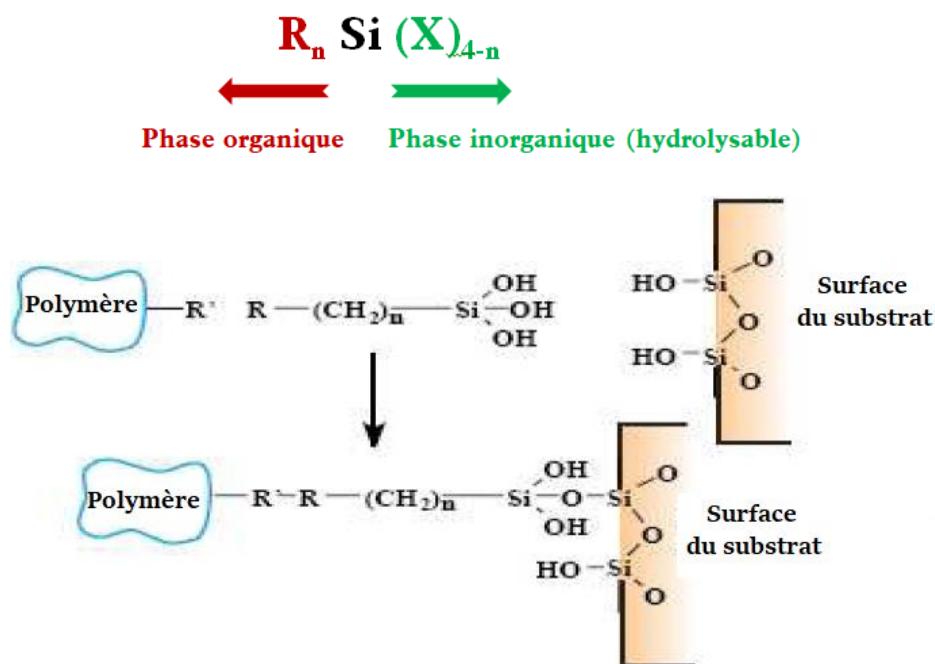


Figure II.5 : Mécanisme de couplage polymère/charge par l'intermédiaire d'un organosilane [Migliorini, 2000]

De par leur réactivité, les organosilanes servent comme des ponts entre les substrats inorganiques ou organiques (charges minérales, métaux et cellulose) et la matrice polymérique organique (les thermoplastiques, les thermodurcissables et les caoutchoucs) et, par conséquent, peuvent dramatiquement améliorer l'adhérence entre eux (Figure II.6) [Pukanszky, 1989].

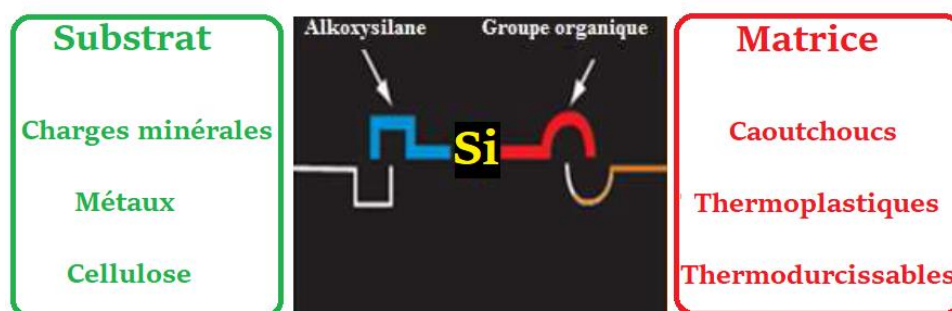


Figure II.6 : Fonctionnement d'une molécule d'organosilane [Migliorini, 2000]

Selon Unger et al. [Unger, 2000], 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.

Nakamura et al. [Nakamura, 2014] 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 :

1. 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.
2. 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.
3. 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 dialcoxy.
4. Pour le groupe mercapto, une chaîne de silane rigide pourrait se former, mais celle-ci est fortement affectée par le pH du milieu.

II.6.2. Réactivité chimique d'un organosilane : hydrolyse/condensation

II.6.2.1. Mécanisme hydrolyse/condensation

La réactivité des organosilanes a largement été décrite dans la littérature [Jeon, 2001]. Lorsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui a lieu est l'hydrolyse (Figure II.7-(1)) des groupements alcoxy en silanols ; dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser (Figure II.8-(2)) sur lui-même (homocondensation) pour former des oligomères, ou sur une surface d'oxyde (greffage) afin d'en modifier les propriétés [Rosch, 1993].

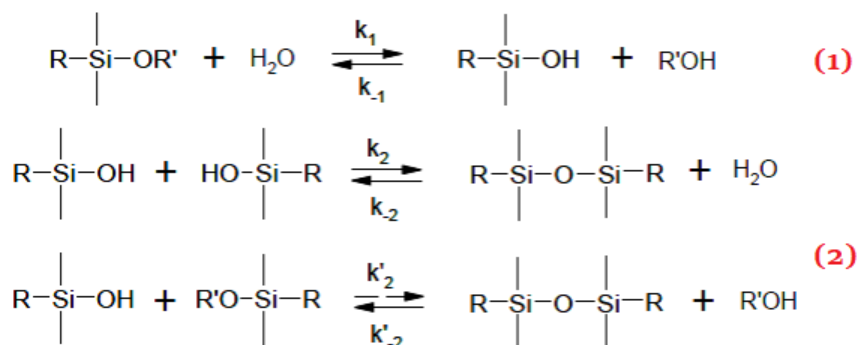
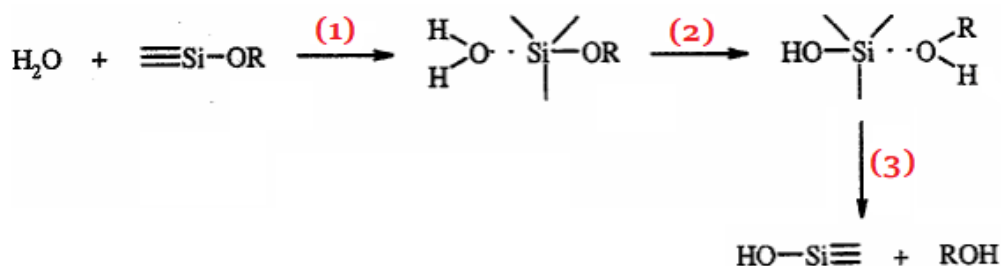


Figure II.7 : Réactivité chimique d'un organosilane (1) hydrolyse et, (2) condensation d'un organosilane [Rosch, 1993]

A. Mécanismes d'hydrolyse d'un organosilane

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile (SN2) d'un ligand OR' par un ligand OH et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent dans l'état de transition (Figure II-8). Cette réaction correspond à la substitution nucléophile (SN2) d'un ligand OR' par un ligand OH et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent dans l'état de transition (Figure II-8-3)



(1) addition nucléophile de la molécule d'eau sur l'atome de silicium ;

(2) transfert d'un proton de la molécule d'eau à un groupement alcoxy ;

(3) élimination de la molécule d'alcool.

Figure II.8 : Mécanismes général de l'hydrolyse d'un organosilane [Osterholtz, 1992]

Un certain nombre de paramètres influencent ce mécanisme et, par conséquent, la cinétique de cette réaction d'hydrolyse ; le plus important est le type de catalyse utilisé qui joue sur la première étape d'induction. En effet, l'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique. Elle est minimisée autour de pH 7 et favorisée en milieu acide. En revanche, en milieu basique, l'hydrolyse est en compétition avec la condensation et constitue, dans ce cas, l'étape

limitante. De plus, les effets inductif, mésomère ou stérique des groupements R et R' jouent sur l'attaque nucléophile des molécules d'eau sur l'atome de silicium, ce qui modifie les cinétiques d'hydrolyse du groupe alcoxy OR' [Rankin, 1999 & Price, 2000].

B. Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane

Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxanes **Si-O-Si**. Deux types de réactions se produisent ; soit une réaction d'oxolation, soit une réaction d'alcoxolation (Figure II.9).

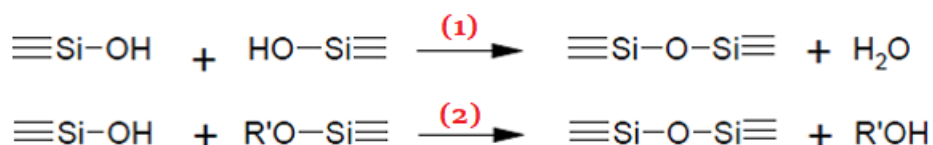
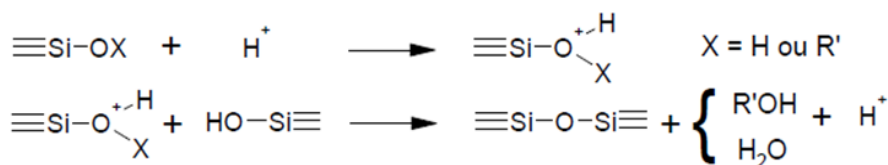


Figure II.9 : Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane (1) Réaction d'oxolation, (2) d'alcoxolation [Brinker, 1989]

Il s'agit de réactions de substitutions nucléophiles qui procèdent selon des mécanismes similaires à ceux de l'hydrolyse (attaque nucléophile suivie d'un transfert de proton) et qui s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation). De façon analogue aux réactions d'hydrolyse, la condensation est aussi fortement dépendante du pH avec un minimum autour de pH = 2.

La différence de réactivité des organoalcoxysilanes vis-à-vis de la condensation est aussi liée à la charge du silicium qui est le paramètre clé lors des réactions nucléophiles. C'est pourquoi les groupements méthyles ou vinyles diminuent la vitesse de condensation par rapport aux phényles [Doufnoune, 2005].

Condensation en milieu acide



Condensation en milieu basique

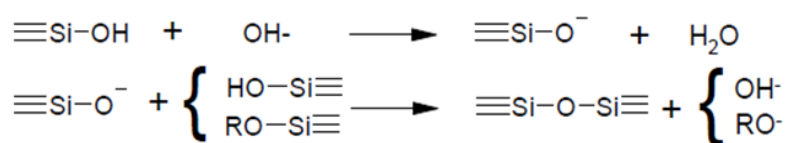


Figure II.10 : Catalyses acide et basique des réactions de condensation [Silva, 1997]

II .6.2.2. Autres facteurs

L'hydrolyse et la condensation sont deux réactions compétitives qu'il est difficile de caractériser séparément. C'est pourquoi la plupart des études de la littérature traitent les deux simultanément.

A. Concentration du catalyseur

Il faut aussi préciser que le pH n'est pas le seul paramètre influençant les réactions d'hydrolyse et de condensation. En milieu basique, il apparaît que la nature de la base peut influencer sur les cinétiques de condensation (celles-ci étant régies par la condensation en ions hydroxyles). En revanche, en milieu acide, la nature de l'acide (acide acétique) peut jouer un rôle significatif. Ainsi, l'acide acétique forme un ester avec l'alcool généré pendant la réaction d'hydrolyse. L'ester formé permet de déplacer l'équilibre de la réaction et d'accélérer de façon significative la cinétique d'hydrolyse du silane à pH constant. De plus, il a été montré que l'augmentation de la concentration de catalyseur accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation [Choi, 1998].

B. Nature et concentration du silane

Plusieurs études reportent une accélération de l'hydrolyse et un début de la condensation lorsque la concentration en silane augmente ([silane] = 0.1 à 1.5 M) [Choi, 1998, Jeon, 2001].

C. Composition du solvant

La très grande majorité des études a été réalisée en milieu purement organique, dans des solvants de type hydrocarbures car l'on croyait que les intermédiaires réactionnels étaient différents en milieu alcoolique ou aqueux [Schmidt, 1984]. Cependant, depuis quelques années, des études en milieu mixte (eau/alcool) voire totalement aqueux [Sughara, 1994, Nishiyama, 1984] ont été publiées.

D. 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. [Brzoska, 1994]. 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 [Nakamura, 2014]. 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 Monredon. 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.

Davidovits et al. [Davidovits, 1996] ont étudié l'influence de la température de silanisation sur la structuration des couches d'octadécyltrichlorosilane (OTS) à la surface de la silice (Figure II.11). Pour des températures élevées ($43 \pm 1\text{ °C}$), la réaction en solution (homocondensation) est favorisée et des couches ordonnées sont observées. Pour des températures basses ($12 \pm 1\text{ °C}$), 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.

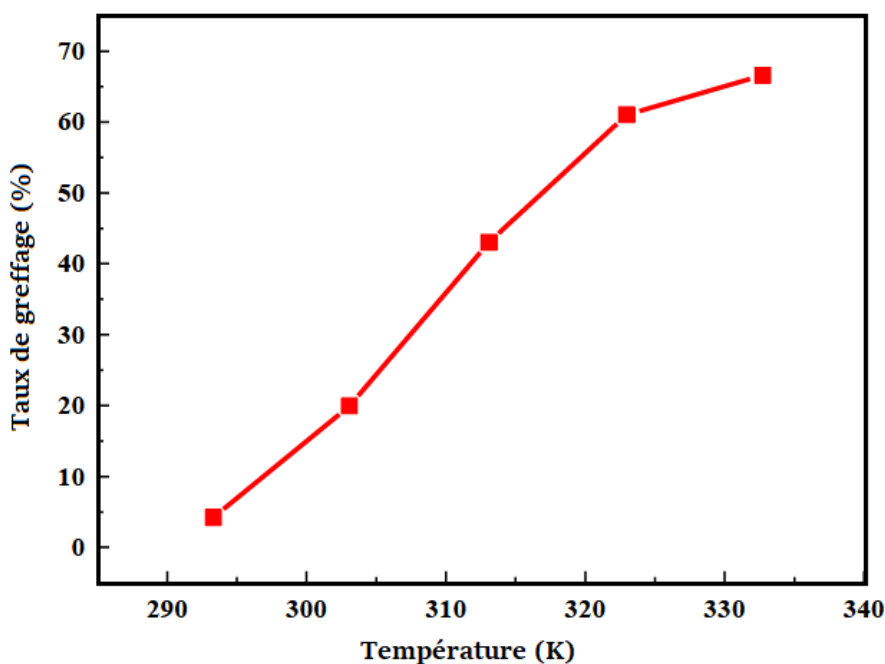


Figure II. 11 : Effet de la température sur l'efficacité du greffage [Davidovits & al, 1996]

E. 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. Monredon [Monredon, 2004] a montré que pour obtenir des particules hydrophobes en milieu hydro-alcoolique, deux voies sont possibles d'après la **Figure II-12** :

- (i) En milieu très acide (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.

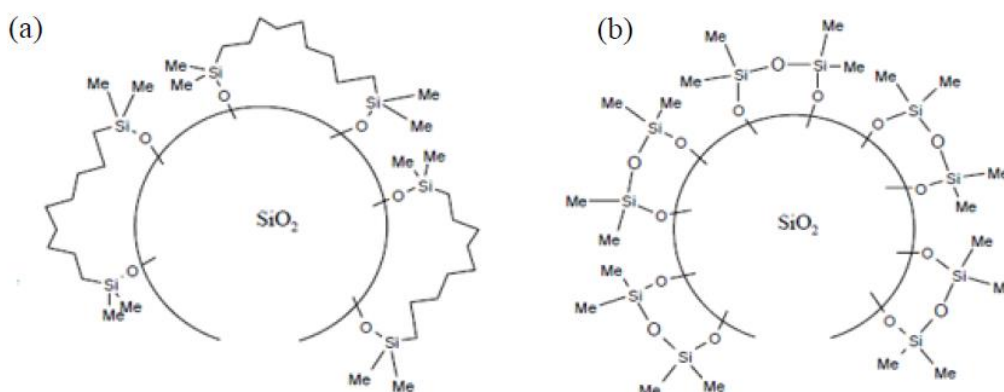


Figure II.12 : Recouvrement en milieu (a) acide et (b) basique [Monredon, 2004]

E. Temps de la réaction

Le temps de réaction est un paramètre fortement dépendant de la nature et de la réactivité du silane choisi [Wassermana, 1989]. Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation étant extrêmement variables : de l'ordre de la minute ou l'heure pour l'APTES et pouvant aller de 12 heures à 3 jours pour le vinyltriéthoxysilane (VTES). Toutefois, pour un même type de greffage et de silane, le temps de réaction peut aussi varier de quelques minutes à plusieurs heures [Behringer, 1996]. En effet, la réactivité du silane dépend de nombreux autres paramètres tels que l'hydratation de la surface en milieu organique ou la température du milieu qui favorise à la fois les réactions d'hydrolyse et de condensation [Ruehe, 1993].

Une augmentation du temps de réaction favorise la qualité de la couche formée en améliorant son taux de condensation. Pourtant, il a été montré qu'un temps de reflux prolongé peut inverser la réaction de condensation et diminuer le taux greffage. 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.13** montre que le silane est adsorbé par étapes discrètes et que le processus commence immédiatement à partir du temps zéro [**Blanchard, 1984**].

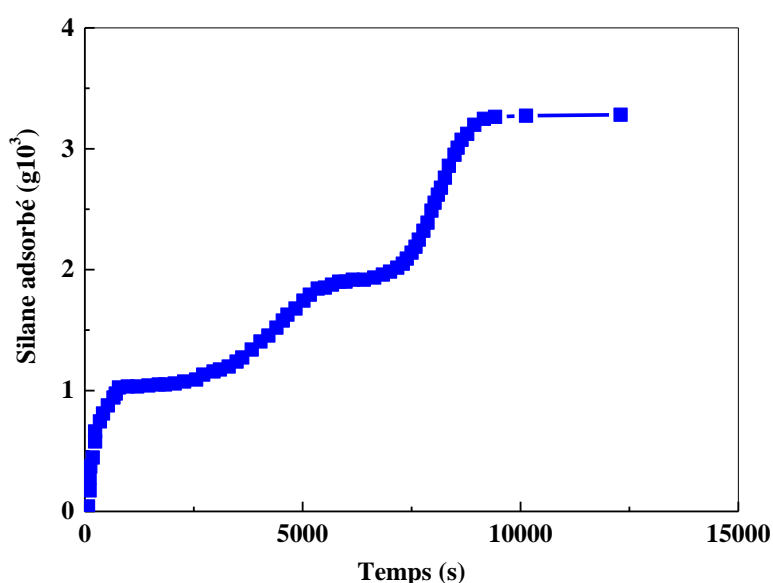


Figure II.13 : Effet du temps de traitement sur l'adsorption de CVBS sur une surface silicique à pH 3,2. La concentration initiale de silane dans la solution d'essai était de 0,025 g de silane pour 100 ml d'eau. Le poids de ratio de silane à la surface silicique est de 0,5 g de silane pour 100 g de surface silicique [**Blanchard, 1984**]

II .7. 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. 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 naturelles [**Price, 2000 & Kramer, 2002**].

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.

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 obtenus **[Kramer, 2002]**.

Chapitre III

Nanocomposites

Polypropylène/Élastomères/Silice

Effet des nanoparticules et des compatibilisants sur la morphologie et les propriétés mécaniques

Chapitre III

Nanocomposites Polypropylène/Élastomères/Silice

Effet des nanoparticules et des compatibilisants sur la morphologie et les propriétés mécaniques

III.1. Introduction

L'objectif du travail de maîtrise est de combiner à la fois les avantages de la silice et des particules d'élastomère (EPR) au sein du polypropylène. Il s'agit d'aboutir à un matériau triphasique ayant des propriétés mécaniques élevées aussi bien en termes de rigidité qu'en termes de ductilité et de résistance au choc. Afin d'assurer une interaction favorable entre la matrice et la nanocharge, un agent compatibilisant a été utilisé. Les mélanges triphasiques ont été préparés dans un mélangeur interne dont les propriétés mécaniques ont été examinées, ainsi La structure obtenue pour chaque mélange a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2. Propriétés attendues des nanocomposites

Les nanocharges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice pouvant atteindre une valeur de 700 m²/g, par rapport aux des charges conventionnelles, lorsque la dispersion est optimale [Hancock, 1995]. Aussi, différentes améliorations du comportement physique des polymères peuvent être alors constatées et ceci pour de faibles taux de charges (quelques %).

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 : 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.

De nombreux travaux [Stricker, 1997 & Carton, 1982] mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction des nanocharges. Le couplage entre

la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçante, et permet des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules. L'ajout des particules de renfort se traduit par une augmentation du module de Young du composite ; augmentation d'autant plus marquée que la fraction volumique d'inclusions croît. Cette étude montre aussi l'importance de la forme des particules sur le comportement mécanique du composite

Une augmentation de la tenue thermique des nanocomposites est également observée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nanocharges. La température de déformation sous charge peut être considérablement augmentée. Ainsi, L'usage du nanocomposite est tout à fait approprié pour les pièces soumises aux températures auxquelles les polymères ordinaires se ramollissent et perdent toutes leurs propriétés mécaniques [Reynaud, 2000].

III.3. Etat de l'art sur les nanocomposites

L'amélioration des propriétés, suite à l'ajout des nanocharges, est néanmoins fortement liée à la morphologie du nanocomposite ; c'est-à-dire à l'état de dispersion de la charge dans la matrice. Il est bien connu que le renforcement d'un polymère, dans les nanocomposites triphasiques, par des charges organiques ou inorganiques augmente le module (rigidité), mais diminue la ductilité et la résistance au choc, alors que l'addition de particules élastomères a l'effet inverse [Hancock, 1995].

Les principaux avantages des charges inorganiques par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent dans certains cas une plus grande résistance aux produits chimiques, et l'une des raisons majeures de l'utilisation de charges inorganiques dans les thermoplastiques est l'augmentation résultante des propriétés mécaniques.

Une grande variété de nanoparticules a été étudiée dans le but d'améliorer les polymères pour leurs applications. Un attrait important est porté sur des charges nanométriques comme les nanotubes de carbone, la silice, le noir de carbone, l'oxyde de titane, etc.... qui peuvent être classés en fonction du nombre de dimension à l'échelle du nanomètre [Anderson, 2000].

On parle de nanoparticules pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres. Parmi ces charges se trouvent :

les particules de silice colloïdale, sphériques, qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres (fumées de silice) [Vansant, 1995].

III.3.1. Constituants des nanocomposites et leur disposition

Les nanocomposites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase qui est le renfort, appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques : les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques.

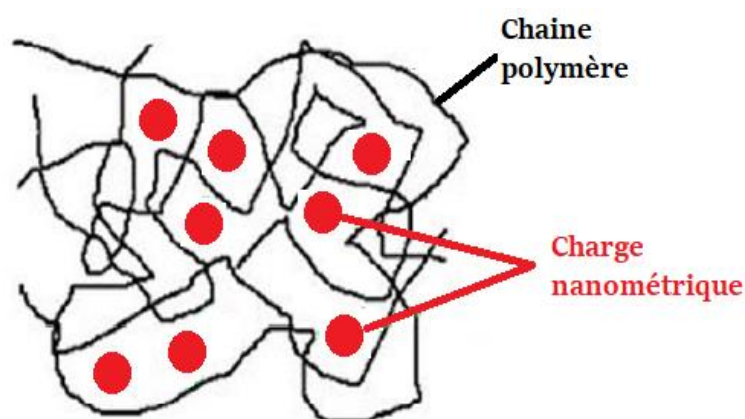


Figure III.1 : Structure d'un nanocomposite [Sanchez, 2005]

III.3.1.1. Matrice

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- a. Les thermoplastiques (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA),
- b. Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...),
- c. Les élastomères.

Le polypropylène est la matrice polyoléfine qui possède les propriétés les plus intéressantes car il peut être mis en œuvre à l'aide de techniques conventionnelles (extrusion et injection). Ainsi, les chercheurs du centre R&D de Toyota ont procédé à des élaborations des nanocomposites PP-Montmorillonite par voie fondue (extrusion) à partir de compatibilisants oligomères (anhydride maléique ou groupes hydroxyles) [Sherman, 1999].

III.3.1.2. Renforts

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres, qui conditionnent la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère, caractérisent les charges: leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère [Zhang, 1994].

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

1. La silice,
2. Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile),
3. Les microfibrilles et whiskers de cellulose,
4. Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...).

La silice sous toutes ses formes présente de nombreuses propriétés (granulométrie, absorption d'humidité, température de fusion très élevée environ 1700 °C, viscosité, dureté, etc...) qui lui confèrent des domaines d'applications industrielles très diverses.

Plusieurs silices sont disponibles sur le marché, on les distingue principalement par leur voie de synthèse : la silice précipitée et la silice fumée. Cette dernière présente une agrégation forte et une dimension fractale importante, on obtient ainsi des agrégats de silice hydratée amorphe de quelques dizaines de nanomètres. Les agrégats sont eux-mêmes, constitués de particules élémentaires sphériques de quelques nanomètres. Les propriétés et la structure des silices dépendent directement de leur voie de synthèse. Les différentes formes rencontrées sont les suivantes selon la **Figure III.2** :

- Les particules élémentaires, dont la taille est comprise entre 10 et 40 nm,
- Les agrégats, ou amas insécables, constitués de particules élémentaires,
- Les agglomérats, de taille importante, correspondant à des associations d'agrégats, pouvant être fractionnés lors du malaxage [Chen, 1986].

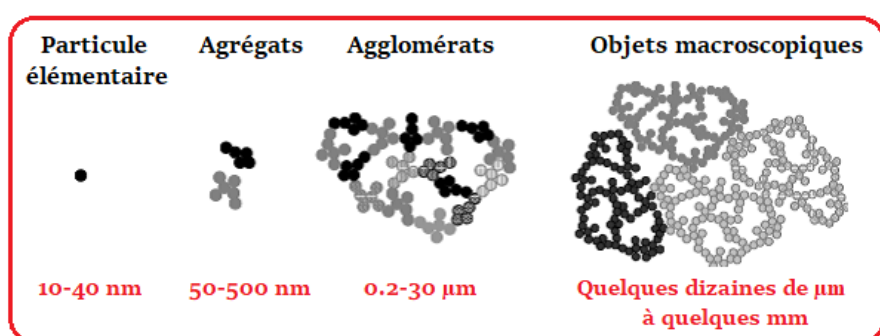


Figure III.2 : Les différentes échelles de taille de la silice [Tsubokawa, 1995]

Pour un pH basique, les particules sont dispersées de manière homogène dans la matrice. Pour un pH acide, les particules de silice se sont agrégées et semblent former un réseau percolant de charges.

Théoriquement, plusieurs systèmes ternaires (PP/élastomères/charges) contenant des charges telles que le CaCO_3 , le talc et la silice ont été étudiées. La phase la plus importante de ces systèmes est la matrice de polypropylène. La phase de l'élastomère dispersée sert à améliorer la dureté et la résistance au choc à basse température du PP. Lorsque, les charges sont ajoutées aux mélanges PP/élastomère et suivant la localisation de la charge, trois types de microstructures peuvent se former selon plusieurs auteurs [Doufnoue, 2005] :

- Une structure de dispersion séparée, dans laquelle la charge se localise dans la matrice.
- Une structure (Core-Shell), dans laquelle les particules de charges sont localisées préférentiellement dans la phase dispersée de l'élastomère.
- Une microstructure séparée, où les particules de la charge sont favorablement dans la matrice de PP, dans ce cas la phase d'élastomère n'est pas affectée, c'est la microstructure préférée pour un renforcement optimal des mélanges thermoplastiques oléfinés.

III.3.2 Procédés d'élaboration des nanocomposites

Des recherches se sont portées sur deux freins au développement de ce type des matériaux:

1. La maîtrise de la dispersion des charges - qui passe par la mise au point d'agents de traitement de surface des particules ;
2. Le développement de techniques et méthodes d'élaboration performantes permettant la production de ces matériaux dans des gammes de prix acceptables

Les principaux facteurs responsables de l'état de dispersion d'une particule et de sa nanostructuration dans une matrice polymère sont [Pustak, 2015]:

- Son facteur de forme et ses dimensions,
- La nature et l'intensité des interactions particule/particule et particule/polymère,
- Le procédé d'élaboration ou de mise en œuvre du matériau.

Le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le

plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique, elles conduisent à des agglomérats [Reynaud, 2000]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour améliorer la dispersion, l'interaction et en particulier l'adhésion entre la charge polaire et la matrice apolaire comme le polypropylène. Il existe trois voies pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère, comme l'illustre la **Figure III.3**.

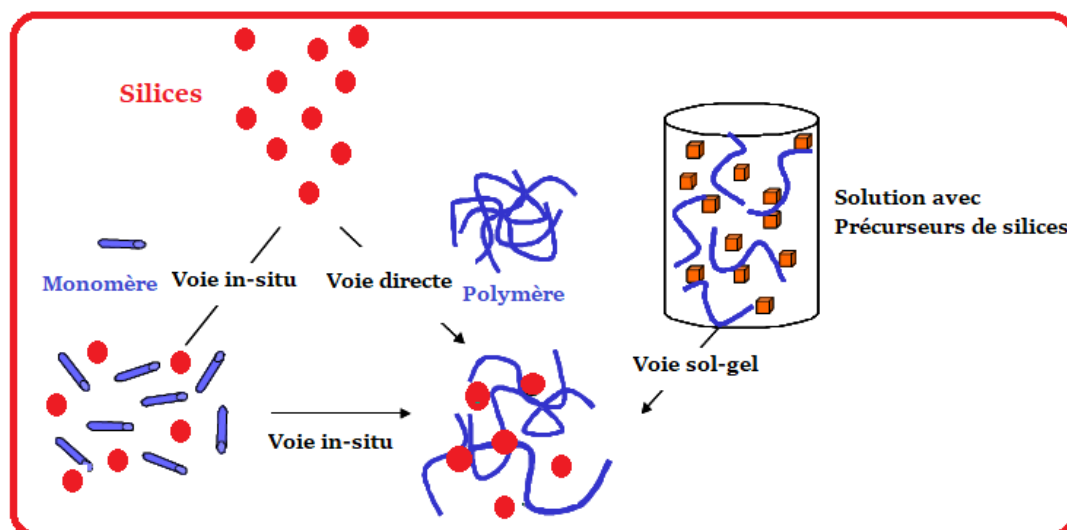


Figure III.3 : Les différentes voies d'élaboration de nanocomposites à nanoparticules isodimensionnelles [Jacquelot, 2007]

i) Polymérisation in-situ en présence des nanoparticules

Les phases organiques et inorganiques sont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément provoquant une réaction de polymérisation in situ. La réaction de polymérisation peut aussi être déclenchée par chauffage ou par rayonnement [Bikiaris, 2006].

ii) Mélange direct du polymère et des nanoparticules (par exemple 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 afin d'empêcher les nanocharges de s'agréger à nouveau [Novak, 1995].

iii) Formation in-situ des nanoparticules inorganiques (procédé sol-gel)

Il s'agit du 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 nanocomposite. 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 industriel [Bikiaris, 2006].

Hajji et al. [Hajji, 1999] ont étudié deux voies distinctes pour réaliser un nanocomposite avec des nanosilices. La première voie consiste à polymériser par voie radicalaire le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) en présence de nanoparticules de silices fonctionnalisées par l'HEMA lui-même (13 nm) (voie dite *in-situ*). La seconde voie est celle du procédé sol-gel pour former des nanoparticules de silice, et ce durant la polymérisation radicalaire du HEMA par hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) avec ou non présence d'un agent de couplage (silane méthacrylate).

Du point de vue morphologique, ils constatent que par la voie *in-situ*, des agrégats de 100 nm sont visibles, ce qui n'est pas le cas pour la voie « sol-gel » où la présence de phases de silice n'est pas détectable par TEM, montrant ainsi que la taille des entités est inférieure à 10 nm. En effet, la distribution de silices dans leur système est plus fine lors de l'introduction des charges par le procédé sol-gel et ils schématisent les deux matériaux de la façon suivante :



Figure III.4 : Schématisation des morphologies obtenues par (a) la 1ère voie : morphologie particules-matrices comportant des agrégats et (b) par la 2nd voie : morphologie co-continue à l'échelle moléculaire [Hajji, 1999]

III.3.3. Les problèmes d'élaboration des nanocomposites

La dispersion des charges dans la matrice constitue l'élément principal à maîtriser lors de l'élaboration des nanocomposites [Jacquelot, 2007]. D'un point de vue expérimental et à l'échelle nanométrique, les scientifiques comme les industriels ont du mal à réaliser des échantillons bien dispersés, avec des nanoparticules. Deux paramètres peuvent être définis lorsque l'on discute de l'organisation des charges dans une matrice :

- La **dispersion** est la capacité des charges à se dissocier en objets de taille élémentaire.
- La **distribution** renvoie à l'organisation spatiale de ces objets élémentaires, une fois dispersés.

Pour quantifier une bonne dispersion, on estime la taille des objets et leur nombre, quant à une bonne distribution, elle se reflète par une bonne homogénéité spatiale des particules. Ces deux paramètres, souvent confondus, sont schématisés par la **Figure III.5**.

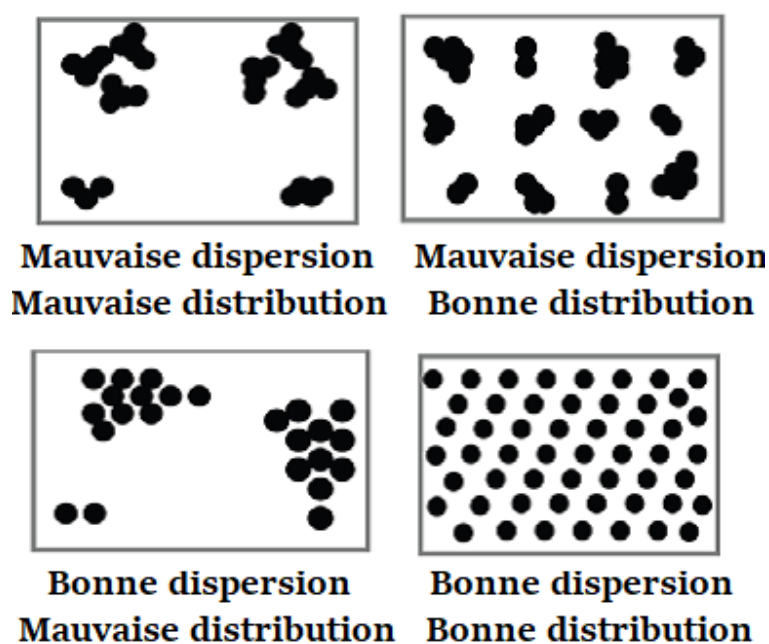


Figure III.5 : Représentation schématique des notions de dispersion/distribution

[Jacquelot, 2007]

En général, plus la particule est fine mieux sont les propriétés mécaniques mais le processus de transformation est difficile [Pukanszky, 1999 & Zhuravlev, 2000]. Des études microscopiques ont montré que la distribution étroite des particules fines mène à une bonne dispersion [Pukanszky, 1999 & Gérard, 1997] car il est bien connu que les agglomérats (grosses particules) tendent à former des fissures qui causent la fatigue du matériau.

III.4. Mécanismes de dispersion de la charge dans le polymère

La dispersion de la charge est un paramètre important à considérer dans l'ordre d'obtenir un mélange fini homogène et pour maintenir aussi la performance améliorée. En effet, l'objectif de la dispersion est de réduire la taille des agrégats et des agglomérats à une dimension acceptable avec un prix raisonnable. Le processus dépend de la nature des charges (exemple la taille, la forme, la structure etc.). Comme la distribution de la taille affecte fortement les propriétés physiques et mécaniques des polymères chargés, on doit mettre en point la prévision de la distribution de la taille en considérant les procédés d'érosion et de rupture en même temps [Zhuravlev, 2000].

Le matériau étudié par Petrovic et al. [Petrovic, 2004] consiste en une matrice polymère en polyuréthane (PU) renforcée par des nanoparticules de silice de 12 nm de rayon. Leur étude montre que l'ajout de nanoparticules lors de l'élaboration joue un rôle sur la microstructure des sphérolites, effet d'autant plus grand que la fraction massique de renfort croît. Cette modification de la microstructure, Au cours de leurs travaux sur des nanocomposites particuliers, Berriot et al. [Berriot, 2002] ont mis en évidence l'existence d'une interphase de matrice perturbée entourant les particules de renfort. La perturbation se traduit par une diminution locale de la mobilité des chaînes de polymère, c'est à dire une rigidification locale de la matrice. Les matériaux étudiés sont constitués d'inclusions sphériques de silice, de 60 nm de rayon, noyées dans une matrice élastomère. La fraction volumique des inclusions est de 7 à 18 % suivant les échantillons testés. Au cours de cette étude, il a aussi été montré que l'épaisseur de l'interphase décroît lorsque la température augmente. Une étude complémentaire par les mêmes auteurs a permis de mettre en évidence l'influence de la dispersion des particules de renfort et de la nature du liant sur le comportement de cette interphase en termes de mobilité moléculaire observée par microscopie, est surtout visible au voisinage des inclusions.

III.4.1. Influence de la forme et la taille des particules sur l'agrégation

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. Dans ce domaine, on peut citer les travaux de Petrovic et al. [Petrovic, 2004] qui ont observé pour le polyuréthane que la présence des nanoparticules ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure de la phase cristalline. En revanche, même si aucun effet de taille des particules n'est observé, une forme complexe du renfort permet d'assurer une meilleure cohésion entre la particule et la

matrice et ainsi accroît la rigidité du composite par rapport à des particules sphériques. Les plus grosses particules sont le lieu où la concentration des contraintes est plus grande, ce qui provoque une fragilisation du matériau polymérique. Par exemple, Pu et al. [Pu, 1996] ont montré que le module de Young et la contrainte à la rupture augmentaient considérablement avec l'agrégation de la silice favorisée par la diminution de la taille du renfort dans une matrice PMMA, par rapport à de la silice distribuée aléatoirement ou régulièrement.

La **Figure III.6 (a)** montre l'agglomération des particules de silice dans un nanocomposite constitué de polyamide à 5% de taux de charge (taille 17 nm). La **Figure III.6 (b)** montre ce même nanocomposite avec des particules de 80 nm de diamètre. Dans ce dernier cas, on peut noter une absence significative d'agglomérats.

L'effet de la taille des particules sur la dispersion a fait l'objet de plusieurs études [Fayolle, 2015 & Marcadon, 2004]. Plus les particules sont petites et plus les phénomènes d'agrégation sont fréquents, d'où l'importance des effets couplés (effet de taille, de percolation, etc....) à l'échelle nanométrique.

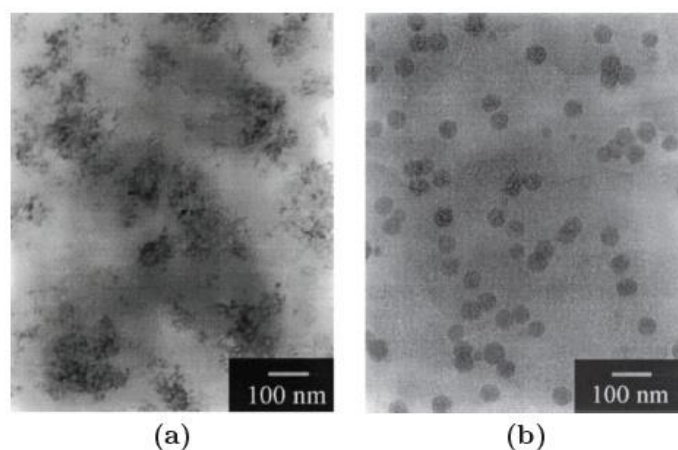


Figure III.6 : Effet de taille sur la dispersion des nanoparticules dans des nanocomposites polyamide/silice avec 5 % de taux de charge (a) nanoparticules de 17 nm (b) nanoparticules de 80 nm [Fayolle, 2015]

III.4.2. Effet de la taille des particules et leur distribution sur les propriétés mécaniques des polymères chargés

Des essais de traction ont montré que le module décroît lorsque le taux de renforts augmente (ce qui peut s'expliquer par le fait que les particules sont plus souples que la matrice), mais n'ont pas pu révéler un effet de taille des particules sur le module de Young ou la limite d'élasticité [Marceau, 2003].

Uotila et al. [Uotila, 2005] ont montré que l'introduction de la silice micrométrique dans le système PP/EPR mène à une résistance au choc plus faible en comparaison avec la valeur obtenue lorsque la taille de la silice précipitée utilisée est plus grande.

III.4.3. Facteurs dépendant de la taille des particules

L'amélioration des propriétés des matériaux composites (polymères/particule nanométrique) est due en fait à la dimension fine des particules, à la surface spécifique et l'énergie de surface importantes [Jouoult, 2009 & Garcia, 2004], bien que la surface spécifique assez élevée dans ce cas peut entraîner une énergie fonctionnelle élevée entre les particules, une forte tendance à l'agglomération et une faible distribution des nanoparticules. Par conséquent, il est difficile de disperser les nanoparticules de silice dans les matériaux composites sous forme de particules individuelles car ces dernières tendent à former des agrégats liés qui affectent ainsi les propriétés des composites.

III.4.3.1. Surface spécifique

La surface spécifique d'une charge est un paramètre qui détermine le nombre de points d'adhésion qui sont possible entre les chaînes de polymères et la surface de la charge [Gérard, 1997]. Elle détermine la surface de contact entre les deux phases et affecte remarquablement les propriétés mécaniques du composite, elle est reliée au diamètre moyen de la particule, plus la taille est petite et plus est la surface spécifique [Moloney, 1987]. Une large surface de la matière de la charge entraîne beaucoup de points d'adhésion et ainsi des caractéristiques mécaniques améliorées. Cependant une surface de la matière de charge trop large peut entraîner des problèmes de dispersion ou des viscosités non contrôlables en présence des effets de cisaillement insuffisants. La surface spécifique des charges inorganiques peut aller de 1 m²/g pour les charges minérales à 400 m²/g pour la silice fumée [Doufnoune, 2006].

Sumita et al. [Sumita, 1983] ont ainsi traité de l'influence positive de l'introduction de silice ultrafine dans des matrices thermoplastiques, à l'issue de ces travaux, il a été démontré que l'effet de renforcement est d'autant plus important que la taille de la charge est faible et que la tension de surface de la matrice est importante.

III.4.3.2. Taux de la charge

Le taux de la charge dépend de l'application désignée du composite, des propriétés désirées du produit final. Selon plusieurs auteurs [Vollenberg, 1989 & Marcadon, 2005], l'addition

des nanoparticules de silice dans la matrice PP peut mener à une amélioration dans les propriétés mécaniques et à des effets de durcissement et de renforcement avec un taux de charge inférieur ou égale à 0.5 % en poids. De telles améliorations dans le module, la résistance et l'allongement à la rupture sont difficiles à obtenir avec les composites classiques pour le même taux de charge.

Aussi, il a été constaté par Garcia et al. [Garcia, 2004] que l'augmentation du taux de la silice SiO₂ entraîne une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement et du module de Young dans la matrice polypropylène. Les diminutions dans les propriétés mécaniques des composites pour des taux élevés de la silice (SiO₂) sont attribuées à la présence des nanoparticules agglomérées qui pourront augmenter la rupture et la décomposition. La distribution des particules dans ce cas n'est pas homogène comme résultat de l'augmentation de la viscosité du composite.

D'autre part, Papageorgiou et al. [Papageorgiou, 2005] ont noté que la taille des agrégats de la silice dans la matrice polypropylène (PP/SiO₂) augmente avec le taux de la charge, dans les nanocomposites contenant 10% en poids de SiO₂, la taille des agrégats peut atteindre 500nm. Ce comportement caractéristique de la silice fumée est attribué aux interactions fortes des groupements hydroxyles de la surface [Pustak, 2015]. Une amélioration nette de la dureté et de la rigidité avec un taux de charge plus petit que celui qui peut être atteint avec les composites classiques a été confirmée par Rong et al. [Rong, 2001].

III.4.4. Amélioration des interactions interfaciales et de la dispersion

Historiquement, les agents de couplage ont été considérés comme des ponts moléculaires se situant à l'interface de deux matériaux dissemblables [Demjén, 1997]. Les interactions interfaciales entre la matrice et la charge, peuvent être améliorées en modifiant la surface de cette dernière, il existe plusieurs traitements de surface dont la sélection dépend de la nature chimique de la matrice ainsi que l'application finale du composite. L'état de dispersion et la nanostucturation 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 ; une bonne synergie entre matrice et charge est donc nécessaire d'où les interactions polymère/charge doivent être favorisées par rapport aux interactions particule/particule. De plus, si le traitement de surface des charges n'est pas homogène, et donc si l'interphase est imparfaite, le matériau est plus sensible aux dégradations environnementales [Monredon, 2004].

III.4.4.1. Traitement de surface par des agents de couplage silanes

La plupart des charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères. Ainsi, l'adjonction de composés inorganiques dans des matrices organiques requiert en général des opérations de mise en œuvre coûteuses en énergie; c'est pourquoi depuis de nombreuses années, les chimistes s'intéressent à la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques, afin d'en moduler les propriétés physiques et/ou chimiques de façon contrôlée [Bugnicourt, 2007]. L'addition de l'agent de couplage augmente le degré de dispersion d'une phase dans l'autre et améliore l'adhérence à l'interface des deux phases, ce qui assure un meilleur transfert de contrainte. Il peut modifier les propriétés telles que l'allongement à la rupture, la flexibilité et la mouillabilité. Son rôle réside aussi dans la diminution de la tension interfaciale entre les différentes phases, ce qui favorise une meilleure dispersion. La quantité de l'agent de couplage nécessaire dépend de plusieurs facteurs tels que [Mitsubishi, 1996]:

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

Les agents de modification de surface les plus couramment employés sont les silanes, l'hydrolyse de ces derniers conduit à la formation de groupe silanols qui réagissent avec les surfaces minérales de type oxyde, tandis que leur fonctionnalité est choisie en fonction de leur compatibilité et de leur réactivité vis-à-vis de la phase organique. En général, le silane est utilisé dans l'intention d'améliorer la dispersion et de prévoir l'adsorption sur la surface de la silice [Laronde, 2003], il réagit avec le silanol sur la surface de la silice en formant la liaison siloxane. Cette modification est souvent à la base d'une condensation des alkoxy silanes en milieu aqueux ou organique (Figure III.7) et peut entraîner une seule couche chimin (A) ou plusieurs couches chimin (B).

On en déduit que la limite supérieure pour obtenir une monocouche de silane est de 6 % en poids de silane par rapport à la silice. Ce qui équivaut à environ à 0.75 silane par nm². L'ajout de réactif augmente la concentration de fonctions thiols à la surface de la silice mais le silane n'est pas disposé selon une monocouche. Les propriétés de surface après modification par un tel agent de couplage dépendent de la nature du groupement R, plus particulièrement s'il est capable de se lier d'une façon covalente à la matrice organique du composite.

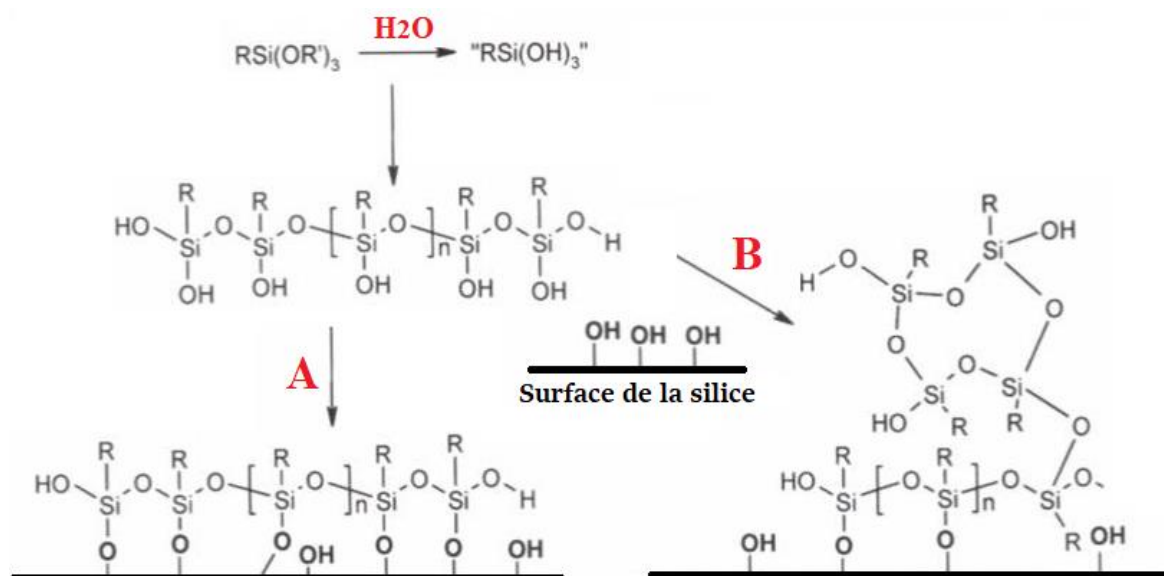


Figure III.7 : Modification de la surface de la silice par un agent de couplage à base de silane [Laronde, 2003]

Wu et al. [Wu, 2003] ont étudié le mécanisme de traitement de surface des nanoparticules de SiO_2 par différents agents de couplage, ainsi que les propriétés des composites PP/nanoparticules SiO_2 , ils ont conclu que l'utilisation d'un agent de couplage de type amino silane (A1100) a permis de réduire la tendance des particules de SiO_2 à s'agglomérer, ce qui améliore la dispersion dans la matrice polypropylène et entraîne une forte liaison avec la matrice de PP.

D'autre part, Bikiaris et al. [Bikiaris, 2006] ont préparé et caractérisé des nanocomposites PP/ SiO_2 contenant des nanoparticules de silice non traitées et traitées avec le diméthylchlorosilane, ils ont montré que les particules traitées en surface entraînent des agrégats de taille plus grande par rapport aux agrégats des particules non traitées malgré que l'adhésion de la charge avec la matrice polypropylène est améliorée. A travers, les mesures de DSC, il a été montré que les nanoparticules de silice réagissent comme des agents de nucléation efficaces en augmentant la vitesse de cristallisation et le degré de cristallinité du polypropylène isotactique.

III.4.4.2. Les agents compatibilisants

Deux paramètres entrent en compte dans le choix du compatibilisant: quelle quantité d'anhydride doit être introduite pour créer suffisamment d'interactions avec les nanocharges et quelles doivent être les caractéristiques des chaînes macromoléculaires du compatibilisant pour former une interphase avec la matrice [Zoukrami, 2008]. Si l'agent de liaison ne joue

pas son rôle lors d'une sollicitation, la matrice va rompre de manière précoce, entraînant la destruction du matériau.

Certaines études [Sanchez, 2005 & Marosi, 1986] montrent que le renforcement peut être atteint avec un taux de charge relativement faible entre 2.5 % en poids et 5 % en poids. En fait, l'introduction des différents compatibilisants polymériques affecte la dispersion des particules de la charge dans laquelle la microstructure est modifiée. Il est probable que la fonction anhydride maléique (MMA) contient des groupements qui réagissent avec les groupements fonctionnels OH sur la surface de la silice selon la **Figure III.8**. Dans ce contexte l'efficacité des groupements polaires du polypropylène greffé par le maléique anhydride PP-g-MA a été largement prouvée pour l'amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice [Uotila, 2005].

Liu et al. [Liu, 1996] ont observés par microscopie MET que l'introduction de 10 % en poids de PP-g-MA améliore la dispersion de la silice dans la matrice PP et de bonnes propriétés mécaniques de la matrice, néanmoins les particules de SiO₂ restent encore sous forme de petits agrégats contenant des particules individuelles primaires. Selon toujours les mêmes auteurs, tous les composites PP/PP-g-MA chargés par les particules de SiO₂ non modifiées entraînent des améliorations plus importantes dans le module, l'allongement à la rupture et la résistance au choc. Du point de vue pratique, ils constatent que les taux élevés de PP-g-MA sont indésirables.

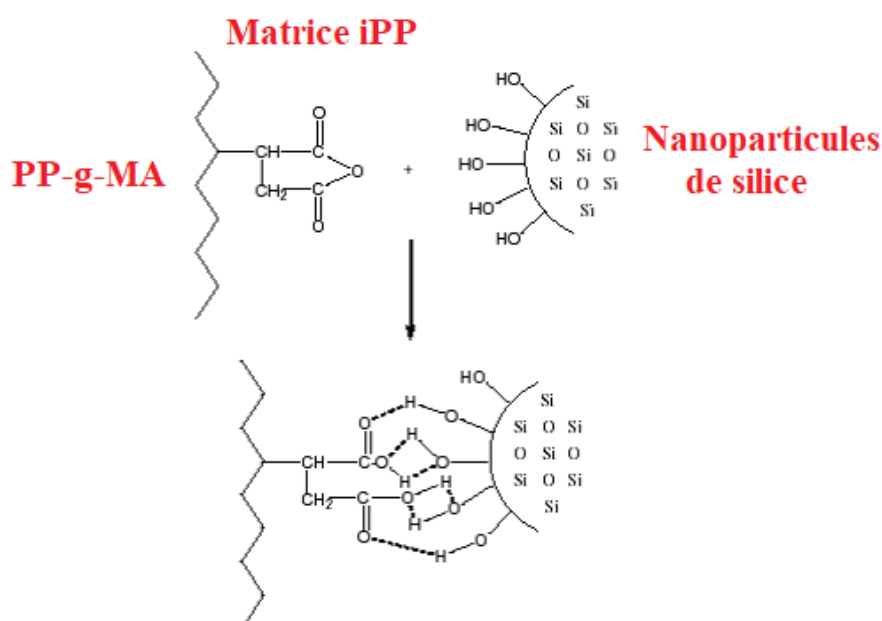


Figure III.8 : Interactions entre les groupements anhydride maléique de PP-g-MA et les groupements hydroxyles de la surface des nanoparticules de silice [Uotila, 2005]

Uotila et al. [Uotila, 2005] ont étudié la dispersion de la silice dans le système PP/élastomère EPR (caoutchouc éthylène propylène) et ils ont conclu que cette dispersion est plus au moins uniforme et que l'introduction des différents compatibilisants polymériques dans le système PP/EPR a un effet sur la localisation des particules de la charge dans laquelle la microstructure est changée. Il est plus probable que le groupement maléique anhydride (MA) réagit avec les groupements fonctionnels OH sur la surface de la silice micrométrique et entraîne ainsi une localisation de la charge avec la phase caoutchoutique EPR (microstructure Core-Shell). L'augmentation de la surface spécifique des inclusions du caoutchouc et la diminution de la distance entre les particules indiquent bien cette présentation illustrée par la **Figure III.9**.

En effet, l'addition de l'agent compatibilisant aux mélanges joue un grand rôle dans la diminution de la tension interfaciale, dans l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases des polymères et dans la stabilisation de la morphologie du mélange [Kolarik, 1988].

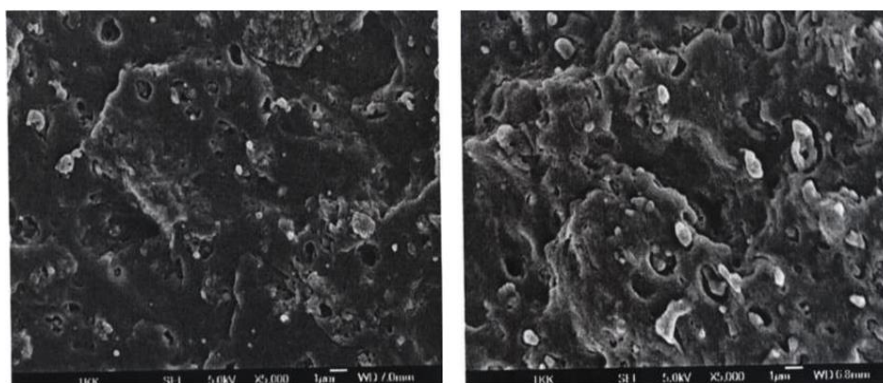


Figure III.9 : Micrographies MEB des composites, PP/EPR/SiO₂ (80/20), (b) PP/EPR/SiO₂/EBA/MA (70/20/10) [Uotila, 2005]

L'étude morphologique de Lasmi [Lasmi, 2014] 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 % en poids de silice et 2 % en poids de PP-g-MAH.

Bikiaris et al. [Bikiaris, 2005] 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 et le module de Young ont montré une amélioration, cette dernière est liée à la teneur des nanoparticules 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. 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**.

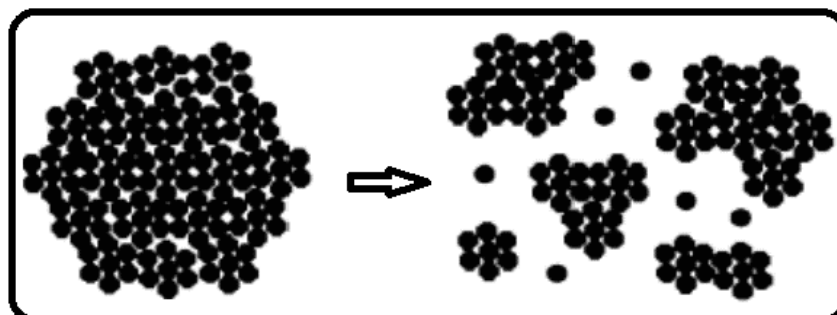


Figure III.10 : Processus de rupture des agglomérats de la silice en présence du compatibilisant PP-g-MAH [**Bikiaris, 2005**]

III.5. Notion d'adhésion (interface/interphase)

La structure et la mobilité des chaînes sont affectées et les propriétés au voisinage de l'interface sont différentes des propriétés massiques, créant une zone particulière dénommée interphase. Cette dernière est définie comme étant la région comprise entre la matrice et les inclusions (**Figure III.11**) où les propriétés chimiques, physiques et mécaniques diffèrent de celles des constituants en masse. Des efforts considérables ont été entrepris afin de spécifier les interphases. Cependant, la caractérisation expérimentale des interphases est délicate. En conséquence, bien que les diverses techniques de microscopie électronique (à balayage, à transmission, ...) aient permis d'observer la structure particulière des zones interfaciales, aucune véritable mesure directe *in situ* des propriétés physicochimiques ou mécaniques d'interphases n'a pu être réalisée avec précision [**Peditto, 2004**].

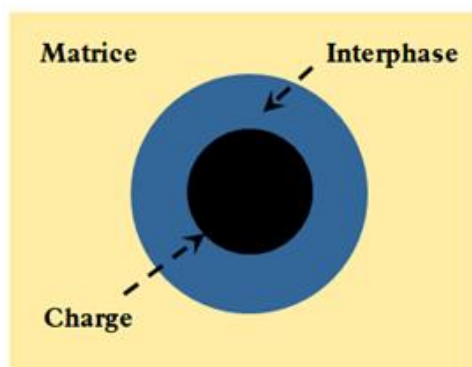


Figure III.11 : Interface polymère/charge dans les composites polymériques (Modèle de Lipatov) [**Reynaud, 2000**]

Ainsi, la surface particulaire influence la matrice environnante selon le type d'interaction qui les lie car les interactions entre les particules de charge et la macromolécule polymère sont alors à l'origine de régions contraintes à l'interface charge-matrice qui vont restreindre la mobilité des molécules de polymère [Monredon, 2004]. Dans le domaine des polymères chargés, la théorie la plus répandue pour rendre compte de ces interactions particule-matrice est celle de l'adsorption ou de la chimisorption: Pendant la solidification, des molécules organiques viennent s'adsorber en surface des particules et des gradients de transport de masse sont créés près de l'interface.

Nous présentons ci-après une liste non exhaustive des principales méthodes expérimentales d'analyse des régions interfaciales [Pukanszky, 1998]. Ces techniques ont en commun de fournir des informations qui, de près ou de loin, donnent accès à des informations concernant l'aptitude à la mobilité des chaînes macromoléculaires interfaciales. Nous les avons regroupées ainsi:

1. Les techniques spectrométriques analytiques.
2. La calorimétrie différentielle à balayage.
3. Les spectrométries diélectrique et par courants thermostimulés.
4. La spectrométrie mécanique.

Il apparaît que le choix du couple polymère-particule va être capital dans l'influence de la charge sur la cristallinité de la matrice car de nombreux renforts entraînent une imperfection des zones cristallines. Cet effet peut cependant être réduit, voire éliminé par un traitement de surface de la charge. Si par contre, l'agent de liaison ne joue pas son rôle lors d'une sollicitation, la matrice va rompre de manière précoce, entraînant la destruction du matériau [Anderson, 2000]. Typiquement, l'épaisseur de l'interphase dans un nanocomposite varie de 1 à 50 nm selon la taille de la nanoparticule, sa fraction volumique, la nature et l'intensité des interactions polymère/nanocharge. A titre d'illustration, la surface spécifique d'une silice pyrogénée est comprise entre 50 et 400 m²/g tandis que celle d'une particule de silice naturelle de 1 µm est de l'ordre de 2 m²/g [Bizet, 2004].

Aussi, pour des inclusions de taille nanométrique, de nouveaux paramètres sont à prendre en considération : La longueur des chaînes, la mobilité locale de ces chaînes au voisinage de la nanoparticule vont alors devenir des éléments dont la prise en compte s'avère nécessaire à la compréhension des phénomènes [Carton, 1982].

III.6. Modulation des interactions dans les nanocomposites

Les propriétés finales du composite dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de l'interphase. Selon le type d'interactions entre polymère et charge, on peut obtenir du polymère:

- Chimiquement lié, ou chimisorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.
- Physiquement lié, ou physisorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste soluble.

La nature de l'interaction charge/polymère va conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice. Une interaction faible va conduire à former des agglomérats de charges alors qu'une forte interaction va soit former des agrégats mixtes soit disperser de manière individuelle les particules primaires. Ces interactions vont moduler les phénomènes d'agrégation qui peuvent aboutir dans certains à des structures plus complexes comme des réseaux de charges [Dunicova, 1997].

La principale solution consiste à modifier la nature chimique de la surface de la nanocharge. Premièrement, cette modification peut avoir pour objectif de diminuer les interactions particule/particule afin de faciliter sa dispersion au sein de la matrice. Par exemple, dans le cas de particules de silice, les groupements silanol présents à la surface sont à l'origine d'interactions fortes, mais permettent également de greffer en surface des groupements peu polaires qui limitent la formation de liaisons hydrogène directes ou via des molécules pontantes comme l'eau, et par conséquent le phénomène d'agrégation [Pukanszky, 1999].

L'intérêt de développer une grande interface est multiple, la nanoparticule engendre un encombrement stérique qui modifie l'arrangement moléculaire au voisinage de sa surface. Une interphase se crée autour de la nanocharge suite aux interactions physiques ou chimiques développées entre la surface de la nanoparticule et les macromolécules. De plus, une nanoparticule offre la possibilité de se structurer au sein d'un matériau, c'est-à-dire de contrôler sa dispersion et son organisation spatiale à l'échelle nanométrique, parallèlement aux autres échelles. La structuration qui dépend de paramètres intrinsèques de la particule, à savoir sa taille et sa forme, elle dépend également de la chimie de surface de la particule que l'on peut modifier pour moduler les interactions polymère/charge, et des procédés d'élaboration et de mise en œuvre des matériaux [Doufnoue, 2006].

La matrice ne joue pas seulement un rôle d'environnement, mais elle influence le comportement global du composite par la nature de ses interactions avec les particules de renfort. Les matériaux obtenus ont montré de meilleures propriétés mécaniques et une plus haute stabilité thermique que le polymère initial [Zoukrami, 2003].

Une étude complémentaire de Chabert et al. [Chabert, 2004] souligne l'influence particulière de la nature des interactions particules/particules sur le comportement global des nanocomposites. Lorsque les particules deviennent de très petite taille et très nombreuses, la distance inter-particulaire devient de l'ordre de grandeur du rayon de giration des chaînes de polymère. Les interactions entre les particules perturbent donc davantage le comportement de la matrice. L'ajout des nanoparticules dans la matrice de PP a eu pour effet une augmentation du module élastique en comparaison avec la matrice polymère pure, une augmentation autant plus importante que le volume de nanoparticules ajouté augmentait.

Nous pouvons citer aussi les travaux de Reynaud et al. [Reynaud & al, 2000] sur des nanocomposites polyamides (PA6)/SiO₂ avec un diamètre de 25 nm. Le module de Young mesuré sur ces nanocomposites était supérieur à celui mesuré sur des composites traditionnels. Différents effets importants ont été mis en évidence :

- Le module de Young augmente avec une fraction volumique 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).
- Les phénomènes de renfort sont plus marqués et les couplages mécaniques plus efficaces s'il y a présence d'agrégats au lieu de particules bien dispersées.
- La percolation peut être bénéfique sur le renforcement si les interactions entre les charges sont fortes mais si ces interactions sont faibles l'effet renforçant associé sera plus faible

Lorsque la taille des particules atteint l'échelle du nanomètre, il peut s'avérer essentiel de considérer les interactions entre particules en plus des interactions particules/matrice. Ces interactions peuvent dans certains cas se traduire par l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, thermiques et électriques. L'utilisation de l'agent de couplage est donc indispensable lors de la mise en œuvre de mélanges à base de silice, Il permet de réduire le caractère hydrophile de la silice et produit des liaisons covalentes entre la charge et les chaînes du polymère [Dunicova, 1997].

III.7. Les nanocomposites polypropylène/silice

L'effet sur les propriétés des polymères par l'addition des nanoparticules de silice tel que, le changement dans les propriétés mécaniques dû à la réduction de la mobilité des polymères a été reporté, en remplaçant la silice micrométrique par la silice nanométrique [Pu, 1997 & Zebarjad, 2004]. Cependant, l'une des difficultés observées lors de l'utilisation des nanoparticules de silice dans le polypropylène est la qualité de la dispersion. En effet, la nature hydrophobique du PP entraîne un problème d'adhésion avec la charge hydrophilique. Ce problème a été surmonté par l'adaptation de l'affinité entre le matériau inorganique et le polymère organique en utilisant par exemple, la polymérisation in situ, ou en introduisant des agents de couplage silane et autres méthodes [Doufnoune, 2005 & Weig, 2000].

En exemple, La silice pyrogénée présente en surface des groupements silanol qui la rendent de ce fait hydrophile avec une grande énergie de surface (supérieure à 72 mJ/m^2). Ces groupements chimiques pourront donc être à l'origine des interactions entre les agrégats de silice et les chaînes polymère du milieu. Notons que la désactivation de ces groupes réactifs par silylation diminue alors son énergie de surface et rend sa surface hydrophobe [Pukanszky, 1999].

Rong et al. [Rong, 2001] ont étudié les effets interfaciales dans les nanocomposites PP/Silice avec des nanoparticules greffées chimiquement avec différent polymères, ils ont montré que tous les composites incorporés avec les particules greffées possèdent une grande résistance au choc. Ces particules traitées ont entraîné aussi pour la matrice de PP des effets de rigidité, de dureté et de résistance avec un taux de charge faible. La performance mécanique de ces composites dépend de la nature des polymères greffés. En fait, une interface dure est importante pour le transfert des contraintes alors qu'une interface rigide gêne le développement des cavités dans la matrice.

Liu et al. [Liu, 1996] ont étudié aussi la dispersion des nanoparticules de silice dans les composites thermoplastiques oléfine/silice. Ils ont conclu que les nanoparticules de silice se localisent exclusivement dans la matrice PP/PP-g-MA et forme une microstructure séparée désirable pour un bon renforcement. La taille de la phase dispersée a été réduite en présence de ces nanocharges. Par l'introduction de l'élastomère, l'allongement à la rupture des échantillons augmente considérablement et le matériau devient très ductile. L'augmentation dans la résistance au choc des thermoplastiques oléfines (système biphasique) chargés en comparaison avec les matériaux non chargés est possible due à la réduction dans la taille des

particules de la phase d'élastomère dispersée en présence de ces nanocharges qui réagissent favorablement vers une amélioration de la dureté [Coleman, 1991].

III.8. Application des nanocomposites à matrice TPE dans l'industrie automobile

Le secteur automobile est très exigeant puisqu'il recherche en permanence pour tous les types de pièces, une optimisation du rapport performances/prix. Les polymères renforcés de charges micrométriques présentent une rigidité améliorée mais aussi une viscosité en phase fondue et un poids accru alors que leur dureté et leur transparence ont tendance à diminuer. Les nanocomposites ne sont quant à eux renforcés qu'avec de faibles taux massiques (maximum 10 %), ce qui limite l'accroissement de poids et l'augmentation du prix.

Les matériaux nanocomposites à matrice TPE se démarquent par leur légèreté et leur facilité de mise en œuvre. Leur résistance mécanique, physique et chimique offre un large éventail de possibilités en termes d'utilisation, de design, de géométrie et d'intégration de fonctions. S'adaptant parfaitement à toute sorte d'environnement, même les plus hostiles, ils s'intègrent totalement à notre quotidien à tel point qu'ils peuvent passer inaperçus.

L'application des nanocomposites pour le développement de composants automobiles se traduit par l'amélioration du taux de production, de la stabilité environnementale et thermique, de la réduction du poids dans l'industrie automobile, de la diminution des pièces d'usure et, indirectement, de la réduction des émissions de CO₂ et de la pollution de l'environnement.

La qualité de l'état de surface est importante pour beaucoup d'applications dans l'automobile. La résistance à la rayure s'accroît normalement avec la rigidité du matériau [Zebarjad, 2004]. Les particules nanométriques, contrairement aux fibres plus traditionnelles, sont peu susceptibles de créer des vides. En effet, les particules de petite taille réduisent les concentrations de contraintes et donc le risque d'endommagement.

Chapitre IV

Matériaux, Méthodologie et Techniques Expérimentales

Chapitre IV

Matériaux, Méthodologie et Techniques Expérimentales

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux utilisés dans ce travail de thèse et nous décrirons dans un premier temps les protocoles de fonctionnalisation de la silice par les différents silanes. Après quoi la méthodologie et les conditions opératoires de préparation des agents compatibilisants et d'élaboration des différents mélanges matériaux composites seront présentées. Nous finirons par énumérer les différentes techniques d'analyse et les appareils utilisés pour caractériser au mieux la silice fonctionnalisée, les agents compatibilisants et les composites. Ces techniques de caractérisation de pointe sont : la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), les analyses thermogravimétriques (ATG/DTG), les analyses calorimétriques (DSC), les essais mécaniques en traction et aux chocs et la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.2 Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques

IV.2.1 Le Polypropylène (PP)

Le polypropylène (**Figure IV.1**) est un polymère semi-cristallin très souple, ses propriétés mécaniques comme la rigidité et la ductilité, sont fortement affectées par son degré de cristallinité. Ainsi, plus la fraction volumique de la phase isotactique dans le polymère est élevée, plus le degré de sa cristallinité est élevé [**Ellisand, 2003**]

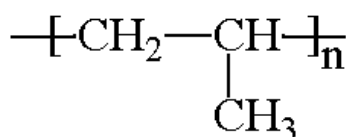


Figure IV.1 : Structure chimique du polypropylène (PP)

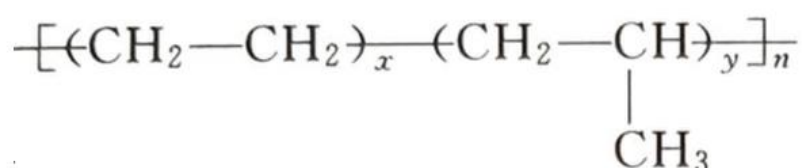
Le polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la compagnie «**Repsol Química S.A.**» (Espagne) sous la référence ISPLEN® PP040 G1E. Il est obtenu par polymérisation coordinative du monomère propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta. Le **Tableau IV.1** rassemble les principales propriétés du PP indiquées sur la fiche technique ou à défauts des valeurs moyennes déterminées expérimentalement.

Tableau IV.1 : Caractéristiques du polypropylène [Repsol Quimica, 2016]

Propriétés	Unités	Valeurs
Indice de fluidité (230 °C /2.16 kg)	g/10 min	3
Masse volumique, 20 °C	g/cm ³	0.905
Taux de cristallinité	%	45
Température de fusion	°C	167

IV.2.2. Le copolymère d'éthylène-propylène rubber (EPR)

Le copolymère éthylène-propylène (**Figure IV.2**) est un élastomère spécial, introduit sur le marché en 1960. Cet élastomère est obtenu en copolymérisant dans des proportions variables l'éthylène et le propène (il contient de 15 à 40 % de motifs propène). Il est très résistant à la chaleur et à l'oxydation, et soluble dans la majorité des solvants polaires. L'EPR de structure amorphe est flexible aux basses températures [Rader, 1988].

**Figure IV.2** : Structure chimique de l'éthylène-propylène rubber (EPR)

L'EPR utilisé dans ce travail est un polymère fabriqué par le procédé haute pression, de qualité commerciale (Dutral® CO 054) fourni par «**EniChem**» (USA). Il est obtenu par polymérisation en suspension de l'éthylène et le propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta. Le **Tableau VI.2** résume les principales propriétés de l'EPR indiquées sur la fiche technique ou à défauts des valeurs moyennes déterminées expérimentalement.

Tableau IV.2 : Caractéristiques de l'éthylène-propylène Rubber [EniChem, 2016]

Propriétés	Unités	Valeurs
Indice de fluidité (230 °C/2.16 kg)	g/10 min	3
Masse volumique, 20 °C	g/cm ³	0.89
Teneur en propylène	% en poids	41
Viscosité Mooney (ML) (1 +4) 125	UM	44

IV.2.3. Les agents compatibilisants

L'utilisation d'un compatibilisant permet de rendre deux matériaux immiscibles compatibles. Il s'agit d'une méthode d'amélioration de l'adhésion entre phases non miscibles, impliquant l'ajout d'un tiers corps qui assure le contrôle de la morphologie et la stabilité des systèmes biphasiques. L'interface dans les mélanges de polymères non miscibles est donc d'une importance capitale vu les interactions physiques et chimiques qui se développent aux limites des phases contrôlant l'ensemble des performances des mélanges essentiellement les propriétés mécaniques [Xanthos, 1991].

La voie de compatibilisation envisagée dans cette étude nécessite l'utilisation de molécules susceptibles d'engendrer des interactions avec les constituants des mélanges PP/EPR, ainsi que leurs composites à base de silice que nous comptons élaborer par la suite. L'introduction d'un copolymère au sein d'un mélange immiscible peut conduire à une morphologie plus fine en diminuant la tension interfaciale entre les phases. A défaut d'affinité entre le renfort et la matrice, le groupe polaire à ajouter à la chaîne carbonée hydrophobe du PP pour le rendre hydrophile est souvent l'anhydride maléique. Ce genre de produit est habituellement greffé à l'état fondu en présence d'un initiateur (peroxyde) qui provoque la formation de radicaux libres par scission de la chaîne du PP.

IV.2.3.1. Les monomères de greffage et amorceur radicalaire

Les monomères de greffage utilisés dans cette étude sont, l'anhydride maléique (MAH), le méthacrylate de méthyle (MMA) et le méthacrylate de glycidyle (GMA). L'amorceur radicalaire choisi pour le greffage du PP est le peroxyde de dicumyle (DCP). Ces composés sont tous fournis par la société Sigma-Aldrich.

A. L'anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique de formule brute $C_4H_2O_3$ est un composé qui possède plusieurs propriétés chimiques importantes en raison des fonctions qu'il présente (Figure IV.6). Il réagit avec les alcools pour générer un demi-ester. Le processus global convertit les groupes méthyle en carboxylate et déshydrogène le squelette. Il est obtenu par oxydation en phase vapeur du n-butane grâce à des catalyseurs de type VPO (oxyde mixte de vanadium et de phosphore). Il est produit industriellement à grande échelle, sa structure est représentée par la [Bettini, 1999].

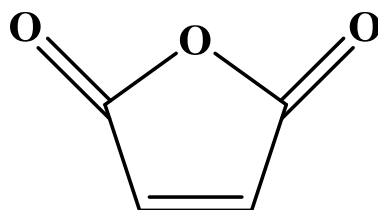


Figure IV.3 : Structure chimique de l'anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique utilisé dans cette étude pour le greffage du PP est commercialisé sous le Numéro CAS 108-31-6. C'est un solide cristallin de couleur blanche, d'odeur irritante et suffocante, soluble dans divers solvants organiques, notamment dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et le 1,4-dioxanne. Avec l'eau, il s'hydrolyse lentement pour donner une solution acide. Les caractéristiques les plus générales du MAH sont répertoriées dans le **Tableau IV.3**.

Tableau IV.3 : Caractéristiques de l'anhydride maléique [Sigma-Aldrich, 2016]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	98,06
Pureté	%	> 95
Solubilité dans l'eau	g/l	402
Température d'ébullition	°C	200.1
Température de fusion	°C	53
Température d'auto-inflammation	°C	477
Densité à 25 °C	-	1.48

B. Le méthacrylate de méthyle (MMA)

Le méthacrylate de méthyle de formule brute $C_5H_8O_2$ est l'ester d'acide méthacrylique et de méthanol (**Figure IV.4**). Il se présente sous la forme d'un liquide inflammable incolore et très volatil à l'odeur caractéristique peu soluble dans l'eau dont les vapeurs forment des mélanges explosifs avec l'air. Il tend à polymériser, surtout s'il contient des impuretés. Le méthacrylate de méthyle est le monomère du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), homopolymère dont la production constitue l'essentiel de son utilisation ; il intervient également dans la production de copolymères tels que le méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS) [Reptox CSST, 2009].

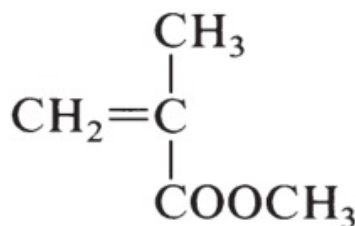


Figure IV.4 : Structure chimique du méthacrylate de méthyle (MMA)

Le méthacrylate de méthyle utilisé dans cette étude pour le greffage du PP est commercialisé est commercialisé sous le Numéro CAS 80-62-6. C'est un liquide transparent, peu volatil, facilement inflammable (point d'éclair = 10 °C) qui dégage une odeur caractéristique. Ses principales propriétés physiques sont données dans le **Tableau IV.4**.

Tableau IV.4 : Caractéristiques du méthacrylate de méthyle [Sigma-Aldrich, 2016]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	100.12
Pureté	%	> 97
Solubilité dans l'eau	g/l	15
Température d'ébullition	°C	101
Température de fusion	°C	-48
Densité à 25 °C	-	0.94

C. Le méthacrylate de glycidyle (GMA)

Le méthacrylate de glycidyle est de formule brute $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$, c'est un ester d'acide méthacrylique et de glycidol (**Figure IV.5**). Sa caractéristique est sa double fonctionnalité due aux groupes méthacrylique et époxy, ce dernier est capable de différentes transformations chimiques à la fois dans les polymères. Le greffage du GMA à différents matériaux polymères améliore leurs caractéristiques mécaniques, optiques adhésives et chimiques.

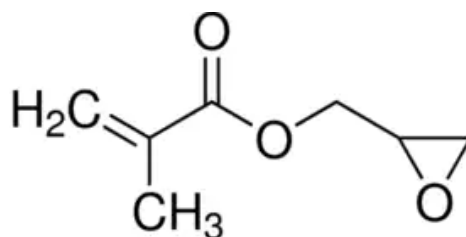


Figure IV.5 : Structure chimique du méthacrylate de glycidyle (GMA)

Le méthacrylate de glycidyle utilisé dans cette étude pour le greffage du PP est commercialisé sous le Numéro CAS 106-91-2. Il s'agit d'un liquide visqueux, incolore et transparent à température ambiante, qui dégage une forte odeur d'ester et de fruit. Ses principales propriétés physiques sont données dans le **Tableau IV.5**.

Tableau IV.5 : Caractéristiques du méthacrylate de glycidyle [Sigma-Aldrich, 2016]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	142.15
Pureté	%	> 97
Solubilité dans l'eau	g/l	50
Température d'ébullition	°C	189
Température de fusion	°C	<-60
Densité à 25 °C	-	1.07

IV.2.3.2.. L'amorceur radicalaire : Peroxyde de dicumyle (DCP)

Le choix de l'amorceur radicalaire est en fonction des conditions du procédé de transformation, où les températures sont de l'ordre de 130 et 200 °C. Les deux principaux facteurs considérés sont le temps de demi-vie qui n'est qu'une mesure de la vitesse de décomposition, définie par le temps où, la quantité de peroxyde diminue de moitié et la nature chimique de l'amorceur radicalaire. En pratique, on utilise les générateurs de radicaux libres dans des conditions où leur durée de demi-vie ($t_{1/2}$) est de l'ordre de 10 h). Le choix d'un amorceur qui génère des radicaux alcoxyles est une voie pour minimiser la réaction secondaire d'homopolymérisation du monomère de greffage. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfines sont préférentiellement des peroxydes. L'étude bibliographique a mis en évidence que parmi les peroxydes les plus utilisés est le DCP. Cet amorceur présente l'avantage de se décomposer même sous l'action de la chaleur et de la lumière. En effet, plus la température augmente plus la réaction de scission scission- β est favorisée. Il est donc souhaitable de travailler aux plus basses températures possibles afin d'orienter la décomposition de l'amorceur principalement vers la formation de radicaux alcoxyles pour l'abstraction d'atome d'hydrogène [Vignes, 1998].

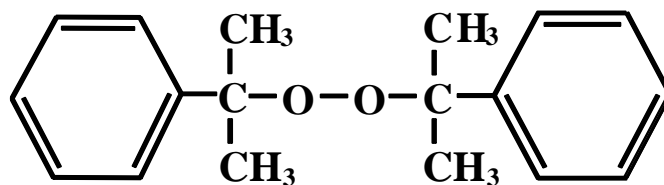


Figure IV.6: Structure chimique du peroxyde de dicumyle (DCP)

Le DCP utilisé dans cette étude comme amorceur radicalaire est vendu sous le Numéro CAS 80-43-3. Il est issu de la réaction entre le 2-phényl-2-propanol avec le mélange peroxyde d'hydrogène/urée à 35 °C en présence d'un acide minéral. C'est un solide granulaire qui se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée, d'odeur caractéristique, pratiquement insoluble dans l'eau, mais bien soluble dans les alcools et la plupart des solvants organiques [Sigma-Aldrich, 2016]. Le **Tableau IV.6** résume les caractéristiques les plus générales du DCP telles que décrites par le fournisseur.

Tableau IV.6 : Caractéristiques du peroxyde de dicumyle [Sigma-Aldrich, 2016]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	270.37
Pureté	%	> 98
Solubilité dans l'eau	mg/l	0.4-2
Densité à 25 °C	-	1.56
Température de décomposition	°C	130
Température d'ébullition	°C	31
Température de fusion	°C	39-41
Temps de demi-vie, $t_{1/2}$ à 110°C	h	25

IV.2.4. La silice (SiO₂)

La silice est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (**Figure IV.7**). Ce type de silice est généralement cristallin alors que les silices synthétiques utilisées dans le milieu industriel, sont amorphes. D'ailleurs, contrairement aux silices naturelles cristallines qui exposent une surface spécifique équivalente à leur surface géométrique, les silices synthétiques amorphes présentent des surfaces spécifiques importantes compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. C'est pourquoi elles sont largement utilisées [Vansant, 1995].

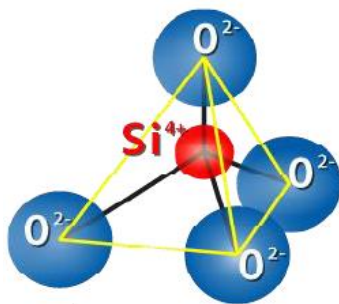
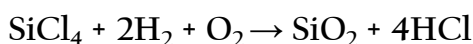


Figure IV.7: Forme tétraédrique [SiO₄] [Vansant, 1995]

La silice utilisée de ce travail est une silice pyrogénée pulvérulente obtenue en faisant brûler à haute température (plus de 1000°C) du tétrachlorure de silicium SiCl₄ dans une flamme d'hydrogène H₂ riche en oxygène O₂ :



La silice pyrogénée présente en surface des groupements silanols qui la rendent de ce fait hydrophile avec une grande énergie de surface (supérieure à 72 mJ/m²). Ces groupements chimiques pourront donc être à l'origine des interactions entre les agrégats de silice et les chaînes polymère du milieu [Van Der Voort, 1997].

Dans ce travail la silice utilisée est une poudre blanche, pyrogénée amorphe, référencée sous le numéro CAS S5130, obtenue auprès de «Sigma-Aldrich». Le **Tableau IV.7** résume les caractéristiques les plus générales de la silice telles que décrites dans la fiche technique.

Tableau IV.7 : Caractéristiques de la silice [Sigma-Aldrich, 2016]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	60.08
Pureté	%	99.8
Densité à 25 °C	-	2.3
Taille des particules	nm	7
Surface spécifique	m ² /g	395 ± 25
pH (à 4 %)	-	3.7-4.7

IV.2.5. Les agents de couplage organosilanes

Les agents de couplage sont des substances qui sont employées en petite quantité formant des ponts moléculaires où est établi un lien covalent à l'interface de deux substrats qui sont habituellement mais pas exclusivement une charge inorganique et une matrice polymérique

organique. L'agent de couplage est un composé, dont sa présence à l'interface de la charge et du polymère augmente remarquablement l'adhérence entre les deux constituants. Parmi les agents de couplage utilisés pour les charges de type silice, on a les agents de couplage à base de silane [Xanthos, 1991].

Les organosilanes sont particulièrement adaptés à la modification de la surface de la silice. Ils sont produits via le procédé sol-gel et obtenus à partir des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le terme fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule.

Les silanes utilisés dans cette étude sont tous commercialisés par «Sigma-Aldrich». Les agents de couplages utilisés dans le cadre de ce travail de thèse sont le N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS) et le 3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS).

A. N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS)

Sa désignation commerciale est **Dow Corning Z-6020 (Figure IV.8)** ; c'est un agent de couplage très efficace dans le cas des résines thermoplastiques renforcées par des charges. 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, il agit comme agent de réticulation dans de nombreux systèmes réactifs [Van Der Voort, 1997].

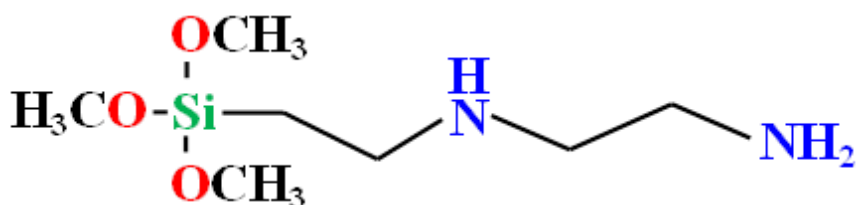


Figure IV.8 : Structure du N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS)

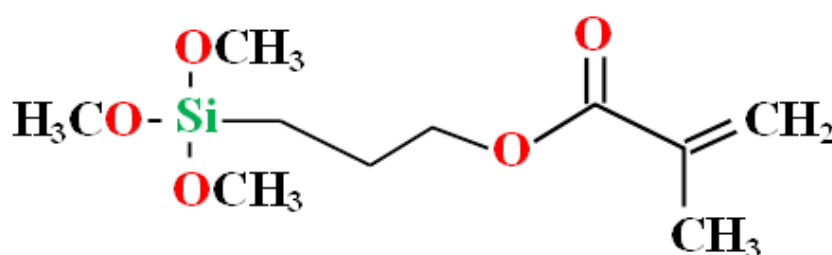
L'AEAPTMS utilisé dans cette étude est commercialisé par «Sigma-Aldrich» sous le numéro CAS 1760-24-3. C'est un liquide transparent incolore ou jaune clair. Il est soluble dans l'eau et les alcools, les cétones et les aromatiques (benzène, toluène et xylène). Les caractéristiques physico-chimiques typiques de L'AEAPTMS sont regroupées dans le **Tableau IV.8**.

Tableau IV.8 : Caractéristiques physiques de l'AEAPTMS [Sigma-Aldrich, 2016]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	222.36
Densité à 25 °C	-	1.028
Pureté	%	97
Solubilité dans l'eau	g/l	miscible
Température d'ébullition	°C	146
Température de fusion	°C	0 °C

B. 3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)

Sa désignation commerciale est **Silquest A-174** (Figure IV.9) ; c'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, ...). Le Silquest A-174 peut améliorer considérablement la résistance mécanique à sec et humide et les propriétés électriques des composites chargés de silice, de verre, de billes de verre, de silicates, de poudres métalliques, d'oxydes métalliques et d'hydroxydes métalliques. C'est un silane particulièrement recommandé pour les adhésifs et les produits d'étanchéité, dans le but d'améliorer l'adhérence à divers substrats [Van Der Voort, 1997].

**Figure IV.9**: Formule structurale du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)

L'MPTMS utilisé dans le cadre de cette étude est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le numéro CAS 2530-85-0. C'est un liquide clair, léger et sensible à la chaleur avec une odeur légèrement sucrée. Il est soluble dans l'eau et les alcools. Les caractéristiques physico-chimiques typiques de L'AEAPTMS sont regroupées dans le **Tableau IV.9**.

Tableau IV.9 : Caractéristiques physiques de l'MPTMS [**Sigma-Aldrich, 2016**]

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	248.35
Densité à 25 °C	-	1.045
Pureté	%	98
Solubilité dans l'eau	-	miscible
Température d'ébullition	°C	190
Température de fusion	°C	0 °C

IV.2.6. Les agents compatibilisants

Les agents compatibilisants utilisés au cours de ce travail ont été tous synthétisés au niveau de notre laboratoire. Il s'agit du polypropylène greffé méthacrylate de méthyle (MMA-g-PP), polypropylène greffé méthacrylate de glycidyle (GMA-g-PP) et polypropylène greffé anhydride maléique (MAH-g-PP). Le protocole de synthèse détaillé des trois agents compatibilisants est présenté dans la **Section IV.4.1**.

IV.2.7. Les solvants et les réactifs

Des solvants tels que le méthanol, l'acétone sont achetés chez «**Merck Chemicals Ltd**». En outre, 0,1 mol/L d'une solution d'acide acétique vendu par «**Sigma-Aldrich**», est utilisée pour ajuster les valeurs du pH. Les deux produits chimiques sont utilisés tels quels sans aucune autre purification préalable

IV.3. Modification chimique de la surface de la silice par les organosilanes

La question de la dispersion des charges dans la matrice est fondamentale pour comprendre les mécanismes qui régissent les propriétés macroscopiques du composite car une dispersion uniforme de la charge modifie les propriétés mécaniques et thermiques des composites.

La silice est appliquée dans plusieurs domaines pour ses propriétés telles que son module, sa surface spécifique et la réactivité de sa surface et ceci avec un taux de charge inférieur à 10 % [**Vansant, 1996**]. Cette amélioration est due à la taille fine des particules qui mène à une grande surface spécifique et une importante interface polymère/charge. Le principal inconvénient des silices amorphes synthétiques pour renforcer le polypropylène est leur caractère hydrophile, qui introduit une incompatibilité avec la matrice hydrophobe.

L'incompatibilité entre les silices et la matrice peut être améliorée par des modifications chimiques ou physiques des silices soit par l'utilisation des agents de traitement de surface ou agents de recouvrement ou par l'ajout d'un compatibilisant approprié. L'interaction entre les composés organiques et la surface de la silice se fait par l'intermédiaire des silanols de surface. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols SiOH [Hancock, 1995].

Les organosilanes doivent permettre d'une part la liaison chimique à la nanoparticule de silice par condensation de leur fonction alkoxy silane avec les silanols de surface, et d'autre part, une caractérisation aisée grâce à leur seconde fonction chimique qui est une sonde spectroscopique.

De ce fait on distingue les silanes mono, bis et trifonctionnels. L'avantage des silanes monofonctionnels est qu'ils se greffent après hydrolyse, sous forme de monocouche et que s'ils se dimérisent en solution ne contribuent plus au greffage ; leur réactivité est faible et ne permet pas d'obtenir des couches denses.

Les silanes bi et trifonctionnels sont plus réactifs, mais par contre ils peuvent éventuellement se polycondenser en solution avant le greffage. Ce qui peut générer la formation de multicouches où l'accessibilité aux fonctions réactives devient limitée. Ce phénomène de polycondensation est considérablement réduit lorsque l'on travaille dans un milieu mixte eau-solvant organique [Torry, 2006]. 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 réaction

Dans cette étude le protocole de fonctionnalisation de la silice avec des silanes a été réalisé dans un mélange binaire (méthanol/eau) à raison 50/50 et le silane est hydrolysé en milieu acide (pH = 3) en utilisant de l'acide acétique. Environ 10 % en poids de chaque silane a été introduit dans 300 ml du mélange : La suspension est agitée vigoureusement pendant 3 h à 60 °C. La seconde étape est la dispersion de la charge : 2 g de nano-SiO₂ ont été ajoutés à la solution et la réaction de greffage a été réalisée sous agitation vigoureuse pendant 5 h à 80 °C durant laquelle le silane est susceptible de s'adsorber à la surface. Le produit a ensuite été filtré et lavé avec du méthanol puis à l'eau distillée chaude à plusieurs reprises afin d'éliminer le silane en excès. Le produit récupéré est séché dans une étuve sous vide à 120 °C pendant

3 h afin de promouvoir l'ancrage covalent du silane sur la surface minérale et d'évacuer l'eau et/ou les traces de méthanol issus de la réaction de condensation. La masse récupérée est broyée dans un mortier d'agate et tamisée à 200 mesh pour finalement la stocker à l'abri de toute contamination. Les échantillons modifiés préparés à partir des silanes sont désignés ci-dessous par AEAPTMS-SiO₂ et MPTMS-SiO₂. La **Figure IV.10** donne l'organigramme des différentes étapes d'imprégnation de la silice par les organosilanes. La **Figure IV.11** donne à titre d'exemple le protocole expérimental de fonctionnalisation de la silice par le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

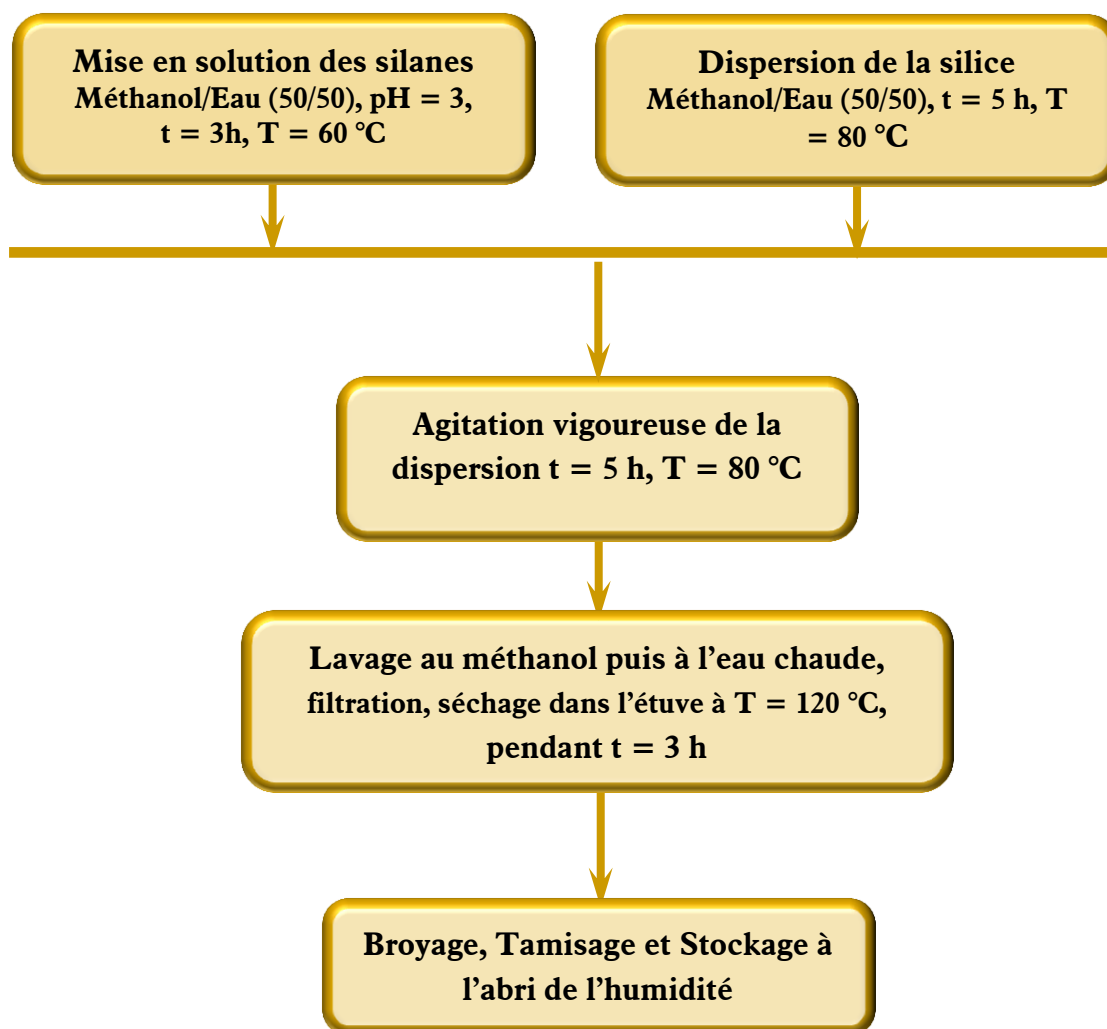


Figure IV.10: Différentes étapes de fonctionnalisation de la silice par les organosilanes

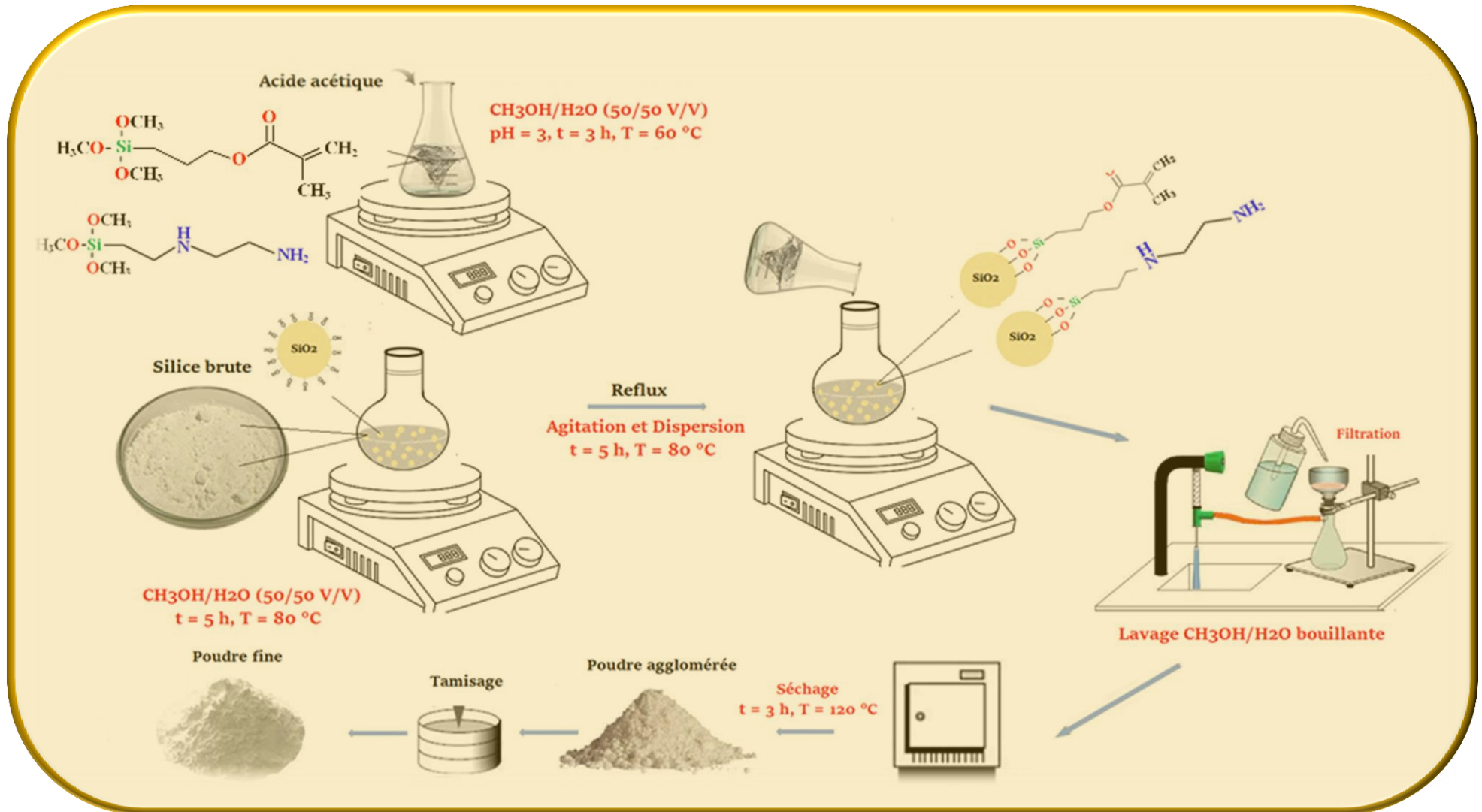


Figure IV.11 : Protocole expérimental d'imprégnation de la silice par le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS)

IV.4. Mise en œuvre et préparation des échantillons

IV.4.1. Préparation des compatibilisants

Les réactions de greffage sur le PP ont été effectuées à l'état fondu dans un mélangeur interne en utilisant un **Plastograph TM PL2100** (BRABENDER[®], Duisbourg, Germany). Dans une expérience typique, 0,1 % en poids de DCP et 2 % en poids de monomères de greffage ont été incorporés dans la chambre de mélange préchauffée à 200 °C pendant 8 minutes à une vitesse constante de 30 tr/min. Enfin, le produit obtenu a été retiré de la chambre du plastograph, refroidi, solidifié et granulé. A la fin de la réaction, le produit récupéré est soumis à un broyage puis purifié dans du xylène à ébullition pendant 24 h pour éliminer tout monomère n'ayant pas réagi. Finalement, le PP greffé a été séché sous vide à 60 °C. Les PP greffés par les différents monomères MMA, GMA et MAH ont été désignés respectivement par : MMA-g-PP, GMA-g-PP et MAH-g-PP.

IV.4.2. Elaboration de mélanges composites

Il s'agit de mélanges « non miscible » PP/EPR c'est-à-dire des mélanges en phases séparées. De plus, les phases n'interagissent pas chimiquement et ne permettent donc pas de créer des liaisons covalentes renforçant l'adhésion des deux phases [Doufnoune, 2017]. Une alternative serait d'ajouter aux mélanges des agents compatibilisants afin d'améliorer le lien entre les deux constituants. La façon la plus efficace de modifier la morphologie d'un mélange non miscible est de modifier la quantité relative de chacun des polymères dans le mélange. Si le PP est le composant prédominant, il constitue la phase continue contenant des particules d'EPR, tandis qu'avec une quantité élevée d'EPR, la structure s'inverse et le matériau devient un EPR renforcé par des particules de PP.

Un des facteurs dont dépend cette interaction est l'activité chimique à la surface des particules de charge. En effet, cette dernière doit être compatible avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. Pour améliorer l'interaction matrice-silice on utilise des compatibilisants [Mnif, 2010]. Ainsi, dans ce travail, les investigations porteront sur la variation des propriétés mécaniques des mélanges PP/EPR non seulement en fonction de la fonctionnalisation de la charge mais aussi en fonction de l'utilisation ou non d'agents compatibilisants.

Les composites ont été réalisés en deux étapes. Les mélanges maîtres ont été produits en dispersant la silice vierge ou la silice fonctionnalisée (AEAPTMS-SiO₂) et (MPTMS-SiO₂) avec l'agent compatibilisant dans le Brabender à 190 °C pendant 12 min. à une vitesse de

rotation de 30 tr/min. Ensuite, les mélanges-mâtres ont été malaxés avec le PP/EPR (90/10) pendant 10 min à 200 °C et une vitesse de rotation de 40 tr/min. Les échantillons obtenus sont ensuite broyés et conservés dans des sacs en plastiques.

Les formulations ont été préparées de telle sorte que tous les composites PP/EPR/SiO₂ contenaient respectivement 1 % en poids de nanocharge et 20 % en poids d'agents compatibilisants. Les mélanges élaborés ont été broyés et soumis à une compression sur une presse hydraulique type **CONTROLAB** à 200 °C. Après 2 minutes de chauffage, les échantillons ont été maintenus à une pression de 190 kg/cm² pendant 4 min. pour obtenir des éprouvettes standard destinées à des essais de traction et de choc. Ensuite ils ont été refroidis à l'air libre à la température ambiante. La **Figure IV.12** donne les étapes d'élaboration des différents matériaux étudiés. La composition des différents mélanges et composites réalisés sont répertoriées dans le **Tableau IV.10** qui résume toutes les préparations des mélanges et des nanocomposites avec leurs désignations respectives.

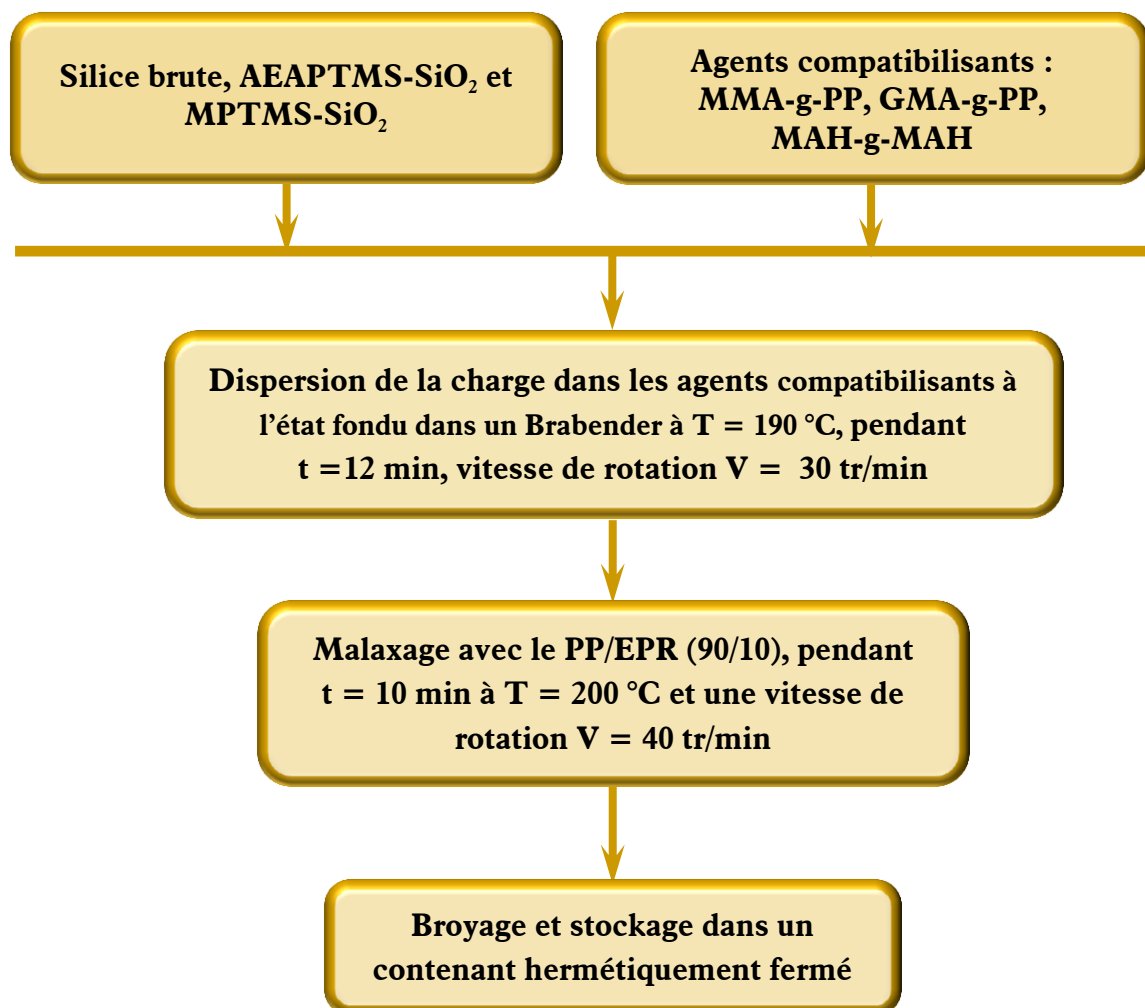


Figure IV.12: Les étapes d'élaboration des différents mélanges et matériaux composites

Tableau IV.10 : Récapitulatif des différentes compositions, et codes des mélanges et des composites préparés

Formulations	PP/EPR (%)	MMA-g-PP (%)	GMA-g-PP (%)	MAH-g-PP (%)	SiO ₂ (%)	AEAPTMS-SiO ₂ (%)	GPTMS-SiO ₂ (%)	Codes
PP	100	0	0	0	0	0	0	F0
PP/EPR	100	0	0	0	0	0	0	F1
PP/EPR/MMA-g-PP	80	20	0	0	0	0	0	F2
PP/EPR/GMA-g-PP	80	0	20	0	0	0	0	F3
PP/EPR/MAH-g-PP	80	0	0	20	0	0	0	F4
PP/EPR/SiO ₂	99	0	0	0	1	0	0	F5
	99	0	0	0	0	1	0	F6
	99	0	0	0	0	0	1	F7
PP/EPR/MMA-g-PP/SiO ₂	79	20	0	0	1	0	0	F8
	79	20	0	0	0	1	0	F9
	79	20	0	0	0	0	1	F10
PP/EPR/GMA-g-PP/SiO ₂	79	0	20	0	1	0	0	F11
	79	0	20	0	0	1	0	F12
	79	0	20	0	0	0	1	F13
PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂	79	0	0	20	1	0	0	F14
	79	0	0	20	0	1	0	F15
	79	0	0	20	0	0	1	F16

IV.5. Techniques de caractérisation

IV.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. C'est une technique de caractérisation qualitative de la chimie des silices permettant de mettre en évidence les réactions possibles entre les hydroxyles superficiels et l'agent de couplage. Le matériau exposé à un rayonnement infrarouge présente des bandes d'absorption dont les nombres d'ondes sont caractéristiques de la nature et de la fréquence de vibration ou de rotation des liaisons chimiques dont elles sont le siège [Bellamy, 1994]. Le dépôt de l'agent de couplage sur la silice est analysé en transmission à partir des pastilles silice/KBr. La technique consiste à mélanger intimement l'échantillon avec le bromure de potassium anhydre grade spectroscopique et les pastiller dans un moule sous une pression d'environ 6 tonnes/cm².

Les spectres IRTF des échantillons ont été enregistrés dans un intervalle de 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ et un signal moyen de 16 balayages. Les échantillons de nano-SiO₂ vierge et traitée ont été compactés à l'aide d'une presse hydraulique puis les spectres IRTF ont été enregistrés en mode transmission à l'aide d'un spectromètre **JASCO-IR**. La spectroscopie IRTF a été également indispensable pour confirmer les réactions de greffage de MMA, GMA et MAH sur le polypropylène. Un spectromètre **SHIMADZU 8400S** a été utilisé pour enregistrer les spectres IRTF obtenus à partir des échantillons comprimés en films minces à l'aide d'une presse hydraulique **CONTROLAB** fonctionnant à 200 °C et sous une pression de 180 kg /cm².

IV.5.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Cette technique d'analyse permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle en platine accrochée à une balance de précision. Ensuite, elle est introduite dans un four pour soumettre l'échantillon à un cycle de température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à un maximum de 1000 °C, Le logiciel de traitement des données de l'appareil permet d'acquérir l'évolution de la masse en % et de la dérivée de la perte en masse par rapport à la température en fonction de la température au sein du four. Elle doit permettre de déterminer avec précision les taux de charge contenus dans les échantillons [Garin, 1999].

Les essais de dégradation thermique sont effectués sur un appareil **NETZSCH STA 449C** dans la gamme de température 25 °C – 580 °C à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère d'azote.

IV.5.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les changements de l'état physique d'un matériau tel qu'une fusion ou une transformation structurale s'accompagnent de variations d'enthalpie, induisant soit un dégagement soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage est conçue pour déterminer ces variations en mesurant le flux de chaleur entre l'échantillon et une référence dans le four. La technique consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et un creuset de référence au cours d'un échauffement programmé ; la courbe comporte des pics, à chaque pic correspond une transformation. De plus, la chaleur consommée ou dégagée par la transformation peut être déduite directement de l'aire sous le pic [Choudhary, 1991].

L'analyse calorimétrique différentielle mesure le flux de chaleur entre l'échantillon et une référence dans le four. Cette différence de température est proportionnelle à :

- La variation d'enthalpie ;
- La capacité calorifique de l'échantillon ;
- La résistance thermique entre les sondes de température de l'échantillon et de la référence.

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage de notre étude ont été menées sur un calorimètre type **NETZSCH**, l'appareil a été étalonné avec de l'indium comme matériau de référence (une capsule vide). Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec un débit de 30 cm³/min. Les polymères examinés ont été analysés à la même vitesse de balayage et dont leur poids est compris entre 10 et 15 mg. Les températures de fusion et de cristallisation ont été enregistrées. Les échantillons ont été chauffés à une température de 200 °C maintenue pendant 5 min. à une vitesse de 10 °C/min. Ensuite les échantillons ont été refroidis à 0 °C puis réchauffés à 200 °C en gardant la même vitesse (10 °C/min). Les échelles de température et de flux thermique ont été calibrées en utilisant des échantillons d'indium et de zinc de pureté élevée. Les courbes de fusion de la deuxième étape ont été enregistrées. Les températures de fusion (T_f) ont été prises comme température correspondant aux valeurs du pic de l'endotherme en fusion. Le degré de cristallinité a été calculé comme le rapport des enthalpies de fusion et la fraction massique de PP (w_{PP}) dans le mélange :

$$X_c = \frac{\Delta H_f^{obs}}{w_{PP} \Delta H_f^0} \cdot 100 \quad [IV.1]$$

Où : ΔH_f^{obs} est l'enthalpie de fusion mesurée, ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion idéale d'un PP cristal parfait.

IV.5.4. Détermination des propriétés mécaniques

IV.5.4.1. Propriétés en traction uniaxiale

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Cet essai consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et aussi à mesurer l'allongement. 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 et s'exprime en MPa.

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ [MPa]} \quad [IV.2]$$

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:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \text{ [%]} \quad [IV.3]$$

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 :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]} \quad [IV.4]$$

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 [Billon, 2015].

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. Les propriétés de traction des matériaux ont été effectuées aux conditions normales de température et de pression conformes aux normes **ASTM D638-14** en utilisant une machine **INSTRON MTS 500** à la vitesse d'étirement des échantillons de 50 mm/min. Les essais de la résistance à la traction, le taux d'allongement à la rupture et le module d'élasticité sont enregistrés. Les dimensions des éprouvettes de traction selon la norme ASTM D-638-14 sont représentées par la **Figure IV.13**.

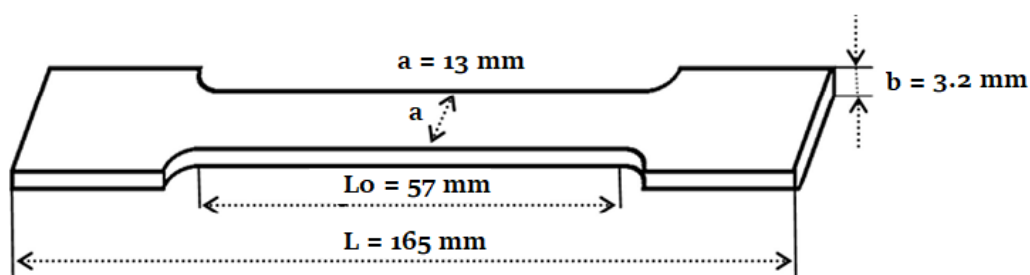


Figure IV.13 : Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme [ASTM D638-14]

IV.5.4.2. Propriétés de résistance au choc « Impact Izod »

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesurer l'énergie totale à la rupture.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil type **CEAST modèle 9050** selon les spécifications de la norme **ASTM D256-88** et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon la norme ASTM D256-88 d'après la **Figures IV.14**, 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 réalisée sur un appareil automatique type **CEAST Notchvis** avec un angle de $45^\circ \pm 1^\circ$. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 1,8 kg délivrant une énergie absorbée au cours du choc de 7,5 kJ à une vitesse de 2,88 m/s. Les valeurs obtenues sont la moyenne de cinq mesures.

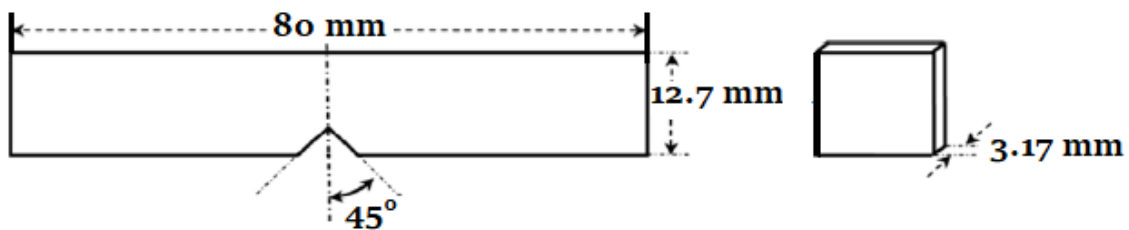
La résistance sur barreau entaillé (a_K) à pour valeur :

$$a_K = \frac{A_K}{b \cdot h_K} \text{ [J]} \quad \text{[IV.5]}$$

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

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

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



Figures IV.14 : Dimensions des éprouvettes de résistance au choc selon la norme **[ASTM D256]**

IV.5.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon. Ce faisceau est ensuite condensé sur l'échantillon, puis projeté sur un écran fluorescent. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une partie de son énergie est absorbée par le matériau **[Lecomte, 2002]**.

La caractérisation morphologique des échantillons par cette technique est réalisée sur les facettes de fracture obtenue à basse température, en utilisant l'azote liquide dans l'objectif de connaître la répartition et la taille des charges et de l'élastomère introduites dans les échantillons dans la matrice. Notons que les échantillons des polymères sont souvent métallisés afin de les rendre conducteurs avant d'être mis dans le microscope sous vide.

La morphologie des échantillons a été examinée par un microscope électronique à balayage en utilisant un appareil type Quanta 200 à une tension d'accélération de 10 kV. L'observation est réalisée sur des surfaces de rupture d'éprouvettes recouvertes par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or après fracture à très basse température (conditionnement dans l'azote liquide) pour éviter toute déformation plastique lors de la rupture.



Chapitre V

Résultats et Discussion

Chapitre V

Résultats et Discussion

V.1. Introduction

Dans cette étude, nous avons cherché à développer de nouvelles formulations pour améliorer le comportement mécanique et la stabilité thermique des systèmes ternaires PP/EPR/SiO₂. La silice servirait à augmenter le module alors que la phase élastomérique EPR aurait pour rôle l'augmentation de la ductilité et des propriétés chocs. Ce travail a donc pour but d'examiner les effets de la fonctionnalisation chimique de la silice et de la compatibilisation afin d'atteindre une bonne dispersion à la fois de la phase EPR et de la silice au sein de la matrice et globalement optimiser les propriétés mécaniques.

La plupart des mélanges polymères sont généralement immiscibles et incompatibles à cause de leur faible entropie de mélange, un moyen courant d'y remédier, consiste à ajouter un compatibilisant pour réduire la tension interfaciale, augmenter l'adhérence, stabiliser la morphologie du mélange et obtenir de meilleures propriétés. En effet, il faut agir à l'interface et créer des interactions pour augmenter l'adhésion entre les phases [Tam, 1996].

L'incorporation de charges minérales au sein d'une matrice polymère en modifie largement sa microstructure et par la suite son comportement lors de sollicitations mécaniques, on observe de nombreux avantages, comme une augmentation du module élastique en traction ou en flexion. A l'inverse, l'ajout de charges a des conséquences sur d'autres propriétés comme la fluidité ou l'allongement à la rupture. Les effets de ces charges dépendent fortement de leur forme, de la taille des particules, de la taille des agrégats, des caractéristiques de surface (fonctionnalisation) et du degré de dispersion au sein de la matrice polymère [Chen, 2009].

D'après Reynaud [Reynaud, 2001], Des essais en traction ont permis d'apprécier la transition ductile-fragile de ce type de nanocomposite. Il semble que pour les nanocomposites chargés de silice le taux de renfort va jouer un rôle important, l'introduction d'une quantité importante de renfort conduit à la perte du caractère ductile. Le composite chargé à 15 % en poids casse ainsi de manière quasi-fragile, ce qui peut être expliqué par des phénomènes de décohésion et de cavitation autour des particules inorganiques. Suite à ses travaux, il a remarqué que le module de Young caractéristique de la rigidité augmente avec le taux de renfort sur des polymères chargés de nanoparticules de silice.

La plupart des charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères ce qui nécessite la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques, afin d'en moduler les propriétés physiques et/ou chimiques de façon contrôlée. L'addition de l'agent de couplage améliore l'adhérence à l'interface des deux phases, ce qui assure un meilleur transfert de contrainte. Son rôle réside aussi dans la diminution de la tension interfaciale entre les différentes phases, ce qui favorise une meilleure dispersion [Bugnicourt, 2007].

V.2. Greffage de la silice par les organosilanes

V.2.1. Introduction

Pour la modification de la silice, il a été question de deux organosilanes commerciaux possédant différentes fonctionnalités. En effet, en plus de leur fonction silane, ces agents 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 les macromolécules pour modifier les propriétés physico-chimiques de la silice permettant d'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 autre [Pukanszky, 1999].

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 la réactivité de sa surface. Ces caractéristiques peuvent être combinées à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques de sa surface [Janca, 1992].

V.2.2. Modification de la silice par les organosilanes

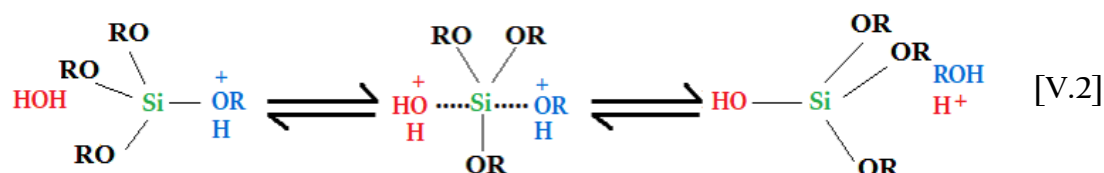
Parmi les molécules qui peuvent être utilisées pour modifier la surface de la silice, les organosilanes, Ces composés organométalliques ont l'avantage par rapport aux composés

organiques de pouvoir se lier par plusieurs mécanismes. Les molécules d'alkoxysilanes présentent l'avantage de se lier de façon covalente à la surface des silices. Il est même possible de recouvrir la totalité de la surface et de modifier complètement les propriétés. En ce qui concerne le mécanisme général de greffage des agents de couplage de type alkoxysilanes à la surface de la silice en solution aqueuse, il a été montré qu'il pouvait être décrit en deux étapes :

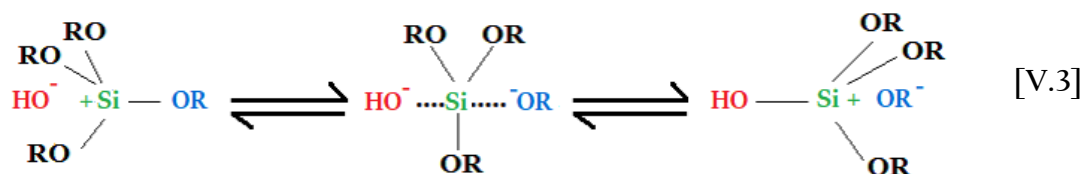
Étape 1 : La réaction d'hydrolyse en solution aqueuse conduit, d'une part, à la formation de silanols et, d'autre part, à l'alcool correspondant au groupe alcoxy (équation V.1). En effet, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont catalysées par un pH acide ou basique.



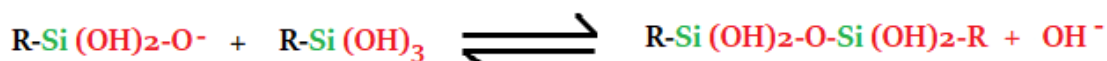
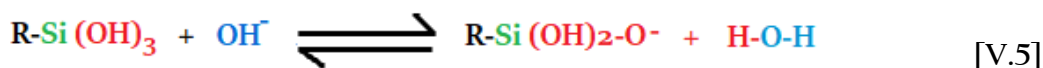
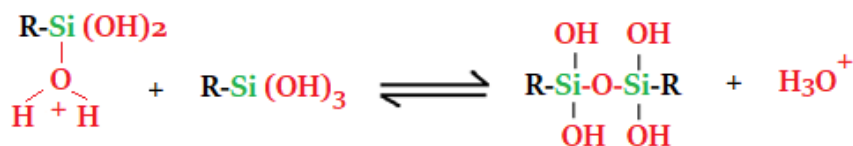
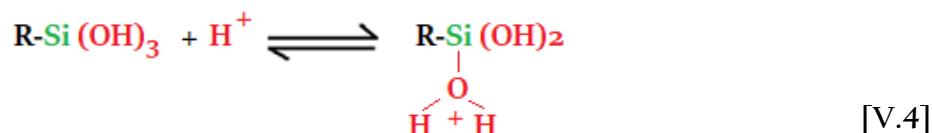
En milieu acide, un groupement alcoxyde est facilement protoné, ce qui rend le silicium plus électrophile et facilite l'attaque d'une molécule d'eau. Celle-ci va prendre une charge partielle positive au contact du silicium diminuant ainsi la charge portée par l'alcoxyde protoné. Le groupement alcoxyde sera alors un bien meilleur groupe partant et un hydroxo- alcoxyde de silicium sera obtenu comme montré dans l'équation V.2.



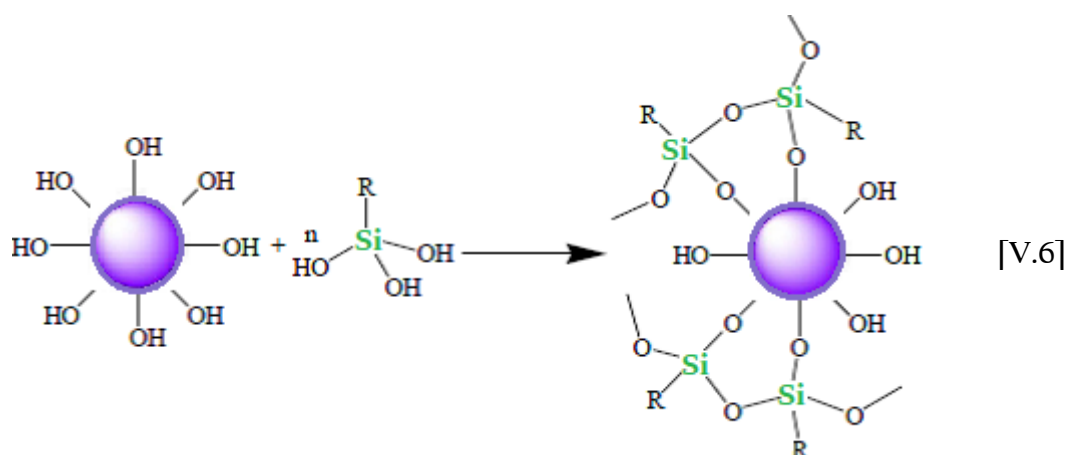
En milieu basique, Iler [Iler, 1998] a proposé un mécanisme réactionnel de type S_N2 : l'ion hydroxyle OH^- attaque le silicium en tant qu'agent nucléophile et provoque le départ d'un groupement alcoxyde (équation V.3).



Pour un pH inférieur ou supérieur à 2,5, les silanols seront respectivement protonés ou déprotonés. 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.



Etape 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** [Iler, 1998].

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 a fait l'objet de notre étude.

Sananes [Sananes, 2018] a étudié l'évolution de la morphologie de la couche d'AEAPTMS en fonction de la température pour l'AEAPTMS N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS). En effet, Les paramètres expérimentaux sélectionnés n'ont pas permis d'obtenir une monocouche auto-alignée. Cela s'explique par le fait que les amines de la molécule d'AEAPTMS peuvent se lier faiblement avec les silanols de surface de la silice et d'autres alcoxysilanes, ce qui favorise la désorganisation de la couche et donne lieu à des couches très épaisses. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche élaborée avec la température et la durée indique que la condensation des alcoxysilanes est favorisée à des températures élevées. Une évolution de la morphologie est proposée en fonction de la température dans la **Figure V.1**.

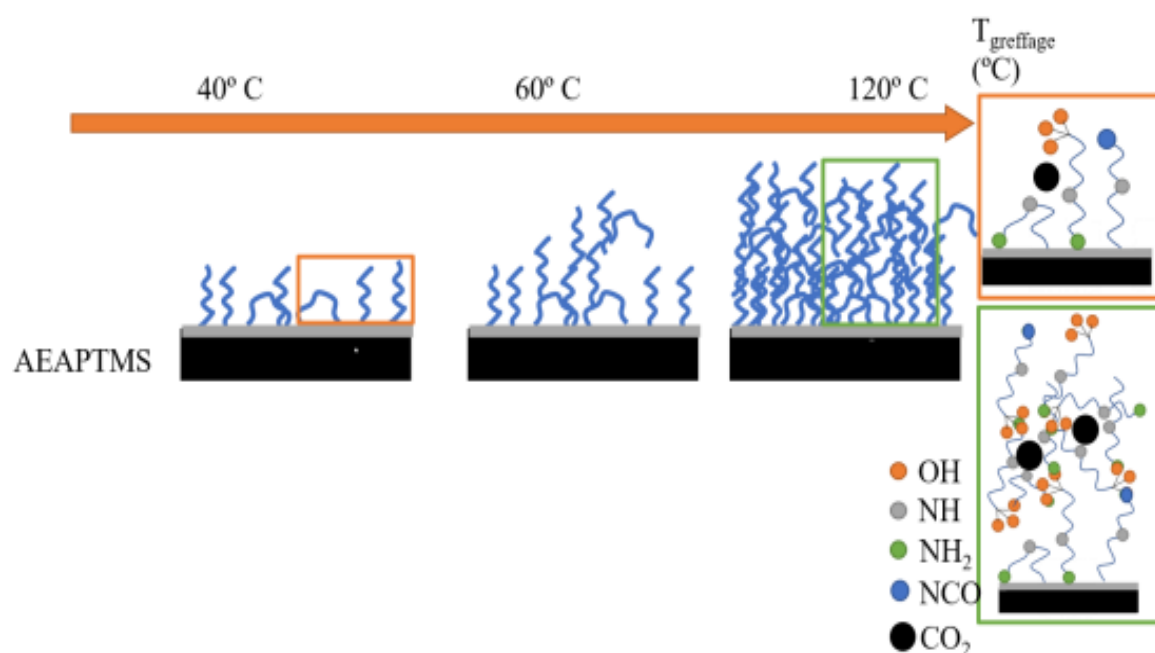


Figure V.1: Proposition d'évolution de la morphologie de la couche d'AEAPTMS en fonction de la température [Sananes, 2018]

Elle a constaté que L'AEAPTMS, avec deux groupements amine, se lie à la surface de la silice à travers la réaction de silanisation mais le groupement amine en bout de chaîne intéragit aussi avec les silanols, le tout menant à une structure polycondensée.

Dans cette étude l'investigation a porté sur la silice modifiée par le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS) et le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS).

Ils ont été sélectionnés 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 et la compatibilisation sur les variations des propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des matériaux élaborés.

V.2.3. Analyse IRTF de la silice vierge et ses dérivées modifiées

La **Figure V.2** illustre les spectres IRTF des particules de nano-SiO₂ vierge et des silices modifiées à savoir : AEAPTMS-SiO₂ et MPTMS-SiO₂. Sur la **Figure V.2 (a)**, on remarque une bande large caractéristique centrée à 3470 cm⁻¹ qui est due aux hydroxyles des molécules d'eau physisorbées et au groupement silanols de la surface de la silice (**OH vicinal**) alors que les silanols vicinaux induisent dans la même région des interactions inter et intramoléculaires communément appelées les hydrogènes liés.

Une bande d'absorption nette observée à 3750 cm⁻¹ est attribuée aux groupes hydroxyles libres et la présence d'une autre bande plus faible à 963 cm⁻¹ est associée aux groupes Si-OH libres de la surface (**OH isolé et géminé**). Ce résultat suggère que les molécules d'eau physisorbées et les groupes OH isolés ont réagi efficacement avec les molécules de silane. La bande d'absorption à 1636 cm⁻¹ correspond aux molécules d'eau adsorbées avec leurs groupes hydroxyles à la surface du minéral.

Une importante bande d'absorption observée à 1080 cm⁻¹ est également attribuée aux vibrations d'étirement asymétrique du groupe **Si-O-Si**. Les bandes d'absorption situées aux environs de 806 et 462 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations d'étirement symétrique et aux vibrations en mode flexion des groupements **Si-O-Si** et **Si-O**, respectivement [**Pop, 1986, Migliorini, 2000**].

Le spectre de l'AEAPTMS-SiO₂ sur la **Figure V.2 (b)** présente deux fortes bandes à 2930 et 2842 cm⁻¹ correspondant aux bandes d'étirement asymétrique et symétrique de CH₂ des fragments aminopropyle et aminoéthyle, respectivement. Dans ce cas, il est à noter que les groupements hydrophobes tels que CH₃ et CH₂ 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} . De plus, la bande observée à 1569 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de flexion des amines primaires N-H, 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. La bande située à 1130 cm^{-1} associée aux vibrations d'allongement de la structure polysiloxane (**Si-O-Si**) fortement condensé, indique une fois de plus le dépôt de l'agent de couplage silane sur la surface des particules de nano-SiO₂.

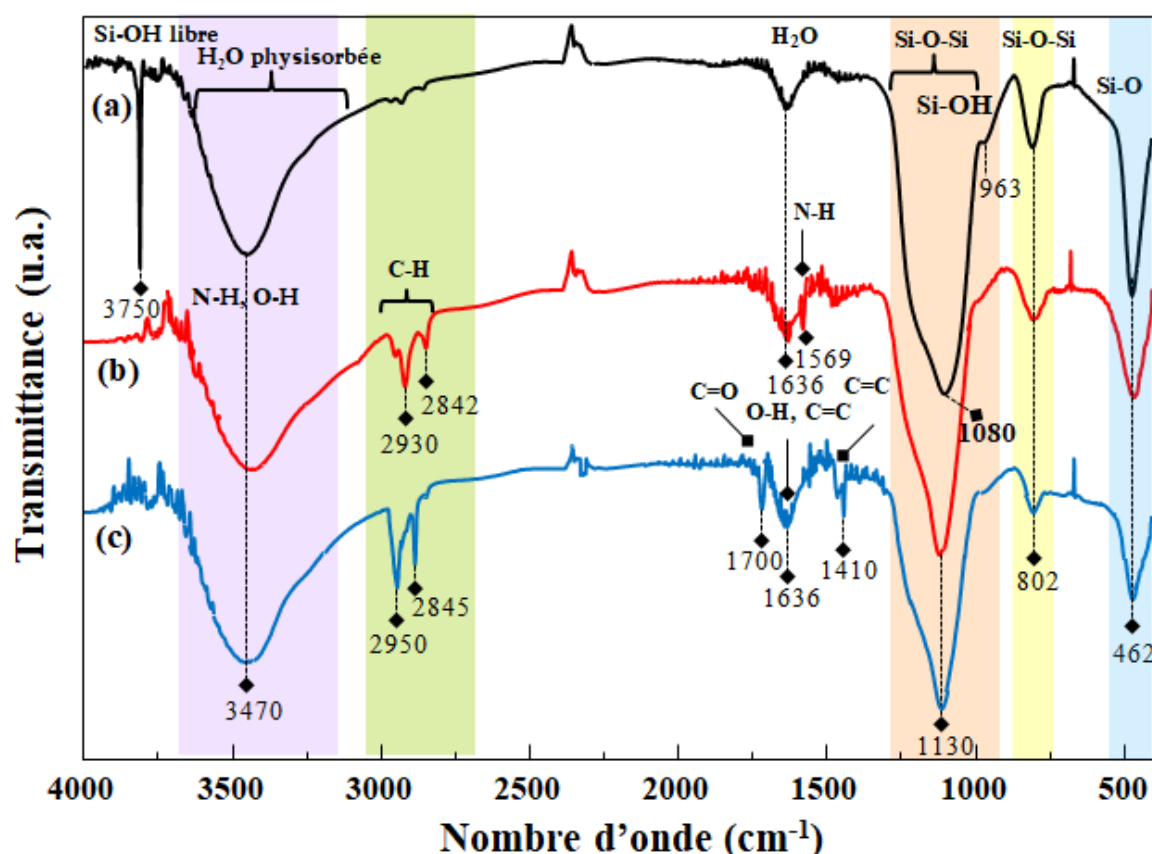


Figure V.2 : Spectres IRTF de : (a) SiO₂, (b) AEAPTMS-SiO₂ et (c) MPTMS-SiO₂

L'adsorption des silanes aminofonctionnels en tant que structures de poids moléculaire élevé a également été confirmée dans d'autres travaux, selon la littérature cette adsorption est probablement due au rôle catalyseur du groupe amino dans le processus d'adsorption [Ramier, 2007]. Tous ces résultats confirment l'efficacité de la silanisation et sont en bon accord avec ceux rapportés par Culler et al. [Culler, 1986] et Chiang et al. [Chiang, 1980] qui ont étudié l'adsorption de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sur la surface du verre ainsi que Doufnoune et al. [Doufnoune, 2008], 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

[Culler, 1986 & Chiang, 1980] 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'oligomères silanes.

Pour le spectre MPTMS-SiO₂ donné sur la **Figure V.2 (c)**, la même bande à 1130 cm⁻¹ attribuée à la structure **Si-O-Si** est très nette. La similarité avec le spectre IRTF de AEAPTMS-SiO₂ confirme que la même structure est obtenue à la surface des particules de nano-SiO₂. C'est pour cette raison que seules les bandes d'absorption caractérisant leurs différences principales seront notées [Chiang, 1980].

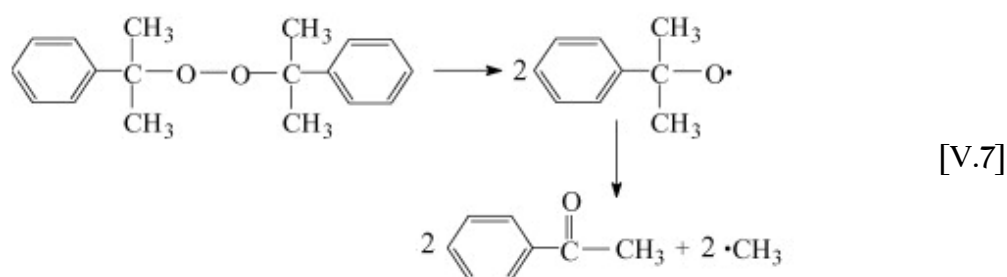
Lorsque la silice est modifiée par réaction avec le silane MPTMS, on constate une diminution de la bande d'absorption des O-H et l'apparition de deux bandes vers 2950 et 2845 cm⁻¹ caractéristiques des liaisons C-H des groupements méthyles et méthylènes présents dans la structure de l'agent de couplage. Les bandes à 1636 et 1410 cm⁻¹ sont attribuées à l'élongation des liaisons C=C des groupes méthacrylate et vinyle, respectivement. Ces deux bandes confirment ainsi la présence du silane MPTMS sur la silice. La bande caractéristique du carbonyle contenu dans le groupement méthacryloxy apparaît à 1700 cm⁻¹ prouve la présence des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires à surface de la silice et les groupements carbonyles, confirmant la forte densité du système MPTMS-SiO₂ [Bellamy, 1994].

V.3. Greffage radicalaire du polypropylène par les monomères fonctionnels insaturés

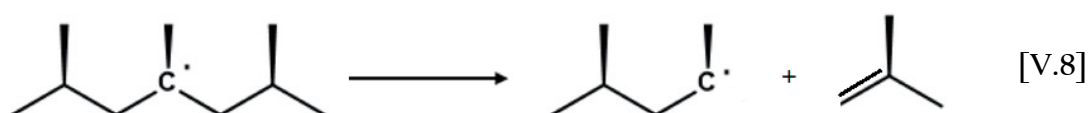
V.3.1. Introduction

Ces dernières années, un grand intérêt pratique s'est fait ressentir pour le greffage de monomères insaturés (vinyliques) sur des polyoléfines. Cependant, à cause de leur nature non polaire et de leur manque de fonctionnalité, les polyoléfines sont très résistantes à la formation de liaisons chimiques latérales. Ce greffage peut être réalisé en milieu solvant inerte mais la méthode la plus répandue pour modifier chimiquement les polyoléfines par extrusion réactive est le greffage radicalaire. Ce procédé implique en général la combinaison d'un amorceur radicalaire (le plus souvent un peroxyde) et d'un monomère avec la polyoléfine.

Le greffage radicalaire de monomères vinyliques sur une polyoléfine telle que le polypropylène est généralement amorcé par des radicaux alcoyles formés par la décomposition thermique d'un peroxyde. Par exemple l'équation V.7 illustre la décomposition thermique du peroxyde de dicumyle. Le radical alcoyle ainsi formé est particulièrement réactif pour l'abstraction d'atomes d'hydrogène des liaisons C-H des chaînes hydrocarbonées du polypropylène, générant le macroradical, centre actif initial de la réaction de greffage [Gaylord, 1995].



Il a été établi que les atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone tertiaire sont, à 160 °C, près de 4 fois plus susceptibles de subir une réaction d'abstraction par le radical généré lors de la décomposition du peroxyde, que les atomes d'hydrogènes liés à un atome de carbone secondaire. Le macroradical, issu de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la polyoléfine, additionne ensuite la première unité monomère de la future chaîne latérale. Avec le PP, les monomères comme le glycidyle méthacrylate (GMA), le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'anhydride maléique (MAH) se fixent presque exclusivement sur un radical tertiaire [Gaylord, 1995 & De Roover, 1995].



Le mécanisme de greffage du PP en présence des monomères fonctionnels insaturés et des composés générateurs de radicaux libres tel que le peroxyde de dicumyle, fait intervenir plusieurs réactions. Notons que les étapes d'amorçage et de propagation conduisent à une large variété de radicaux qui peuvent donner naissance à des réactions secondaires. Parallèlement à la réaction de greffage principale des monomères insaturés sur le PP, une autre réaction secondaire peut avoir lieu telle que la réaction de dégradation par coupure de chaîne (équation V.8). La coupure de chaîne génère un radical secondaire en bout de chaîne et une chaîne achevée par une double liaison terminale. Ce mécanisme bien connu est utilisé à son avantage dans la synthèse de polypropylène à rhéologie contrôlée. Enfin, il est important

de mentionner que l'amorçage conditionne directement le greffage ou non de la chaîne macromoléculaire. L'amorçage avec le peroxyde de dicumyle entraîne la formation de radicaux cumyloxy issus de la dégradation thermique du DCP. La **Figure V.3** illustre les principales réactions pour un mécanisme de greffage radicalaire du MMA, GMA et MAH sur le PP.

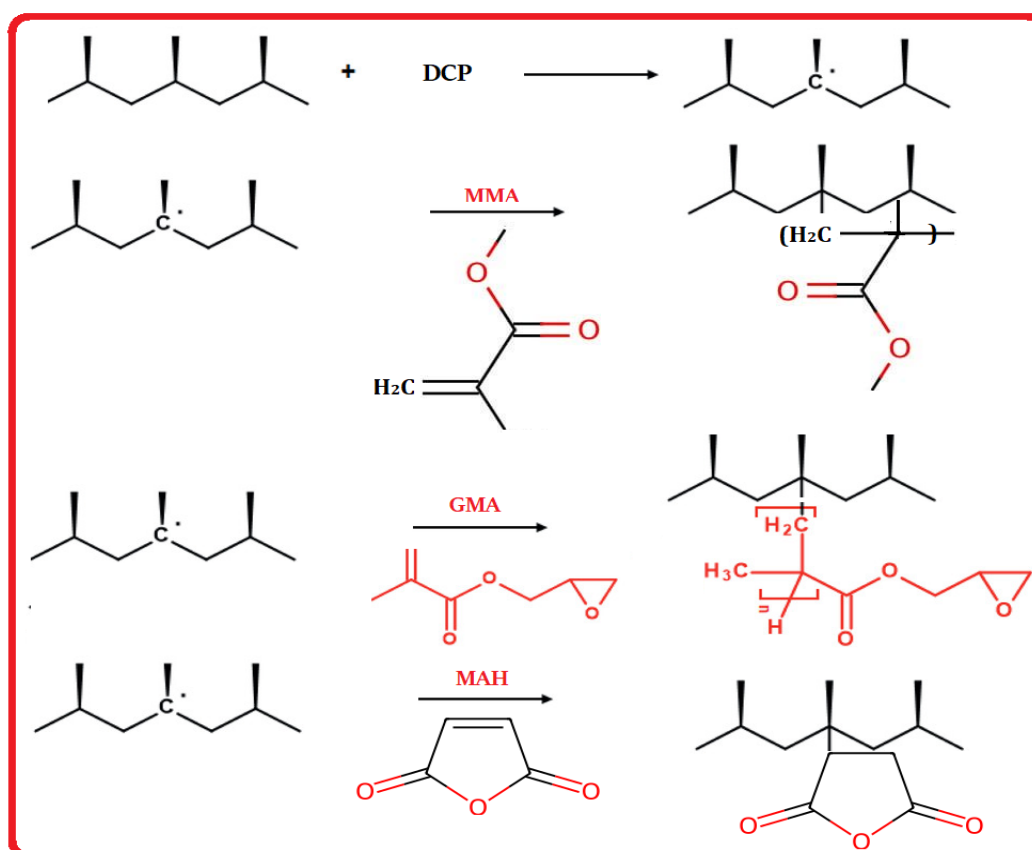


Figure V.3 : Réactions de greffage du PP par les monomères fonctionnels insaturés

V.3.2. Analyse IRTF des agents compatibilisants synthétisés

La **Figure V.4** illustre les spectres IRTF de PP pur et des différents agents compatibilisants synthétisés. Aucune bande d'absorption n'a été observée entre 2000 et 1500 cm^{-1} pour le PP pur (**Figure V.4 (a)**). Comparé au spectre IRTF du PP pur, les spectres IRTF des agents compatibilisants : MMA-g-PP, GMA-g-PP et MAH-g-PP donnés sur la **Figure V.4 (b) - (d)** se sont avérés présenter de nouvelles bandes indiquant la réussite des réactions de greffage. Dans la **Figure V.4 (b)** qui illustre le spectre IRTF du MMA-g-PP, la forte bande d'absorption observée à 1728 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement symétrique des groupes carbonyle (C=O) dans le méthacrylate de méthyle (MMA). Dans la **Figure V.4 (c)** qui représente le spectre IRTF du GMA-g-PP, la bande d'absorption située à 1723 cm^{-1} peut être attribuée aux

vibrations des groupes carbonyle du glycidyméthacrylate (GMA). Le spectre IRTF du MAH-g-PP donné sur la **Figure V.4 (d)** a révélé trois bandes à 1850, 1786 et 1712 cm^{-1} . Les deux premières bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique C=O des groupes anhydride cyclique et la troisième bande est assignée à la vibration d'élongation symétrique des groupes C=O de la fonction acide. Selon la littérature, ce résultat est justifié par l'ouverture du cycle anhydride maléique en raison de sa grande sensibilité à l'hydrolyse [Doufnoune, 2006].

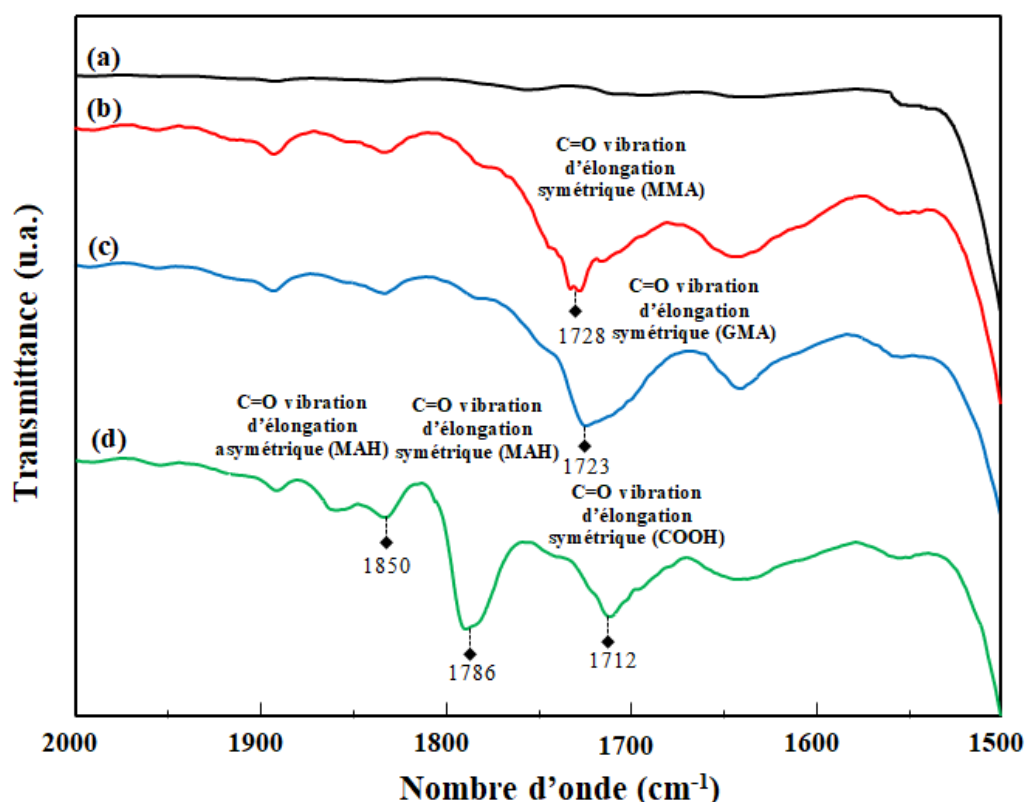


Figure V.4 : Spectres IRTF : (a) PP, (b) MMA-g-PP, (c) GMA-g-PP et (d) MAH-g-PP

V.4. Propriétés mécaniques des mélanges et des nanocomposites

V.4.1. Introduction

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 résistant, résultat confirmé par Gutowski [Gutowski, 1990]. Dans le même contexte Doufnoune et al. [Doufnoune, 2006] a étudié le comportement mécanique des matériaux composites polypropylène/ CaCO_3 . La charge a été traitée par deux silanes et un organozirconate aminés à savoir : l'APTES et l'AEAPTMS et le Ken-React NZ-44 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. 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, MAH-g-PP 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.

Les améliorations les plus importantes de la contrainte à la rupture relative sont observées pour les matériaux renforcés avec la silice modifiée [Pustak, 2015]. 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, ce qui se traduit par un renforcement relativement important et une qualité d'adhésion interfaciale différente liée probablement à une meilleure affinité de la silice vis-à-vis du mélange. Dans cette étude, on s'est intéressé particulièrement à l'effet de l'ajout des agents de compatibilisation, d'élastomère, de la silice vierge et la silice modifiée sur les propriétés de traction et sur la résistance à l'impact des composites.

V.4.2. Caractérisation de la résistance en traction et de la résistance aux chocs des composites

V.4.2.1. Effet de l'addition des particules d'EPR sur les propriétés des matériaux

Parmi les principales lacunes du PP, sa faible rigidité à haute température, ainsi qu'une faible résistance aux chocs à basse température et ce en raison de sa température de transition vitreuse relativement élevée par rapport aux élastomères. Une alternative a été développée afin d'améliorer la résistance aux chocs du PP en ajoutant des particules d'élastomères. En général, l'addition d'EPR dans le PP améliore la résistance aux chocs mais diminue la limite élastique et le module, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture [Doufnoue, 2017]. Le principe est que les particules de phase dispersée vont agir comme des zones de concentrations de contraintes qui vont permettre d'initier une déformation plastique de la matrice et de dissiper une quantité importante d'énergie lors de la sollicitation du matériau (lors d'un choc par exemple) [Lim, 2006].

Tout d'abord, notons qu'il existe une taille maximale et minimale de particules pour que le renforcement par un élastomère soit efficace. D'une part, au-delà d'une taille critique, la particule amorce une rupture fragile de la matrice. D'autre part, il a été observé qu'en dessous d'une certaine taille, les particules cavitent trop peu, ce qui ne permet pas de générer une déformation plastique importante [Danesi, 1978].

Un certain nombre d'auteurs en étudiant les mélanges PP/Elastomères rapportent que la tenue aux chocs à froid et plus généralement la ductilité des systèmes renforcés sont inversement proportionnelles à la taille des nodules de la phase dispersée mais augmentent également avec le pourcentage d'élastomère ajouté [Mnif, 2008 & Ezzati, 2008]. L'ajout d'élastomère permet alors de passer d'un mode de rupture fragile à une rupture ductile où interviennent bon nombre de craquelures et bandes de cisaillement. Pukanszky et al. [Pukanszky, 1992] ont montré que les petits nodules d'élastomères ($<1\mu\text{m}$) favorisent les déformations par bandes de cisaillement, tandis qu'une morphologie à plus gros nodules privilégie le mécanisme de microcraquelure.

En général, le PP renforcé par des particules de petit diamètre est plus résistant à l'impact que celui renforcé par des particules de grand diamètre. Jang et al. [Jang, 1985] ont observé l'existence d'un diamètre critique de $0,5\ \mu\text{m}$ à partir duquel la rupture par propagation de craquelures se produit aux dépens d'une déformation ductile de la matrice. Ce changement de mode de rupture s'accompagne d'une chute de la quantité d'énergie absorbée et fragilise le matériau.

L'interface dans les mélanges de polymères non miscibles est d'une importance capitale. Les interactions physiques et chimiques, aux limites des phases, contrôlent l'ensemble des performances des mélanges. La manière d'introduire cet agent dans la matrice et la procédure du mélange des polymères avec le compatibilisant présente un effet considérable sur la morphologie et les différentes propriétés du mélange [Di, 2002]. La plupart des mélanges polymères sont généralement immiscibles à cause de leur faible entropie de mélange ce qui entraîne leur incompatibilité. L'ajout d'un compatibilisant est nécessaire pour réduire la tension interfaciale, augmenter l'adhérence, stabiliser la morphologie d'un mélange et obtenir de meilleures propriétés donc il faut agir à l'interface et créer des interactions pour augmenter l'adhésion entre les phases.

Les propriétés du polypropylène sont rapportées dans la **Figure V.5**. Les résultats ont montré que l'incorporation de l'élastomère EPR a entraîné une amélioration importante de la ductilité

de la matrice PP, cela se manifestait par l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs de PP qui ont été augmenté de 300 % et 276 %, respectivement. Ces résultats sont dus à la présence de la phase ductile d'EPR, en outre, il convient de noter que l'incorporation de l'EPR au PP a réduit la résistance à la traction de 42 % et le module de Young de 4 %. Ces observations concordent avec les résultats des mélanges polymères/élastomères de la littérature qui ont été attribués à l'effet du ramollissement de la deuxième phase.

V.4.2.2. Effet des agents compatibilisants sur les propriétés des matériaux

Plusieurs études [Da Silva, 2002 & Mae, 2008] ont attribué le renforcement des mélanges polymère-nano-charge à l'efficacité du transfert de contraintes entre matrice et charge. Pour une bonne liaison des nanoparticules, la contrainte appliquée peut être efficacement transférée aux nanoparticules dans la matrice, ce qui améliore nettement la résistance à la traction et le module de Young. Néanmoins, pour les nanoparticules faiblement liées, une baisse de contrainte se produit lors de l'ajout de nanoparticules, car l'adhésion est très faible dans la région interfaciale.

L'effet des compatibilisants sur les propriétés mécaniques du mélange PP/EPR est également représenté par les **Figures V.5** et **V.6**. Il a été constaté que l'addition d'agents compatibilisants au mélange PP/EPR a légèrement diminué la résistance à la traction et considérablement réduit l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs **Figure V.5**, tout en améliorant intensivement le module de Young (**Figure V.6**). Pour le mélange PP/EPR compatibilisé par le MAH-g-PP, le module de Young a augmenté de 63 % par rapport au mélange pur PP/EPR. Cette amélioration est attribuée à l'accroissement de l'adhésion interfaciale entre le PP et la phase EPR du fait de la réduction de la taille des particules de la phase dispersée EPR.

V.4.2.3. Effet de la nanocharge sur la résistance à la traction et le module de Young

Les propriétés ultimes en traction exprimées par la contrainte et la déformation à la rupture ainsi que le module de Young ont été relevées pour approcher au mieux l'effet de l'incorporation de la charge sur les propriétés mécaniques du polymère chargé, et d'un autre côté, de dégager l'influence de la modification chimique de la charge avec les agents de couplage sur les propriétés des régions interfaciales [Kolarik, 1988].

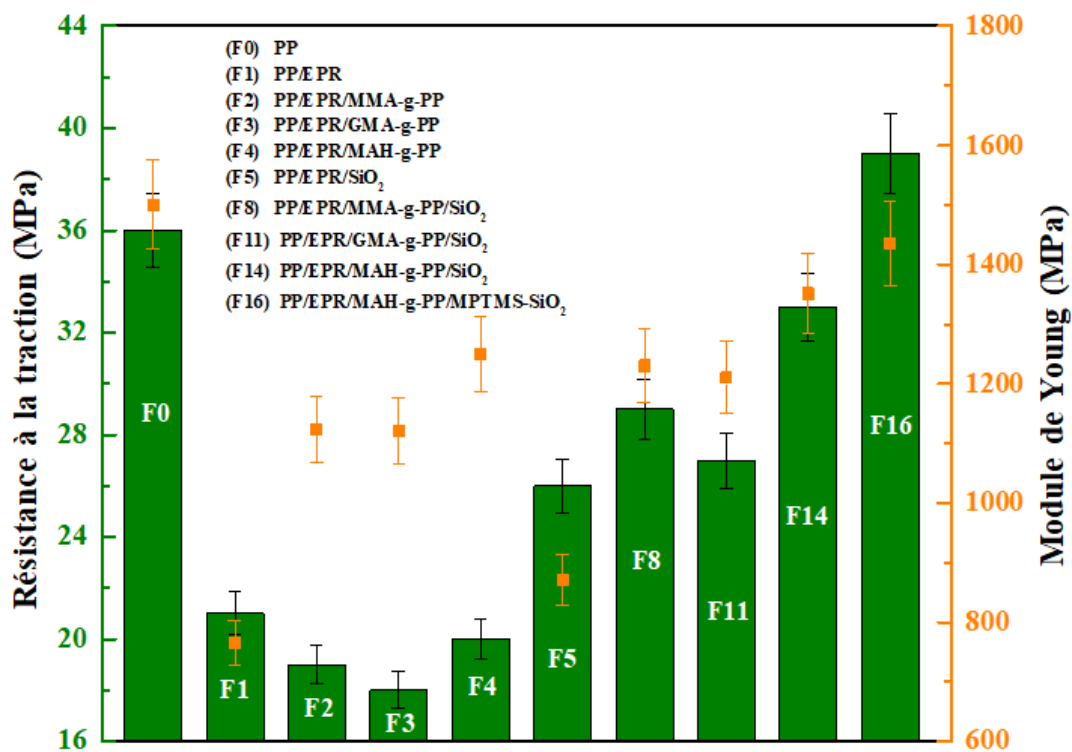


Figure V.5 : Résistance à la traction-Module de Young de : PP, PP/EPR, PP/EPR/MMA-g-PP , PP/EPR/GMA-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/SiO₂, PP/EPR/MMA-g-PP/SiO₂, PP/EPR/GMA-g-PP/SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

Comme le montre la **Figure V.5**, l'incorporation de la nanocharge a sensiblement amélioré la résistance à la traction et le module de Young du mélange PP/EPR qui ont été d'environ 24 % et 14 % respectivement, mais toutefois au détriment de l'allongement à la rupture et de résistance à l'impact **Figure V.6**. On peut constater que l'allongement à la rupture et la résistance au choc sont réduits dans l'ensemble d'environ 21 % et 6 % par rapport au mélange PP/EPR pur, cela est attribué à l'incompatibilité entre la matrice polymère de faible polarité et les groupes hydroxyles polaires de la surface de la silice. L'ajout de compatibilisants aux composites a pour rôle d'atténuer la polarité entre la surface de nano-SiO₂ et la matrice polymère conduisant à des segments de macromolécules non polaires de PP/EPR capables d'interagir avec la surface de la nanosilice. Les résultats ont montré que la résistance à la traction et le module de Young ont augmenté respectivement d'environ 12 % et 42 % pour le PP/EPR/MMA-g-PP/SiO₂, environ 4 % et 39 % pour ceux du PP/EPR/GMA-g-PP/SiO₂ et d'environ seulement 27 % et 55 %, pour le PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, par rapport aux composites non compatibilisés.

Globalement, l'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout des agents compatibilisants résulte d'une adhésion plus importante à l'interface entre les différentes phases. L'interface serait le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du compatibilisant qui se concentre préférentiellement à ce niveau de l'interface lors de la phase d'élaboration des matériaux [Pustak, 2015]. Les composites comportant le MAH-g-PP présentaient une résistance à la traction et un module de Young légèrement supérieurs à ceux des composites compatibilisés avec le MMA-g-PP et le GMA-g-PP. Ces différences pourraient être dues à des interactions un peu plus fortes entre le système MAH-g-PP/SiO₂ que celles entre les systèmes respectifs MMA-g-PP/SiO₂ et GMA-g-PP/SiO₂. Il a été observé que les composites compatibilisés au MAH-g-PP présentent un allongement à la rupture et une résistance aux chocs plus faibles que ceux comportant le MMA-g-PP ou le GMA-g-PP. Comme le montre la **Figure V.6**, l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs pour les composites non compatibilisés ont considérablement baissé, passant respectivement de 120 % et 16,3 kJ/m² à 73 % et 7,1 kJ/m², ce qui correspond à une chute d'environ 39 % et 56 %, après l'incorporation du MAH-g-PP dans les composites.

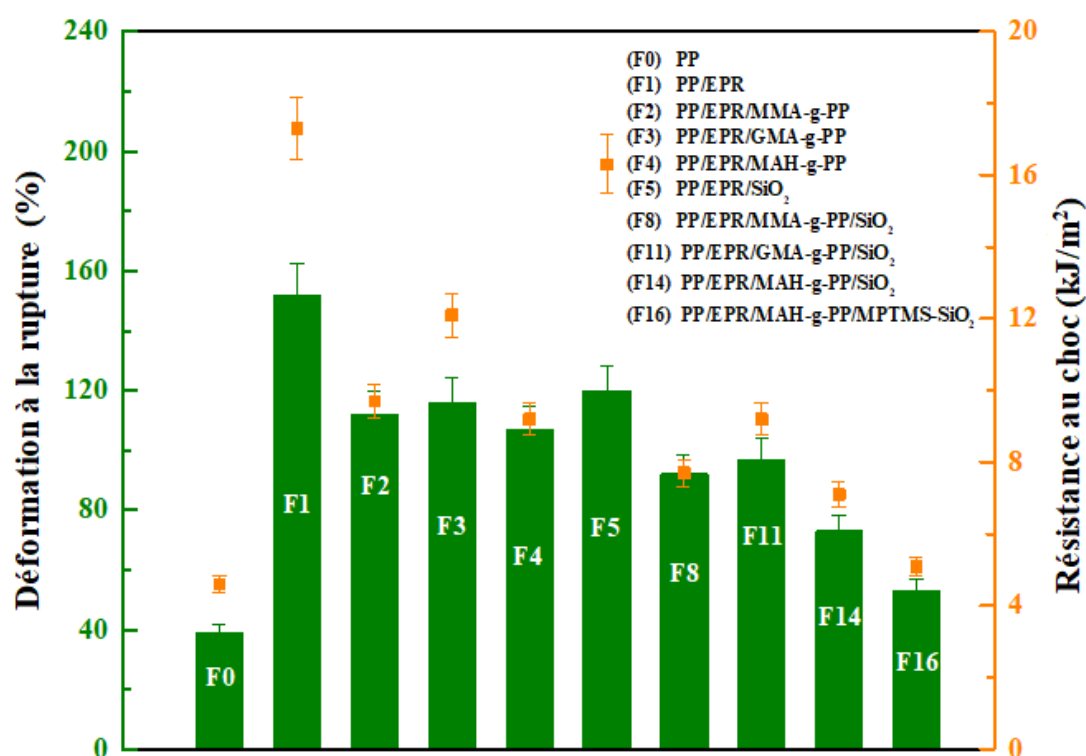


Figure V.6 : Déformation à la rupture-Résistance aux chocs de : PP, PP/EPR, PP/EPR/MMA-g-PP, PP/EPR/GMA-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/SiO₂, PP/EPR/MMA-g-PP/SiO₂, PP/EPR/GMA-g-PP/SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

La **Figure V.7** représente les courbes de la résistance à la traction et du module de Young des composites non compatibilisés et ceux compatibilisés chargés avec la silice modifiée. L'ajout de AEAPTMS-SiO₂ et de MPTMS-SiO₂ augmentent nettement la résistance à la traction et le module de Young des composites sans agents compatibilisants. D'autre part, les composites sont devenus beaucoup plus faibles, comme le montrent les valeurs inférieures de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs par rapport à celles obtenues avec les composites en l'absence d'agents de couplage silane.

L'effet de l'ajout des compatibilisants aux composites conduits aussi à des améliorations significatives de la résistance à la traction et du module de Young. Ces derniers sont plus élevés pour les composites à base de AEAPTMS-SiO₂ et compatibilisés avec le MAH-g-PP, leurs valeurs ont augmenté d'environ 32 % et 52 %, respectivement par rapport aux composites sans compatibilisants. Cette amélioration est attribuée à la présence d'une forte interaction interfaciale entre les chaînes de polymères et les nanoparticules de silice aboutissant à une meilleure adhésion interfaciale.

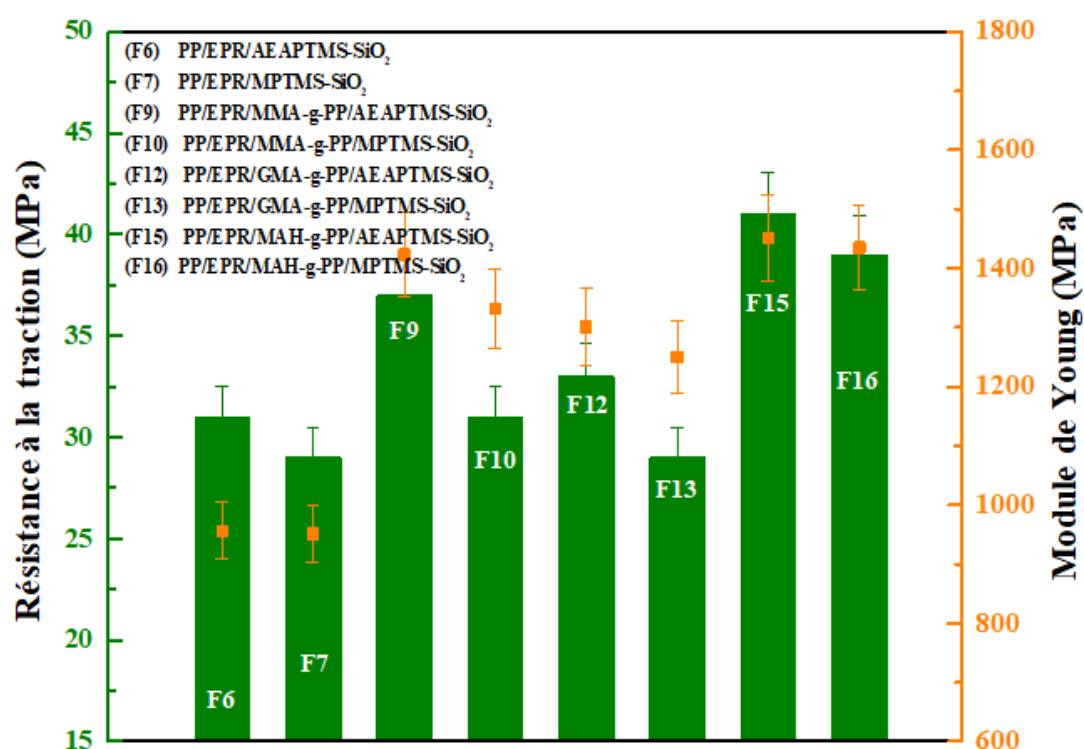


Figure V.7 : Résistance à la traction-Module de Young de : PP /EPR/AEAPTMS-SiO₂, PP/EPR/MPTMS-SiO₂, PP/EPR/MMA-g-PP/AEAPTMS-SiO₂, PP/EPR/MMA-g-PP/MPTMS-SiO₂, PP/EPR/GMA-g-PP/AEAPTMS-SiO₂, PP/EPR/GMA-g-PP/MPTMS-SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

L'influence de la présence de la nanocharge se manifeste sur les valeurs de la contrainte à la rupture. La contrainte à la rupture des composites à silice modifiée est plus élevée que celle de leurs homologues à silice non modifiée. L'augmentation de la rigidité est d'autant plus importante avec les systèmes composites formulés simultanément à partir de la charge modifiée et des agents compatibilisants.

En effet, 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. Les auteurs ont montré que la présence simultanée de la silice modifiée et de l'agent compatibilisant, MAH-g-PP 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 [Danesi, 1978].

D'autres part, Doufnoune et Haddaoui [Doufnoune, 2006] ont suggéré que le groupe anhydride réagissant avec les groupements amino de l'AEAPTMS fixés sur la surface de la silice a contribué à améliorer l'adhésion entre la nanocharge et le polymère. Des améliorations similaires de la résistance à la traction et du module de Young ont également été observées dans tous les matériaux composites compatibilisés, mais cette amélioration reste sensiblement plus faible dans le cas des composites compatibilisés avec le MAH-g-PP.

Il faut aussi noter que l'incorporation des compatibilisants a réduit l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs (Figure V.8). L'incorporation du MAH-g-PP a influencé l'allongement à la rupture ainsi que la résistance aux chocs du composite avec l'agent de couplage AEAPTMS qui ont baissé respectivement d'environ 58 % et 64 % par rapport aux mêmes systèmes sans compatibilisants. Cela est dû aux fortes interactions entre les différentes phases qui constituent le matériau composite.

V.4.2.4. Effet de la silice modifiée et des agents compatibilisants sur la déformation à la rupture et la résistance aux chocs

La présence de la charge au sein du mélange conduit à une diminution du caractère ductile du polymère. L'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de la charge traitée et de compatibilisants pourrait résulter d'une adhésion plus importante à l'interface entre les différentes phases en présence [El-Midany, 2011]. L'interface serait donc la zone d'interactions fortes du fait de la présence simultanée de l'agent de couplage et du compatibilisant.

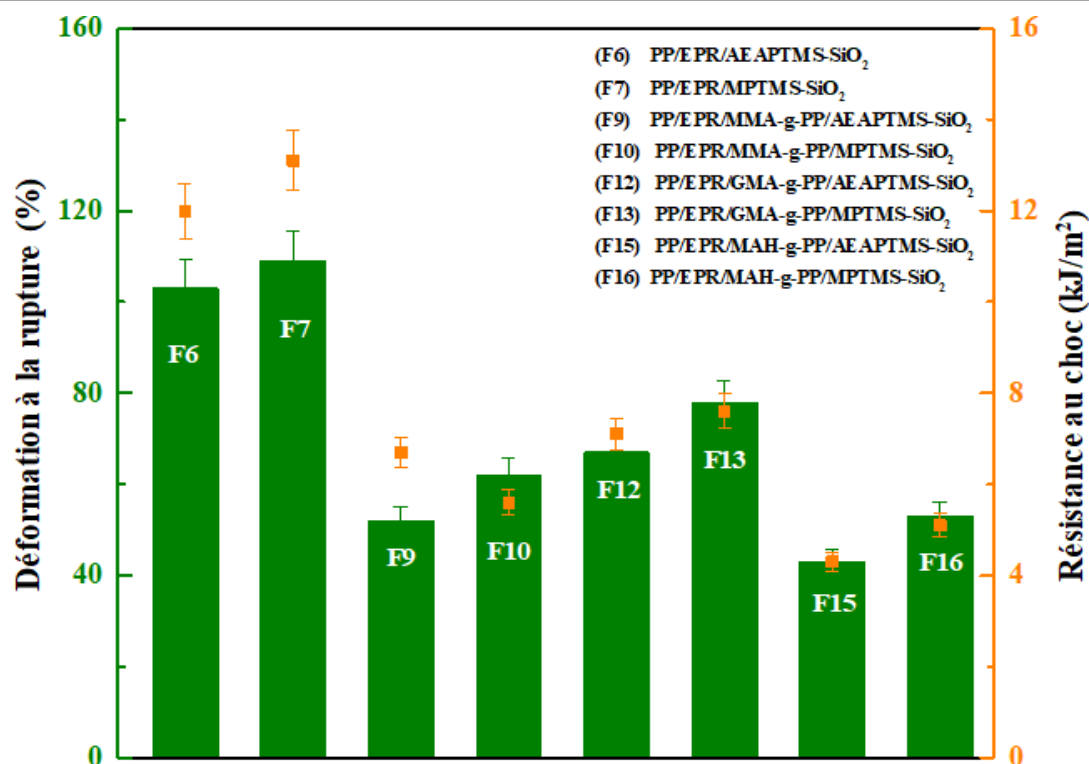


Figure V.8 : Evolution de la déformation à la rupture-résistance aux chocs de : PP/EPR /AEAPTMS-SiO₂, PP/EPR/MPTMS-SiO₂, PP/EPR/MMA-g-PP/AEAPTMS-SiO₂, PP/EPR/MMA-g-PP/MPTMS-SiO₂, PP/EPR/GMA-g-PP/AEAPTMS-SiO₂, PP/EPR/GMA-g-PP/MPTMS-SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

La **Figure V.9** illustre les courbes de contrainte-déformation typiques du mélange PP et de ses composites PP/EPR compatibilisés avec le MAH-g-PP et renforcés avec de la silice vierge et modifiée. Les résultats ont révélé que l'incorporation de la charge modifiée avait sensiblement amélioré la résistance à la traction ainsi que le module de Young. Le renforcement est plus accentué pour les composites à AEAPTMS-SiO₂ et compatibilisés avec le MAH-g-PP. La résistance à la traction et le module de Young ont été respectivement de 19 MPa et 756 MPa pour le composite PP/EPR/AEAPTMS-SiO₂, alors que pour le composite PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂, une hausse de leurs valeurs respectivement de 116 % et 92 % a été constatée par rapport au composite non compatibilisé.

Comme il a été observé pour le même composite que l'allongement à la rupture et la résistance au choc ont diminué de façon spectaculaire d'environ respectivement 58 % et 64 % respectivement. Par conséquent, la chute de ces propriétés peut être attribuée à la restriction de la mobilité des chaînes polymères suite à de fortes interactions interfaciales [Marrow,

1990]. Cette variation dépend principalement de la morphologie de l'interface et de la microstructure des composites.

Des études [Cheng, 2009 & Zhuravlev, 2000] 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 polymère. L'utilisation d'un agent de couplage est donc indispensable lors de la mise en œuvre de mélanges à base de silice. Il permet de réduire le caractère hydrophile de la silice et produit des liaisons covalentes entre la charge et les chaînes du polymère.

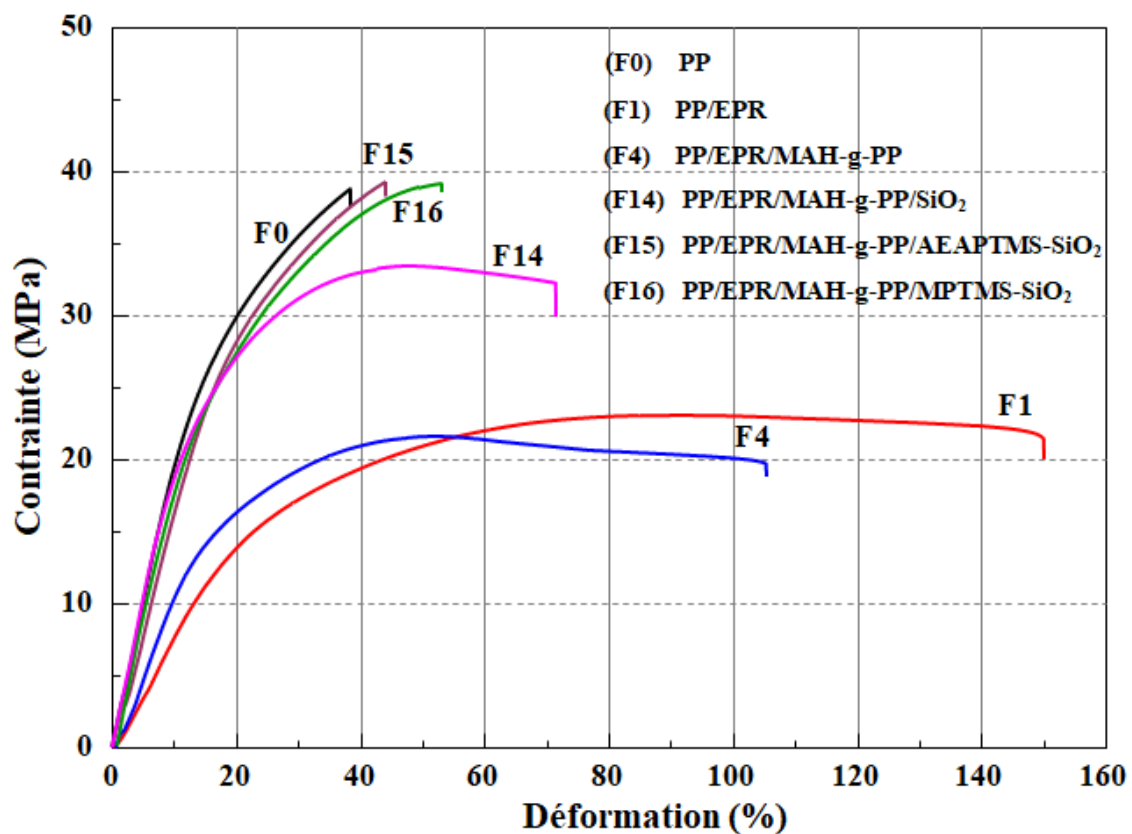


Figure V.9 : Courbe contrainte-Déformation du PP, PP/EPR, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

V.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La **Figure V.10** illustre les exothermes de cristallisation et les endothermes de fusion du PP vierge, PP/EPR et de ses composites avec ou sans compatibilisant (MAH-g-PP) dans une gamme de température (100-200 °C). La température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_C), le taux de cristallinité (χ_c) et l'enthalpie de fusion (ΔH) pour tous les échantillons sont rassemblés dans les **Tableau V.2** et **Tableau V.3**.

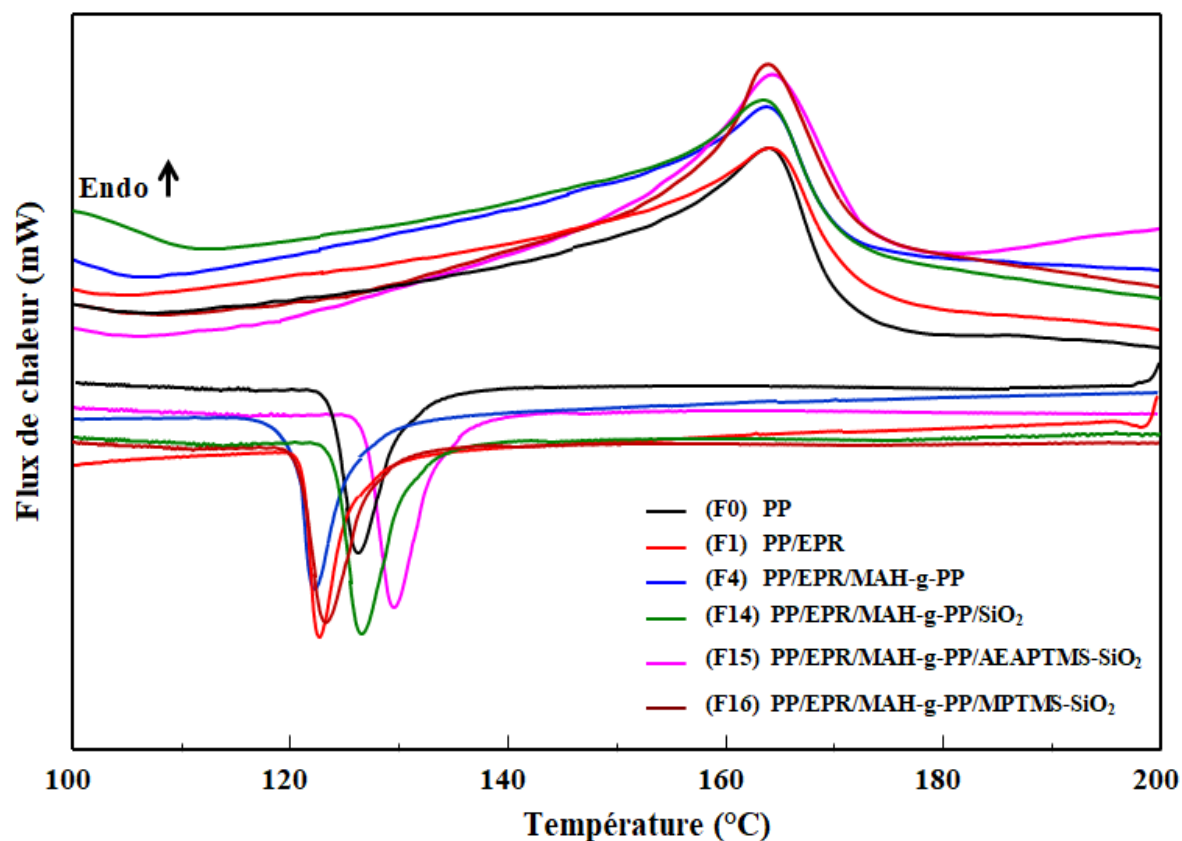


Figure V.10 : Thermogrammes du : PP, PP/EPR, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

D'après la **Figure V.10** et le **Tableau V.2**, les thermogrammes ont montré que tous les matériaux présentaient une seule réaction exothermique de cristallisation et un seul endotherme de fusion. Comme on peut le constater, le pic T_f du PP pur est observé à 164 °C et demeure constant après l'ajout de l'EPR et du compatibilisant. En outre, l'incorporation de la silice vierge ou modifiée n'induit aucun changement perceptible de T_f , avec un léger écart de la température observée. Cependant, l'ajout de l'EPR au PP a influencé la cristallinité du mélange.

Tableau V.1. Données d'analyse DSC du : PP, PP/EPR, PP/EPR/SiO₂ et de leurs mélanges compatibilisés

Echantillon	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
PP	164.0	126.0	94.9	45.5
PP/EPR	164.0	122.0	73.3	39.0
PP/EPR/MMA-g-PP	163.6	120.1	51.6	35.2
PP/EPR/GMA-g-PP	163.7	119.8	52.1	35.6
PP/EPR/MAH-g-PP	163.9	120.6	54.3	37.1
PP/EPR/SiO ₂	163.7	120.0	69.1	37.1
PP/EPR/MMA-g-PP/SiO ₂	163.2	119.2	56.7	39.3
PP/EPR/GMA-g-PP/SiO ₂	163.9	118.7	57.4	39.8
PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂	164.1	127.0	52.2	41.2

Le pic T_C de PP est de 126 °C, tandis que l'ajout de l'EPR a entraîné sa diminution à 122 °C. Cette diminution du pic T_C implique non seulement une réduction de la taille des sphérulites mais aussi une réduction de l'épaisseur des lamelles cristallines. L'addition des compatibilisants au mélange PP/EPR conduit à une légère diminution du pic de T_C (~2 °C). La présence d'entités compatibilisantes à l'interface a entraîné une diminution des domaines de la phase dispersée de l'EPR, ce qui a limité le potentiel de cristallisation de la phase continue du PP.

L'incorporation de la silice vierge ou modifiée dans le système PP/EPR n'a provoqué aucun changement dans le pic T_C, contrairement à l'ajout des agents compatibilisants qui ont entraîné une augmentation sensible du T_C. Comme le montre le **Tableau V.2**, le pic T_C a augmenté jusqu'à 120 °C pour le composite non compatibilisé et à 127 °C pour le composite compatibilisé avec le MAH-g-PP. Néanmoins, la présence des compatibilisants MMA-g-PP et GMA-g-PP, conduit à une légère augmentation du pic T_C des composites. L'augmentation du T_C est due à une forte interaction entre les différentes phases en présence du compatibilisant MAH-g-PP. La température T_C a augmenté de 127 °C pour le composite chargé de silice vierge et à 130 °C pour le composite chargé d'AEAPTMS-SiO₂, nous supposons qu'il y a de fortes interactions entre les groupes NH₂ de l'aminosilane à la surface de la silice et les groupes anhydride du MAH-g-PP. Par conséquent, l'association de l'AEAPTMS-SiO₂ et MAH-g-PP peuvent améliorer considérablement la compatibilité interfaciale et la dispersion des nanoparticules dans la matrice. En conséquence, la

nanocharge a une plus grande surface dans la matrice polymère, ce qui provoque la nucléation de la matrice du polymère. Ces observations confirment les résultats des propriétés mécaniques obtenus. D'autre part, la surface de l'endotherme de fusion a été calculée et rapportée comme l'enthalpie de fusion, (ΔH). Ce dernier est un paramètre important car sa magnitude est directement proportionnelle au volume global de χ_C du polymère [Sichina, 1994].

L'incorporation de l'EPR dans le PP entraîne une diminution du χ_C du PP, comme le montre le **Tableau 1**. Les résultats montrent que le χ_C du PP a diminué de 45 % à 39 % en présence d'EPR. L'ajout d'agents de compatibilité au système PP/EPR a modifié la cristallinité du PP. Il convient de noter que la présence de compatibilisants limite la cristallisation du polymère pour les mêmes raisons que celles mentionnées ci-dessus. En ce qui concerne les composites non compatibilisés, les nanoparticules de silice sont inefficaces car elles diminuent la cristallinité du PP. Dans le cas des systèmes composites compatibilisés, la nanocharge joue le rôle d'agent de nucléation pour la cristallisation de la matrice PP et augmente sa teneur en cristallinité. C'est intéressant de noter que la présence de MAH-g-PP dans le composite affecte fortement le χ_C de PP.

Les résultats ont montré que χ_C du PP passait de 37 % pour les systèmes non compatibilisés jusqu'à 44,7 % pour le système PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂ dans le **Tableau V.2**. Cela indique que non seulement la silice, mais aussi les groupes anhydride du MAH-g-PP ont un effet de nucléation hétérogène sur les segments macromoléculaires de PP.

Tableau V.2. Données d'analyse DSC du PP/EPR/SiO₂ et de leurs mélanges avec agents de couplage et compatibilisants

Echantillon		T _f (°C)	T _C (°C)	ΔH (J/g)	χ_C (%)
PP/EPR/SiO ₂	AEAPTMS	164.1	120.0	48.6	33.7
	MPTMS	163.6	120.1	51.0	35.4
PP/EPR/MMA-g-PP/SiO ₂	AEAPTMS	162.9	119.1	53.6	37.2
	MPTMS	163.2	118.2	56.4	39.1
PP/EPR/GMA-g-PP/SiO ₂	AEAPTMS	163.7	117.8	59.1	41.0
	MPTMS	164.0	117.4	57.1	39.6
PP/EPR/MAH-g-PP/SiO ₂	AEAPTMS	164.3	130.0	61.7	44.7
	MPTMS	163.7	122.1	61.0	42.3

Des résultats similaires ont été rapportés pour d'autres systèmes PP/élastomère/charge triphasés [Tjong, 2002 & Xu, 2003]. Contrairement aux systèmes AEAPTMS-SiO₂ et MAH-g-PP, aucune variation significative de la cristallinité n'a été observée avec l'ajout des agents compatibilisants MMA-g-PP et GMA-g-PP dans les composites.

V.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

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 [Marceau, 2002]. Une augmentation de stabilité thermique dans les composites 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.

L'analyse thermogravimétrique de PP vierge et des composites avec ou sans MAH-g-PP et agents de couplage est représentée par la **Figure V.11**. Au cours de la dégradation thermique, les courbes ATG ont montré un processus de dégradation en une seule étape pour tous les échantillons. L'ajout d'élastomère et d'agent compatibilisant n'induit aucun effet sur le processus de décomposition par rapport au PP vierge. A partir des courbes ATG, nous avons extrait deux températures caractéristiques. La première est la température du début de la décomposition (T_{onset}) qui a lieu à 365 °C. La seconde est celle qui marque le poids constant atteint et qui correspond à la température maximale de décomposition (T_{max}) autour de 462 °C.

Dans le cas du PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, T_{onset} et T_{max} sont passées à 400 °C et 474 °C, ce qui correspond à une augmentation de 25 °C et 12 °C, respectivement, par rapport au PP pur, au PP/EPR et aux mélanges PP/EPR/MAH-g-PP. Lorsque les nanoparticules de SiO₂ modifiées sont incorporées dans la matrice, T_{onset} et T_{max} sont passées à 430 °C et 480 °C, avec une augmentation de 30 °C et 6 °C respectivement, par rapport au système PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂. Cette amélioration de la stabilité thermique peut être attribuée au fait que les nanoparticules de SiO₂ silanisées peuvent induire une carbonisation et former un charbon thermiquement stable, et donc réduire la vitesse de libération des substances volatiles de dégradation [Mueller, 2003]. La raison de l'amélioration de la stabilité thermique peut également être attribuée à la meilleure adhésion entre la matrice polymère et la nanocharge

grâce aux effets du compatibilisant et de l'agent de couplage silane. Cet état de fait pourrait refléter l'existence de fortes interactions entre la silice et le mélange PP/EPR ainsi qu'une bonne adhésion mais aussi une meilleure dispersion des phases polymères et nanocharge au sein du mélange compatibilisé.

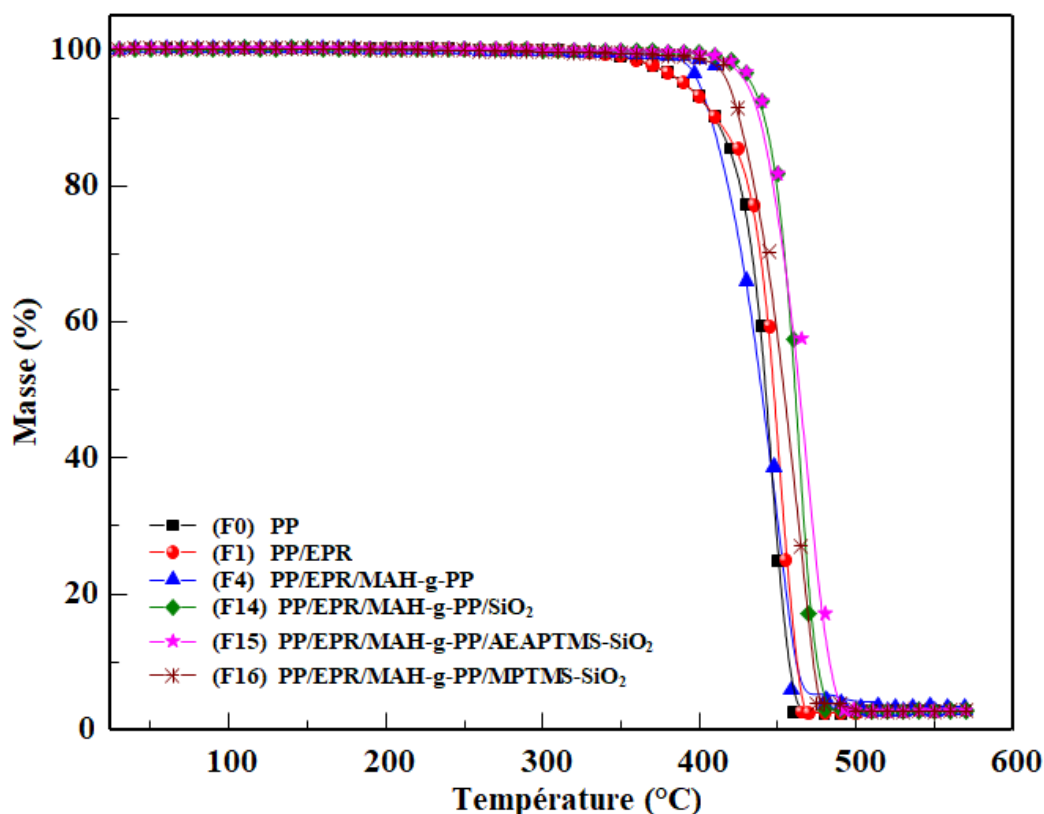


Figure V.11 : Thermogrammes ATG du : PP, PP/EPR, PP/EPR/MAH-g-PP, PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂ et PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂

V.7. Propriétés morphologiques des mélanges et des nanocomposites

V.7.1. Morphologie des mélanges

La morphologie finale d'un mélange de polymères est le fruit de l'équilibre dynamique entre rupture de gouttes et coalescence qui s'établit lors du mélange à l'état fondu. Les phénomènes mis en jeu sont complexes, ce qui rend difficile la prédiction des morphologies. Ainsi, de nombreux paramètres sont susceptibles d'affecter les morphologies lors de l'étape de mélange. Parmi les plus importants, on peut citer la composition, le type d'écoulement, les propriétés rhéologiques des polymères (viscosité et élasticité), la tension interfaciale et les paramètres de mélange (température, temps de mélange, taux de cisaillement). Dans le cas des

polymères incompatibles en raison du manque d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. Le mélange entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau [Sundarraaj, 1992 & Lee, 2000].

Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont des structures nodulaires, fibrillaires ou co-continues. Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir des applications ciblées, par exemple, les structures nodulaires auront principalement des propriétés aux chocs exacerbés, alors que les structures co-continues seront plutôt utilisées pour des propriétés de conduction (une des phases est alors chargée d'un composant conducteur percolant).

Les principaux effets de la modification de l'interface sur la morphologie d'un mélange immiscible sont la réduction de la taille des particules ainsi que leurs distributions. Cette réduction de la taille des particules est liée aux deux phénomènes : diminution de la tension interfaciale et réduction du phénomène de coalescence. En effet, Willis et al. [Willis, 1990] ont montré que si les interactions à l'interface sont suffisamment fortes, la taille des particules peut être indépendante de la composition. Des études ont montré que la dispersion d'une phase dans l'autre dépend du procédé et des conditions d'élaboration [Willis, 1990 & Doufnoune, 2005].

La **Figure V.12** représente la morphologie du PP pur, et des mélanges PP/EPR et PP/EPR/MAH-g-PP. La **Figure V.12 (a)** montre que la surface fracturée de la matrice de PP est plus lisse comportant une fracture fragile. La micrographie du mélange PP/EPR présentée dans la **Figure V.12 (b)** illustre la morphologie qui est de type matrice/phase dispersée, elle montre deux phases distinctes et les nodules de l'EPR sous forme sphérique dispersés dans la phase continue de la matrice PP. L'observation révèle une morphologie nodulaire qui est probablement expliquée par la forte tension superficielle qui doit être vraisemblablement liée à l'immiscibilité des phases constituant le mélange. Cela est dû à la viscosité à l'état fondu plus élevée et à la teneur en EPR inférieure à celle du PP dans le mélange. Les nodules de grande taille permettent de minimiser l'énergie interfaciale (produit de la tension interfaciale par l'aire de contact) entre les deux matériaux ; bon nombre d'entre elles sont arrachées, laissant à la place des cavités. En outre, la formation des particules de l'EPR dans l'interface entre l'EPR et le PP, entraînant une séparation de phases du mélange PP/EPR est en rapport avec ses propriétés mécaniques. D'un autre côté, les cavités vides observées dans le mélange PP/EPR seraient dues au détachement des particules élastomères de la surface fracturée, ce

qui reflète une faible adhésion à la matrice. Les nodules dispersés présentent des vides à l'interface, c'est l'exemple type d'une décohésion interfaciale (mauvaise adhésion ou rupture interfaciale adhésive). D'autre part, la morphologie obtenue montre que le mélange présente un faciès de rupture plus ou moins fragile.

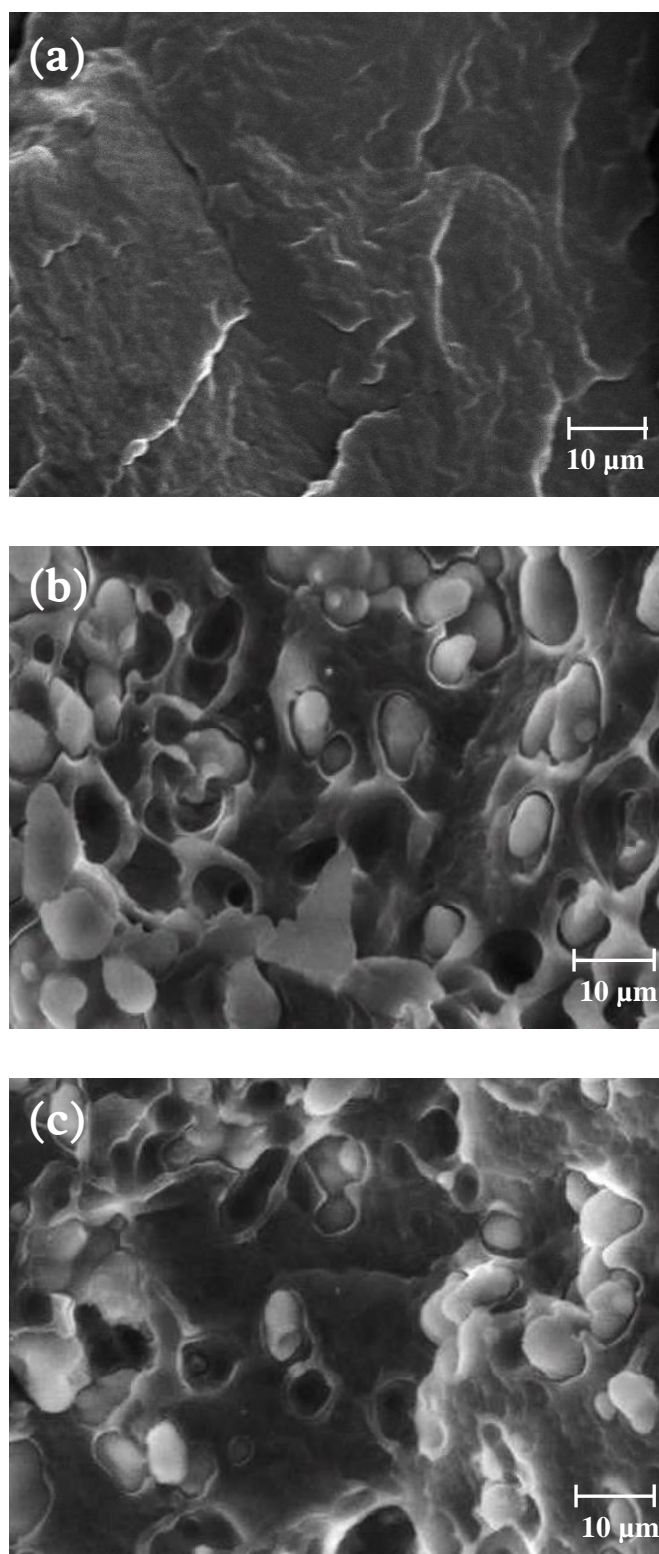
De nombreuses études expérimentales montrent que la morphologie d'un mélange constitué d'un élastomère et d'une matrice polyoléfine est la résultante de plusieurs paramètres. Parmi les plus déterminants, on cite : **1/** les conditions de mise en œuvre, **2/** le comportement lors de la transformation à l'état fondu, **3/** la qualité de l'interface et **4/** les fractions de chaque constituant dans le mélange.

Diminuer au maximum les tensions interfaciales rendra d'autant plus facile la miscibilité des deux polymères [Uotila, 2005]. 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 PP/EPR un agent compatibilisant présentant des affinités à la fois avec le PP et l'EPR. Le rôle principal de ce composé est d'empêcher la coalescence.

La **Figure V.12 (c)** indique que la présence du MAH-g-PP dans le mélange PP/EPR ne provoque pas de changements visibles dans la taille des nodules EPR comparés à ceux du mélange non compatibilisé. Ceci est attribué à la faible adhésion interfaciale entre le PP non polaire et les phases EPR et MAH-g-PP polaires. Cela signifie que l'agent compatibilisant ne serait pas situé dans l'interface. Ces résultats affirment les conclusions tirées des propriétés mécaniques observées. Jaziri et al. [Jaziri, 2007] ont également montré que l'ajout d'un compatibilisant au système (PP/EPR)/EOC n'induit aucune réduction de la taille des nodules EPR et EOC. Ils montrent que le MAH-g-PP se solubilise entièrement dans la phase PP/EPR grâce à l'affinité et la compatibilité chimique entre le PP et le MAH-g-PP. Les images MEB des composites sont illustrées par la **Figure V.12**.

Il est clair que les particules de nanosilice jouent un rôle remarquable dans la réduction de la taille des nodules dispersés dans la matrice PP. Cette diminution de la taille de l'élastomère suggère l'augmentation de la compatibilité entre le PP et l'EPR puisque la diminution de la taille des nodules dans le mélange de polymères est liée à la diminution de la tension interfaciale entre les deux polymères. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Huneault et al. [Huneault, 1999], qui ont montré que l'ajout de MAH-g-PP dans un mélange PP/EOC provoque une réduction du module et de l'allongement à la rupture. Doufnoune et Haddaoui [Doufnoune, 2008] ont examiné les composites PP/EPR/oxyde de graphène et ont

constaté que la dimension du domaine de la phase EPR dans la matrice PP a également diminué de manière significative même lors de l'ajout du MAH-g-PP et d'oxyde de graphène.



FigureV. 12: Images MEB de a) PP, b) PP/EPR et c) PP/EPR/MAH-g-PP

La plupart des travaux publiés comparant les mélanges non compatibilisés aux mélanges compatibilisés, constatent une réduction de la taille des particules de la phase dispersée ainsi qu'un affinement de la distribution des tailles, ce que les auteurs justifient par la réduction de la tension interfaciale. Il reste cependant à démontrer lequel de ces deux phénomènes a le plus d'influence sur la stabilisation de la morphologie.

L'introduction des compatibilisants dans les mélanges a pour objectif : **1/** La diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ; **2/** La stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du mélange; **3/** L'augmentation de l'adhésion interfaciale entre phases à l'état solide notamment pour favoriser le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

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.

V.7.2. Morphologie des mélanges chargés

Lors de l'étude bibliographique [Demjen, 1999 & Doufnoune, 2005], la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les nanocharges fonctionnalisées et les matrices apolaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant. Généralement, cet agent est une polyoléfine greffé anhydride maléique. Le groupement fonctionnel polaire peut interagir avec la surface des nanocharges et les chaînes hydrocarbonées peuvent interagir avec celles de même nature que la matrice par interdiffusion et ou co-cristallisation.

La **Figure V.13 (a)** représente l'image MEB du système PP/EPR/SiO₂ compatibilisé. L'ajout de la silice nanoscopique entraîne principalement l'augmentation de la taille et du nombre de nodules. Il s'est avéré que la présence de MAH-g-PP avait considérablement favorisé la dispersion des nanocharges dans la matrice. Comme cela indique que l'ajout d'un caoutchouc polaire est favorable à la dispersion dans les composites de PP. Ce compatibilisant agit comme un émulsifiant à l'interface et réduit ainsi la tension interfaciale menant à une faible mais uniforme répartition de la phase EPR. En outre, le MAH-g-PP peut également réagir

avec les nanoparticules de silice à cause de l'interaction dipolaire entre les groupes hydroxyle des nanoparticules de silice et les fonctions anhydrides maléiques. Comme indiqué dans le **Schéma V.1**, la combinaison du MAH-g-PP entraîne la réaction chimique entre la matrice polymère et les particules de la charge, qui à son tour améliore leur adhésion interfaciale.

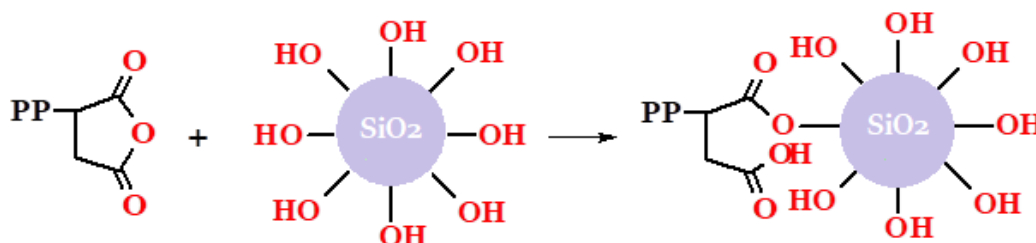


Schéma V.1 : Réaction chimique entre les nanoparticules de silice brute et le MAH-g-PP

Des études antérieures sur les composites triphasés (polymère/élastomère/charge) ont montré des résultats contradictoires concernant les structures de phase de tels matériaux composites. Dans certaines recherches, une dispersion séparée des composants a été observée [Chen, 2009], tandis que dans d'autres l'encapsulation a été perçue [Lim, 2006 & Doufnoune, 2008]. Cependant, d'autres études [El-Midany, 2011] ont rapporté que, dans certaines conditions, les deux structures peuvent être formées.

Les **Figures V.13 (b)-(c)** illustrent les images MEB des matériaux PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, b) PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS/SiO₂ and c) PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂. Il s'est avéré que les composites préparés avec les nanoparticules AEAPTMS-SiO₂-montrent une réduction plus avancée de la zone de la phase élastomère, et d'autre part, une meilleure dispersion de la nanocharge a été observée à cause de la réduction des forces électrostatiques entre les nanoparticules de silice. Cela confirme la forte résistance à la traction et le module de Young obtenus pour le système PP/EPR/MAH-g-PP/AEAPTMS-SiO₂. Le **Schéma V.2** correspond aux réactions chimiques entre l'aminosilane (AEAPTMS) et le groupement anhydride maléique greffé PP (MAH-g-PP).

Les groupes amino primaires, réagissent instantanément avec les groupes carboxyles résultant de l'ouverture du cycle anhydride, en raison de sa forte susceptibilité à l'hydrolyse [Pop, 1986]. L'étape suivante de cyclisation dans laquelle se forment les imides est plus lente et réversible mais peut effectivement être achevée pendant le processus de fusion des composites.

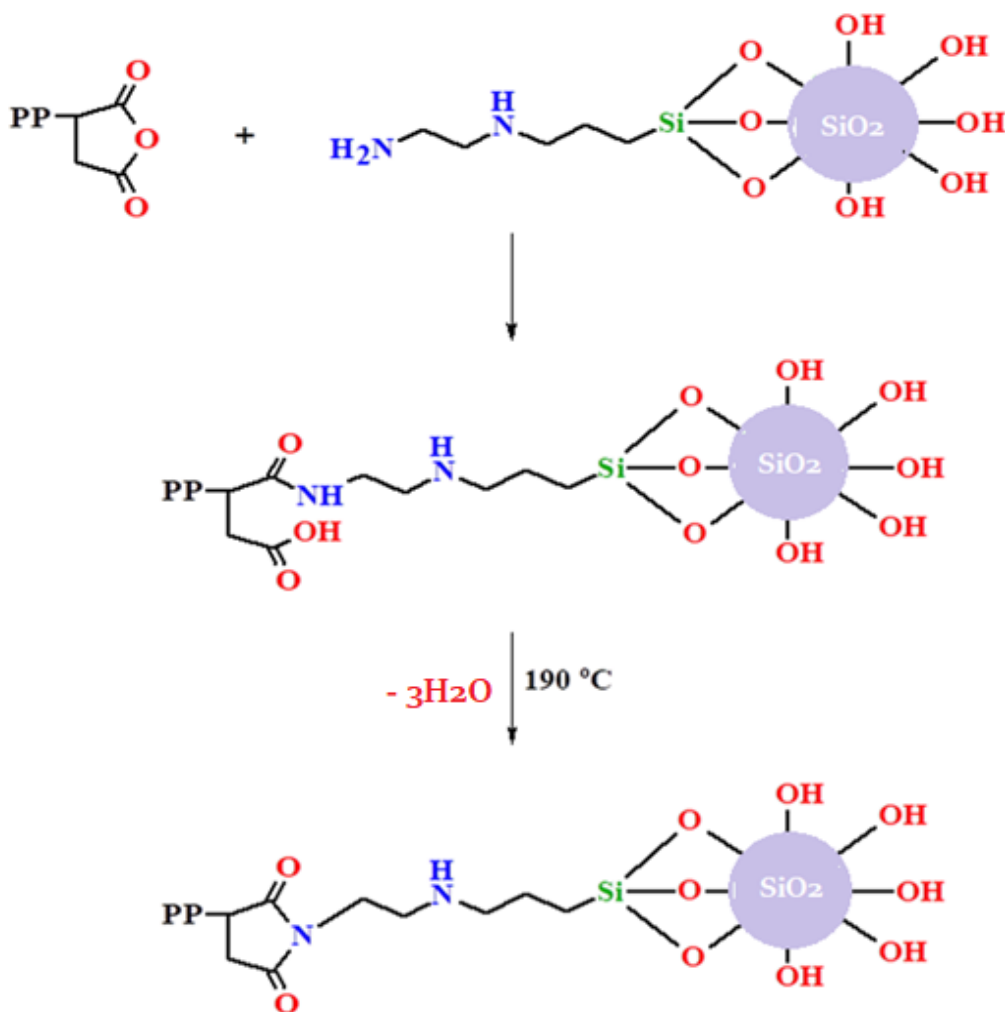


Schéma V. 2 : Réaction chimique entre les nanoparticules de silice modifiée (AEAPTMS-SiO₂) et le MAH-g-PP

Dans le cas du mélange contenant la silice modifiée avec le méthacryloxysilane, l'image MEB montre un fort contraste témoignant de l'existence de zones riches en particules agglomérées. L'aggrégation des nanoparticules de silice est due vraisemblablement à l'absence du compatibilisant. Cette mauvaise dispersion est due à de fortes interactions particule/particule malgré la modification organophile apportée à la charge. D'autre part, la mauvaise dispersion des nanoparticules minérales non modifiées est due à de fortes interactions particule/particule. Les particules de silice possèdent une énergie superficielle importante ce qui favorise le regroupement et l'agglomération des particules. Les particules traitées tendent donc à se regrouper et à former des agrégats de tailles plus aux moins importantes. Cette tendance à l'aggrégation, voire à l'agglomération de la charge proviendrait des fortes interactions se développant entre les particules de charges recouvertes de molécules d'organosilane.

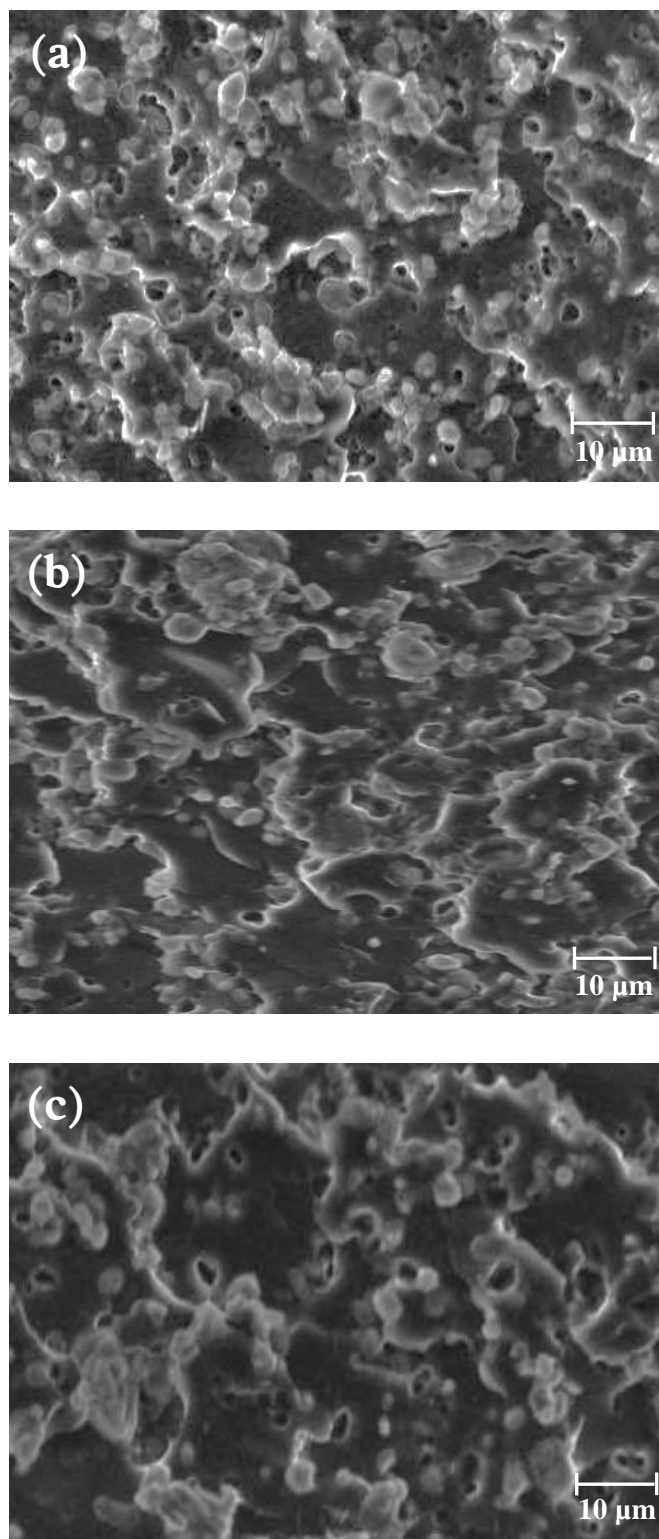


Figure V. 13: Images MEB de a) PP/EPR/MAH-g-PP/SiO₂, b) PP/EPR/MAH-g-PP /AEAPTMS/SiO₂ and c) PP/EPR/MAH-g-PP/MPTMS-SiO₂



Conclusion Générale & Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Les mélanges élastomère-thermoplastique ont suscité beaucoup d'intérêt car ils offrent la voie la plus simple pour obtenir des propriétés exceptionnelles à faible coût. Les principales améliorations de propriétés recherchées à travers ce mélange comprennent la résistance aux chocs et la dureté. Même en ayant une faible adhérence interfaciale, ces mélanges non miscibles sont largement utilisés car ils produisent suffisamment de dureté pour répondre aux exigences de l'industrie automobile.

Bien que les polyoléfines aient une combinaison remarquable de propriétés physiques, leurs températures de transition vitreuse intrinsèquement élevées et leur cristallinité élevée limitent leur utilisation dans les applications à basse température. Les propriétés d'impact du polypropylène (PP) peuvent ainsi être améliorées par l'utilisation de copolymères séquencés de polyoléfine, par l'addition d'élastomères ou par une copolymérisation avec l'éthylène. Néanmoins, il a été établi que l'augmentation la plus élevée de la résistance aux chocs du PP a été obtenue en utilisant les copolymères éthylène-propylène (EPR).

Les mélanges PP/EPR se caractérisent par une forte tenue aux chocs et une bonne résistance mécanique dans une large gamme de température. Néanmoins, l'amélioration de la résistance aux chocs à basse température de tels mélanges peut affecter ou réduire d'autres propriétés mécaniques telles que la rigidité, la résistance à la traction et la dureté. Pour équilibrer ces propriétés à température ambiante et à basse température aussi, la conception d'un mélange ternaire qui contient à la fois des particules d'élastomères et de nanocharges dans le PP est recommandée.

Dans le cadre de cette étude, des composites PP/EPR contenant des nanoparticules de silice (nano-SiO₂) ont été préparées via le processus du mélange maître à l'état fondu en utilisant un mélangeur interne de type Brabender. Dans le but d'améliorer l'adhésion interfaciale, une modification de la surface de la nanosilice a été réalisée au moyen de deux agents de couplage silanes à savoir: N-(β-aminoéthyl)-γ-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS) et 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS). Afin de parvenir à une meilleure dispersion de la nanocharge et à renforcer son interaction avec la matrice polymère les composites ont également été compatibilisés à l'aide de trois agents compatibilisants à savoir : PP greffé méthacrylate de glycidyle (PP-g-GMA), PP greffé méthacrylate de méthyle (PP-g-MMA) et PP greffé anhydride maléique (PP-g-MAH).

La spectroscopie IRTF a confirmé les réactions de greffage entre les molécules de silane et les groupes hydroxyles ancrés sur la surface de la silice. Les mesures IRTF ont également clairement révélé la réussite du greffage du PP par les différents monomères sélectionnés au cours de cette étude.

Les résultats des propriétés mécaniques ont suggéré que l'addition simultanée de nanoparticules de SiO₂ traitée et de compatibilisants a amélioré la résistance à la traction et le module de Young des composites. Une amélioration significative de ces propriétés a été obtenue pour les composites élaborés à partir de AEAPTMS-SiO₂ et de MAH-g-PP. Inversement, l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs des composites ont diminué par rapport au mélange PP/EPR pur.

Les résultats DSC ont indiqué que l'incorporation de la silice modifiée et du PP-g-MAH a augmenté la cristallinité des composites, cependant aucune variation de cette dernière n'a été remarquée à la suite de l'ajout de PP-g-MMA ou de PP-g-GMA. Les tests ATG ont révélé que les tous les composites étudiés présentent une plus grande stabilité thermique que celle de la matrice vierge. Il ressort de cette étude que les améliorations obtenues sont dues en grande partie à l'affinité et au degré de dispersion des nanoparticules de silice dans la matrice polymère.

Les résultats de la microscopie MEB de la surface fracturée ont révélé une morphologie de deux phases avec des nodules d'EPR dispersés dans la matrice PP. Comme il a été également montré que l'incorporation de PP-g-MAH dans les composites contribue à une meilleure dispersion de la phase EPR et des nanoparticules de silice dans la matrice polymère.

Enfin outre ce bilan de résultats, il serait intéressant d'orienter les travaux futurs vers :

- Une étude approfondie du comportement rhéologique en régime statique et dynamique des différents systèmes composites dans le but de comprendre les mécanismes de dispersion et de distribution des nanoparticules de silice dans l'état fondu.
- Une étude microstructurale en profondeur par l'utilisation de la technique d'analyse par microscopie électronique à transmission (MET).
- Une étude des interactions nanoparticules de silice-polymère par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), qui s'est avéré une technique très puissante pour élucider les mécanismes mises en jeu au niveau de l'interface.



Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

ALBANO C., GONZALEZ J., «Mechanical and morphological of behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO₃». *Journal of Polymer*, **2000**, 43, 49-58.

ANDERSON D. P., BENSON T., «Composite property enhancement with nanoscale inorganic fillers». Proceedings of the ACS National Meeting, PMSE, San Francisco, USA, **2000**, 4,220-221.

ASTM D256 - Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics. Disponible sur : <https://www.astm.org/database.cart/historical/D256-10.htm>.

ASTM D638 - Les propriétés en traction de matières plastiques. Disponible sur : <https://www.micomlab.com/fr/micom-testing/astm-d638-2/>

BEHRINGER K. D., BLUMEL J., «Reactions of ethoxysilane with silica: a solid state NMR study». *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **1996**, 117, 2753-2765.

BELLAMY L. J., «The infrared spectra of complex molecules», Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York (USA), **1994**.

BEN MABROUK A., «Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ». *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université de Grenoble (France), **2011**.

BENMESSAOUD A., «Fonctionnalisation de la silice par les organosilanes : application au renforcement mécanique des polymères». *Mémoire de Master en Matériaux Polymères*, Université Ferhat-Abbas, Sétif-1 (Algérie), **2015**.

BERRIOT J., «Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide». *Journal of Polymer*, **2007**, 44, 4909-4919.

BETTINI S., AGNELLI J., «Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing: effect of maleic anhydride onto peroxide concentrations on the reaction». *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 74, 247-255.

BIKIARIS D. N., PAPADEORGIU G. Z., PAVLIDOU E., «Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles». *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100, 2684-2696.

BILLON N., BOUVARD, J. L., «Propriétés et comportement mécanique des polymères thermoplastiques». *Techniques de l'ingénieur*, **2015**, AM 3115.

- BIZET S.**, «Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylates». **Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères et Composites**, INSA de Lyon (France), **2004**.
- BLANCHARD L. P.**, LEONARD J., PRUD'HOMME R. E., «The formation of coupling agent monolayers on the surface of mica». **Polymer Composites**, **1984**, 5, 11-17.
- BRINKER C.**, «Spinnability of silica sols: structure and rheological criteria». **Journal of Non-Crystal Solids**, **1989**, 11, 48-54.
- BRZOSKA I.**, F. BEN AZOUZ F., F. RONDELEZ F., «silanization of solid substrates: A step toward reproducibility», **Langmuir**, **1994**, 10, 4367-4373.
- BUGNICOURT D.**, CHENG T.C., «Modification of the silica surface with aminosilanes». **Journal of Polymer**, **2007**, 48, 949-958.
- CARTON A.**, KIM S. W., WILLES D. M., «Modification of the interface morphology in mica-reinforced polypropylene». **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, **1982**, 20, 273-278.
- CHABERT E.**, DENDIEVEL R., GAUTHIER C., CAVILLE J.Y., «Prediction of the elastic response of polymer based nanocomposites: a mean field approach and a discrete simulation». **Composites Science and Technology**, **2004**, 64, 309-316.
- CHEN K.**, «Sol- gel processing of silica». **Journal of Non-Cristal Solids**, **1986**, 81, 227-37.
- CHEN J. H.**, RONG M. Z., RUAN W. H., Interfacial enhancement of nano-SiO₂/polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, **2009**, 69, 252-259.
- CHIANG C. H.**, ISHIDA H., KOEING J. L., «The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces». **Journal of Colloid and Interface Science**, **1980**, 74, 396-404.
- CHOI J.**, «Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica from organoalkoxysilane-water system». **Journal of Polymer**, **1998**, 81, 1184-1188.
- CHOUDH N. R.**, CHAKI T. K., BHOWMICK A. K., «Thermal characterization of thermoplastic elastomeric natural-rubber-polypropylene blends». **Thermochimica Acta**, **1991**, 176, 149-161.
- COLBEAUX A.**, «Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive». **Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères et Composites**, INSA de Lyon (France), **2001**.
- COLEMAN M. M.**, «A practical guide to polymer miscibility». **Polymer**, **1991**, 31

CULLER S., ISHIDA H., KOENIG J., «FT-IR characterization of the reaction at the silane/matrix resin interphase of composite materials». *International Journal of Colloid and Interface Science*, **1986**, 109, 1-10.

DORAZIO L., MONCARELLA C., «Melt rheology, structure and impact properties of injection-molded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer blends: influence of molecular structure of EPR copolymers». *Journal of Rheology*, **1993**, 34, 3671-3687.

DA SILVA A. L. N., TAVARES M. I. B., POLITANO D. P., «Polymer blends based on polyolefin-elastomer and polypropylene». *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 66, 2005-2014.

DA SILVA O. G., FILHO E. C. D. S., ONSACA M. G. D., ARAKAKI L.N.H., AIROLDI C., «Hydroxyapatite organofunctionalized with silylating agents to heavy cation removal». *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 302, 485-491.

DANESI S., PORTER R., «Blends of isotactic polymer and ethylene-propylene rubber rheology, morphology and mechanics». *Journal of Polymer*, **1998**, 39, 6781-6787.

DAVIDOVITS V., PHO P., SILBERZAN M., GOLDMANN A., «Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica: an atomic force microscopy study». *Surface Science*, **1996**, 69, 369-373.

DE ROOVER B., «Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene nanocomposites». *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer chemistry*, **1995**, 33, 829-842.

DEMJEN Z., PUKANSKZY B., FOLDES E., NAGY J., «Interaction of silane coupling agents with CaCO₃». *International Journal of Colloid Interface Science*, **1997**, 190, 427-436.

DI Y., IANNICE S., NICOLAIS L., «Thermal behavior and morphological and rheological properties of polypropylene and novel elastomeric ethylene copolymer blends». *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 3430-3439.

DOBROVSKY K., Analysis of the properties of immiscible polymer blends and their separation in a melted state. *Thèse de Doctorat en Chimie et Science des Matériaux*, Université de Technologie and l'Economie, Université de Budapest (Hongrie), **2019**.

DOUFNOUNE R., «Contribution à l'étude de comportement des mélanges polymères/charge et la présence d'agents de couplage». *Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères*, Université Ferhat-Abbas, Sétif-1 (Algérie), **2005**.

DOUFNOUNE R., HADDAOUI N., RIAHI F., «Effect of coupling agents on the performance of PP/MAH-g-PP/CaCO₃ ternary composites». *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **2006**, 55, 989-1007.

DOUFNOUNE R., HADDAOUI N., RIAHI F., «The effects of coupling agents on the mechanical, rheological and thermal properties of calcium carbonate-filled LDPE compatibilized with maleic anhydride-g-LDPE (part II)». *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **2008**, 57, 690-708.

DOUFNOUNE R., HADDAOUI N., «Effects of surface functionalized partially reduced grapheme oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites». *Journal of Polymer Research*, **2017**, 24, 138-144.

DUNICOVA L., «Interactions polymer/charge». *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1997**, 37, 287-304.

ELLIS T.S., D'ANGELO J.S., «Thermal and mechanical properties of a polypropylene nanocomposite». *Journal of Applied polymer Science*, **2003**, 90, 1639-1647

EL-MIDANY A. A., IBRAHIM S. S., «The interfacial role of compatibilizers to improve mechanical properties of silica-polypropylene composites». *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **2011**, 46, 1295-305.

ENICHEM, fiche technique du copolymère éthylène-propylène rubber (EPR), fourni par la compagnie «EniChem» (USA), **2016**.

EZZATI P., GHASEMI I., KARRABI M., «Rheological behavior of PP/EPDM blend: effect of compatibilization». *Iranian Polymer Journal*, **2008**, 17, 669-679.

FAVIS B., «The effect of processing parameters on the morphology of immiscible binary blends». *Journal of Applied Polymer Science*, **1990**, 39, 285-300.

FAYOLLE B., RICHAUD E., COLIN X., VERDU R., «Micromechanical based model for predicting aged rubber fracture properties». *Journal of Materials Science*, **2015**, 2, 436999- 437012.

FAYT R., TEYSSIC P., «Morphology of blends». *Journal of Polymer Chemistry*, **1985**, 23, 337-345.

FLORY P.J., «Principles of Polymer Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, New York (USA), **1953**, 541.

FORTELYNY I., ZIVNY A., «Coalescence in molten quiescent polymer blends». *Journal of Polymer*, **1995**, 36, 4113-4118.

GARCIA M., «Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties». *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 6, 169-175.

GARIN N., «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 (France), **1999**.

GAYLORD N. G., **MEHTA R.**, «Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride onto molten polyethylene in the presence of polar organic compounds». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1995**, 26, 1189-98.

GERARD J. F., «Génie des interfaces/interphases dans les matériaux composite». *Cours de DEA*, INSA de Lyon (France), **1997-1998**.

GUTOWSKI W., «Effect of fibre-matrix adhesion on mechanical properties of composites, in controlled interphases in composite materials». In: Ishida H, editor. Elsevier, New York (USA), **1990**, 505-520.

HAIR M., «Hydrophobic and silica particles». *Journal of Polymer*, **1996**, 12, 209-224.

HAJJI P., «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 de Lyon (France), **1999**.

HANCOCK M., « Filled thermoplastics: particulate-filled polymer composites ». Chapter 8, *Filled thermoplastics*. In: 2nd Ed. Rethon R. N, editor **Longman Scientific and Technical**, **1995**, 279-316.

HEINEN W., «Study of grafting maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene and ethylene propylene copolymer». *Journal of Macromolecule*, **1996**, 29, 1151-1157.

HUNEAULT M. A., **SHI Z. H.**, **UTRCKI L. A.**, «Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence». *Polymer Engineering and Science*, **1999**, 35,115-127.

ILER K., «The chemistry of silica». *Journal of Polymer*, John Wiley & Sons, Inc., New York (USA), **1998**, 56.

JACQUELOTE E., **ESPUCHE E.**, **GERARD J.F.**, **DUCHET J.**, **MAZABRAUD P.**, «Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2007**, 44, 431- 440

JANCAR J., DIANSELM O., «Failure mechanics in elastomers-toughened polypropylene». *Journal of Polymer*, **1993**, 34, 1684-1694.

JANG B., UHLMAN N., «Rubber-toughening in polypropylene». *Journal of Polymer*, **1985**, 23, 2485-2504.

JAZIRI M., MNIF N., MASSARDIER V., «Rheological, thermal, and morphological properties of blends based on poly(propylene), ethylene propylene rubber, and ethylene-1-octene copolymer that could result from end of life vehicles: effect of maleic anhydride grafted poly(propylene)». *Polymer Engineering and Science*, **2007**, 47, 1009-1015.

JEON B., LAMBLA M., «The preparation of surface modified silica by two-step process». *Ceramic Transactions*, **2001**, 112, 35-40.

JOSSE C., «Mélanges de polyoléfines : Influence des procédés de mise en œuvre et de flammage sur leurs propriétés rhéologiques et mécaniques ainsi que sur leur aptitude à la mise en peinture». *Thèse de Doctorat en Matériaux polymères et Mise en Ouvre*, INSA de Lyon (France), **2016**.

JOUAULT N., «Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation». *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université de Bretagne Sud (France), **2009**.

KOLARIK J., PUKANSZKY B., LEDNICKY F., «Ternary composites polypropylene/elastomer/filler: Phase structure and its control. In: Ishida H, editor. Interfaces in polymer, ceramics, and metal matrix blends». New York (USA): Elsevier; **1988**, 453-462.

KRAMER J., DRISSEN W. L., KOCH K. R., REEDIJK J., «Highly selective extraction of platinum group metals with silica-based (poly) amino ion exchangers applied to industrial metal refinery effluents». *Hydrometallurgy*, **2002**, 64, 59-68.

LaRONDE F.J., RAJHEB A.M, BROOK M.R., «Controlling silica surfaces using responsive coupling agents». *Colloid Polymer Science*, **2003**, 281, 391-400.

LASMI S., «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-1 (Algérie), **2014**.

LECOMTE J. S., «Introduction à la microscopie électronique à transmission». Université de Lorraine (France). Disponible sur: <https://www.researchgate.net/publication/290445482>, 2002.

LEE J., HAN C., «Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin- screw extruder». **Journal of Polymer**, **2000**, 41, 1799-1815.

LEGRAND A.P., «Hydroxyls of silica powders». **Advances in Colloid and Interface Science**, **1990**, 33, 91-104.

LEIBLER L., «Thermodynamique des mélanges polymère: initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire» In 3rd Ed. Dunod, editor. **Chimie et Physico-Chimie des Polymères**. Paris (France), 1986, 47-75.

LI L., «Morphology evaluation and location of ethylene-propylene copolymer in annealed polyethylene/polypropylene blends». **Journal of Polymer Science**, **2003**, 35, 979-991.

LIM J. W., HASSAN A., RAHMAT A. R., «Rubber toughened polypropylene nanocomposite: effect of polyethylene octene copolymer on mechanical properties and phase morphology». **Applied Polymer**, **2006**, 99, 3441-3450.

LIU Y., TRUSS R., «Structure of dispersion morphologies of isotactic polypropylene and linear low density polyethylene by scanning electron microscopy». **Journal of Applied Polymer Science**, **1996**, 60, 1461-1473.

MAE H., OMIYA M., KISHIMOTO K., «Comparison of mechanical properties of PP/SEBS blends at intermediate and high strain rates with SiO₂ nanoparticles Vs. CaCO₃ Fillers». **Journal of Applied Polymer Science**, **2008**, 110, 1145-1157.

MARCADON V., BROWN D., HERVE E., «Confrontation between Molecular Dynamics and micromechanical approaches to investigate particle size effects on the mechanical behaviour of polymer nanocomposites». **Computational Materials Science**, **2004**, 79, 495-505.

MARCADON V., «Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers». **Thèse de Doctorat en Mécanique des Matériaux**, Ecole Polytechnique X, Paris (France), **2005**, 12-16.

MARCEAU M., «Study of morphology and mechanical properties of composites based on colloid-silica». **Journal of Polymer**, **2002**, 24, 156-165.

MARCEAU S., «Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites». **Thèse de Doctorat en Matériaux**. Université de Savoie (France), **2003**, 17-19.

MARRROW B.A., «Chemical reaction at silica surfaces». **Journal of Non-Crystal**, **1990**, 120, 61-71.

- MEHTA S, MIRABELLA FM, RUFENER K.**, «Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: morphology and mechanical properties». *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 928–936.
- MIGLIORINI S.**, «Agent de couplage et surfaces modèles de silice». *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université de Montpellier (France), **2000**, 54-66.
- MILNER S., XI H.**, «How copolymers promote mixing in immiscible homopolymers». *Journal of Rheology*, **1996**, 40, 663-687.
- MITSUISHI F, THEYSOHN R.**, «On the tensile behaviour of filled composites». *Composites*, **1996**, 15, 121-128.
- MNIF N.**, «Elaboration et caractérisation de mélanges complexe à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicule hors usage». *Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères et Composites*, INSA de Lyon (France), **2008**.
- MNIF N., MASSARDIER V, KALLEL T, ELLEUCH B.** «New PP/EPR)/nano-CaCO₃ based formulations in the perspective of polymer recycling. Effect of nanoparticules properties and compatibilizers». *Polymers for Advanced Technologies*, **2010**, 21, 896–903.
- MOLONEY A. C., KAUSCH H., KAISER T., Beer H. R.**, Review: «Parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins». *Journal of Materials Science*, **1987**, 22, 381-393.
- MONREDON-SENANI S.**, «Interaction organosilanes/silice de précipitation du milieu hydroalcoolique au milieu aqueux». *Thèse de Doctorat en Matériaux*, Université Pierre et Marie Curie de Paris VI (France); **2004**.
- MAROSI G. Y., BERTLAN G.Y., RUSZNACK I.**, «Effect of additives on the structure and mechanical properties of PP-filler system». In: Sedlacek B, editor. *Polymer Composites*. Berlin-New York (USA): Walter de Gruyter GmbH, **1986**, 457-464.
- MOSHEV R.**, «General theory and application to particulate composites». *Journal of polymer*, **1998**, 29, 5689-5692.
- MUELLER R.**, «Surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis». *Journal of Polymer*, **2003**, 19, 160-165.
- NAKMURAA Y., YAMAZAKIA R., FUKAUDAA T., SHITAJIMAA K., FUJIIA S., SASAKIB M.**, «Structure of silane layer formed on silica particle surfaces by treatment with silane coupling

agents having various functional groups». *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2014**, 28, 1895-1906.

NISHIYAMA N., «Adsorption behavior of silane coupling agent onto a colloidal silica surface studied by Si NMR spectroscopy». *Journal of Colloid Science*, **1984**, 129, 113-119.

NOVAK B.M., «Hybrid Nanocomposite Materials-between inorganic glasses and organic polymers». *Advanced Materials*, **1995**, 5, 422-433.

OSTERHOLTZ F., «Kinetics of the hydrolysis and condensat». *Journal of Adhesion Science*, **1992**, 6, 127-149.

PAPAGEORGIU G. Z., **ACHILIAS D. S.**, **BIKIARIS D. N.**, **KARAYANNIDIS G. P.**, «Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites». *Thermochimica Acta*, **2005**, 427, 117-128

PEDITTO F., «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**.

PETROVIC Z. S., **CHO Y. J.**, **JAVNI I.**, **MAGNOV S.**, **YERINA N.**, **SCHAEFER D. W.**, **ILAVSKY J.**, **WADDON A.**, Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes. *Polymer*, **2004**, 45, 4285-4295.

POP J., «The surface structure of silica surface with aminosilanes». *Journal of Non-Crystal Solids*, **1986**, 76.

POTSCHKE P., Paul DR., «Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends». *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*, **2003**, 43, 87-141.

PREMPHET K., Paecharoenchai W., «Quantitative characterization of dispersed particle size, size distribution, and matrix ligament thickness in polypropylene blended with metallocene ethylene-octene copolymers». *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82, 2140-2149.

PRICE P., «Modified silicas for clean technology». *Journal of Polymer*, **2000**, 45, 101-110.

MARK J.E., **JETHLANI J.M.**, **FORD W.T.**, «Mechanical properties of a poly(methyl acrylate) nanocomposite containing regularly-arranged silica particles».. *Polymer Bulletin*, **1996**, 545-551.

PUKANSZKY B., TÜDÖS F., KALLÓ A., BODOR G., «Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends». *Journal of Rheology*, **1989**, 30, 1399-1400.

PUKANSZKY B., TÜDÖS F., «Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/CaCO₃ composites». *Journal of New Polymeric Materials*, **1992**, 3, 205-211.

PUKANSZKY B., «Polypropylene: Structure, blends and composites». In: Karger-Kocsis J, editor. London: Chapman and Hall; **1995**.

PUKANSZKY B., FEKETE E., «Adhesion and surface modification». *Advances in Polymer Science*, **1999**, 139, 109-153.

PUSTAK A., DENAC M., LESCOVAK M., «Polypropylene/silica micro-and nanocomposites modified with poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene)». *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**, 132, 41486-41498.

RADER H. J., SPHCKERMANN, J., KREYENSCHMIDT M., MULLEN K., «Mass spectrometry in polymer analytics .2. Molecular weight analysis of rigid-rod polymers». *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 3285-3296.

RAJKIRAN R. T., PAUL D. R., «Polypropylene-elastomer (TPO) nanocomposites: 1. Morphology». *Polymer*, **2011**, 52, 4955-4969.

RAMIER J., «Modified silicas for clean technology». *Journal of Chemistry and Technology*, **2007**, 80, 183-193.

RANKIN S., «Similarities in the hydrolysis pseudoequilibrium of methyl-substituted ethoxysilanes». *Journal of Polymer*, **1999**, 38, 3191-3198.

REPSOL QUIMICA, fiche technique du polypropylène, fournie par la société internationale «Repsol Quimica S.A.», Alcudia (Espagne), **2016**.

REPTOX CSST, «Méthacrylate de méthyle [archive]» dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail). Consulté le 25 avril **2009**.

REYNAUD E., «Etude des relations structure - propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques». *Thèse de Doctorat en Génie des Matériaux*, INSA de Lyon (France), **2000**.

- REYNAUD E., JOUEN T., GAUTHIER C., VIGIER G., VARLET J.**, «Nano fillers in polymeric matrix: A study on silica reinforced PA6». *Polymer*, **2001**, 42, 8759-8768.
- RONG M. Z., Zhang M. Q, Zheng Y. X., Zeng H. M, Friedrich K.**, «Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism». *Polymer*, **2001**, 42, 3301-3304.
- ROSCH, L.**, «Silicon compounds». *Journal of Applied Polymer Science*, **1993**, 56, 21-23.
- RUHE J., NOVOTNY V. J., KANAZAWA K., CLARKE T., STREET G. B.**, «Structure and tribological properties of ultrathin films chemisorbed to solid surfaces». *Langmuir*, **1993**, 9, 2383-2388.
- RUSSELL K.**, «Grafting of maleic anhydride to n-eicosane». *Journal of Polymer Science*, **1988**, 26, 2273-2280.
- SALEEM M., BAKER W.**, «In situ reactive compatibilization in polymer blends: Effects of functional group concentrations». *Journal of Applied Polymer Science*, **1990**, 39, 655-678.
- SANANES S.**, «Surfaces de silice fonctionnalisées par voie CO₂ supercritique : effets du confinement et comportement en solution aqueuse». *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université de Montpellier (France), **2018**.
- SANCHEZ-VALDES S., MENDEZ J., RODRIGUEZ F. J.**, «Evaluation of different amine-functionalized polyethylenes as compatibilizers for polyethylene film nanocomposites». *Polymer International*, **2005**, 59,704-711.
- SCHMIDT H.**, «Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes». *Journal of Non-Crystal Solids*, **1984**, 63, 1-11.
- SCOTT C.E., MACOSKO C.W.**, «Morphology development during the initial-stages of polymer-polymer blending». *Journal of Polymer*, **1995**, 36, 461-470.
- SHERMAN L. M.**, «Nanocomposites: A little goes a long way». *Pastics Technology*, **1999**, 45, 52-57.
- SICHINA W. J.**, «Prediction of end-use characteristics of polyethylene materials using differential scanning calorimetry USA: Application». *Briff DSC-11*, **1994**.
- SIGMA-ALDRICH**, fiche technique complète de silice amorphe. Disponible sur le site : <https://www.sigmaaldrich.com>, **2016**.
- SIGMA-ALDRICH**, fiche technique de l'organosilane Silquest A-174. Disponible sur le site : <http://www.sigmaaldrich.com>. **2016**.

SIGMA-ALDRICH, fiche technique de l'organosilane Z-6020. Disponible sur le site : <http://www.sigmaaldrich.com>, 2016.

SIGMA-ALDRICH, fiche technique de méthacrylate de glycidyle. Disponible sur le site web <https://www.sigmaaldrich.com>, 2016.

SIGMA-ALDRICH, fiche technique de méthacrylate de méthyle. Disponible sur le site : <https://www.sigmaaldrich.com>, 2016.

SIGMA-ALDRICH, fiche technique de méthanol et l'acétone. Disponible sur le site : <https://www.sigmaaldrich.com>, 2016.

SIGMA-ALDRICH, fiche technique de l'anhydride maléique. Disponible sur le site : <http://sigmaaldrich.com>, 2016.

SILVA C., «Acid and acid base catalysts in the hybrid silica-sol-gel process». *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 13, 195-198.

STEHLING F., HUFF T., «Structure and properties of rubber modified polypropylene impact blends». *Journal of Applied Polymer Science*, **1981**, 29, 2693-2711.

STRICKER F., BRUCH M., MÜLHAUPT R., «Mechanical and thermal properties of syndiotactic polypropene filled with glass beads and talcum». *Polymer*, **1997**, 38, 5347-5353.

SUGAHARA Y., «Study of co-hydrolysis processes in $\text{Si}(\text{OEt})_3$: effect of R groups». *Journal of Materials*, **1994**, 7, 53-59.

SUMITA M., SHIZUMA M., MIYASAKA K., ISHIKAWA K., «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». *Journal of Macromolecules Science and Physics*, **1983**, 22, 601-618.

SUNDARARAJ U., MACOSKO C.W., «Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: the Effects of Concentration and Compatibilization». *Journal of Macromolecules*, **1995**, 28, 2647-2657.

SUNDARARAJ U., MACOSKO C., «Morphology development in polymer blends». *Journal of Polymer Engineering and Science*, **1992**, 181, 1814-1823.

TAM W. Y., CHEUNG T., LI R. K. Y. «An investigation on the impact fracture characteristics of EPR toughened polypropylene». *Polymer Testing*, **1996**, 15, 363-379.

TANG T., HUHANG B., «Interfacial behaviour of compatibilizing in polymer blends». *Journal of Polymer*, **1994**, 35, 281-285.

- TJONG S. C., XU S. A., YU R. K.**, «Preparation and performance characteristics of short-glass-fiber/maleated styrene-ethylene-butylene-styrene/polypropylene hybrid composites». **Journal of Applied Polymer Science**, 2002, 86, 1303-1311.
- TORRY S. A., CAMPBELL A., CUNLIFFE A.V., TOD D.A.**, «Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation», **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2006, 26, 40-49.
- TRIPP C.P.**, «An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica». **Langmuir**, 1992, 8, 1120-1126.
- TSUBOKAWA N.**, «Surface grafting of polymer onto ultrafine silica». **Journal of Polymer**, 1995, 35, 399-406.
- UNGER L., KUMAR D., EHWALD V., GROSSMANN F.**, «Adsorption on silica surfaces from solution and its impact on chromatographic separation techniques». Ed. by E. Papirer, Marcel Dekker Inc., 2000, 565-596.
- UOTILA R., HIPPI U., PAAVOLA S.**, «Compatibilization of PP/elastomer/microsilica composites with functionalized polyolefins: Effect on microstructure and mechanical properties».. **Polymer**, 2005, 46, 7923-7930.
- UTRACKI L.**, «Commercial polymer blends». London: Chapman and Hall; 1998, 15-658. ISBN: 978-0-412-81020-6.
- VAN DER VOORT P.**, «Modification of the silica surface with aminosilanes». **Journal of Applied Polymer Science**, 1997, 71, 550-567.
- VAN DER VOORT P.**, «Morphology evaluation and location of ethylene-propylene copolymer in annealed polyethylene/polypropylene blends». **Journal of Polymer Science**, 2003, 35, 979-991.
- VAN DER WAL A., GAYMANS R.J.**, «Polypropylene-rubber blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour», **Polymer**, 1999, 40, 6045-6055.
- VANSANT E., VAN DER VOORT P.**, «Characterization and chemical modification of the silica surface in studies in surface science and catalysis». **Journal of Applied Polymer Science**, 1995, 23, 79-91.
- VANSANT E., VAN DER VOORT P., VRANCKEN C.**, «Characterization and chemical modification of silica surface». Amsterdam: Elsevier, 1996, 556-560.

VIGNES G.L., «Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux». Union des Physiciens SFC, Paris (France), **1998**, 134-140.

VOLLENBERG P. H. T., HEIKENS D., «Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments». **Polymer**, **1989**, 30, 1656-1662.

WASSERMANA S.R., TAO Y.-T., G.M. WHITESIDES G.M., «Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates». **Langmuir**, **1989**, 5, 1074-1087.

WEI G., SUE H., «Toughening and strengthening of polypropylene using the rigid-rigid polymer toughening: morphology and mechanical properties investigations». **Journal of Polymer**, **2000**, 41, 2947-2960.

WHITMORE K., NOOLANDI J., «Theory of phase equilibria in block copolymer-homopolymer blends». **Macromolecules**, **1985**, 18, 2486-2492.

WILLIS J.M., FAVIS B.D., «Effect of mixing history on phase morphology of a polyalloy and polyblend». **Journal of Polymer Engineering and Science**, **1990**, 30, 1073-1080.

WU S., «Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects». **Journal of Polymer Engineering and Science**, **2003**, 27, 335-343.

XANTHOS M., DAGLI S., «Compatibilization of polymer blends by reactive processing». **Journal of Polymer Engineering and Science**, **1991**, 31, 929-935.

XU W., LIANG G., ZHAI H, TANG S., HANGAND G., Pan W P., «Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite». **European Polymer Journal**, **2003**, 39, 1467-1474.

YANG D., ZHUNG B., «Morphology and properties of blends polypropylene with ethylene-propylene rubber». **Polymer Engineering and Science**, **1984**, 24, 612-617.

ZHANG B., YANG Y., FANG Z., SUN G., FENZ Z., «Morphology and properties of blends of polypropylene with ethylene-propylene rubber». **Polymer Engineering and Science**, **1984**, 24, 612-617.

ZEBARJAD S.M., TAHANI M., SAJJAD S. A., «Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene». **Journal of Materials Processing Technology**, **2004**, 155, 1459-1464.

ZHANG L., LI C., RUI HUANG R., «Toughness mechanism of polypropylene/elastomer/filler composites». *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2005**, 43, 1113-1123.

ZHURAVLEV L.T., FARLEN M.A., «The surface chemistry of amorphous silica». *Journal of Colloids and Surfaces*, **2000**, 173, 1-38.

ZOUKRAMI F., «Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in polypropylene». *Journal of Polymer International*, **2008**, 57, 756-763.

RESUMÉ

Des composites polypropylène/éthylène-caoutchouc propylène/nanosilice (PP/EPR/nano-SiO₂) ont été préparés via le procédé de mélanges maîtres à l'état fondu en utilisant un mélangeur interne type Brabender. Afin d'améliorer l'adhésion interfaciale et obtenir diverses propriétés souhaitées des composites, la silanisation de la surface de la nanosilice au moyen de deux agents de couplage silane à savoir: N-(β-aminoéthyl)-γ-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS) et 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) a été explorée. Les composites ont également été compatibilisés à l'aide de trois compatibilisants : le PP greffé méthacrylate de méthyle (MMA-g-PP), le PP greffé méthacrylate de glycidyle (GMA-g-PP) et le PP greffé anhydride maléique (MAH-g-PP). Les propriétés des mélanges et des composites ont été examinées à l'aide des essais de traction et d'impact Izod, de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la microscopie électronique à balayage (MEB). D'après les évaluations des propriétés mécaniques, l'incorporation de particules de nano-SiO₂ dans le mélange PP/EPR a amélioré la résistance à la traction et le module de Young des composites. L'allongement et la résistance à l'impact Izod ont été négativement affectés. Une amélioration significative des propriétés mécaniques a été obtenue pour les composites formulés avec AEAPTMS-SiO₂ et MAH-g-PP. Les résultats de la DSC ont indiqué que l'incorporation de la silice modifiée et du MAH-g-PP a augmenté la cristallinité des composites. Cependant, aucune variation significative de la cristallinité n'a été observée à la suite de l'ajout de MMA-g-PP et de GMA-g-PP. Les résultats de l'ATG ont démontré que les composites présentent une stabilité thermique plus élevée que celle de la matrice pure. Les micrographies SEM des surfaces fracturées ont révélé une morphologie biphasée avec des nodules EPR dispersés dans la matrice PP. Le MEB a également indiqué que l'incorporation de l'agent compatibilisant MAH-g-PP dans les composites PP/EPR contribue à une meilleure dispersion de la phase EPR et des particules de nano-SiO₂ dans la matrice polymère.

Mots clés: nanocomposites ; mélange polypropylène/copolymère éthylène- propylène ; nanosilice ; modification de surface ; compatibilisation.

ABSTRACT

Polypropylene/ethylene-propylene rubber/nanosilica (PP/EPR/nano-SiO₂) composites were prepared by a melt blending masterbatch process using a Brabender mixer. In order to improve the interfacial adhesion and achieve diverse desired properties of the composites, nanosilica surface silylation by means of two silane coupling agents: N-(β-aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) was explored. The composites were also compatibilized using three compatibilizers: methyl methacrylate grafted PP (MMA-g-PP), glycidylmethacrylate grafted PP (GMA-g-PP) and maleic anhydride grafted PP (MAH-g-PP). The properties of the blends and the composites were examined using tensile and Izod impact tests, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (ATG) and scanning electron microscopy (SEM). According to the mechanical property evaluations, the incorporation of nano-SiO₂ particles into PP/EPR blend improved the tensile strength and Young's modulus of the composites. The elongation and Izod impact strength were adversely affected. A significant improvement in the mechanical properties was obtained for the composites with AEAPTMS-SiO₂ and MAH-g-PP. The DSC results indicated that the incorporation of the modified silica and MAH-g-PP increased the crystallinity of the composites. However, no significant variation in the crystallinity was observed as a result of the addition of MMA-g-PP and GMA-g-PP. The TGA results revealed that the composites exhibit a higher thermal stability than that of the neat matrix. SEM micrographs of the fractured surfaces revealed a two-phase morphology with EPR nodules being dispersed in the PP matrix. SEM also indicated that the incorporation of MAH-g-PP into PP/EPR composites contributes to a better dispersion of the EPR phase and nano-SiO₂ particles in the polymer matrix.

Keywords: nanocomposites; polypropylene/ethylene-propylene copolymer blend; nanosilica; surface modification; compatibilization.

المخلص

تم تحضير مركبات البولي بروبيلين/الإيثيلين-البروبيلين/النانوسيليكا (PP/EPR/nano-SiO₂) من خلال عملية الصهر الرئيسي باستخدام خلاط داخلي من نوع Brabender. من أجل تحسين الالتصاق والحصول على الخصائص المرغوبة المختلفة للمركبات، تمت عملية سيلنة سطح النانوسيليكا باستخدام عامل اقتران سيلاني وهما: N-(β-aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS) و 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS). استكشاف. تمت مطابقة المركبات أيضًا باستخدام ثلاثة عوامل توافق: PP المطعمة بميثاكريلات الميثيل (MMA-g-PP)، PP المطعمة بجليسيديل ميثاكريلات (GMA-g-PP) و PP المطعمة بأهيدريد المالنك (MAH-g-PP). تم فحص خواص الخلطات والمواد المركبة باستخدام اختبار الشد والصدمات Izod، وقياس السرعات الحرارية بالمسح التفاضلي (DSC)، والتحليل الوزني الحراري (TGA)، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB). استنادًا إلى تقييمات الخواص الميكانيكية، أدى دمج جزيئات النانو SiO₂ في مزيج PP/EPR إلى تحسين قوة الشد ومعامل يونج للمركبات. تأثرت الاستطالة ومقاومة تأثير الأيزود سلبًا. تم الحصول على تحسن كبير في الخواص الميكانيكية للمركبات المصنعة باستخدام AEAPTMS-SiO₂ و MAH-g-PP. أشارت نتائج DSC إلى أن دمج السيليكا المعدلة و MAH-g-PP زاد من تبلور المركبات. ومع ذلك، لم يلاحظ أي تغيير كبير في التبلور بعد إضافة MMA-g-PP و GMA-g-PP. أظهرت نتائج التحليل الحراري الوزني (TGA) أن المواد المركبة تظهر ثباتًا حراريًا أعلى من تلك الموجودة في المصفوفة النقية. كشفت الصور المجهرية SEM للأسطح المكسورة عن شكل مرحلتين مع عقيدات EPR منتشرة في PP. أشارت SEM أيضًا إلى أن دمج المتوافق MAH-g-PP في مركبات PP/EPR يساهم في تشتت أفضل لمرحلة EPR وجزيئات nano-SiO₂ البوليمر.

الكلمات المفتاحية: المركبات النانوية. مزيج من البولي بروبيلين/الإيثيلين-البروبيلين كوبوليمر؛ نانوسيليكا؛ تعديل السطح؛ التوافق.