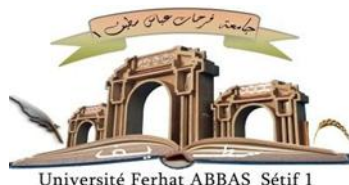


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés
pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Polymères
Par

Mohamed Salim Salmi

THEME:

Relation structure propriétés dans les composites et les nanocomposites à base d'un polymère thermoplastique/silice

Soutenue le : 25/12/2025 devant le jury composé de :			
Benaniba Med Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Zoukrami Fouzia	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
Hellati Abdelhak	Professeur	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arréridj	Examineur
Reffas Abdelbaki	Docteur	Univ. Mohamed Boudiaf Msila	Examineur
Baouz Toufik	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira Bejaia	Examineur
Krache Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
Haddaoui Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre Invité

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est le développement et l'évaluation des performances des nanocomposites à base d'une matrice thermoplastique de type polypropylène (PP) et polyéthylène haute densité (PEHD) chargée par la silice fumée, en y incorporant différents taux de silice non modifiée (3% et 5%) et la silice modifiée par un agent de couplage de type hexadecyltriméthoxysilane (HDTMS en teneur 1% et 2%) en présence ou absence d'un modificateur d'interface tel que l'acide stéarique AS (1% et 5%). L'élaboration des mélanges est effectuée par un procédé de mélange à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne. Certaines formulations ont montré une amélioration notable des propriétés mécaniques et thermiques, notamment les mélanges PP/SiO₂ non modifiés incorporant 1 % d'AS, par rapport aux mélanges à base de PEHD/SiO₂. La fonctionnalisation de la surface de la silice par le silane s'est révélée efficace, favorisant un renforcement des interactions interfaciales entre la silice et la matrice de PP. Une amélioration notable de la stabilité thermique, du module d'élasticité, de la résistance au choc et de la dispersion des nanoparticules a été confirmée dans ce contexte par des analyses FTIR, ATG, DTG, MFI, tests mécaniques (de traction et de choc), ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB) pour les nanocomposites PP/SiO₂ en présence de silane. L'ensemble des résultats a mis en évidence que l'emploi conjoint d'un agent de couplage silane, agent d'interface AS et d'un taux optimal de charge permet d'obtenir des nanocomposites à propriétés renforcées pour proposer la formulation la plus performante selon les critères mécaniques et thermiques visés.

Mots-clés : nanocomposite, polypropylène, PEHD, silice, silane, acide stéarique, interface, propriétés mécaniques, stabilité thermique.

Abstract

The primary objective of this thesis is to develop and evaluate the performance of nanocomposites based on a thermoplastic matrix of polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) filled with fumed silica, by incorporating different contents of unmodified silica (3% and 5%) and silica modified by a coupling agent of hexadecyltrimethoxysilane type (HDTMS in 1% and 2% rate) in the presence or absence of an interface modifier such as stearic acid AS (1% and 5%). The compounds produced through melt blending in an internal mixer. An improvement in mechanical and thermal properties was observed for some formulations, particularly with the addition of 1% AS to PP/ unmodified SiO₂ nanocomposites compared to HDPE/SiO₂ systems. The functionalization of the silica surface by silane was effective and allowed to strengthen the interfacial interactions between silica and the PP matrix. A significant improvement in thermal stability, tensile modulus, impact resistance and dispersion of the nanoparticles was confirmed in this context by FTIR, TGA, DTG, MFI, tensile and impact tests, as well as by scanning electron microscopy (SEM) for PP/SiO₂ nanocomposites in the presence of silane. All the experimental results demonstrated that the joint use of a silane coupling agent, AS interface agent and an optimal loading rate makes it possible to obtain nanocomposites with reinforced properties to offer the most efficient formulation according to the desired mechanical and thermal criteria.

Keywords: nanocomposite, polypropylene, HDPE, silica, silane, stearic acid, interface, mechanical properties, thermal stability.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الرسالة هو تطوير وتوصيف مركبات نانوية تعتمد على مصفوفة لدنة بالحرارة من نوع البولي بروبيلين (PP) والبولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) محملة بسيليكا مدخنة، تتضمن نسباً مختلفة من السيليكا غير المعدلة (3% و5%) والسيليكا المعدلة بعامل اقتران من نوع سداسي ديسيل ثلاثي ميثوكسي سيلان (HDTMS بتركيز 1% و2%)، مع وجود أو عدم وجود مُعِدِّل واجهة مثل حمض الستريك AS (1% و5%). حُضِرَت المخاليط بعملية خلط بالصهر باستخدام خلّاط داخلي. لوحظ تحسن في الخواص الميكانيكية والحرارية لبعض التركيبات، خاصةً مع إضافة 1% AS إلى مخاليط PP/SiO₂ غير المعدلة مقارنةً بمخاليط HDPE/SiO₂. كان توظيف سطح السيليكا بالسيلان فعالاً، وسمح بتعزيز التفاعلات بين السيليكا ومصفوفة PP. تم تأكيد تحسن ملحوظ في الاستقرار الحراري، ومعامل الشد، ومقاومة الصدمات، وتشتت الجسيمات النانوية في هذا السياق من خلال اختبارات FTIR، وTGA، وDTG، وMFI، والشد والصدمة، بالإضافة إلى المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للمركبات النانوية PP/SiO₂ في وجود السيلان. أظهرت جميع النتائج أن الاستخدام المشترك لعامل اقتران السيلان، وعامل واجهة AS، ومعدل تحميل مثالي، يُمكن من الحصول على مركبات نانوية ذات خصائص مُعززة لتقديم التركيبة الأكثر كفاءة وفقاً للمعايير الميكانيكية والحرارية المستهدفة.

الكلمات المفتاحية: النانو مركب، البولي بروبيلين، البولي إيثيلين عالي الكثافة، السيليكا، السيلان، حمض الستريك، الواجهة، الخصائص الميكانيكية، الاستقرار الحراري

DÉDICACE

À ma chère mère, pour son amour inconditionnel, ses prières silencieuses et son soutien indéfectible.

À mon père, source d'inspiration et de force, grâce à ses encouragements durant de mes études.

À mes frères et sœur, pour leur existence, leur affection et leur confiance en moi.

À tous mes amis, pour leur amitié sincère, leur aide précieuse et leurs encouragements.

Avec toute ma reconnaissance.

Mohamed Salim Salmi

Remerciements

Je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la force, la patience et le temps pour terminer ce travail.

*Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers Madame le Professeur **Fouzia Zoukrami**, pour m'avoir encadré tout au long de cette recherche. Je la remercie chaleureusement pour sa confiance, sa disponibilité constante, sa patience et ses conseils avisés durant toutes les étapes, parfois difficiles, de ce parcours. Qu'elle trouve ici l'expression authentique de ma gratitude.*

*Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur le Professeur **Nacerddine Haddaoui**, ex Directeur Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), pour son soutien dès les premiers jours, sa bienveillance, Ses recommandations perspicaces et son rigueur scientifique ont largement participé à la valeur de ce travail.*

*Je remercie vivement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Je suis particulièrement honoré par la présence de Monsieur le Professeur **Mohamed Tahar Benaniba** (Université Ferhat Abbas Sétif-1), qui a bien voulu assurer la présidence du jury. Mes sincères remerciements vont également à Madame le Professeur **Krache Rachida** (Université Ferhat Abbas Sétif-1), Monsieur le Docteur **Baouz Toufik** (Université Abderrahman Mira Bejaia), Monsieur le Professeur **Abdelhak Hellati** (Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj) et Monsieur le Professeur **Abdelbaki Reffas** (Université Mohamed Boudiaf de M'sila), pour avoir accepté d'examiner et d'enrichir ce travail par leurs remarques constructives.*

*Je suis reconnaissant envers tous les professeurs du département de Génie des Procédés. pour leur encadrement académique au fil des années. Ma reconnaissance s'adresse également au personnel technique, en particulier Mme **Soued Bachmar**, M. **Abdelhakim Benmekideche** et M. **Moncef Khitas**, pour leur soutien inestimable et leur disponibilité.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur **Hamidouche** et Monsieur le Professeur Merdes de l'Unité de Recherche sur les Matériaux Émergents (URMES), ainsi qu'à tout le personnel technique, notamment **Akram**, **Ilham** et **Meriem**, pour leur assistance et leur accueil chaleureux.*

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à toutes les personnes, qui m'ont apporté leur soutien direct ou indirect dans l'accomplissement de ce travail.

Mohamed Salim Salmi

Liste des figures

Figure I.1	Images par microscopie électronique du nanoparticule.	11
Figure I.2	Images du nanotube.	12
Figure I.3	Image du nano-feuillet.	12
Figure II.1	Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz rose.	23
Figure II.2	Structure de la tridymite et de la cristobalite.	24
Figure II.3	Organisation morphologique de la silice.	25
Figure II.4	Silice fumée (surface spécifique 125 m ² /g) - microscopie électronique à balayage (MEB)	29
Figure II.5	Préparation de la silice pyrogénée	30
Figure II.6	Schéma du procédé industriel de synthèse de la silice pyrogénée	30
Figure II.7	Principales catégories de silices de synthèse.	31
Figure II.8	Principales approches pour disperser les nanoparticules dans la matrice polymère	36
Figure II.9	Diagramme du processus d'action d'un agent de couplage.	39
Figure III.1	Formule chimique du polypropylène	49
Figure III.2	Formule chimique du polyéthylène haute densité	50
Figure III.3	Structure chimique de l'acide stéarique.	51
Figure III.4	Structure d'un hexadécyltriméthoxysilane	52
Figure III.5	Schéma de la chambre du mélangeur interne.	54
Figure.III.6	Schéma illustrant les différents signaux produits lors des interactions faisceau d'électrons-matière	57
Figure III.7	Schéma de l'appareil de Meure de l'Indice de Fluidité (MFI).	58
Figure III.8	Dimensions de l'éprouvette de traction selon la norme ISO 6259-1	61
Figure IV.1	Spectre IRTF de la silice fumée.	65
Figure IV.2	Spectre IRTF de polypropylène.	66
Figure IV.3	Spectres IRTF de PP et de ses nanocomposites	67
Figures IV.4	Spectres IRTF de PP et de ses nanocomposites en présence d'AS.	69
Figure. IV.5	Spectres IRTF de PP et de ses nanocomposites en présence d'AS	69
Figure. IV.6	Microscopie électronique à balayage MEB des nanocomposites PP/SiO ₂	71
Figure. IV.7	Variation de la résistance au choc (Izod) de PP et de ses	73

	nanocomposites	
Figure. IV.8	Module d'élasticité de PP et de ses nanocomposites PP/SiO ₂	75
Figure. IV.9	Contrainte d'élasticité du PP et de ses nanocomposites	76
Figure IV.10	Thermogrammes TG et DTG du polypropylène	78
Figure IV.11	Thermogrammes ATG de PP et PP/3% et 5% SiO ₂	79
Figure IV.12	Thermogrammes ATG de PP et PP/ SiO ₂ en fonction du taux de silice	79
Figure.IV.13	Indice de fluidité des différents échantillons PP et de ses nanocomposites (PP/ SiO ₂).	82
Figure V.1	Spectre IRTF de PEHD	86
Figure.V.2	Spectres IRTF de PEHD et de ses nanocomposites	87
Figure .V.3	Spectres IRTF de PEHD et de ses nanocomposites en présence d'acide stéarique	89
Figure.V.4	Spectres IRTF de PEHD et des nanocomposites	89
Figure V.5	Thermogrammes ATG et DTG de PEHD	92
Figure V.6	Thermogrammes ATG de PEHD et des différents nanocomposites	92
Figure V.7	Thermogrammes ATG de PEHD et des différents nanocomposites en présence et absence d'AS	94
Figure V.8	Thermogrammes DTG de PEHD et des différents nanocomposites	95
Figure V.9	Résistance au choc des différents échantillons	98
Figure V.10	Le module d'élasticité des différents échantillons	100
Figure V.11	Indice de fluidité des différents échantillons	102
Figure VI.1	Formule chimique du HDTMS	106
Figure VI.2	Diagramme de différent étapes utilisés	108
Figure VI.3	Spectres IRTF des nanocomposites PP/ 3% SiO ₂ T (1% et 2% silane) avec ou sans 1% AS	110
Figure VI.4	Spectres IRTF des nanocomposites PP/ 5% SiO ₂ T (1% et 2% silane) avec ou sans 1% AS	112
Figure VI.5	Spectres IRTF des nanocomposites PP/ (3% et 5%) SiO ₂ T (1% et 2% silane) avec ou sans 1% AS	113
Figure VI.6	Analyse MEB des nanocomposites PP/SiO ₂ T fonctionnalisés au silane avec et sans acide stéarique	114

Figure VI.7	la résistance au choc des différents nanocomposites	117
Figure VI.8	Variation du module d'élasticité des différents nanocomposites	119
Figure VI.9	Variation de la contrainte des différents nanocomposites (PP/SiO ₂) en fonction du taux de la silice traité (1%, 2%) et le taux de AS.	121
Figure VI.10	Thermogrammes ATG de PP et PP/(3% et 5%) SiO ₂ T 2%.	124
Figure VI.11	Thermogrammes ATG de PP et PP/(3% et 5%) SiO ₂ T 1%.	125
Figure VI.12	Thermogrammes ATG de PP et PP/(3% et 5%) SiO ₂ T 2% en présence 1% AS.	125
Figure VI.13	Thermogrammes DTG du PP/ SiO ₂ T.	127
Figure VI.14	Indice de fluidité des différents échantillons PP et de ses nanocomposites	129

Liste des tableaux

Tableau I.1	Comparaison des principales méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères	16
Tableau I.2	Applications des nanocomposites polymères par secteur industriel	19
Tableau II.1	Caractéristiques de la silice précipitée	26
Tableau II.2	Caractéristiques de la silice d'arc	28
Tableau II.3	Propriétés physico-chimiques des silices pyrogénées	31
Tableau III.1	Caractéristiques du Polypropylène PP57G1	48
Tableau III.2	Caractéristiques du PEHD	49
Tableau III.3	Propriétés typiques de la silice fumée CAB-O-SIL®, M5	50
Tableau III.4	Caractéristiques de l'acide stéarique	52
Tableau III.5	Caractéristiques de l'hexadécyltriméthoxysilane	53
Tableau III.6	Différentes formulations PP/SiO ₂ nanocomposites préparées.	53
Tableau III.7	Différentes formulations PEHD/SiO ₂ nanocomposites préparées.	53
Tableau III.8	Les caractéristiques techniques du mélangeur interne.	55
Tableau IV.1	Différentes formulations PP/SiO ₂ nanocomposites préparées	63
Tableau IV.2	Valeurs de la résistance au choc de PP et des nanocomposites PP/ SiO ₂	73
Tableau IV.3	Valeurs de la résistance à la traction de PP et des nanocomposites PP/ SiO ₂	76
Tableau IV.4	Propriétés thermiques déterminées par ATG de PP et ses nanocomposites (PP/SiO ₂).	80
Tableau IV.5	Valeurs de l'indice de fluidité de PP et des nanocomposites PP/ SiO ₂	81
Tableau V.1	Résultats de l'analyse thermique du PEHD et de ses différents nanocomposites	96
Tableau V.2	Résistance au choc du PEHD et de ses nanocomposites	98
Tableau V.3	Propriétés mécaniques de PEHD et ses nanocomposites (PEHD/SiO ₂).	100
Tableau V.4	Valeurs de l'indice de fluidité de PEHD et des nanocomposites (PEHD/ SiO ₂)	102
Tableau VI.1	Différentes formulations PP/SiO ₂ traitée	105
Tableau VI.2	Caractéristiques physico-chimique du HDTMS.	107
Tableau VI.3	Valeurs de la résistance au choc de PP et des nanocomposites PP/ SiO ₂ T	117
Tableau VI.4	Valeurs de la résistance à la traction de PP et des	122

	nanocomposites PP/ SiO ₂ T	
Tableau VI.5	Propriétés thermiques déterminées par ATG de PP et ses nanocomposites PP/SiO ₂ T	126
Tableau VI.6	Valeurs de l'indice de fluidité de PP et des nanocomposites PP/ SiO ₂ T	129

Liste des Abréviations et nomenclature

PP	Polypropylène
PEHD	Polyéthylène haute densité
SiO₂	Silice
SiO₂ T	Silice traité
AS	Acide Stéarique
HDTMS	Hexadécyltrimethoxysilane
IRTF	Infrarouge a transformé de fourrier
DRX	Analyse par diffraction des rayons X
IF	Indice de fluidité
MEB	Microscope électronique à balayage
Si	Silicium
E	Module de Young
Tg	Température de transition vitreuse
Tf	Température de fusion
σ	Contrainte
ε	Déformation
ak	Résistance au choc
PVC	Polychlorure de vinyle
PS	Polystyrène
CMO	Composé à matrice organique
CMP	Composé à matrice polymère
CMM	Composé à matrice métallique
CMC	Composé à matrice céramique
PEEK	Polyétheréthercétone
UV	Ultraviolet
S_{Spe}	Surface spécifique
ρ	Densité
r	Rayon
Cdse	Sélénium de cadmium
iPP	Polypropylène isotactique
CaCO₃	Carbonate de calcium
MMA	Méthacrylate de méthyle
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
Tg	Transition vitreuse

Vol	Volume
TEM	Microscopie électronique à transmission
MTMS	Méthyltriméthoxysilane
TEOS	Tétraéthoxysilane
SiO₄	Tétraèdres
SiOH	Silanol
HCl	Acide chlorhydrique
H₂CO₃	Acide carbonique
NaCO₃	Carbonate de sodium
SiCl₄	Tétrachlorure de silicium
Fe	Fer
Al	Aluminium
Ca	Calcium
SiO	Monoxyde de silicium
Na₂O	Oxyde de sodium
K₂O	Oxyde de potassium
CaO	Oxyde de calcium
Al₂O₃	Oxyde d'aluminium
Si-O-Si	Siloxane
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
TiO₂	Dioxyde de titane
ZrO₂	Dioxyde de zirconium
PE	Polyéthylène
SBR	Styrène-Butadiène caoutchouc
Si(OR')₃	alkoxysilanes
MTES	Méthyltriéthoxysilane
GPTMS	3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane
PTMS	Phényltriméthoxysilane
VTES	Vinyltriéthoxysilane
MAPTES	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane,
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
OTES	Octyltriéthoxysilane
PP-g-MA	Polypropylène greffé à l'anhydride maléique
ATG	Analyse thermogravimétrique
DTG	Dérivées thermogravimétriques
T_{dd}	Température de décomposition

T_{dmax}	Température de décomposition maximale
T_{Fd}	Température de fin de décomposition
ak	Energie moyenne absorbée
P	Profondeur de l'entaille
L	Longueur de l'éprouvette
e	Epaisseur de l'éprouvette
σ	Contrainte
E	Module de Young
σ_{max}	Contrainte maximal
ε	Déformation
F	Force
S	Surface
L	Longueur entre repères
ΔL	Allongement de l'éprouvette
T_f	Température de fusion
T_c	Température de cristallisation
C_p	Capacité calorifique
CCl₄	Tétrachlorure de carbone
M	Masse
t	Temps

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des abréviations	v
Sommaire	
Introduction général	1

CHAPITRE I : Les nanocomposites polymères

I.1. Introduction	3
I.2. Les nanocomposites	4
I.3. Classification des nanocomposites	4
I.2.1. Composites à matrice organique (CMO ou CMP)	4
I.2.2. Composites à matrice métallique (CMM)	4
I.2.3. Composites à matrice céramique (CMC)	5
I.2.4. Nanocomposites à matrice polymère	5
I.2.4.1. Matrices thermoplastiques	5
I.2.4.2. Matrices thermodurcissables	5
I.3. La charge	6
I.3.1. Caractéristiques des charges	6
I.3.1.1. Structure des charges	6
I.3.1.2. Surface spécifique	7
I.3.1.3. Nature des interactions charge/polymère (Interphase)	8
I.3.2. Classification des nanocharges	10
I.3.2.1. Nanoparticules	10
I.3.2.2. Nanotubes	11
I.3.2.2. Les nano-feuillets	12
I.4. Méthodes d'élaboration des nanocomposites	13
I.4.1. Le malaxage	13
I.4.2. Le mélange en solvant	14
I.4.3. La synthèse in situ	14
I.4.4. Le mélange de suspensions colloïdales	15
I.5. Propriétés et Applications des Nanocomposites à Matrice Polymère	17
I.5.1. Propriétés Mécaniques et Thermiques	17
I.5.1.1. Mécanisme de renforcement	17
I.5.2. Applications des nanocomposites	17
I.6. Les nanoparticules	19
I.6.1. Les nanoparticules de silice	20

CHAPITRE II : Les nanoparticules du silice

II.1. Introduction	22
II.2. La silice	23
II.2.1. Classification des types de silice	25

II.2.1.1. Silice précipitée	25
II.2.1.2. Sol de silice (ou silice colloïdale)	27
II.2.1.3. Silice à l'arc (ou silice fondue ultra-pure)	27
II.2.1.4. Silice de pyrogénéation ou silice fumée	28
II.2.1.5.1. Procédure de mise en œuvre	29
II.2.1.5.2. Caractéristiques techniques et contrôle de production	31
II.2.1.5.3. La chimie de surface	32
II.2.1.5.4. Groupements chimiques présents en surface	32
II.2.1.5.6. Applications industrielles de la silice fumée	33
II.2.2. Nanocomposites renforcés par des nanoparticules de silice	34
II.2.3. Polymérisation in situ en présence de nanoparticules	34
II.2.4. Mélange direct du polymère et des nanoparticules	34
II.2.5. Formation in situ des nanoparticules inorganiques (procédé sol-gel)	34
II.2.5.1. Avantages de la formation in situ par sol-gel	35
II.2.5.2. Applications typiques	35
II.2.6. Propriétés de la silice en tant que charge	36
II.2.7. Développer une interface étendue entre la charge et la matrice polymère	37
II.2.7.1. Influence sur la polymérisation	37
II.2.7.2. Effet structurant des nanoparticules sur la matrice	37
II.2.7.3. Impact sur les propriétés mécaniques	38
II.3. Importance d'employer un agent de couplage	38
II.3.1. La modification de surface de la silice via un agent de couplage	39
II.3.1.1. Mécanisme de la silanisation	39
II.3.1.2. Cinétique de greffage : suivi par dégagement d'éthanol	40
II.3.2. Les organosilanes	41
II.3.2.1. Classification des organosilanes selon le groupement R	42
II.3.2.2. Mécanisme d'hydrolyse des organosilanes	42
II.3.2.3. Mécanisme de condensation des organosilanes	43
II.3.2.4. Facteurs influençant la réactivité des organosilanes	43
II.3.2.5. Applications des organosilanes	44
II.3.2.6. Traitement de la silice par greffage de silane pour les nanocomposites PP/SiO ₂	45

CHAPITRE III : MATERIAUX ET TECHNIQUE D'ANALYSE

III.1. Introduction	47
III.2. Matériaux et techniques d'analyse	48
III.2.1. Matériaux Utilisés	48
III.2.1.1. La matrice	48
III.2.1.1.1. Polypropylène	48
III.2.1.1.1. Polyéthylène haute densité	49
III.2.1.2. La charge utilisée	50
III.2.1.3. L'agent d'interface (Acide stéarique)	51
III.2.1.4. L'agent de couplage le silane	52
III.3. Préparation des mélanges PP/SiO ₂	53
III.3.1. Mélangeur Interne	54
III.4. Caractérisation des nanocomposites	56
III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier IRTF	56
III.4.2. Caractéristiques morphologique	56
III.4.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
III.4.3. Caractéristiques rhéologiques	58

III.4.3.1. Indice de fluidité	58
III.4.3.1.1. Conditions expérimentales	58
III.4.4. Caractérisations thermiques des nanocomposites	59
III.4.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	59
III.4.5. Caractérisations mécaniques	60
III.4.5.1. Essai de choc Izod	60
III.4.5.2. Essai de traction	60

CHAPITRE IV : Résultats et discussions PP/Silice

IV.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	63
VI.1.1. Analyse infrarouge de la silice fumée	64
VI.1.2. Analyse infrarouge de polypropylène vierge (PP)	65
VI.1.3. Analyse IRTF des nanocomposites PP/ SiO ₂	66
VI.1.4. Effet de l'incorporation du l'acide stéarique (AS) sur IRTF	68
IV.2. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage MEB	70
IV.3. Etude mécanique	71
IV.3.1. Essai de choc Izod	71
IV.3.1.1. Effet du taux de la silice (3% et 5%)	71
IV.3.1.2. Effet du l'ajout de l'acide stéarique (AS)	72
IV.3.2. Essai de traction	74
IV.3.2.1. Module d'élasticité	74
IV.3.2.2. Contrainte	75
IV.4. Etude thermique	77
IV.4.1. Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)	77
IV.4.1.1. Polypropylène	77
IV.4.1.2. Effet de l'incorporation de la silice	77
IV.4.1.3. Effet de l'incorporation de l'acide stéarique	77
IV.5. Indice de fluidité	80
IV.6. Conclusion générale	82
IV.7. Synthèse générale	84

CHAPITRE V : Les nanocomposites PEHD/Silice

V. Résultats et discussions des systèmes à base de PEHD/SiO ₂ et PEHD/SiO ₂ /AS	85
V.I. Caractérisation par infrarouge a transformé de fourrier IRTF	85
V.1.1. IRTF de polyéthylène	85
V.1.2. IRTF de polyéthylène et les différents nanocomposites PEHD/SiO ₂	86
V.2. Etude thermique	91
V.2.1. Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)	91
V.2.1.1. Thermogrammes TG et DTG de PEHD	91
V.2.1.2. Thermogrammes ATG et DTG des nanocomposites PEHD/SiO ₂	92
V.2.1.2.1. Effet de l'ajout de l'acide stéarique (AS)	93

V.2.1.2.2. Effets de la teneur en silice	94
V.3. Etude mécanique	97
V.3.1. Essai de choc Izod	97
V.3.1.1. Effet de l'ajout de la silice	97
V.3.1.2. Effet de l'ajout de l'acide stéarique (AS)	97
V.3.2. Essai de traction	99
V.4. Indice de fluidité	101
V.4.1. Effet de la silice fumée	101
V.4.2. Effet de l'ajout de l'acide stéarique	101
V.5. Conclusion générale	103

CHAPITRE VI : Les nanocomposites PP/Silice traitée

Introduction	105
VI.1. Le hexadécyltriméthoxysilane	105
VI.1.1. Propriétés physico-chimiques du HDTMS	107
VI.1.2. Traitement de surface expérimental des nanoparticules de silice par HDTMS	107
VI.2. Résultats et discussions	109
VI.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	109
VI.2.1.1. Nanocomposites PP/ 3% Si T (1% et 2% Silane) / 1% AS	109
VI.2.1.2. Apparition ou renforcement de bandes caractéristiques des silanes	109
VI.2.1.3. Disparition ou atténuation des bandes O–H	110
VI.2.1.4. Comparaison entre 1 % et 2 % de silane	110
VI.2.1.5. Nanocomposites PP/ 5% Si T (1% et 5% Silane)/ 1% AS	111
VI.2.2. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage MEB	114
VI.2.3. Etude mécanique	116
VI.2.3.1. Essai de choc Izod	116
VI.2.3.2. Essai de traction	118
VI.2.3.2.1. Module d'élasticité	118
VI.2.3.2.2. Contrainte	120
VI.2.4. Etude thermique	122
VI.2.4.1. Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)	122
VI.2.4.1.1. Comparaison thermogravimétrique entre le PP et les nanocomposites PP/SiO ₂	123
VI.2.4.1.2. Analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) des nanocomposites PP/Si T	126
VI.2.4.1.2.1. Effet du taux de silane	126
VI.2.4.1.2.2. Effet de la teneur en silice	127
VI.2.4.1.2.3. Effet de l'acide stéarique	127
VI.2.4.2. Indice de fluidité	128
VI.3. Conclusion	130
Références bibliographiques	132

Introduction

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, l'intégration de particules de dimension nanométrique dans des matrices polymères a conduit, à l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux : les nanocomposites polymères [1]. Bien que ce terme soit relativement récent, des matériaux relevant de ce concept ont été utilisés depuis l'Antiquité. À titre d'exemple, certaines peintures de la civilisation maya tirent leur coloration caractéristique de la présence de nanoparticules métalliques et d'oxydes dispersées dans une matrice de silicate amorphe [2]. Depuis le début du XXe siècle, surtout dans le secteur industriel du pneumatique, des nanocomposites à base de caoutchouc et de noir de carbone ont été élaborés plus récemment.

L'intérêt scientifique pour ces matériaux s'est accru en raison de leurs propriétés remarquables, découlant de la nature nanométrique des charges utilisées. En effet, selon le couple matrice/charge sélectionné, les nanocomposites peuvent présenter des propriétés fonctionnelles améliorées comme l'effet barrière au gaz et à l'eau ainsi la résistance au feu, des caractéristiques optique et électrique spécifiques, enfin une meilleure résistance mécanique en même temps conservant une faible densité [3].

Comparé aux composites conventionnels, les nanocomposites bénéficient d'une interface surface/volume beaucoup plus grande du fait de la taille réduite des charges. Ceci permet d'obtenir un renforcement mécanique à de plus faibles fractions volumiques, tout en réduisant la distance interparticulaire jusqu'à l'échelle des chaînes macromoléculaires [4, 5].

Pour ce travail, nous avons sélectionné un système modèle de nanocomposite polyoléfine/silice, élaboré par mélange à l'état fondu dans un malaxeur interne. Ce choix se justifie par ses caractéristiques physico-chimiques bien connues, sa compatibilité avec de nombreux polymères et la richesse des interactions possibles à l'interface, qui permettent d'étudier de manière systématique les mécanismes de renforcement [3, 6].

Afin d'aborder cette problématique de manière rigoureuse, la présente thèse s'articule comme indiqué ci-dessous:

Le premier chapitre offre un aperçu de l'état des connaissances sur les nanocomposites à matrice polymère, en se concentrant sur les processus de renforcement, les différents types de charges utilisées, et en particulier sur la silice.

Le chapitre II portera spécifiquement sur la silice : leurs structures, ses propriétés physico-chimiques, modes de synthèse, leurs modifications de surface et son interaction avec les matrices polymères.

Le chapitre III décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration (microscopiques, thermiques et mécaniques), ainsi les méthodes de mise en œuvre et la caractérisation des nanocomposites analysés dans ce travail.

Le chapitre IV se focalise sur une étude comparative d'un système nanocomposite à base de polypropylène (PP) chargé en silice fumée, distingué par la présence ou l'absence d'un agent d'interface. L'étude se concentre sur les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques du matériau, en fonction du taux de charge, afin de mieux comprendre l'influence de l'interface sur le comportement global du système.

Le chapitre V est dédié à une étude comparative approfondie d'un système nanocomposite à base de polyéthylène haute densité (PEHD) et de silice fumée, visant à évaluer l'influence d'un agent d'interface de type acide stéarique sur les structures formées également sur les caractéristiques finales des matériaux. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et analysés de manière détaillée dans ce chapitre.

Le chapitre VI traite spécifiquement de l'impact d'un agent de couplage de type silane sur les propriétés du polypropylène. Le but est d'évaluer l'impact de cette modification chimique sur le comportement global du matériau, tant sur le plan structurel que fonctionnel.

Enfin, une conclusion globale synthétise les résultats essentiels obtenus et propose des perspectives de recherche pour la continuation de ce projet doctoral.

Chapitre I

Les nanocomposites polymères

I.1. Introduction

Les nanocomposites constituent une catégorie émergente de matériaux dans lesquels une phase continue, généralement polymère, est renforcée par une phase dispersée dont au moins une dimension se situe à l'échelle nanométrique, soit typiquement inférieure à 100 nm. Le concept de nanocomposite a été introduit à la fin des années 1980, notamment dans le cadre des recherches sur les matériaux hybrides obtenus par la voie sol-gel, et caractérisés par une structure multiphasique désordonnée à l'échelle nanométrique [7].

La miniaturisation des renforts dans ces systèmes modifie fondamentalement les interactions interfaciales et la structure à l'échelle moléculaire, conférant aux matériaux des propriétés inédites ou renforcées. En effet, la surface spécifique élevée des charges nanométriques permet une interaction plus intense avec la matrice, ce qui impacte directement les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques ou magnétiques du matériau final [8,9,10].

Les nanocomposites polymères sont définis comme des matériaux dans lesquels de faibles quantités (généralement < 5 % en poids) de charges nanométriques sont incorporées dans une matrice polymère pour améliorer ses performances [11]. Ces charges peuvent être de nature minérale (silice, argiles, oxydes métalliques), carbonée (nanotubes, graphène), ou organique (cellulose nanocristalline), et se présentent sous diverses formes : sphériques, tubulaires, lamellaires ou fibreuses.

Au-delà de leur composition chimique, c'est leur organisation à l'échelle nanométrique qui différencie ces matériaux des composites classiques. Les propriétés spécifiques des nanocomposites telles que l'augmentation de la résistance mécanique [12], de la conductivité thermique ou électrique [13], ou encore de la stabilité thermique [14] résultent de l'effet synergique entre la matrice et les charges bien dispersées à cette échelle.

Plus récemment, des systèmes hybrides bio-inspirés ont été développés, notamment à base de silice colloïdale ou de trichites de cellulose, en particulier pour les matrices élastomères, dans le but de concevoir des matériaux plus durables ou biodégradables [15, 16]. Ces nouveaux nanocomposites s'inscrivent dans une dynamique croissante d'innovation, à la croisée de la science des matériaux, de la chimie des surfaces et du génie des procédés.

En résumé, les nanocomposites polymères constituent aujourd'hui une voie prometteuse pour la mise au point de matériaux multifonctionnels à haute performance, capables de relever les défis technologiques actuels dans des domaines aussi diversifiés que les transports, l'électronique, le conditionnement des matériaux ou encore les applications biomédicales.

I.2. Les nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux multiphasiques, dont au moins une des phases a une taille nanométrique. Les nanocomposites polymères consistent en une matrice polymère contenant des particules de dimension autour ou inférieure à 100 nm. La combinaison de ces deux phases conduit à des propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement par les constituants [7].

I.3. Classification des nanocomposites

La classification des nanocomposites suit généralement celle des composites conventionnels, fondée sur la nature de la matrice. En fonction de la température maximale d'utilisation, on distingue principalement trois grandes familles : les composites à matrice organique, métallique ou céramique. Les composites à matrice organique (ou polymère) sont limités à des températures de service de 200 à 300 °C, tandis que ceux à matrice métallique ou céramique peuvent être utilisés à des températures bien supérieures, atteignant respectivement jusqu'à 600 °C et 1000 °C [17].

I.2.1. Composites à matrice organique (CMO ou CMP)

Les composites à matrice organique (CMO), aussi appelés composite à matrice polymère (CMP) sont les plus largement développés, en raison de leur faible coût, de la disponibilité des polymères commerciaux, et de la maîtrise industrielle des procédés de transformation. Ils présentent de bonnes performances mécaniques, une excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation, ainsi que de bonnes propriétés électriques et diélectriques. Leur principal inconvénient réside dans leur tenue limitée à haute température et leur faible résistance au feu [8].

I.2.2. Composites à matrice métallique (CMM)

Les composites à matrice métallique sont constitués d'un métal ou alliage renforcé par des particules céramiques (carbures, borures, nitrures ou oxydes). Leur élaboration s'inspire souvent de la métallurgie des poudres, avec des procédés comme le frittage ou la compression à chaud. Les CMM se distinguent par leur résistance à haute température, leur bonne conductivité thermique et électrique, ainsi que par une meilleure stabilité dimensionnelle et résistance à l'usure par rapport aux métaux purs [9].

I.2.3. Composites à matrice céramique (CMC)

Les composites à matrice céramique sont conçus pour des applications à très haute température. Ils offrent une excellente résistance à l'oxydation et à l'abrasion, mais souffrent d'une faible ténacité à la rupture, d'une sensibilité à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour pallier ces limitations, une phase ductile est souvent incorporée dans la matrice céramique afin d'améliorer la tolérance aux fissures [17].

I.2.4. Nanocomposites à matrice polymère

Les nanocomposites à matrice polymère (ou organique) constituent une classe spécifique dans laquelle les charges nanométriques confèrent des propriétés nouvelles, à condition d'être bien dispersées au sein de la matrice.

a. Matrices thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques fondent sous l'effet de la chaleur et peuvent être remodelés à volonté. On distingue les plastiques de grande diffusion (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, PVC) des plastiques techniques (polyamide, polycarbonate, PEEK, etc.). Leur transformation industrielle se fait principalement par extrusion ou injection. Les avantages des thermoplastiques résident dans leur faible coût, leur recyclabilité et leur facilité de mise en œuvre. En revanche, leurs propriétés mécaniques et thermiques sont souvent limitées sans ajout de charges ou de renforts [18].

b. Matrices thermodurcissables

Contrairement aux matrices thermoplastiques, les polymères thermodurcissables, comme les résines époxydes, les résines phénoliques ou les polyesters insaturés, se réticulent de manière irréversible sous l'effet de la chaleur et d'un catalyseur. Cette réticulation conduit à un réseau tridimensionnel rigide, conférant au matériau final une excellente stabilité dimensionnelle, une rigidité élevée et une meilleure tenue en température. En contrepartie, les thermodurcissables ne sont ni réformables, ni recyclables, ce qui peut limiter certaines applications ou poser des défis environnementaux [18].

I.3. La charge

Il convient tout d'abord de distinguer les termes charge et renfort. Un renfort (ou charge renforçante) est un constituant immiscible incorporé dans une matrice polymère afin de modifier ses propriétés mécaniques, thermiques ou électriques. À l'inverse, une charge est souvent introduite pour des raisons économiques (réduction du coût de la formulation) ou pour améliorer certains aspects esthétiques ou de transformation, sans objectif principal de renforcement [19]. Néanmoins, dans le cas des nanocomposites, les charges introduites sont de taille nanométrique et participent activement à l'amélioration des propriétés globales du matériau. On distingue plusieurs catégories selon leur efficacité en renforcement :

- Peu renforçantes : craie naturelle, talc ;
- Semi-renforçantes : kaolins, silicoaluminates, carbonates de calcium ;
- Renforçantes : noir de carbone, silice.

Les renforts peuvent être classés selon leur nature :

- Organique : fibres de lin, cellulose;
- Inorganique : silice, dioxyde de titane;
- Métallique : aluminium, bore, etc.

On peut retrouver ces renforts sous diverses formes, telles que des particules, des fibres courtes ou longues, tissées ou pas. Chaque type de renfort présente des avantages (amélioration de la stabilité vis-à-vis d'un vieillissement UV pour les charges particulières et des inconvénients (incapacité d'extrusion des fibres longues, difficulté d'intégration des fibres dans les matières thermoplastiques.). On peut les classer selon leur géométrie [20].

I.3.1. Caractéristiques des charges

Les caractéristiques des charges sont définies par les paramètres suivants:

I.3.1.1. Structure des charges

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations [21].

Dans les systèmes nanocomposites polymères la dispersion des charges est principalement influencée par les interactions interfaciales entre les charges, ainsi que par l'équilibre entre les forces attractives et répulsives qui agissent à l'échelle nanométrique. Dans un nanocomposite, les charges peuvent se présenter donc sous forme de particules dispersées, d'agrégats ou de réseaux interconnectés. L'état de dispersion est un paramètre critique dans l'élaboration du matériau final. Une dispersion uniforme des nanoparticules dans la matrice polymère est essentielle, car elle permet d'optimiser les propriétés mécaniques ainsi que la stabilité thermique et dimensionnelle du matériau [21].

L'état de dispersion des charges renforçantes dans la matrice polymère a une influence considérable sur les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite. Ainsi, la maîtrise de cette dispersion, ainsi que sa caractérisation rigoureuse, sont essentielles pour comprendre et prédire les performances finales du matériau [21].

Cependant, garantir une répartition uniforme des nanoparticules au sein de la matrice polymère demeure un défi technique important, limitant ainsi leur exploitation optimale dans diverses applications industrielles. La forte propension à l'agglomération, due à la petite taille des particules, constitue un des principaux obstacles à leur bonne intégration. La relation (1) indique que plus le rayon de la particule sphérique diminue, plus sa surface spécifique S_{spe} augmente, conformément au principe d'inverse proportionnalité. Cette valeur correspond au rapport de la surface totale de la particule (rugosité et porosité compris) sur la masse de celle-ci, exprimé en m^2/g [21].

$$S_{spe} = 3/(\rho * r) \quad (I.1)$$

Avec

ρ : la masse volumique (g/cm^3)

r : le rayon (cm)

I.3.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique se réfère à la surface développée par unité de masse, mesurée en m^2/g . Elle occupe une position essentielle dans les interactions charge/matrice. En général, la silice possède une surface spécifique qui se situe autour de $150 m^2/g$, mais elle peut atteindre jusqu'à $400 m^2/g$ en fonction de sa nature et de ses conditions de préparation. Plus la surface spécifique est grande, plus les interactions sont nombreuses, ce qui accroît l'efficacité du renforcement [22].

L'activité chimique de surface permet de contrôler la compatibilité entre la charge et la matrice, en influençant à la fois la dispersion des nanoparticules et la formation d'interactions interfaciales. Elle comprend deux composantes principales : une composante physique, liée aux forces interparticulaires telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène ou les interactions électrostatiques ; et une composante chimique, associée aux groupes fonctionnels présents à la surface des nanoparticules, permettant la formation de liaisons chimiques avec la matrice et assurant une bonne compatibilité chimique et adhésion interfaciale. L'activité chimique de la surface de la silice joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la compatibilité interfaciale entre la charge et la matrice polymère. L'énergie de surface détermine les interactions charge-charge et polymère-charge [22].

Par exemple, l'intégration de la silice dans une matrice polymère nécessite fréquemment un traitement de surface utilisant le silane pour optimiser leur compatibilité. Une telle opération peut être effectuée par greffage de chaînes alkyles via estérification en milieu alcoolisé. Le greffage de molécules de silane est fréquemment utilisé pour modifier la surface de la silice. Selon leur nature chimique, ces silanes peuvent agir soit comme agents de recouvrement, en limitant les interactions indésirables entre les particules, soit comme agents de couplage, en établissant des liaisons covalentes avec la surface de la silice afin d'améliorer l'adhésion à la matrice polymère [22].

I.3.1.3. Nature des interactions charge/polymère (Interphase)

Cette compatibilité entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface, qui influence leur interaction. L'ajustement de la surface des charges rend possible la régulation de cette interaction et offre différents niveaux de compatibilité entre les composants.

Le traitement de surface de la silice peut être réalisé par le greffage, telles que des agents silanes, ou par la fixation de chaînes polymères chimiquement ou physiquement compatibles avec la matrice employée. La chimie de surface joue ainsi un rôle déterminant dans la modulation des interactions entre les charges et la matrice polymère, qu'il s'agisse de les renforcer. Par ailleurs, la conception ciblée de ces agents de couplage ou de surface permet d'améliorer significativement l'état de dispersion des charges au sein du milieu polymère, condition essentielle à l'obtention de performances optimales du nanocomposite. Lors de la synthèse des nanocomposites, il est primordial de considérer ces trois facteurs clés [23,24].

Les interactions entre polymère et la charge sont susceptibles d'être de nature physique (par

liaisons hydrogène ou des attractions de Van der Waals) ou, dans certaines situations, de nature chimique (par liaisons covalentes conduisant à des chaînes greffées ou potentiellement réticulées avec une matrice réticulée). La nature de ces interactions va affecter l'état physique et la mobilité moléculaire du polymère. Il a été montré depuis longtemps, qu'une couche de polymère lié ou immobilisé appelée interphase se formait au voisinage des charges. Effectivement, la compréhension des interactions entre les particules et le polymère nécessite l'étude des phénomènes d'adsorption. Lors de la préparation des nanocomposites, la présence de la charge induit certaines modifications au sein du polymère : une fraction des chaînes macromoléculaires s'adsorbe à la surface des particules, entraînant la formation de gradients de densité à proximité de l'interface. Cette adsorption modifie à la fois la structure et la mobilité des chaînes polymériques. Par ailleurs, la topologie de la surface des charges influence directement l'intensité et la nature de ces interactions particule/polymère. L'existence et les caractéristiques de cette interphase peuvent être mises en évidence par différentes techniques expérimentales [25].

La réduction de la dimension des renforts insérés dans la matrice entraîne une augmentation considérable de la surface d'échange entre ces deux éléments, ce qui a un impact sur l'épaisseur de l'interphase matrice/renfort. Aussi, plus les particules de renfort sont petites plus elle est uniformément réparties dans la matrice polymère, plus les caractéristiques mécaniques et physiques initiales du matériau composite subissent des changements notables. On désigne cela sous le nom d'effet nano [26, 27].

Les paramètres influençant l'état de dispersion des particules ainsi que leur nanostructuration au sein d'une matrice polymère sont les suivants :

- Le facteur de forme ainsi ses dimensions ;
- La nature et l'intensité des interactions entre les particules elles-mêmes, ainsi qu'entre les particules et le polymère;
- Le processus de fabrication ou de mise en œuvre du nanocomposite.

Les interactions entre la charge et la matrice polymère dépendent principalement de leur compatibilité chimique et énergétique [23,24]. La modification de surface permet d'adapter cette compatibilité, via :

- le greffage de petites molécules telles que les silanes et les surfactants ;
- le greffage de chaînes polymères similaires à celles de la matrice.

Les interactions peuvent être :

- physiques (Van der Waals, liaisons hydrogène) ;
- chimiques (liaisons covalentes, réticulation).

Ces interactions modifient la structure locale du polymère. Une interphase se forme entre la charge et la matrice, caractérisée par une densité et une mobilité différentes de celles de la matrice amorphe [25]. Cette zone d'interaction joue un rôle crucial dans la transmission des contraintes et la dissipation d'énergie.

La réduction de la taille des charges accentue cet effet en augmentant la surface spécifique disponible pour les interactions charge/matrice, ce qui conduit à une fraction volumique d'interphase plus élevée et à une influence plus marquée sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques du matériau [26,27].

En général, les charges de faible dimensionnalité géométrique (unidimensionnelles ou bidimensionnelles) sont plus difficiles à disperser que les charges tridimensionnelles quasi-sphériques. Cette différence provient du fait que les particules tridimensionnelles présentent principalement des contacts ponctuels, tandis que les charges unidimensionnelles, telles que les tiges ou les nanotubes, peuvent établir des contacts sur toute leur longueur, ce qui renforce les interactions particule-particule et favorise l'agrégation. Les feuilles bidimensionnelles ont même une plus grande surface de contact. La surface de contact et l'interaction des particules augmentées rendent une dispersion homogène encore plus difficile. Par conséquent, les particules sphériques ont été choisies pour cette recherche car il est plus simple de les disperser que les tiges ou les feuilles.

1.3.2. Classification des nanocharges

Les nanocharges peuvent être catégorisées selon leur morphologie en trois groupes principaux, comme le démontrent de nombreuses études récentes :

1.3.2.1. Nanoparticules

Les nanoparticules sont définies comme des nano-objets dont les trois dimensions externes sont comprises à l'échelle nanométrique (typiquement 1-100 nm). La littérature rapporte que ces particules présentent le plus souvent une morphologie sphérique avec des diamètres compris entre 30 et 150 nm [1]. Parmi les exemples les plus étudiés, on trouve :

- Nanoparticules inorganiques : oxydes métalliques (d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane,) ;

- Nanoparticules organiques : nanofibre de cellulose ;
- Nanoparticules hybrides : silice fonctionnalisée.

Ces renforts présentent l'avantage d'être aisément synthétisables et économiques (par exemple : billes de silice). Ils servent, entre autres, à donner de la brillance, renforcer mécaniquement ou encore à ajuster la viscosité du matériau. On les observe dans diverses applications comme l'emballage [28], le domaine de la santé [29], l'industrie des pneus [30].

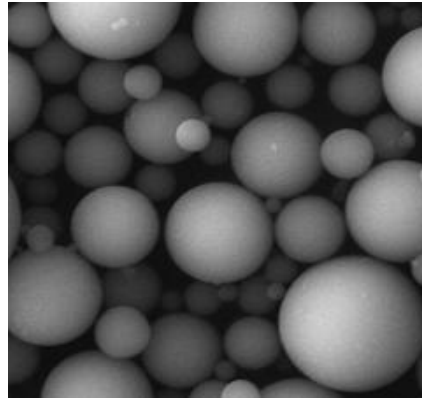


Figure I.1 : Images par microscopie électronique d'une nanoparticule [31].

1.3.2.2. Nanotubes, nanofibres, nanofilaments ou nano bâtonnets

Les nanotubes désignent des nano-structures dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique, tandis que la troisième dimension est largement plus grande (par exemple, les nanotubes de carbone, les nanofibres de polyester, les nanotubes de bore, etc.). On appelle ainsi des nano-objets filiformes dont la section varie de 1 à plusieurs dizaines de nm, et qui s'étendent sur une longueur allant de 500 à 10 000 nm, avec un rapport longueur/diamètre d'au moins 100.

Ces renforcements aboutissent à des matériaux présentant des caractéristiques remarquables, notamment en termes de rigidité. Bien que coûteux, ces renforts présentent un grand intérêt pour les applications électroniques en raison de leur excellente conductivité [32], pour la production de matériaux composites grâce à leurs remarquables caractéristiques mécaniques [33] et pour les besoins d'emballage vu leur capacité de perméabilité aux gaz [34].

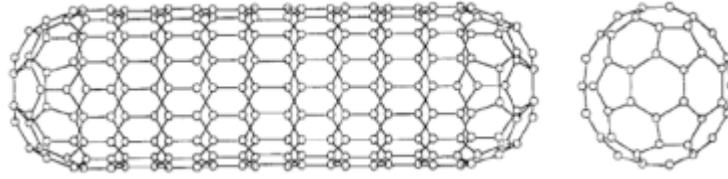


Figure I.2 : Images du **nanotube** [35].

1.3.2.2. Les nano-feuillets, nano-plaquettes ou nano-plats

Les nano-feuillets, parfois nommés nano-plaquettes ou nano-plats, représentent une catégorie de nanostructures bidimensionnelles avec une épaisseur qui se mesure en nanomètres, alors que leurs autres dimensions sont considérablement plus grandes. Ils se distinguent généralement par un rapport de forme élevé, supérieur à 25, ce qui indique que leur largeur et longueur sont au moins 25 fois supérieures à leur épaisseur [36].

Ces nanostructures comprennent notamment les argiles lamellaires (comme la montmorillonite), les plaquettes de sélénure de cadmium (CdSe), ou encore le graphène. Grâce à leur géométrie particulière, les nano-feuillets offrent des propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles. Leur structure lamellaire crée une barrière physique efficace pour entraver la propagation des gaz et liquides., ce qui les rend très utiles dans les matériaux d'emballage, les revêtements ou les composites à haute performance [37, 8].

De plus, certains nano-feuillets comme le graphène ou les nanoplats d'oxydes métalliques conducteurs présentent des propriétés électriques remarquables, ce qui ouvre la voie à leur utilisation dans les dispositifs électroniques, les capteurs ou les matériaux conducteurs [38, 39].



Figure I.3 : image du nano-feuillet [40].

I.4. Méthodes d'élaboration des nanocomposites

L'élaboration des nanocomposites polymères représente un enjeu crucial en science des matériaux, en effet, l'uniformité de la répartition des nanocharges dans la matrice polymère est un facteur essentiel pour les caractéristiques finales du matériau, qui sont par ailleurs étroitement liées aux conditions de fabrication [41].

La mise en œuvre reste complexe pour espérer une dispersion adéquate, qui est une condition essentielle pour contrôler les propriétés d'utilisation du matériau final [42]. Il existe plusieurs techniques de traitement pour disperser les nanoparticules dans une matrice polymère ont été explorées. Elles varient en fonction de la méthode d'introduction propre à chacune des deux phases. On peut identifier quatre approches distinctes:

- La première méthode, l'intégration dans l'état fondu, implique un mélange physique : le mélange peut être réalisé à l'aide de malaxeurs qui génèrent un intense cisaillement ; la répartition des charges est liée à la durée du malaxage [43, 44] ;
- La seconde méthode repose sur la création de nanoparticules in situ dans le monomère (procédé sol-gel), où la synthèse des deux phases se déroule en même temps.;
- Dans la troisième méthode, l'un des composants est déjà préfabriqué, comme le mélange de monomères avec des particules suivi d'une polymérisation [45], ou le cas de particules greffées avec des monomères [46, 47].

I.4.1. Le malaxage

Il s'agit de la méthode la plus largement utilisée dans le domaine industriel [9, 48]. Le polymère et la charge sont directement introduits dans un malaxeur, où ils sont soumis à un cisaillement mécanique favorisant la désagglomération des particules et leur incorporation homogène dans la matrice polymérique. La qualité de la dispersion obtenue dépend essentiellement des paramètres de malaxage tels que la durée, la température, la vitesse de cisaillement et la présence éventuelle d'additifs [49]. Dans ce procédé, le niveau de cisaillement doit être suffisamment élevé pour assurer une bonne dispersion de la charge, tout en restant maîtrisé afin de prévenir toute dégradation thermique du polymère ou de la charge. La majorité des polymères synthétiques sont traités par mélange de fusion.

Chan et al. ont produit des nanocomposites en utilisant l'iPP (polypropylène isotactique) comme matrice et le carbonate de calcium (CaCO_3) comme charge par mélange en fusion et ont obtenu un niveau de qualité raisonnable des nanocomposites dispersés aux fractions de charge de 4,8

et 9,2 vol%, mais une agrégation étendue a été trouvée à 13,2 vol% [45].

Rong et al. ont composé l'iPP en fusion avec des nanoparticules de silice prétraitées pour étudier l'influence des interactions interfaciales dans les nanocomposites iPP/silice [41], tandis que Zhou et al. ont combiné la modification de surface des nanoparticules in situ avec le mélange par fusion. Ils ont conclu que le greffage in situ et la réticulation de nano-silice pendant le mélange en fusion avec iPP était un moyen efficace d'améliorer l'interaction interfaciale [51].

I.4.2. Le mélange en solvant

Initialement, on dissout le polymère dans un solvant approprié ; ensuite, des charges sont introduites, soit sous forme sèche, soit dispersées en solution. Le solvant est ensuite éliminé sous des conditions contrôlées de température et de pression [8,47]. Le choix du solvant et les conditions d'évaporation déterminent la dispersion finale [36]. Pour réduire l'agrégation, il est nécessaire de sélectionner un solvant approprié au polymère qui permet une bonne dispersion des charges. En revanche, c'est l'évaporation du solvant qui détermine la variation de la viscosité du milieu : une évaporation rapide provoque une hausse instantanée de la viscosité, freinant ainsi le processus d'agrégation. Vollenberg et al. ont été en mesure de produire des nanocomposites d'argile poly(imide)-organophile suffisamment bien dispersés en dissolvant la poly(imide) et les particules d'argile dans un solvant polaire pendant plusieurs heures. Ensuite, le mélange a été coulé au moyen d'un solvant pour permettre à ce dernier de s'évaporer [43].

Tuteja et al. ont démontré que la précipitation rapide après le mélange de solutions facilitait une meilleure dispersion des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées par rapport à l'évaporation plus conventionnelle du solvant [52].

De très bonnes dispersions de silice ont été obtenues par Bansal et al. en utilisant une solution de toluène mélangée de polystyrène (PS) avec des nanoparticules non traitées de silice greffée ou de faible masse molaire. Ils ont montré que le choix du solvant influençait fortement la dispersion des nanoparticules [53].

I.4.3. La synthèse in situ

Les nanocomposites peuvent être élaborés in situ, soit par polymérisation de la matrice, soit par croissance des charges directement au sein de celle-ci. Dans la première approche, les charges sont préalablement dispersées dans les monomères, après une éventuelle modification de leur surface afin d'améliorer leur compatibilité avec le milieu réactionnel. La polymérisation de la matrice est ensuite initiée, et peut être réalisée soit en masse, soit en solution [54, 55]. Dans la seconde approche, la formation des nanoparticules est initiée directement au sein de la

matrice polymérique. Parmi les exemples les plus représentatifs figurent la synthèse in situ de charges de silice par procédé sol-gel, à partir de précurseurs silanés introduits dans la matrice et transformés par réactions d'hydrolyse-condensation [56, 57], ainsi que la formation de nanoparticules métalliques obtenues par réduction d'ions métalliques dispersés dans le polymère [58].

Cette méthode a été utilisée par Yang et coll. pour la préparation de nanocomposites polyamide-6/silice [59]. Les particules de silice ont d'abord été mélangées avec du ϵ -caproamide, puis on a ajouté l'initiateur de polymérisation approprié. Le mélange est ensuite soumis à une polymérisation à haute température, réalisée sous atmosphère inerte d'azote afin d'éviter toute oxydation ou dégradation thermique du système. Des particules bien dispersées ont été obtenues avec une taille de particule de ~ 50 nm, mais l'aggrégation s'est produite en utilisant des particules de taille ~ 12 nm. L'aggrégation a été expliquée par l'augmentation de l'énergie de surface des particules plus petites.

Ash et al. et Siegel et al. ont ajouté des nanoparticules d'alumine au méthacrylate de méthyle (MMA) et les ont dispersées par sonication. Par la suite, l'initiateur et l'agent de transfert de chaîne ont été ajoutés. Des particules d'alumine bien dispersées dans la matrice PMMA ont été obtenues [60, 61].

Un exemple de la synthèse in-situ des nanoparticules dans la matrice de polymère a été montré par Jain et al., qui ont développé une stratégie pour préparer le polypropylène isotactique (iPP)/silica nanocomposites en combinant une modification solide d'iPP et un in-Réaction sol-gel in situ. Des particules de 20 à 50 nm en dispersion dans la matrice iPP ont été obtenues [62].

I.4.4. Le mélange de suspensions colloïdales

Cette approche convient particulièrement aux polymères disponibles sous forme de latex, en particulier les élastomères, qui se manifestent comme des suspensions aqueuses de particules de taille micrométrique. Le procédé consiste à mélanger la suspension de latex polymère avec une suspension aqueuse de nanoparticules, suivie d'une évaporation progressive de l'eau pour former un film nanocomposite. La qualité de la dispersion finale est largement influencée par les interactions interparticulaires durant la phase de séchage. Ces interactions peuvent être modulées par différents paramètres, notamment :

- le pH du milieu, qui influence les répulsions électrostatiques entre particules [46] ;
- L'ajout de tensioactifs ou stabilisants, qui induisent des répulsions électrostatiques et/ou stériques, stabilisant ainsi le mélange colloïdal [9].

Dans les cas où des interactions attractives entre charges dominent, une coagulation des particules peut survenir, menant à la formation de structures fractales tridimensionnelles. Cette dynamique peut induire une transition de type sol-gel, provoquant une séparation de phase entre :

- une phase aqueuse, évacuée par évaporation ;
- une phase organique sous forme de gel colloïdal, qui constitue le nanocomposite final et est ensuite séchée pour éliminer l'humidité résiduelle [8].

Il est important de souligner qu'il n'existe pas de méthode universelle pour l'élaboration des nanocomposites polymères, en raison de la diversité des propriétés physico-chimiques des matrices et des charges. Chaque système requiert des conditions de traitement spécifiques, optimisées en fonction des objectifs visés et des performances finales attendues [47].

Cette analyse systématique met en lumière l'importance cruciale du choix du procédé dans la conception des nanocomposites, où chaque méthode offre des compromis spécifiques entre contrôle nanostructural et faisabilité industrielle. Les avancées futures devraient intégrer des approches multi-échelles combinant modélisation moléculaire et ingénierie des procédés (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Comparaison des principales méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères [48].

Méthode	Résolution spatiale	Compatibilité industrielle	Coût relatif	Contrôle interfaciale
Malaxage	100–500 nm	Excellente	Faible	Modéré
Voie solution	10–50 nm	Limitée	Élevé	Élevé
In situ	1–10 nm	Spécifique	Très élevé	Exceptionnel
Méthode colloïdale	50–200 nm	Moyenne	Moyen	Bon

I.5. Propriétés et Applications des Nanocomposites à Matrice Polymère

I.5.1. Propriétés Mécaniques et Thermiques

L'incorporation de nanoparticules rigides dans les matrices polymères a permis des avancées significatives dans les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites. Les nanoparticules réduisent le fluage et augmentent la rigidité des polymères, comme démontré par Zhang et al. Pour les systèmes polypropylène/nanoclay [63].

- Module d'Young augmenté jusqu'à 300% ;
- Résistance à la traction améliorée de 50-200%.

Effet Payne Observé dans les élastomères renforcés, cet effet non linéaire est attribué à la rupture réversible du réseau de charges [64].

Transition vitreuse (Tg) : une augmentation de Tg jusqu'à 20°C a été rapportée pour les nanocomposites à forte interaction polymère-charge [65].

Propriétés viscoélastiques : des augmentations d'un ordre de grandeur de la viscosité et du module de stockage ont été observées à faible teneur en charges (5% vol.) [66].

I.5.1.1. Mécanismes de Renforcement

Les études récentes mettent en évidence trois mécanismes clés :

- Effet de confinement : Restriction de la mobilité des chaînes polymères près des interfaces [65].
- Formation de réseaux péricolants : Observation par microscopie électronique à transmission (TEM) de réseaux de nanoparticules espacées de 10-50 nm [67].
- Modification de la cristallinité : Les nanoparticules agissent comme des agents de nucléation, augmentant le degré de cristallinité jusqu'à 40% [68].

I.5.2. Applications des nanocomposites

Le passage de la matière à l'échelle nanométrique engendre l'apparition de propriétés inédites, souvent radicalement différentes de celles observées à l'échelle micro- ou macroscopique. Ces propriétés concernent notamment la résistance mécanique, la réactivité chimique, la conductivité électrique ou encore la fluorescence. Les nanotechnologies permettent ainsi l'élaboration de matériaux aux caractéristiques fondamentales modifiées, qu'elles soient chimiques, mécaniques, optiques ou biologiques. Toutes les grandes familles de matériaux sont potentiellement concernées, incluant les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes

magnétiques, les polymères et les formes allotropiques du carbone.

Grâce à cette diversité de propriétés, souvent uniques, les nanomatériaux offrent un large éventail d'applications potentielles, ouvrant la voie à de nombreuses innovations technologiques dans des domaines variés [9, 49,70].

Les nanomatériaux favorisent aussi bien des innovations incrémentales que des ruptures technologiques majeures dans de nombreux secteurs industriels (tableau I.2), notamment la santé, l'automobile, le bâtiment, l'agroalimentaire et l'électronique [73].

I.5.2.1. Automobile, aéronautique et aérospatial

Dans ces secteurs, les nanomatériaux sont utilisés pour le développement de matériaux renforcés et allégés, contribuant à la réduction du poids des véhicules tout en améliorant leur performance mécanique. Des peintures extérieures innovantes, intégrant des nanoparticules, offrent des effets de couleur améliorés, une brillance accrue, ainsi qu'une résistance aux rayures, à la corrosion et aux salissures. Par ailleurs, des capteurs à base de nanotechnologies permettent d'optimiser les performances des moteurs. L'intégration d'additifs nanostructurés dans le diesel favorise une combustion plus efficace, tandis que les pneumatiques bénéficient de formulations nanocomposites augmentant leur durabilité et facilitant leur recyclabilité [47, 71].

I.5.2.2. Domaine d'électronique et communications

Développement des mémoires à haute capacité et processeurs miniaturisés, conception de cellules solaires, création de dispositifs électroniques portables, ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides, technologies sans fil, ainsi que fabrication d'écrans plats de dernière génération [50,72].

I.5.2.3. Secteur agroalimentaire

Les emballages actifs destinés à prolonger la durée de conservation, additifs fonctionnels tels que les colorants, les agents anti-agglomérants et les émulsifiants [73].

I.5.2.4. Chimie et science des matériaux

Charges, pigments, inhibiteurs de corrosion, poudres céramiques, textiles et revêtements antibactériens, durables et hautement résistants [9, 72].

I.5.2.5. Pharmacie et santé

Conception de médicaments et agents actifs, médicaments, surfaces médicales biocompatibles et adhésives hypoallergéniques, vaccins oraux et outils avancés d'imagerie médicale. [49, 73].

Tableau I.2 : Applications des nanocomposites polymères par secteur industriel

Secteur	Applications	Matériaux clés	Références
Automobile	Pièces structurelles allégées, pneumatiques	PP/nanoclay, élastomères/silice	[74]
Aérospatial	Composants structuraux, revêtements	Epoxy/graphène, PEEK/nanotubes	[75]
Électronique	Substrats flexibles, dispositifs optoélectroniques	PVDF/BaTiO ₃ , PEDOT:PSS/CNT	[76]
Emballage	Films barrière, emballages actifs	PLA/montmorillonite, PE/Ag	[77]
Biomédical	Implants, dispositifs de délivrance de médicaments	PCL/hydroxyapatite, PLGA/silice	[78]

I.6. Les nanoparticules

Les nanoparticules se définissent généralement comme des entités dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nanomètres. Cette échelle nanométrique implique une forte proportion d'atomes situés en surface, conférant aux nanoparticules une surface spécifique très élevée. Cette caractéristique entraîne des propriétés physiques, chimiques, optiques ou mécaniques distinctes de celles observées à l'échelle micro- ou macroscopique [79, 80].

En particulier, leur grande surface interfaciale pouvant atteindre entre 500 et 1000 m²/g pour certaines nanopoudres favorise des interactions intimes avec les chaînes polymériques ou d'autres composants dans les systèmes composites, ce qui permet une amélioration notable des performances mécaniques, thermiques ou de barrière des matériaux [81, 82]. Cette surface d'échange remarquable, en lien direct avec leur taille extrêmement réduite, constitue l'une des raisons majeures de leur efficacité dans les formulations nanocomposites.

Les nanoparticules trouvent déjà de nombreuses applications industrielles, notamment dans les produits de consommation courante, en raison de leur faible masse, leur grande réactivité et

leurs propriétés fonctionnelles uniques. Dans le domaine de l'agroalimentaire, elles sont intégrées dans des matériaux d'emballage afin d'améliorer leur transparence, leur résistance mécanique, leur caractère antimicrobien ou encore leur capacité autonettoyante [83, 84]. Ces propriétés permettent non seulement d'allonger la durée de conservation des produits alimentaires, mais aussi de satisfaire les exigences de plus en plus strictes en matière d'hygiène et de sécurité sanitaire.

I.6.1. Les nanoparticules de silice

La silice (SiO_2) est un composé largement présent dans la nature, se rencontrant principalement sous forme cristalline dans des minéraux tels que le quartz, le sable ou la cristobalite. En revanche, dans le domaine industriel, ce sont les formes synthétiques amorphes de silice qui sont le plus largement utilisées en raison de leur surface spécifique élevée, résultant d'une géométrie poreuse et désordonnée à l'échelle nanométrique [85, 86]. Contrairement aux silices cristallines naturelles, dont la surface spécifique est généralement limitée à la surface géométrique externe, les silices amorphes, surtout celles d'origine synthétique comme les gels et les silices pyrogénées, présentent des surfaces spécifiques très élevées, souvent dans la plage de 100 à plus de 600 m^2/g , ce qui les rend particulièrement adaptés comme charges hôtes dans les nanocomposites [87].

Les nanocomposites à base de silice ont démontré une excellente compatibilité avec un large éventail de systèmes moléculaires, voire biologiques, grâce à leur stabilité chimique, leur biocompatibilité et leur facilité de fonctionnalisation [73]. Ces caractéristiques ont conduit au développement de nombreux systèmes nanocomposites hybrides organiques-inorganiques, permettant d'incorporer des entités organiques actives au sein d'un réseau inorganique structuré. En particulier, la méthode sol-gel s'est imposée comme une approche privilégiée pour l'élaboration de matériaux nanostructurés tels que des films, fibres ou monolithes de silice dopés avec des molécules fonctionnelles [88, 89].

Dans le cas de l'intégration de molécules photoluminescentes organiques dans une matrice de silice, un enjeu crucial est d'empêcher leur agrégation, qui survient souvent en raison des interactions hydrophobes entre les molécules au sein d'un environnement hydrophile comme la silice. Cette agrégation indésirable peut significativement compromettre l'efficacité de la photoluminescence, notamment en réduisant le rendement quantique des nanomatériaux. [90].

Pour surmonter ce problème, une stratégie couramment employée consiste à co-condensation d'un alkoxysilane hydrophobe tel que le méthyltriméthoxysilane (MTMS : $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$) avec le tétraéthoxysilane (TEOS : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) afin d'introduire une composante organophile dans le réseau de silice, limitant ainsi les interactions indésirables entre les entités photoluminescentes [91, 92].

Chapitre II

Les nanoparticules de la silice

II.1. Introduction

La silice constitue un matériau de référence dans de nombreuses applications, tant pour ses fonctions structurelles que pour ses propriétés fonctionnelles spécifiques [93]. Ses caractéristiques physiques et chimiques, fortement influencées par les conditions de synthèse, en font le polymère inorganique le plus largement exploité, comme en témoignent les nombreux travaux consacrés aux silices modifiées [93, 94]. Cette valorisation est notamment due à la présence de groupements silanol en surface, lesquels permettent une fonctionnalisation chimique précise et bien maîtrisée.

Durant la dernière décennie, l'intérêt pour les nanoparticules de silice ne cesse de s'accroître, en particulier dans le domaine biomédical. Grâce à leur réactivité de surface, ainsi qu'à leurs propriétés optiques et magnétiques, ces nanomatériaux ont été étudiés pour des applications allant du vecteur de médicament aux agents d'imagerie [95, 96]. Leur biocompatibilité et leur faible toxicité les rendent particulièrement attractifs dans ces domaines.

SiO_2 , connu plus généralement sous le nom de silice, est un minéral qui se trouve en abondance dans la nature, principalement sous forme de quartz ou de sable. Le composé inorganique le plus répandu dans l'écorce terrestre est le quartz, qui constitue approximativement 12 % de sa composition [97]. Il fait partie de la constitution de diverses roches, dont les ignées, les métamorphiques et les sédimentaires, et est souvent visible sous forme de cristaux volumineux, transparents et uniformes. Si le dioxyde de silicium est souvent observé sous forme de précipité blanc, il peut en réalité adopter diverses structures cristallines, telles que le quartz, la tridymite, la cristobalite, la coésite, la stishovite, ou encore la kénite, chacune présentant des caractéristiques structurales propres [98, 99]. On trouve aussi des formes amorphes comme l'opale, le verre de silice anhydre et la silice colloïdale hydratée. Quelle que soit la forme, la structure de base de la silice repose sur l'agencement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 , dans lesquels chaque atome de silicium est lié de manière tétraédrique à quatre atomes d'oxygène, ceux-ci étant partagés entre deux tétraèdres. Cette organisation justifie la stœchiométrie globale SiO_2 [100].

II.2. La silice

La silice, également appelée dioxyde de silicium (SiO_2), constitue l'un des principaux minéraux présents dans la croûte terrestre, représentant environ 55 % de sa masse [97]. Elle se présente majoritairement sous forme cristalline dans la nature, où elle est largement répandue dans divers environnements géologiques. Le quartz (Figure II.1 représente la forme thermodynamiquement la plus stable de la silice à température ambiante et se retrouve dans de nombreuses roches telles que le sable, le grès, le granite ou les roches ignées [93, 101]. D'autres formes cristallines notables incluent la tridymite et la cristobalite (Figure II.2), qui apparaissent dans des conditions de température spécifiques. Outre ces formes naturelles, la silice peut également être produite par voie synthétique pour des usages technologiques variés.

Sur le plan structural, la silice présente un réseau tridimensionnel d'unités tétraédriques SiO_4 , où chaque atome de silicium est entouré et lié à quatre atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des ponts siloxanes (Si-O-Si), créant ainsi une structure stable. À la surface du matériau, des groupements hydroxyle, appelés silanols (Si-OH), sont présents et jouent un rôle clé dans les interactions chimiques et la fonctionnalisation de la silice [102, 103].

En fonction de la méthode de synthèse employée (sol-gel, précipitation, combustion, etc.), la silice peut se présenter sous diverses morphologies : fibres, sols, gels ou encore nanoparticules sphériques, chacune adaptée à des applications spécifiques [104]. Cette grande diversité morphologique, combinée à sa surface réactive, confère à la silice une polyvalence remarquable. Elle est ainsi utilisée comme renfort dans les matériaux composites pour améliorer les propriétés mécaniques, comme support de catalyseurs hétérogènes, comme phase stationnaire en chromatographie, ou encore comme support fonctionnalisé pour des applications biologiques, notamment via le greffage de molécules organiques sur les groupements silanols de surface [95, 96].

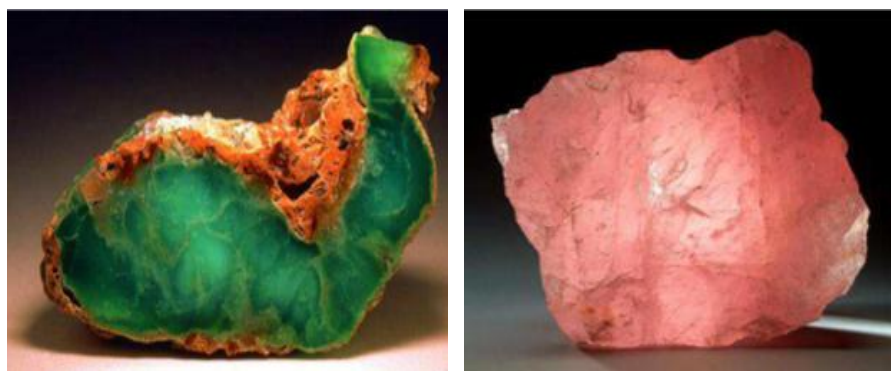


Figure II.1: Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz rose [105].

La silice est un matériau extrêmement répandu dans la nature, notamment sous forme cristalline dans des minéraux comme le sable ou bien le quartz [97]. Cette forme cristalline naturelle présente une organisation ordonnée du réseau SiO_2 et possède une surface spécifique généralement proche de sa surface géométrique. En revanche, les silices synthétiques, couramment utilisées dans le secteur industriel, se distinguent par leur nature amorphe et leur porosité élevée [93, 102].

Les silices amorphes synthétiques, obtenues par diverses méthodes telles que le procédé sol-gel, la précipitation ou la pyrolyse, présentent des surfaces spécifiques nettement plus importantes que celles des silices cristallines. Cette particularité découle de leur structure désordonnée et de leur texture poreuse, ce qui leur confère un intérêt particulier pour de nombreuses applications industrielles variées, notamment en tant qu'adsorbants, supports catalytiques ou matériaux fonctionnels [103, 104].

Dans la suite, nous présentons les principales méthodes de synthèse de ces silices amorphes, ainsi que les caractéristiques de surface qui en découlent et conditionnent leurs performances dans les applications ciblées.

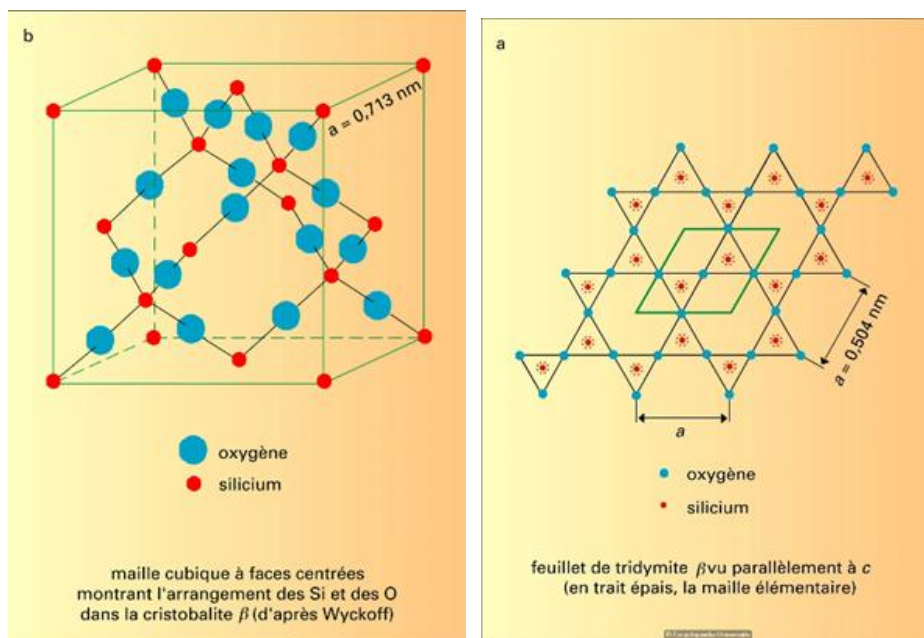


Figure II.2: Structure de la tridymite et de la cristobalite [106].

La Figure II.3 illustre l'évolution de la taille et de la morphologie des particules de silice au cours des différentes étapes de leur synthèse.

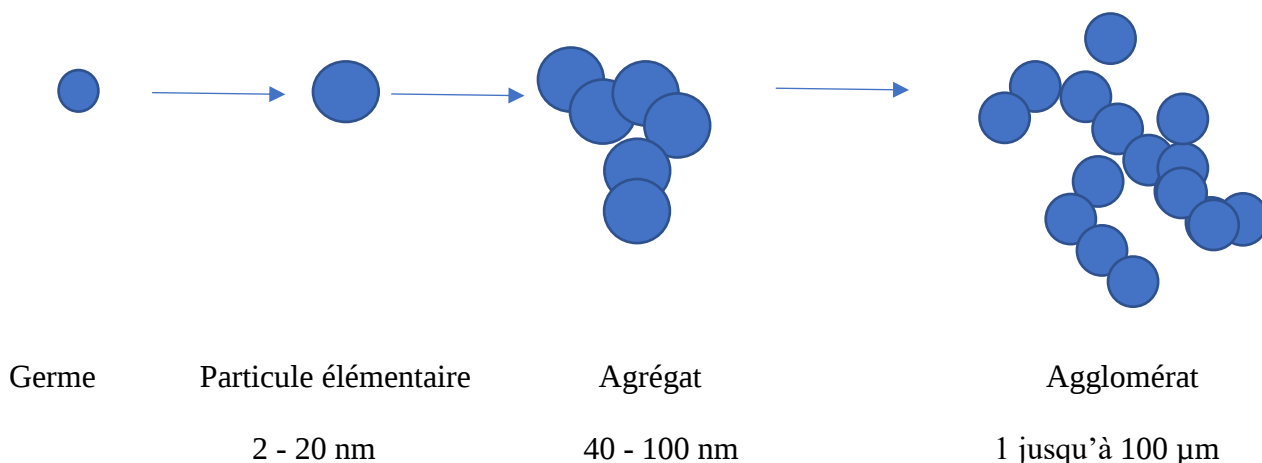


Figure II.3: Organisation morphologique de la silice [107].

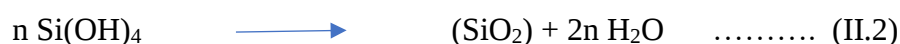
II.2.2. Classification des types de silice

Il existe une grande variété de silices amorphes de synthèse, dont les propriétés physiques, chimiques et morphologiques dépendent étroitement du procédé de fabrication employé. Parmi ces types, la silice précipitée est l'une des formes les plus répandues à l'échelle industrielle.

II.2.2.1. Silice précipitée

La silice précipitée a été mise au point dans les années 1940 comme charge de renforcement pour les caoutchoucs, en particulier pour les applications nécessitant une alternative au noir de carbone. Aujourd'hui, elle correspond à environ 80 % de la production mondiale de silice synthétique amorphe [93, 102]. Près des deux tiers de cette production sont destinés à être utilisés comme agents de renforcement des élastomères, notamment dans l'industrie pneumatique [108].

La silice précipitée est obtenue par réaction d'un silicate de sodium avec un acide, selon le mécanisme général suivant :



La synthèse est généralement conduite à un pH supérieur à 7, à température modérée, par ajout d'un acide (souvent H_2SO_4 , HCl ou H_2CO_3) à une solution de silicate de sodium. Le silicate de sodium est lui-même obtenu par traitement alcalin du sable naturel à haute température (entre 1050 et 1100 °C) en présence de carbonate de sodium (Na_2CO_3), ou par réaction en milieu aqueux entre le sable et de la soude à des températures comprises entre 180 et 220 °C [109].

Ce procédé génère une silice amorphe hautement dispersible, caractérisée par une surface spécifique élevée, une bonne porosité et une granulométrie ajustable. Son usage dans les pneumatiques, souvent en mélange 50:50 avec du noir de carbone, permet d'améliorer les performances mécaniques tout en réduisant la résistance au roulement, contribuant ainsi à une réduction de la consommation de carburant [110, 111].

En dehors du domaine automobile, la silice précipitée est également utilisée dans des formulations dentaires pour contrôler la rhéologie et renforcer le pouvoir nettoyant (notamment dans les dentifrices), comme agent anti-agglomérant (dans le sel, le sucre glace ou le café en poudre), ou encore comme agent protecteur contre l'humidité.

Cependant, cette forme de silice présente un caractère fortement hydrophile, dû à la présence de nombreux groupements silanols en surface, ce qui limite sa compatibilité directe avec les matrices polymériques organiques. Des traitements de surface, souvent à base d'agents de couplage organosilanes, sont alors nécessaires pour améliorer l'interaction avec ces polymères [103, 112]. Le tableau II.4 représente les caractéristiques de la silice précipitée.

Tableau II.1 : Caractéristiques de la silice précipitée [113].

Caractéristiques	Silice précipité	Xérogel	Aérogel
Surface spécifique (m^2/g)	30 à 800	250 à 1000	250 à 400
Taille des particules primaires (nm)	3 à 20	3 à 20	3 à 20
Taille de l'agglomérat (μm)	1 à 40	1 à 20	1 à 15
Densité	1,9 à 2,1	2,0	2,0
Volume ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$)	200 à 2000	100 à 200	800 à 2000
Diamètre moyen des pores	>30	2 à 20	>25

II.2.2.2. Sol de silice (ou silice colloïdale)

Le sol de silice, également appelé silice colloïdale, est une dispersion stable de nanoparticules sphériques de dioxyde de silicium dans l'eau. Il est obtenu par passage d'un silicate de sodium sur une résine échangeuse de cations, ce qui permet la formation d'un gel de silice neutralisé, dont les particules ont un diamètre compris entre 10 et 100 nm [93]. Une méthode largement utilisée pour obtenir ce type de silice est le procédé de Stöber, fondé sur l'hydrolyse contrôlée de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en milieu alcoolique en présence d'ammoniac, permettant la synthèse de particules sphériques monodispersées [114]. Le sol de silice est particulièrement prisé dans des applications industrielles telles que la protection des surfaces, la formulation de revêtements ou encore le polissage mécanique et chimique des plaquettes de silicium en microélectronique, en raison de sa grande pureté, de la régularité de sa granulométrie et de sa faible réactivité chimique [115, 116].

II.2.2.3. Silice à l'arc (ou silice fondue ultra-pure)

La silice fondue, parfois désignée sous le terme de "silice à l'arc", est obtenue par fusion à très haute température (proche de 2000 °C) d'un mélange de sable de haute pureté et de carbone, dans un four à arc électrique. Ce procédé permet d'éliminer presque toutes les impuretés minérales et organiques, conduisant à une silice ultra-pure et amorphe [117].

La silice à l'arc se distingue par sa faible conductivité thermique, mais également par sa grande résistance aux chocs thermiques, faisant de celle-ci un matériau privilégié pour les applications de haute technologie. Elle est notamment utilisée pour l'encapsulation de composants électroniques, la fabrication de creusets pour la croissance des monocristaux de silicium, ou encore dans les systèmes optiques exposés à des conditions extrêmes [118]. Les caractéristiques physico-chimiques de la silice d'arc utilisées dans cette étude sont présentées dans le tableau II.4.

Tableau II.2 : Caractéristiques de la silice d'arc [113].

Caractéristiques	Silice d'arc	Silice plasma
Surface spécifique (m²/g)	25 à 300	50 à 600
Taille des particules primaires (nm)	5 à 500	5 à 50
Taille de l'agglomérat (μm)	2 à 15	-
Densité	2,2	2,2
Volume (cm³/100 g)	500 à 1000	1000 à 2000
Diamètre moyen des pores	Non poreuse	Non poreuse

II.2.2.4. Silice de pyrogénéation ou silice fumée (ou micro silice)

Selon Barthel et al. (1996), la silice fumée est une silice amorphe synthétique obtenue par un procédé pyrogénique à haute température, généralement par hydrolyse en phase gazeuse de précurseurs chlorosiliciés [119]. Elle se caractérise par une structure fractale issue de l'agrégation de particules primaires nanométriques, formant des agrégats tridimensionnels fortement ramifiés. Cette morphologie confère à la silice fumée une surface spécifique très élevée ainsi qu'une faible densité apparente, propriétés essentielles à son comportement rhéologique et à son efficacité comme charge fonctionnelle.

D'après Gauthier et al. (2004) et Vaia et Giannelis (2001), la grande surface spécifique de la silice fumée favorise la formation d'une interphase étendue entre la charge et la matrice polymère, ce qui influence significativement la dispersion des particules et les propriétés mécaniques des nanocomposites [120,121]. La surface de la silice est riche en groupements silanols ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), responsables de sa forte polarité et de sa capacité à établir des interactions physico-chimiques avec les chaînes polymères ou avec des agents de couplage tels que les silanes (Plueddemann, 1991) [122].

Plusieurs travaux de thèse ont également montré que, sans traitement de surface, la silice fumée tend à former des agglomérats en raison des interactions hydrogène entre silanols, ce qui peut limiter son efficacité de renforcement dans les polymères apolaires comme le polypropylène. Le recours à des traitements de surface ou à des agents d'interface permet alors d'améliorer la compatibilité charge/matrice, de réduire l'agrégation et d'optimiser les propriétés mécaniques et rhéologiques du composite (Gauthier, 2004 ; Tanaka et al., 2005) [120, 123].

Ainsi, grâce à sa morphologie nanométrique, sa chimie de surface réactive et sa capacité à structurer les matrices polymères, la silice fumée occupe une place centrale parmi les charges utilisées dans l'élaboration des nanocomposites polymères avancés.

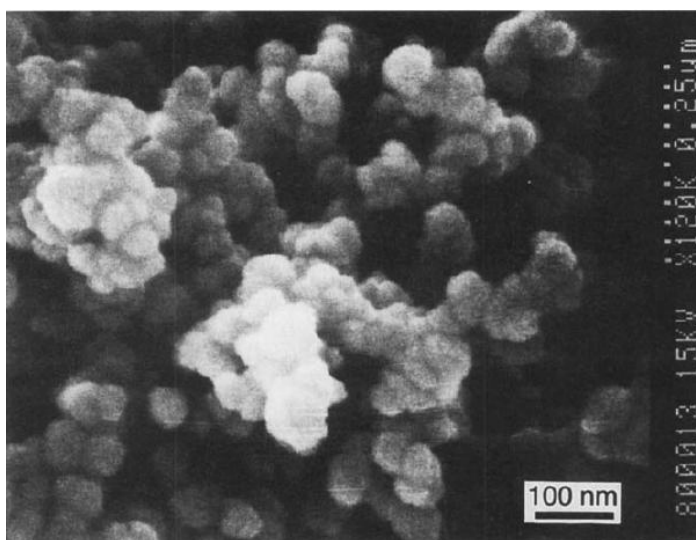
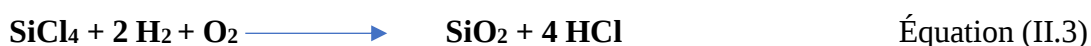


Figure II.4: Silice fumée (surface spécifique 125 m²/g) - microscopie électronique à balayage (MEB) [119].

II.2.2.4.1. Procédure de mise en œuvre

La silice pyrogénée est produite par pyrohydrolyse du tétrachlorure de silicium (SiCl₄) dans une flamme d'oxygène et d'hydrogène à haute température (1200 à 1500 °C), selon la réaction suivante :



Cette technique, ce qui conduit à une silice amorphe de grande pureté, génère des particules très fines, faiblement microporeuses, avec une surface spécifique élevée (entre 200 et 400 m²/g, pouvant atteindre 600 m²/g selon les conditions) [109]. La surface de cette silice est partiellement recouverte d'acide chlorhydrique adsorbé, ce qui lui confère un caractère acide et une hydrophilie modérée.

Du fait de ses propriétés, elle est principalement utilisée comme agent de renforcement dans les élastomères siliconés, mais également dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques, ou encore comme agent épaississant [94, 110].

Il est important de rappeler le procédé de synthèse de telles silices pyrogénées. Le procédé de synthèse de silices pyrogénées est décrit ci-dessous

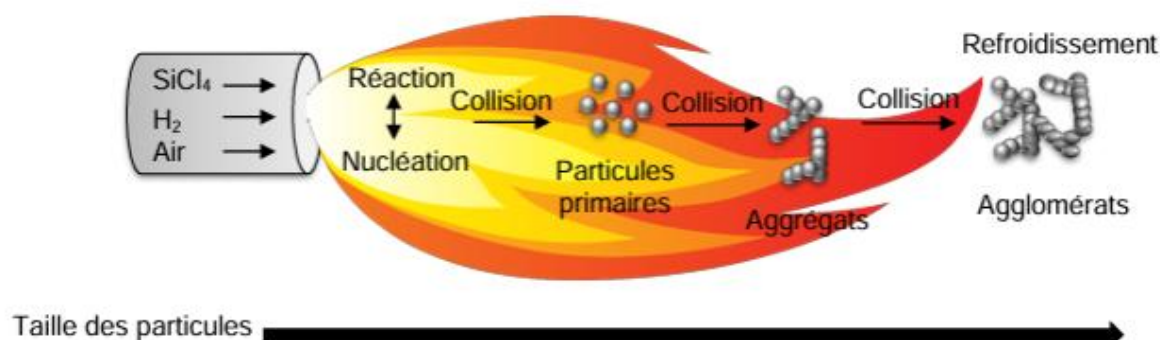


Figure II.5: Préparation de la silice pyrogénée [119].

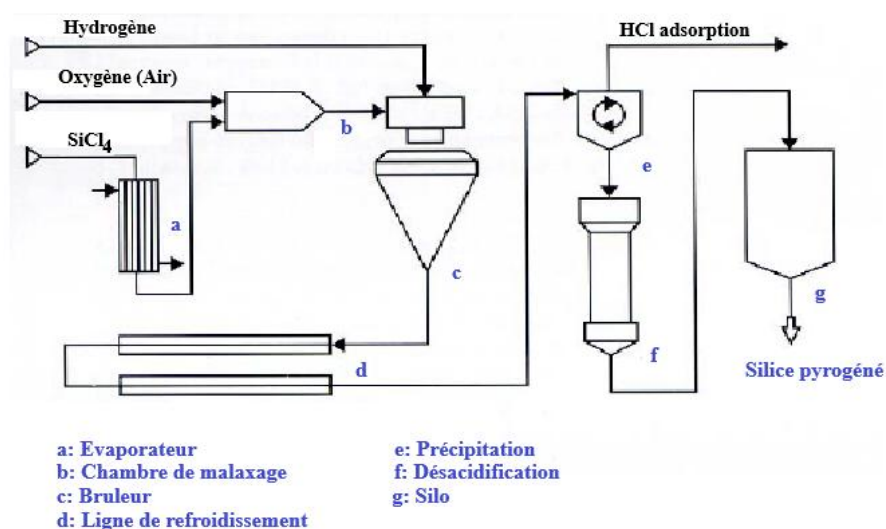
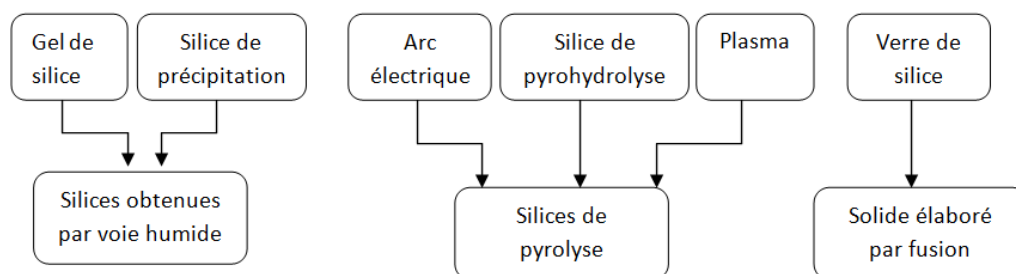


Figure II.6: Schéma du procédé industriel de synthèse de la silice pyrogénée [119].

La silice forme alors des agrégats sub-micrométriques fusionnant des particules primaires nanométriques. Trois types de silice commercialisée par l'entreprise Wacker Co. seront considérées. Les caractéristiques chimiques fournies par le fournisseur sont données ci-dessous (Tableau II.5) [124].

Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques des silices pyrogénées [119].

	HDK H18	HDK H20	HDK N20
Forme physique	Poudre blanche	Poudre blanche	Poudre blanche
Nature de la surface	Hydrophobe	Semi-hydrophobe	Hydrophobe
Espèces greffées	Polydimethylsiloxo	Dimethylsiloxo	Aucune
Silanols résiduels (%)	25	50	100
BET (m² /g)	170-230	170	175-225
Densité (g/cm³-20 °C)	2,2	2,2	2,2
pH	4,0-6,8	/	3,8-4,3

**Figure II.7:** Principales catégories de silices de synthèse [119].

II.2.2.4.2. Caractéristiques techniques et contrôle de production

Sur le plan morphologique et textural, la silice fumée se caractérise par des particules primaires dont la taille est généralement comprise entre 5 et 50 nm, organisées en agrégats et agglomérats de dimensions bien supérieures. Cette organisation hiérarchique est à l'origine d'une surface spécifique très élevée, pouvant varier de 50 à plus de 400 m²/g, ainsi que d'une faible densité apparente. Le contrôle du procédé de fabrication permet d'ajuster finement ces caractéristiques, notamment par la maîtrise des paramètres de flamme, du débit du précurseur chlorosilicé, de la concentration des gaz réactifs et du temps de résidence des particules dans la zone chaude. La constance de la surface spécifique, de la pureté chimique et de la distribution des groupements de surface constitue un enjeu majeur pour les applications industrielles, où la reproductibilité des propriétés est essentielle [94].

II.2.2.4.3. La chimie de surface

La surface du dioxyde de silicium (SiO_2) amorphe présente principalement deux types de groupements chimiques : les ponts siloxanes (Si-O-Si) et les groupements silanols (Si-OH). Ces derniers jouent un rôle crucial dans les interactions physico-chimiques avec les environnements externes, en particulier dans les processus de greffage chimique, d'adsorption ou d'ancrage de polymères [93, 103]. En effet, les silanols permettent la formation de liaisons hydrogène ou covalentes avec des espèces contenant des groupes fonctionnels compatibles. En conditions ambiantes, la surface de la silice est généralement couverte de plusieurs couches d'eau adsorbée. Selon les travaux de Tripp et Hair [129], la surface peut retenir entre 2,5 et 4 molécules d'eau par nm^2 , bien que cette valeur varie selon la nature de la silice, les traitements thermiques subis, ainsi que le degré d'hydroxylation de la surface. Ces molécules d'eau sont retenues par des liaisons hydrogène et forment un réseau structuré à la surface du matériau.

La déshydratation de la surface commence dès $120\text{ }^\circ\text{C}$ pour les molécules faiblement retenues, tandis que les couches plus fortement adsorbées sont éliminées au-delà de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque la température dépasse $450\text{ }^\circ\text{C}$, les silanols peuvent entrer en réaction de condensation pour former des ponts siloxanes (Si-O-Si), en libérant des molécules d'eau – un processus nommé déshydroxylation. Toutefois, la disparition complète des silanols n'est observée qu'à des températures proches de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, en raison de la cinétique lente de cette transformation [103].

II.2.2.4.4. Groupements chimiques présents en surface

L'analyse de la chimie de surface de la silice vise principalement à déterminer la nature et la répartition des groupements silanols, ainsi que la teneur en eau physisorbée. La densité maximale de silanols dépend non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface et de la quantité de groupements hydroxyles que chaque atome de silicium peut supporter.

Outre les ponts siloxanes, trois types principaux de groupements silanols peuvent être distingués présent sur la surface du SiO_2 [102, 103] :

- Silanols isolés : dans lesquels chaque atome de silicium est connecté à trois atomes d'oxygène du réseau et à un seul groupement hydroxyle en surface. Ils sont souvent considérés comme les plus réactifs pour les interactions spécifiques avec des espèces organiques ;
- Silanols vicinaux (ou pontants) : deux groupes Si-OH situés sur des atomes de silicium voisins sont suffisamment proches pour former une liaison hydrogène intramoléculaire. Cette disposition modifie leur réactivité et leur comportement lors de traitements thermiques ou chimiques ;

➤ Silanols géminés : deux (voire trois) groupes hydroxyles sont liés à un même atome de silicium. En raison de leur proximité, ils n'interagissent pas par liaisons hydrogène. Ces espèces sont moins fréquentes et apparaissent souvent dans les zones à forte densité de défauts structuraux.

La répartition relative de ces types de silanols dépend étroitement du traitement thermique, des conditions de synthèse et du degré d'hydratation initial de la silice.

II.2.2.4.5. Applications industrielles de la silice fumée

La silice fumée, également appelée silice pyrogénée ou silice de fumée, est effectivement un matériau aux propriétés exceptionnelles, notamment grâce à sa structure fine et ses caractéristiques uniques. Sa production repose sur un procédé pyrogénique, où du silane (un composé à base de silicium) est brûlé dans un environnement contrôlé, générant ainsi des particules fines de silice qui se regroupent en agrégats. Cela lui confère une surface spécifique très élevée, souvent au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui lui permet d'interagir fortement avec d'autres matériaux.

Voici quelques-unes des applications clés de la silice fumée dans différents secteurs industriels:

➤ Industrie des matériaux composites : La silice fumée est largement utilisée dans la fabrication de matériaux composites, notamment dans les résines époxydes et les polymères. Elle agit comme un agent de renforcement, augmentant la résistance mécanique et la durabilité des matériaux.

➤ Industrie du caoutchouc : Dans la production de pneus et autres produits en caoutchouc, la silice fumée est utilisée pour renforcer la résistance à l'usure et améliorer la performance thermique, tout en offrant une faible résistance au roulement.

➤ Peintures et revêtements : Grâce à sa surface spécifique, la silice fumée est utilisée comme charge ou épaississant dans les peintures et revêtements. Elle améliore la viscosité et la stabilité des formulations tout en apportant une meilleure résistance aux rayures et à l'humidité.

➤ Industrie pharmaceutique : En tant qu'excipient dans les formulations pharmaceutiques, la silice fumée est utilisée pour améliorer la fluidité des poudres et assurer une meilleure stabilité des comprimés.

➤ Électronique et optique : La silice fumée est aussi utilisée dans la fabrication de dispositifs électroniques et optiques, où elle sert à améliorer les propriétés des matériaux en

termes de conductivité thermique, d'isolation et de résistance aux chocs thermiques.

➤ Absorption et filtration : La capacité de la silice fumée à adsorber des molécules spécifiques la rend idéale pour des applications de filtration, notamment dans les filtres à huile ou pour l'absorption de contaminants dans des processus industriels.

Cette combinaison de petites particules et d'une grande surface spécifique fait de la silice fumée un produit très versatile, adapté à une multitude de secteurs nécessitant des propriétés spécifiques de renforcement, d'adsorption ou de stabilisation.

II.2.2. Nanocomposites renforcés par des nanoparticules de silice

L'incorporation de silice sous forme de nanoparticules au sein d'une matrice polymère permet de développer des nanocomposites aux propriétés améliorées, particulièrement en ce qui concerne la résistance mécanique, de stabilité thermique, de barrière aux gaz ou encore de propriétés optiques. Trois principales approches peuvent être utilisées pour disperser les nanoparticules dans la matrice polymère, comme illustré dans la figure ci-dessous (Figure II.6) :

II.2.3. Polymérisation in situ en présence de nanoparticules

Dans cette méthode, les nanoparticules sont directement ajoutées au mélange de monomères avant la polymérisation. Elles sont ainsi présentes pendant toute la réaction, ce qui favorise leur dispersion homogène dans le réseau polymère formé. Cette stratégie permet une interaction forte entre la charge et la matrice, notamment si des interactions physico-chimiques ou des liaisons covalentes se développent au cours de la polymérisation [138].

II.2.4. Mélange direct du polymère et des nanoparticules

Cette méthode repose sur l'incorporation mécanique des nanoparticules au sein du polymère avec, que ce soit en solution, en phase fondue ou par extrusion. Le contrôle de la dispersion dépend ici des affinités entre les composants et de l'énergie mécanique appliquée. Bien que cette méthode soit simple à mettre en œuvre, elle peut entraîner une dispersion moins homogène, surtout si les interactions polymère-charge sont faibles [139].

II.2.5. Formation in situ des nanoparticules inorganiques (procédé sol-gel)

Le procédé sol-gel permet la génération directe des nanoparticules à partir de précurseurs inorganiques dans la matrice polymère. Il constitue l'une des méthodes les plus largement étudiées pour l'élaboration de matériaux hybrides organiques ou inorganiques. Cette technique offre notamment un excellent contrôle de la taille, de la morphologie et de la distribution des nanoparticules formées [140].

Selon l'approche utilisée, les procédés présentent des avantages et des limites, influencés par la nature du polymère, le degré de fonctionnalisation de la silice ainsi que les conditions de mise en œuvre, et des propriétés recherchées dans le matériau final. Le choix de la stratégie de dispersion conditionne fortement la morphologie des nanocomposites obtenus ainsi que leurs performances fonctionnelles.

II.2.5.1. Avantages de la formation in situ par sol-gel

- Dispersion homogène des nanoparticules, favorisée par la croissance contrôlée à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère [140,141].
- Interface renforcée entre la phase inorganique et la matrice organique, surtout si des agents de couplage (comme des silanes) sont utilisés [142].
- Conditions douces de traitement, compatibles avec des polymères thermosensibles [143].
- Possibilité de fonctionnalisation de surface des particules formées via des précurseurs fonctionnalisés [144].

II.2.5.2. Applications typiques

Le procédé sol-gel est particulièrement utilisé pour former des charges de silice (SiO_2), d'oxyde de titane (TiO_2), d'alumine (Al_2O_3) ou de zircone (ZrO_2) in situ dans des matrices polymères telles que le polyéthylène, le polypropylène, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), les résines époxydes ou les polyimides [145,146].

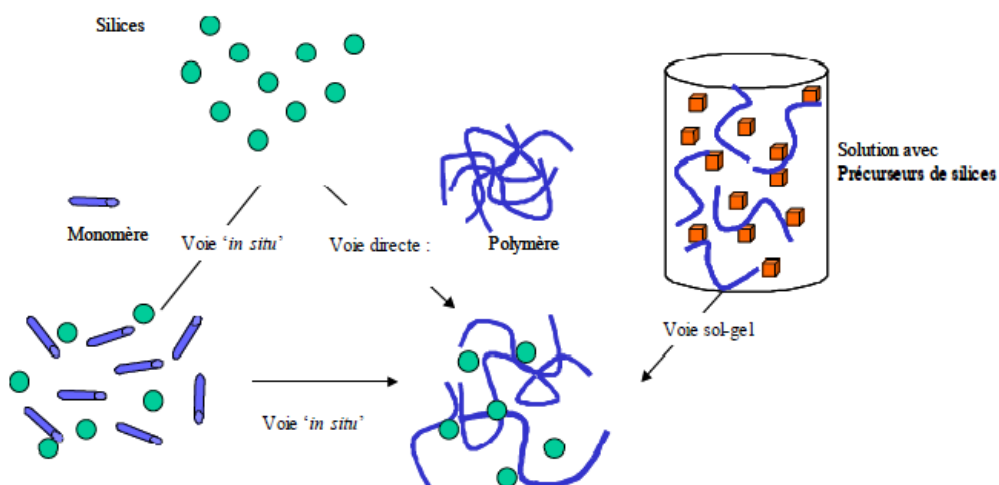


Figure II.8 : Principales approches pour disperser les nanoparticules dans la matrice polymère [147].

II.2.6. Propriétés de la silice en tant que charge

La silice, qu'elle soit utilisée sous forme micro- ou nanométrique, constitue l'un des agents de renforcement les plus couramment employés dans les matrices polymères, qu'il s'agisse de polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou d'élastomères [148, 149]. Son incorporation dans une matrice organique permet de modifier significativement les propriétés physico-chimiques du matériau, notamment ses caractéristiques mécaniques, thermiques, ainsi que ses comportements de transition de phase [150].

Sur le plan thermique, l'introduction de nanoparticules de silice peut soit renforcer soit altérer la stabilité thermique du polymère selon la nature du système étudié et le type d'interactions entre la charge et la matrice. Par exemple, Lua et al. [151] ; ont constaté une amélioration de la stabilité thermique dans des membranes à base de polyimide après incorporation de nanoparticules de silice. Une tendance similaire a été rapportée par Zhou et al. dans le cas du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), où une légère amélioration de la stabilité thermique a été constatée [152].

En ce qui concerne l'aspect mécanique, les effets du taux de charge et de la fonctionnalisation de la surface de la silice sont particulièrement notables. Kraus a démontré, dans une étude sur le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), que l'élongation à la rupture passe de 150 % à 175 % lorsque la silice non modifiée (32 % en masse) est remplacée par une silice modifiée à l'aide d'agents de couplage [153]. De même, dans des systèmes époxy-acrylate, Kim et al. ont mis en évidence que l'ajout de nanoparticules de silice améliore le module d'Young et accroît l'allongement à la rupture, tout en prolongeant le temps de réticulation [154].

L'amélioration des propriétés mécaniques dépend étroitement de la qualité de dispersion des

nanoparticules et de leur compatibilité chimique avec la matrice. Une dispersion homogène et une surface bien fonctionnalisée sont des conditions préalables essentielles pour assurer un transfert efficace de charge [155]. Par exemple, dans un réseau de polymères acrylates, Ford et al. ont montré que la modification de surface de la nanosilice améliore la résistance à l'abrasion, soulignant le rôle déterminant de la fonctionnalisation dans les performances globales du matériau [156].

II.2.7. Développer une interface étendue entre la charge et la matrice polymère

Sous une fraction volumique constante, les particules de dimension nanométrique développent une surface spécifique nettement supérieure à celle de particules micrométriques. Par exemple, la silice pyrogénée possède une surface spécifique généralement comprise entre 50 et 400 m²/g, alors qu'une silice naturelle de l'ordre du micromètre n'atteint qu'environ 2 m²/g [157]. L'accroissement de la surface spécifique favorise les interactions à l'interface polymère/charge, permettant d'influencer divers processus physico-chimiques et chimiques dans le matériau composite.

II.2.7.1. Influence sur la polymérisation

Les nanoparticules peuvent interagir avec le milieu réactionnel, soit par portage de fonctions polymérisables, soit par rôle catalytique ou initiateur. Ainsi, Yang et al. ont confirmé que des nanoparticules de silice greffées de groupements méthacrylate peuvent participer à une copolymérisation radicalaire avec du méthacrylate de méthyle [158]. Ce greffage covalent renforce l'adhésion polymère/charge et limite la floculation des particules.

Dans une autre approche, Kasseh et al. ont immobilisé un peroxyde à la surface de nanoparticules de silice, initiant ainsi la polymérisation radicalaire contrôlée du l'acrylate de butyle et de styrène [159]. Cette stratégie a permis la croissance de chaînes polymères directement depuis la surface, formant ainsi des nanocomposites bien interfacés.

II.2.7.2. Effet structurant des nanoparticules sur la matrice

L'introduction d'une nanoparticule dans une matrice polymère induit des effets d'encombrement stérique, réduisant la mobilité conformationnelle des chaînes polymères environnantes. Cette perturbation locale engendre la formation d'une zone interfaciale ou interphase, dont les propriétés sont distinctes de la matrice en masse [160, 161].

Les nanoparticules peuvent également jouer un rôle de site de nucléation, influençant la cristallisation des polymères semi-cristallins. Par exemple, Petrovic et al. ont observé une augmentation de 15 % du taux de cristallinité dans un polyamide chargé à 15 % en volume de noir de carbone, soulignant l'effet structurant des nanoparticules [157,162].

L'épaisseur de l'interphase dépend de plusieurs facteurs : taille des particules, fraction volumique, et intensité des interactions polymère/charge. Dans le cas d'un élastomère styrène-butadiène renforcé par la silice pyrogénée (50 phr, $\varnothing \approx 16$ nm), Ou et al. ont estimé une épaisseur interfaciale de 1,5 à 4 nm via des mesures thermomécaniques dynamiques. Ils ont également montré qu'une silice moins polaire diminue l'épaisseur interfaciale, traduisant une plus faible interaction avec la matrice [161]. Cette interphase présente une mobilité réduite des chaînes polymères, comme l'ont montré les résultats de Dutta et al. via des mesures de relaxation spin-spin par RMN du proton. Ils ont observé des temps de relaxation plus courts pour les chaînes adsorbées sur du noir de carbone, révélateurs d'une mobilité restreinte [158].

II.2.9.1.3. Impact sur les propriétés mécaniques

L'immobilisation de chaînes à la surface des nanoparticules augmente la rigidité globale du matériau. Sumita et al. ont démontré que la diminution de la taille des particules de silice dans des polyoléfines induit une rigidité accrue. Cette amélioration s'explique par la présence d'une couche immobilisée de polymère, qui agit comme un renfort rigide et augmente la fraction volumique effective de la charge [159,164].

Cependant, l'influence de l'état de dispersion et de la taille des particules n'évolue pas de manière linéaire. D'après Reynaud, dans l'état vitreux, les propriétés mécaniques élastiques des polymères chargés de silice ne sont pas significativement influencées par ces paramètres [160]. En revanche, au-delà de la transition vitreuse, une mauvaise dispersion couplée à des particules de petite taille peut conduire à une amélioration du module caoutchoutique et à une baisse de la capacité d'amortissement.

II.2.6. Importance d'employer un agent de couplage

La silice amorphe présente une surface riche en groupements silanols, dont l'organisation peut être isolée, vicinale ou géminale. Ces fonctions hydroxyles sont particulièrement réactives, notamment par formation de liaisons hydrogène entre elles lorsque la configuration spatiale le permet. Cette réactivité élevée favorise l'agglomération des particules de silice, ce qui complique leur dispersion homogène dans une matrice polymère [110].

En l'absence de traitement de surface, ces interactions charge-charge peuvent nuire à l'efficacité du renforcement mécanique escompté dans les nanocomposites polymères, en créant des zones de concentration de contraintes ou en limitant les interactions entre la matrice et la charge [127].

Pour remédier à ces limitations, il est courant d'avoir recours à un agent de couplage, dont le rôle est double (Figure II.5):

Il interagit avec les groupes silanols présent à la surface de la silice, formant des liaisons covalentes Si–O–Si qui diminuent l'hydrophilie de la charge et améliorent sa compatibilité avec les matrices organiques.

Il possède également une fonction réactive capable de s'ancrer chimiquement dans la matrice polymère, assurant une meilleure adhésion interfaciale et une meilleure transmission des contraintes [128].

L'emploi des agents de couplage contribue à réduire les interactions inter-particulaires de type hydrogène et d'augmenter l'affinité silice-polymère, aboutissant à un matériau composite plus homogène, mieux dispersé, et présentant des propriétés mécaniques accrues [129].

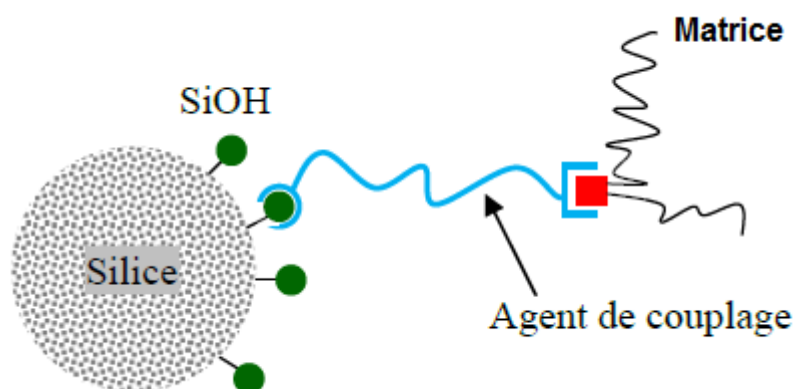


Figure II.9 : Diagramme du processus d'action d'un agent de couplage [128].

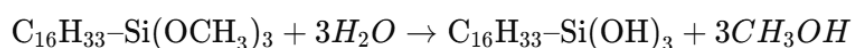
II.2.6.1. La modification de surface de la silice via un agent de couplage

II.2.6.1.1. Mécanisme de la silanisation

Le greffage chimique de la silice à l'aide d'un agent de couplage, généralement un silane fonctionnalisé, est désigné sous le terme de silanisation. Ce procédé vise à modifier la surface hydrophile de la silice amorphe en vue d'améliorer sa compatibilité avec une matrice polymère organique. En milieu industriel, la silanisation est souvent réalisée in situ, dans un mélangeur interne, où le silane est ajouté simultanément à une partie de la charge siliceuse. Toutefois, pour des études fondamentales, des traitements ex situ sont privilégiés afin d'évaluer précisément l'impact du greffage sur les propriétés physico-chimiques de la silice [130, 131, 132].

Le mécanisme de silanisation, notamment dans le cas des alcoxysilanes (par exemple, les éthoxysilanes), comporte plusieurs étapes successives :

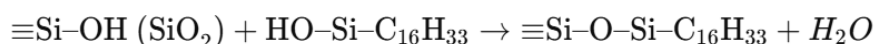
1. Diffusion des molécules de silane vers les sites actifs présents à la surface de la silice ;
2. Adsorption physique du silane sur ces sites, en particulier les groupes silanols (Si-OH);
3. Hydrolyse des groupes éthoxy ($-\text{OCH}_3$) en milieu humide, générant des silanols réactifs sur le silane et libérant de l'éthanol ;



4. Réactions de condensation, qui comprennent :

- La réaction primaire entre les silanols de surface et les silanols générés, formant des liaisons covalentes Si-O-Si (greffage),
- La réaction secondaire, impliquant soit une polycondensation entre les silanols de silane voisins, soit une réaction entre un silanol libre et un groupe alkoxy restant sur un silane déjà greffé.

Ce processus aboutit à une couche fonctionnalisée à la surface de la silice, dont l'épaisseur et la structure dépendent des conditions opératoires (température, solvant, taux de silane, nature de la silice).



II.2.6.1.2. Cinétique de greffage : suivi par dégagement d'éthanol

La cinétique de la silanisation peut être étudiée en suivant l'évolution de l'un des produits de la réaction : l'éthanol. La méthode proposée par Hunsche et al. consiste à quantifier l'éthanol libéré au fil du temps à l'aide de la chromatographie en phase liquide (CLHP) [137, 138]. Dans leur protocole, plusieurs flacons contenant un mélange silane/silice sont préparés dans des conditions identiques (température, solvant, concentration en silane). À intervalles réguliers, un flacon est prélevé et analysé. La quantité d'éthanol produite et la concentration en silane résiduel sont ainsi mesurées, fournissant une courbe de progression du greffage en fonction du temps.

Ce suivi permet d'évaluer :

- La vitesse initiale du greffage,
- La durée de réaction nécessaire pour atteindre un état stable,
- L'efficacité du greffage selon la nature de silane employé ou du traitement préalable de la silice.

Les Organosilane constituent une classe de composés chimiques hybrides, comportant à la fois des groupes organiques (R) et des groupes alkoxysilanes ($\text{Si}(\text{OR}')_3$) liés à un atome de silicium. Grâce à leur structure bifonctionnelle, ils jouent un rôle essentiel dans les systèmes hybrides organiques-inorganiques, en assurant la liaison chimique entre des matrices polymères et des charges minérales telles que la silice. Leur utilisation est particulièrement répandue dans les domaines des nanocomposites, des revêtements de surface, des adhésifs et des matériaux sol-gel. Ce chapitre explore la structure, la classification, les mécanismes réactionnels (hydrolyse et condensation) et les facteurs influençant la réactivité des organosilanes, en se basant sur les principaux progrès scientifiques rapportés dans la littérature [161, 162, 163, 164].

Au cours de ce travail, plusieurs nanocomposites à matrice de polypropylène (PP) a été élaborée avec des teneurs variables en silice (3 % et 5 % en masse), préalablement modifiée par un agent de couplage silane. Cette modification a pour but d'améliorer la compatibilité interfaciale entre la charge inorganique (SiO_2) et le polymère, souvent caractérisée par une polarité différente. De plus, l'introduction d'un additif organique, l'acide stéarique à 1 %, a été envisagée comme stratégie complémentaire pour ajuster la dispersion des charges et moduler la viscosité du système fondu.

Les formulations étaient soumises à diverse d'analyses physico-chimiques et mécaniques dans le but d'évaluer l'effet combiné du traitement du silane sur la silice ainsi l'ajout de l'acide stéarique. La spectroscopie infrarouge (IRTF) a confirmé la présence les interactions chimiques ou physiques entre les composants. L'analyse par microscopie optique a servi à examiner la qualité de dispersion de la silice au sein de la phase polymère. Les propriétés mécaniques étaient caractérisées par des tests de choc et de traction dans le but de déterminer l'impact du traitement sur la rigidité, la résistance et la ténacité du matériau. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique (TGA) a fourni des informations sur la stabilité thermique des formulations. Enfin, l'indice de fluidité (IF) a été mesuré pour apprécier la facilité d'écoulement à l'état fondu, paramètre essentiel pour les procédés de transformation tels que

l'extrusion et l'injection.

Toutes ces analyses permettent de mettre en évidence les mécanismes de renforcement apportés par la silice modifiée au silane, ainsi que le rôle secondaire mais non négligeable de l'acide stéarique en tant qu'agent lubrifiant ou compatibilisant. Ce chapitre discute en détail les effets des modifications apportées sur les performances globales des matériaux obtenus.

II.3.2. Les organosilanes

Les organosilanes sont des molécules de formule générale $R-Si(OR')_3$ ou $R-SiX_3$, où R est un groupement organique (alkyle, aryle ou fonctionnel) et OR' un groupe alcoyle (souvent éthoxy ou méthoxy). Le silicium central est tétracoordonné, formant trois liaisons avec des groupes hydrolysables et une avec un groupe organique non hydrolysable. Cette structure leur confère une double réactivité : une fonction organique capable d'interagir avec des matrices organiques, et des groupes hydrolysables pouvant réagir avec des substrats inorganiques [165].

II.3.2.1. Classification des organosilanes selon le groupement R

Les propriétés et les applications des organosilanes sont fortement déterminées par la nature du groupement R :

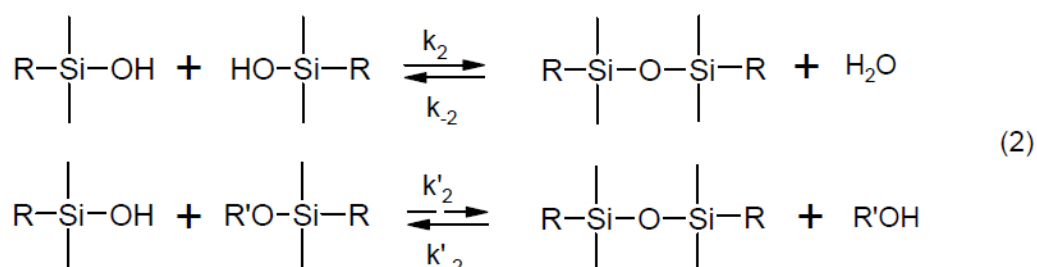
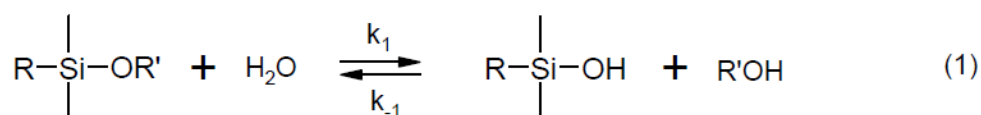
- Silanes à groupement alkyle (ex : Méthyltriéthoxysilane MTES) : peu réactifs, ils sont utilisés pour rendre les surfaces hydrophobes [161, 166].
- Silanes fonctionnels (ex : 3-Aminopropyltriéthoxysilane APTES, 3 Glycidoxypropyltriméthoxysilane GPTMS) : possèdent des groupes réactifs (amines, époxydes, vinyl) qui réagissent avec les polymères [163, 164].
- Silanes à groupement aromatique (ex : Phényltriméthoxysilane PTMS) : augmentent la rigidité et la stabilité thermique [162, 167].

II.3.2.2. Mécanisme d'hydrolyse des organosilanes

L'hydrolyse des organoalcoxysilanes consiste en la substitution des groupes alkoxy (OR') par des groupes hydroxyles (OH), ce qui conduit à la génération de silanols ($Si-OH$). Cette réaction, catalysée par un acide ou une base, est initiée par une attaque nucléophile de la molécule d'eau sur l'atome de silicium électrophile. Le pH du milieu influence fortement la cinétique de cette réaction, avec un maximum de réactivité en milieu acide modéré ($pH \approx 2$) [162].

II.3.2.3. Mécanisme de condensation des organosilanes

Les silanols formés par hydrolyse subissent ensuite une condensation, menant à la génération de liaisons siloxanes (Si–O–Si) et à l'élimination d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation). Le type de condensation dépend du degré de protonation des groupes réactifs et du pH du milieu. En milieu acide, la condensation favorise la formation de structures linéaires ; en milieu basique, elle induit des réseaux plus ramifiés [168].



Hydrolyse (1) et condensation (2) d'un organoalcoxysilane.

II.2.4. Facteurs influençant la réactivité des organosilanes

Plusieurs facteurs influencent la réactivité des silanes:

- Effet de la concentration du catalyseur : plus la concentration en ions H^+ est grande (en milieu acide) ou OH^- (en milieu basique) une accélération significativement la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Il a été montré qu'en milieu acide, l'acide acétique peut jouer un rôle supplémentaire en formant un ester par réaction avec l'alcool généré au cours de l'hydrolyse. Ce processus favorise le déplacement de l'équilibre réactionnel en faveur d'une production accrue de silanols, accélérant ainsi la transformation globale [162, 164, 169].
- Concentration du silane : des concentrations élevées favorisent les interactions intermoléculaires, donc la condensation rapide, mais peuvent aussi induire des débuts de gélifications [162, 164].
- Nature du solvant : les solvants protiques (alcool, eau) catalysent l'hydrolyse contrairement aux solvants aprotiques (acétone) [163].
- Présence de particules de silice : la silice agit comme catalyseur hétérogène grâce à ses

groupes silanols acides [164].

- La composition du milieu réactionnel : le type de solvant utilisé (aqueux, organique ou mixte) influence fortement la solubilité du silane, la dispersion de la silice éventuelle, et les mécanismes réactionnels. La présence de particules de silice peut également jouer un rôle catalytique ou adsorptif, en modifiant localement la répartition des réactifs ou en servant de noyaux de condensation [162].

II.2.5. Applications des organosilanes

Les organosilanes, grâce à leur structure bifonctionnelle, occupent une place centrale dans de nombreuses technologies, qui leur permet de servir de pont chimique entre des matériaux organiques et inorganiques. Leur capacité à subir des réactions d'hydrolyse et de condensation en milieu aqueux ou alcoolique en fait des agents de couplage particulièrement efficaces dans plusieurs domaines d'application.

- Nanocomposites polymère/charge : les organosilanes sont couramment utilisés comme agents de couplage dans les nanocomposites, notamment pour renforcer l'adhésion entre la phase polymère et des charges minérales telles que la silice, l'alumine ou les argiles lamellaires. Cette compatibilisation favorise une meilleure dispersion des charges et un transfert efficace des contraintes mécaniques [170, 171].
- Traitements de surface et adhésion : dans les procédés d'adhésion et de modification de surface, les silanes fonctionnels tels que l'APTES ou le GPTMS permettent d'introduire des groupes chimiques réactifs à la surface de matériaux métalliques, verriers ou céramiques, améliorant ainsi l'ancrage de revêtements ou de colles [167, 172].
- Procédés sol-gel : Les organosilanes sont également des précurseurs essentiels dans les synthèses sol-gel, permettant la formation de films minces, verres hybrides, membranes ou capteurs chimiques. Leur hydrolyse contrôlée dans un solvant mixte conduit à la formation de réseaux inorganiques denses ou poreux selon la nature du silane utilisé [173, 174].

En somme, la polyvalence chimique des organosilanes, liée à la diversité des groupes fonctionnels qu'ils peuvent porter, les rend indispensables pour le développement de matériaux hybrides à haute performance. Cependant, leur mise en œuvre exige une maîtrise fine des conditions de réaction, notamment du pH, du solvant et de la température, afin de favoriser une réactivité efficace et de limiter l'apparition de sous-produits ou de structures indésirables [167].

II.2.6. Traitement de la silice par greffage de silane pour les nanocomposites

PP/Silice

L'incorporation efficace de la silice dans une matrice de polypropylène (PP) est souvent limitée par l'incompatibilité intrinsèque entre la surface hydrophile des nanoparticules de silice et la nature apolaire du PP. Pour surmonter cette difficulté, une étape cruciale consiste à modifier la surface de la silice par greffage d'un agent de couplage silane. Ce traitement permet non seulement d'améliorer la dispersion des charges au sein de la matrice, aussi d'augmenter l'interaction interfaciale entre la phase organique (PP) et la phase inorganique (SiO_2), ce qui optimise les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques du nanocomposite final.

L'incorporation efficace de la silice dans une matrice de polypropylène (PP) est souvent entravée par l'incompatibilité chimique entre la surface hydrophile de la silice et la nature apolaire du polypropylène. Cette incompatibilité peut engendrer une mauvaise dispersion des charges et une faible adhésion interfaciale, limitant ainsi les performances du matériau composite [163, 175]. Pour y remédier, le greffage de silane constitue une méthode largement adoptée. Ce procédé repose sur la fonctionnalisation de la surface de la silice par des agents de couplage organosilanes, tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ou le hexadecyltriméthoxysilane (HDTMS), capables de créer des ponts chimiques entre la phase inorganique et la matrice polymère.

Le greffage permet la formation de liaisons covalentes ou de fortes interactions physico-chimiques entre les silanols de surface (Si-OH) de la silice et les groupes alkoxy du silane, suivies de réactions de condensation formant des liaisons Si-O-Si robustes [265]. Ce traitement améliore considérablement la dispersion des nanoparticules et favorise une interphase bien définie, essentielle au transfert de contraintes dans le matériau final.

Des études ont montré que cette modification de surface entraîne une amélioration notable des propriétés mécaniques (résistance à la traction, module d'élasticité), thermiques (stabilité thermique accrue) et rhéologiques (réduction de l'indice de fluidité), rendant les nanocomposites PP/ SiO_2 plus performants pour des applications industrielles variées [146, 177, 178].

Le greffage des silanes sur la surface de la silice repose sur deux réactions clés : l'hydrolyse des groupements alkoxy du silane, suivie de leur condensation avec les groupements silanols ($-\text{Si-OH}$) présents à la surface de la silice. Cette réaction forme des liaisons covalentes de type

Si–O–Si entre l'agent de couplage et la charge minérale. Le choix du silane est déterminant dans ce processus. Les silanes bifonctionnels, tels que les alkyltrialkoxysilanes ou les vinyl- et méthacryloxy-silanes, possèdent une extrémité réactive capable de se fixer à la silice, tandis que l'autre extrémité est compatible ou réactive avec la matrice polymère [175, 176].

Parmi les agents de couplage fréquemment utilisés, on retrouve le vinyltriéthoxysilane (VTES), le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTES), ou encore le aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Dans le cas des nanocomposites PP/SiO₂, les silanes alkylés ou fonctionnalisés avec des chaînes hydrophobes, telles que l'octyltriéthoxysilane (OTES), sont souvent privilégiés dans le but de renforcer la compatibilité avec la matrice polyoléfinique [179].

Une fois greffée, la surface de la silice devient plus organophile, ce qui facilite son incorporation homogène dans la matrice de polypropylène. Cette compatibilisation interfaciale limite l'agglomération des nanoparticules, améliore la transmission des contraintes mécaniques et réduit les défauts dans la matrice. De nombreuses recherches ont démontré que cette approche conduit à une augmentation significative de la résistance à la traction, du module d'élasticité ainsi qu'à une meilleure stabilité thermique des matériaux [169, 176].

Enfin, le greffage du silane peut être combiné à l'utilisation d'un agent compatibilisant, tel que le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-g-MA), pour renforcer davantage l'adhésion à l'interface et obtenir des structures de nanocomposites à morphologie bien contrôlée [180].

Chapitre III

Matériaux et technique d'analyse

III.1. Introduction

Trois axes principaux composent ce chapitre. Dans un premier temps, les matériaux de base employés dans cette étude, à savoir la matrice polymère et la charge sont présentés, avec une description détaillée de leurs principales caractéristiques. Dans un second temps, les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique, mécanique et thermique des matériaux sont exposées. Pour chaque méthode, le principe de fonctionnement, les dispositifs utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux appliqués sont explicités. Enfin, une dernière partie est consacrée à la description du procédé d'élaboration des échantillons nanocomposites, ainsi qu'à l'analyse morphologique des matériaux, qu'il s'agisse des composants individuels ou des mélanges obtenus.

L'étude porte plus précisément sur l'élaboration de mélanges nanocomposites à base de polyoléfine renforcée par la silice (SiO_2) en présence ou absence d'un agent d'interface (l'acide stéarique). Deux teneurs massiques de silice, à savoir 3 % et 5 %, ont été considérées (voir Tableau III.6, III.7). L'objectif principal est d'évaluer l'effet de la teneur en silice sur les propriétés thermiques, rhéologique et mécaniques des composites, ainsi que de l'influence de l'agent d'interface. L'optimisation de la dispersion des charges dans la matrice polymère fait également l'objet d'une attention particulière., facteur déterminant pour l'obtention de propriétés améliorées. L'ensemble des résultats, issus des analyses morphologique, rhéologique, mécanique et thermique, est interprété à la lumière des formulations mises en œuvre.

III.2. Matériaux et techniques d'analyse

Cette section décrit en détail les matériaux de base utilisés dans la préparation des nanocomposites polyoléfine/silice, ainsi qu'aux méthodes expérimentales employées pour leur caractérisation. L'identification et la description des constituants à savoir la matrice, la charge et l'agent de l'interface sont suivies d'une présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées afin d'évaluer la dispersion des charges au sein de la matrice polymère, aussi bien que les propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques des nanocomposites étudiés.

III.2.1. Matériaux Utilisés

III.2.1.1. La matrice

III.2.1.1.1. Polypropylène

La matrice polymère utilisée dans cette étude est un polypropylène homopolymère, référencé PP57G1, provenant de la société saoudienne SABIC. Il se présente comme un thermoplastique blanc semi-cristallin de la famille des polyoléfines. Le polypropylène est largement utilisé dans l'industrie en raison de son faible coût, de sa bonne résistance chimique, de sa facilité de mise en œuvre, ainsi que de sa versatilité qui permet d'ajuster ses propriétés mécaniques par l'incorporation de charges minérales ou de polymères secondaires [181]. Par ailleurs, sa bonne compatibilité avec une variété de charges comme matériau de base pour l'élaboration de nanocomposites performants [182].

Tableau III.1 : Caractéristiques du Polypropylène PP57G1.

Caractéristique	Valeurs
Masse volumique (25°C)	0,905 g /cm ³
Indice de fluidité (230°C/2,16 kg)	25 g/10 min
Température de fusion Tf	165°C
Température de cristallisation Tc	110°C
Dureté Shore D	72
Choc Izod @ 23 °C	3 kj /m ²
Choc Charpy @ 23 °C	4 kj /m ²

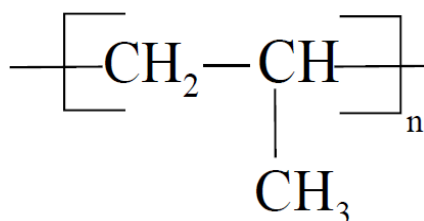


Figure III.1: Formule chimique du polypropylène.

III.2.1.1.2. Polyéthylène haute densité

Le polyéthylène haute densité (PEHD) utilisé dans ce travail est un homopolymère fourni par la société **Petro RABIGH**. Ce matériau se distingue par ses principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques, notamment une haute densité cristalline, une bonne rigidité, une excellente résistance chimique, ainsi qu'une stabilité thermique satisfaisante, le rendant particulièrement adapté aux applications structurales et aux formulations de nanocomposites [183].

Le Tableau III.2 présente les principales caractéristiques du PEHD, incluant sa masse volumique, son indice de fluidité, ses températures de fusion et de cristallisation, ainsi que ses propriétés mécaniques (choc et dureté), informations essentielles pour son utilisation et son comportement dans les nanocomposites.

Tableau III.2 : Caractéristiques du PEHD.

Caractéristique	Valeurs
Masse volumique (25°C)	0,960 g/cm ³
Indice de fluidité (230°C/2,16 kg)	8 g/10 min
Température de fusion Tf	130–135 °C
Température de cristallisation Tc	115–120 °C
Choc Izod @ 23 °C	2,2 kJ /m2
Dureté Shore D	67

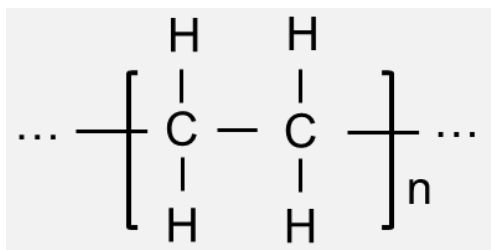


Figure III.2: Formule chimique du polyéthylène haute densité.

III.2.1.2. La charge utilisée

La charge employée dans cette étude est la silice fumée ; amorphe et non traitée en surface, commercialisée par la société CABOT sous la dénomination CAB-O-SIL® M5. Ce type de silice se caractérise par une structure tridimensionnelle constituée d'agrégats de particules sphériques nanométriques, formées par hydrolyse à haute température de composés volatils du silicium. En raison de sa grande surface spécifique, sa pureté élevée et sa nature amorphe, la silice pyrogénée est largement utilisée comme agent de renforcement dans les nanocomposites polymères [184, 185, 186]. Elle présente une excellente dispersion dans de nombreuses matrices polymères, ce qui en fait un matériau de choix pour l'étude des interactions charge/matrice et l'augmentation des performances mécaniques, thermiques et barrières des nanocomposites [187, 188]. Ces principales propriétés sont représentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Propriétés typiques de la silice fumée CAB-O-SIL®, M5 [189].

Caractéristique	Valeurs
Surface spécifique	200 m ² /g
pH 4 %	4,0
Point de fusion	1700 °C
Densité	2,2 g/cm ³
325 Mesh Résidus (44 µm)	0,02 % max
Indice de réfraction	1,46
Solubilité dans l'eau	Légèrement soluble
Couleur	blanche

III.2.1.3. L'agent d'interface (Acide stéarique)

L'agent d'interface utilisé dans cette étude est l'acide stéarique. Ce dernier vient du mot grec « stear » signifiant graisse, également connu sous le nom d'acide octadécanoïque selon la nomenclature IUPAC, il s'agit d'un acide gras saturé comportant une longue chaîne linéaire, composé de 18 atomes de carbone. Sa structure chimique, notée $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, comprend un groupement carboxylique terminal ($-\text{COOH}$) conférant à la molécule une certaine polarité. En raison de l'absence de liaisons doubles, il s'agit d'un acide gras entièrement saturé, généralement symbolisé par la notation 18. L'acide stéarique est couramment utilisé pour la modification de surface des charges inorganiques telles que la silice, notamment en raison de sa capacité à interagir avec les groupements hydroxyles portés par la surface des particules, améliorant ainsi leur compatibilité avec des matrices polymères hydrophobes [190, 191]. Il présente une bonne solubilité dans les solvants organiques non polaires, notamment le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le toluène et le benzène, ce qui facilite son emploi dans les procédés de fonctionnalisation de surface.

Le tableau III.4 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'acide stéarique, informations essentielles pour son utilisation et son comportement dans les formulations de nanocomposites.

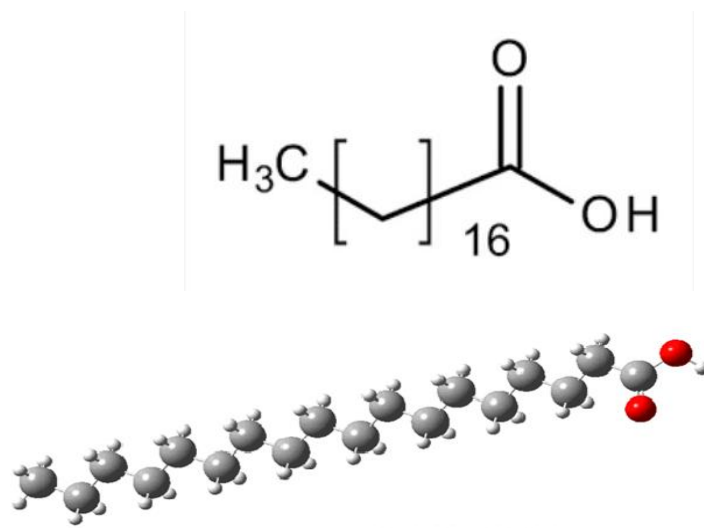


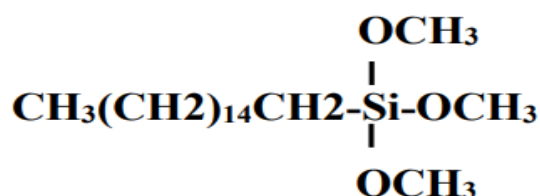
Figure III.3: Structure chimique de l'acide stéarique.

Tableau III.4: Caractéristiques de l'acide stéarique

Caractéristique	Valeurs
Masse volumique (25°C)	0,847 g /cm ³
Viscosité (70°C)	12 mm ² /s
Point de fusion (°C)	67-69 °C
Point d'ébullition (°C)	380 °C
Indice de saponification (mg KOH/g)	195-202

III.2.1.4. L'agent de couplage (HDTMS)

L'agent de couplage hexadécyltriméthoxysilane (**HDTMS**) est un silane organofonctionnel couramment utilisé pour la modification de surface des charges minérales, notamment la silice. Son rôle principal est d'améliorer la compatibilité interfaciale entre la charge inorganique hydrophile et la matrice polymère hydrophobe, telle que le polypropylène ou le polyéthylène.

**Figure III.4:** Structure d'un hexadécyltriméthoxysilane.

Ses propriétés chimiques et physiques influencent la stabilité, et la compatibilité dans les nanocomposites. Le tableau III.5 présente les principales caractéristiques du HDTMS, incluant ses informations essentielles pour son stockage, sa manipulation et son utilisation dans les formulations étudiées.

Tableau III. 5: Caractéristiques de l'hexadécyltriméthoxysilane.

Caractéristique	Valeurs
Masse molaire	346,63g/mol
Densité	0,87 g/cm ³
Point d'ébullition	325 °C
Solubilité	Soluble dans les solvants organiques (toluène, éthanol, hexane, etc.) et insoluble dans l'eau
Stabilité	Sensible à l'humidité et à l'eau ; à conserver au sec
Réactivité	Hydrolysable en milieu aqueux ou humide, forme des silanols (Si-OH)
Apparence	Liquide transparent

III.3. Préparation des mélanges PP/SiO₂

Les différentes formulations à base de polypropylène/silice et de polyéthylène haute densité/silice, élaborées au cours de la première phase expérimentale de cette étude, sont présentées et détaillées au niveau des tableaux III.6, III.7 ci-après.

Tableau III.6: Différentes formulations PP/SiO₂ nanocomposites préparées.

Formulation	PP (%)	SiO ₂ (%)	AS (%)
1	100	-	-
2	97	3	-
3	95	5	-
4	92	3	5
5	90	5	5
6	94	5	1

Tableau III.7 : Différentes formulations PEHD/SiO₂ nanocomposites préparées.

Formulation	PEHD (%)	SiO ₂ (%)	AS (%)
1	100	-	-
2	97	3	-
3	95	5	-
4	92	3	5
5	90	5	5
6	94	5	1

Afin d'étudier l'effet du taux de charge en silice ainsi que l'effet de l'agent d'interface avec l'acide stéarique (AS) sur la répartition et la distribution des nanoparticules dans la matrice de polypropylène ou bien polyéthylène haute densité, plusieurs formulations étaient élaborées en respectant les proportions indiquées dans les tableaux III.6 et III.7.

Tous les nanocomposites ont été préparés par la méthode d'intercalation à l'état fondu, on utilisant un mélangeur interne. Ce procédé, impliquant un cisaillement mécanique à température élevée, permet une meilleure incorporation des charges minérales au sein de la matrice polymérique et favorise l'interaction entre la silice et la matrice.

III.3.1. Mélangeur Interne

Le mélangeur interne est un dispositif conçu pour l'élaboration de mélanges de polymères à l'état fondu, permettant d'homogénéiser différentes phases (matrice polymère, charges minérales, additifs) sous l'effet d'un cisaillement mécanique intense. Contrairement au procédé d'extrusion, qui opère de manière continue, le mélangeur interne fonctionne par une quantité limitée de matériau est introduite dans la chambre de malaxage, mélangée pendant un temps déterminé, puis extraite à la fin du cycle [192, 193].

Dans cette étude, les formulations nanocomposites ont été préparées à l'aide d'un malaxeur interne de type Plastograph Brabender, modèle MIXER 50 EHT. Cet appareil est équipé d'une chambre de malaxage thermo-régulée, chauffée par un système électrique, et munie d'un obturateur à piston. Le système de malaxage repose sur deux rotors contrarotatifs de type roller rotors, assurant un cisaillement efficace et une bonne dispersion des charges dans la matrice polymère [183, 194]. Le design technique de l'appareil est illustré à la figure III.3.

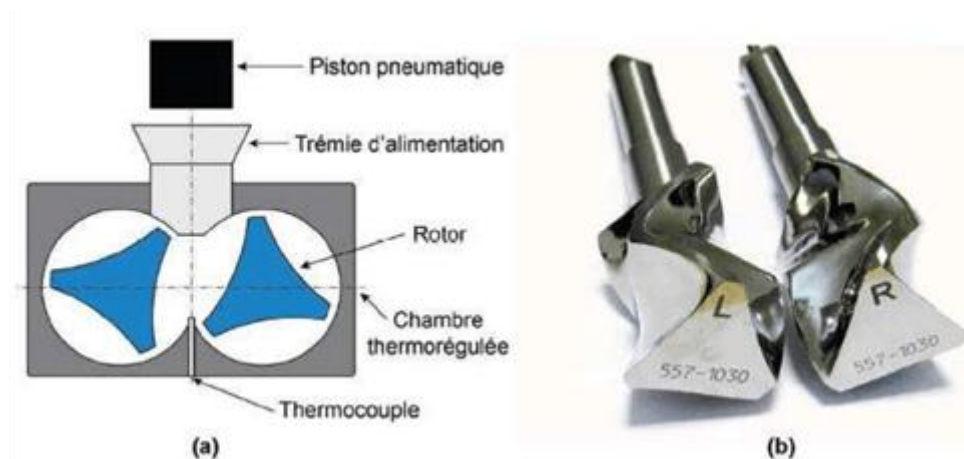


Figure III.5: Schéma de la chambre du mélangeur interne.

Tableau III-8: Les caractéristiques techniques dans le mélangeur interne.

Caractéristique	Valeurs
Temps de malaxage	10 min
Volume effectif de mélange	69 cm ³
Température	200 °C
Vitesse de rotation des rotors	60 tr/min
Rapport de vitesse des rotors (droite/gauche)	2/3

À la fin du malaxage, la chambre du mélangeur est ouverte en actionnant le piston, permettant l'extraction du matériau à l'état fondu. Ce dernier est ensuite refroidi à l'air libre jusqu'à sa solidification complète, puis broyé à l'aide d'un broyeur de type **Controlab**, afin d'obtenir une granulométrie adaptée aux étapes de mise en forme ultérieures.

La préparation des films nécessaires aux analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) et microscopie optique était réalisée en utilisant une presse manuelle **POLYLAB**, série n° L1438. Les conditions opératoires appliquées lors du moulage sont les suivantes :

- La température des plateaux 200°C ;
- Le temps de préchauffage : 5min ;
- Le temps de compression : 5 min ;
- Le refroidissement se fait à l'air libre.

Les éprouvettes destinées aux essais mécaniques ont, quant à elles, été élaborées par moulage par compression en utilisant une presse hydraulique **Zwick**, modèle 7102. Le moulage était réalisé à une température de 220 °C sous une pression de 150 kg/cm², avec un temps total de 6 minutes réparti en 2 minutes de préchauffage **et** 4 minutes de compression. Cette méthode permet d'obtenir des plaques homogènes aptes à la découpe d'éprouvettes normalisées pour les tests mécaniques.

III.4. Caractérisation des nanocomposites

III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode analytique de grande précision utilisée pour caractériser la structure chimique des macromolécules. Elle est particulièrement utile pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristiques des polymères, ainsi que le suivi des modifications structurales pouvant survenir au niveau des chaînes macromoléculaires, par exemple lors d'interactions avec des charges ou des agents de compatibilisation [195,196].

Le principe consiste en l'interaction entre le rayonnement infrarouge et l'échantillon étudié. Lorsqu'un film polymère est traversé par une radiation infrarouge, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les liaisons chimiques présentes dans la matière [297]. Ces absorptions, spécifiques des vibrations (étirement, déformation) et parfois des rotations des groupements atomiques, donnent lieu à un spectre caractéristique. Ce spectre infrarouge constitue ainsi une véritable "empreinte moléculaire" de l'échantillon, révélant la nature et l'environnement chimique des liaisons présentes [198].

Les analyses IRTF dans le cadre de ce travail sont effectuées en utilisant un spectromètre Perkin Elmer, piloté par microordinateur. Les spectres sont réalisés dans l'intervalle spectrale allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Pour l'analyse de la charge (silice), des pastilles ont été préparées par broyage et compression d'un mélange contenant 2 % en masse de silice et 98 % de bromure de potassium (KBr), utilisé comme matrice transparente dans l'infrarouge. Les échantillons ont ensuite été analysés en mode transmission afin d'identifier les bandes caractéristiques correspondant aux vibrations des liaisons chimiques présentes.

III.4.2. Caractéristiques morphologiques

III.4.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une technique d'imagerie de haute résolution, offrant la possibilité d'examiner la morphologie de surface des échantillons à des grossissements compris entre 35 et plus de 100 000 fois, bien au-delà des capacités de la microscopie optique [199]. L'un des avantages majeurs de la MEB est sa profondeur de champ importante, qui autorise l'observation d'échantillons présentant une topographie complexe ou une rugosité marquée [200].

Le principe de fonctionnement consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé entre 5 et 20 keV. L'interaction du faisceau avec les atomes de la surface conduit à l'émission de divers électrons caractéristiques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) et de rayonnements (rayons X caractéristiques), qui sont ensuite détectés pour reconstituer une image ou obtenir une information chimique [201, 202].

Étant donné que le faisceau d'électrons est rapidement atténué par l'air, l'analyse doit impérativement être réalisée sous vide poussé, ce qui impose certaines contraintes, notamment en ce qui concerne la taille maximale des échantillons analysables, et nécessité de traiter les matériaux isolants, souvent sujets à des phénomènes de charge perturbant l'observation. Ces interactions complexes entre le faisceau et la matière sont illustrées dans la Figure 2.3 [203]

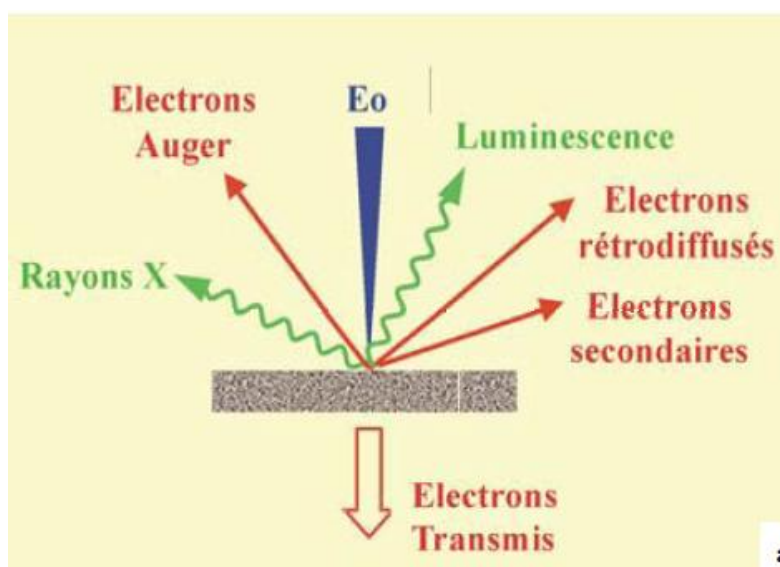


Figure.III.6 : Schéma illustrant les différents signaux produits lors des interactions faisceau d'électrons–matière.

Dans cette étude, la microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'étudier la morphologie des nanocomposites à base de polyoléfine/silice fumée. Les analyses ont été effectuées sur des films obtenus par moulage par compression de quelques granules d'échantillons. Cette méthode de préparation permet de préserver l'état de dispersion initial de la charge au sein de la matrice, tout en facilitant l'observation sans introduction d'artefacts. Toutefois, elle conduit à des coupes d'épaisseur plus importante que celles obtenues par microtomie. Les analyses sont effectuées grâce à un microscope électronique à balayage de marque A AXIO SKOP 40.

III.4.3. Caractéristiques rhéologiques

III.4.3.1. Indice de fluidité

L'analyse de l'indice de fluidité est une grandeur utilisée pour caractériser la fluidité d'un polymère thermoplastique à l'état fondu, en conditions normalisées de température et de charge. Cet essai permet d'évaluer indirectement la viscosité d'un polymère fondu et d'en déduire son aptitude à l'écoulement durant de la mise en forme [204, 205]. Le principe est basé sur la mesure de la masse de polymère extrudée à travers une filière normalisée (2,09 mm de diamètre et 8 mm de longueur) soumise à une charge déterminée appliquée sur un piston mobile, le tout maintenu à une température constante. L'essai fournit une valeur exprimée en g/10 min, correspondant à la masse de matière extrudée en dix minutes [206].

III.4.3.1.1. Conditions expérimentales

Les mesures sont effectuées au moyen d'un plastomètre Gottfert. Dans lequel environ 7 gr de l'échantillon ont été introduits dans le cylindre de l'appareil, préalablement chauffé à la température d'essai. Une charge standardisée est ensuite appliquée via le piston afin d'assurer l'écoulement du polymère fondu à travers la filière. La masse extrudée est collectée et pesée pour déterminer la valeur de l'indice de fluidité. Cet essai a pour but de mesurer l'indice de fluidité des échantillons sous des conditions précises de température et de charge appliquée.

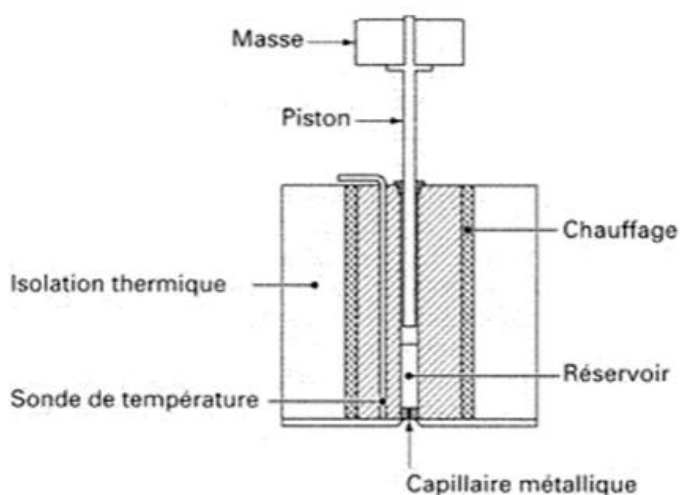


Figure III .7 : Schéma de l'appareil de mesure de l'Indice de Fluidité.

Dans le cas du polypropylène (PP, PEHD), la température d'essai est réglée à 190°C, conformément aux recommandations standards. Un temps de stabilisation de 3 minutes est observé afin de garantir la fusion complète du polymère dans la chambre d'essai.

Une masse de 2,16 kg, conformément à la norme [207], est ensuite appliquée sur le piston de l'appareil de mesure, forçant ainsi le polymère à s'écouler à travers un capillaire métallique normalisé. Le polymère extrudé forme un jonc, découpé à intervalles réguliers de 30 secondes ou 1 minute, en fonction des conditions expérimentales.

Les morceaux extrudés sont ensuite pesés avec précision. Ces mesures permettent de calculer l'indice de fluidité en masse, exprimé en grammes de polymère extrudé par 10 minutes, est déterminée selon la relation suivante :

$$IF=600*M/t \quad (III.1)$$

Avec :

M : est la masse extrudée en grammes.

t : est le temps d'extrusion en secondes.

III.4.4. Caractérisations thermiques des nanocomposites

III.4.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique, technique d'analyse thermique permettant de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée. Elle permet de mettre en évidence divers phénomènes physiques (perte d'eau, volatilisation de solvants) et chimiques (décomposition thermique, oxydation, combustion) se manifestant au sein de l'échantillon au cours des cycles de chauffage et de refroidissement. Cette méthode est couramment utilisée pour évaluer la stabilité thermique, estimer les températures de dégradation, et quantifier les résidus ou produits volatils libérés au cours d'une réaction [208, 209].

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer TGA 4000. L'équipement comprend un four permettant un contrôle précis de la température dans une plage allant de 30 °C à 700 °C, sous atmosphère inerte (azote), afin d'éviter toute oxydation des échantillons. Le système est équipé d'une microbalance à haute sensibilité, avec une incertitude de mesure de $\pm 0,1 \mu\text{g}$, assurant un suivi continu de la masse de l'échantillon pendant toute la durée de l'analyse [210]. Les essais sont effectués sur des échantillons de masse comprise entre 5 mg et quelques grammes, conformément aux spécifications de la méthode [211].

III.4.5. Caractérisations mécaniques

III.4.5.1. Essai de choc Izod

L'essai de résistance au choc permet d'évaluer le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une sollicitation mécanique brève et intense, reproduisant les conditions de choc en service. Il s'agit d'un test de rupture dynamique, où l'éprouvette est soumise à un impact de forte énergie provoquant sa rupture en une fraction de seconde. Ce test permet de caractériser la fragilité ou la ductilité du matériau dans des conditions normalisées [212, 213].

Les mesures sont effectuées en utilisant un appareil de type Resil Impactor, basé sur le principe du pendule de Charpy. L'équipement se compose d'un pendule de 7,5 kg, équipé à son extrémité d'un marteau d'impact, d'un système de fixation de l'éprouvette, et d'un cadran indicateur de l'énergie absorbée lors du choc. L'éprouvette est préparée selon la norme ISO R-180, avec des dimensions standardisées de 65 mm × 15 mm × 4 mm. Elle est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires, tandis que l'autre extrémité est percutée par le marteau. Une entaille centrale de 1 mm est préalablement réalisée afin de concentrer les contraintes et de faciliter l'initiation de la rupture. L'énergie absorbée par l'éprouvette lors de l'impact est alors mesurée, permettant de calculer la résilience entaillée [214, 215], notée a_k , selon l'équation suivante

$$a_k = \frac{A_k}{[e * (L - P)]} \quad (III.2)$$

Avec :

A_k : Energie moyenne absorbée (kJ) ;

P : Profondeur de l'entaille (mm) ;

L : longueur de l'éprouvette (mm);

e : Epaisseur de l'éprouvette (mm).

III.4.5.2. Essai de traction

L'essai de traction uniaxial permet d'évaluer les propriétés mécaniques fondamentales des polymères, notamment le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture [212, 215]. Dans cette étude, les essais sont effectués conformément à la norme ASTM D 638, qui définit les dimensions et les conditions expérimentales à respecter pour les éprouvettes.

Les mesures sont réalisées en utilisant une machine de traction de type ZWICK/ROELL, équipée d'un système d'acquisition et de traitement des données piloté par micro-ordinateur. Les éprouvettes utilisées, de géométrie normalisée, présentent des dimensions de 150 mm × 14,5 mm × 2,3 mm. Elles sont fixées à leurs deux extrémités dans des mâchoires métalliques, dont l'une est immobile, tandis que l'autre est mobile et reliée à un système d'entraînement [214,215].

L'essai est conduit à une vitesse de déplacement constante de 5 mm/min, à température et pression ambiantes. Les données recueillies permettent de tracer les courbes contrainte et déformation, qui permettent ensuite d'extraire les paramètres mécaniques caractéristiques du matériau, tels que le module d'élasticité, la résistance à la rupture et l'allongement maximal.

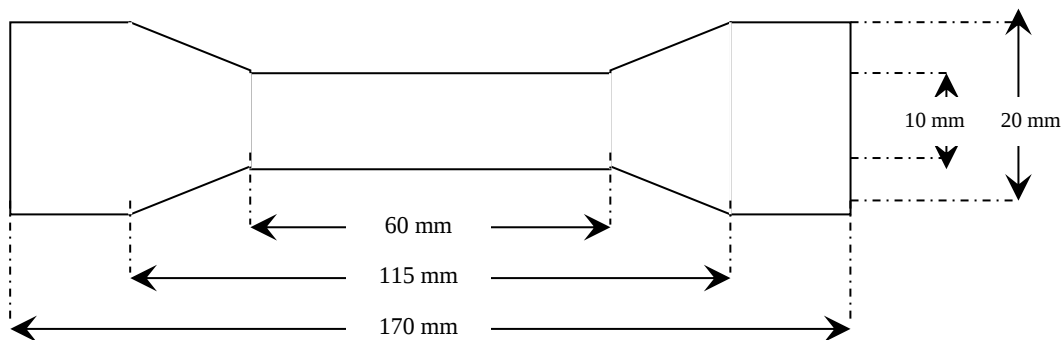


Figure III.8: Dimensions de l'éprouvette de traction selon la norme ISO 6259-1

La contrainte à la rupture (σ_r) est un paramètre mécanique fondamental qui caractérise la résistance d'un matériau soumis à une sollicitation en traction. Elle représente la charge maximale que l'éprouvette peut supporter au moment de la rupture, rapportée à sa section initiale. Cette grandeur traduit la capacité du matériau à résister à la rupture lorsqu'il est soumis à un effort uniaxial.

Elle est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = F/S \quad (\text{III-3})$$

σ : Résistance à la traction

F : Force de traction [kgf]

S : Section de l'éprouvette [cm²]

$$S = l \times e \quad (\text{III-4})$$

l : Largeur de la partie calibrée de l'éprouvette [cm]

e : Epaisseur de l'éprouvette [cm]

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (\text{III-5})$$

ε : Déformation en pourcentage [%]

ΔL : Allongement [cm]

L_0 : Longueur initiale [cm].

Chapitre IV

Résultats et discussions

PP/Silice

IV. Résultats des systèmes à base de PP/SiO₂ et PP/SiO₂/AS

Pour étudier l'effet du taux de charge ainsi que l'impact de l'incorporation de l'agent d'interface sur les propriétés des nanocomposites polypropylène/silice, plusieurs formulations ont été élaborées à base de polypropylène et de nanoparticules de silice. Les échantillons obtenus étaient caractérisés en utilisant différentes techniques analytiques : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour identifier les groupements fonctionnels et les modifications chimiques, microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique, mesure de l'indice de fluidité (IF) pour l'analyse rhéologique, analyse thermogravimétrique (ATG) pour l'évaluation de la stabilité thermique enfin essais mécaniques (traction et de résistance au choc) pour la caractérisation des propriétés mécaniques. Les résultats de ces différentes caractérisations obtenus seront détaillés et discutés dans les sections suivantes.

Tableau IV.1 : Différentes formulations PP/SiO₂ préparées

Formulation	% PP	% SiO ₂	% AS
1	100	-	-
2	97	3	-
3	96	3	1
4	92	3	5
5	95	5	-
6	94	5	1
7	90	5	5

IV.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) joue un rôle essentiel pour la caractérisation chimique des matériaux polymères. Elle permet notamment d'identifier les fonctions chimiques présentes à la surface ou dans la structure des matériaux, et de suivre les éventuelles modifications induites par l'incorporation de charges ou d'agents de l'interface. Cette technique est principalement importante pour des nanocomposites, où elle permet de détecter les interactions chimiques au niveau de la matrice polymère et la charge minérale.

Dans cette étude, l'analyse IRTF a d'abord été appliquée à la silice fumée (SiO₂) afin d'identifier les bandes caractéristiques des groupements silanols (Si-OH) et siloxanes (Si-O-Si). Ces références spectrales servent de base pour évaluer par la suite les modifications

éventuelles de surface dues à un traitement ou à l'incorporation dans une matrice polymère. Par la suite, les différents nanocomposites à base de polypropylène et de silice ont été analysés dans le but d'identifier les interactions entre la matrice polymère et la charge, en particulier en présence d'un agent de l'interface. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures VI.1 à VI.5. Les principales observations issues de cette analyse sont détaillées ci-après. Les spectres IRTF des échantillons élaborés, bien qu'obtenus pour différents teneurs en charge, révèlent globalement des bandes d'absorption caractéristiques similaires. Cela suggère que la structure chimique globale du polymère reste largement conservée malgré l'incorporation de la silice. Avant de commenter les spectres des composites à proprement parler, il convient d'examiner en détail les spectres des matériaux vierges, à savoir le polypropylène et la silice, afin d'identifier les bandes caractéristiques associées à chaque composant de manière indépendante.

VI.1.1. Analyse infrarouge de la silice fumée

Le spectre infrarouge de la silice, présenté à la Figure IV.1, met en évidence un ensemble de bandes d'absorption représentatives des groupements silanols (Si–OH) et des liaisons siloxanes (Si–O–Si), typiques des structures siliceuses amorphes.

- Une bande large et intense est observée autour de 3400 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O–H des groupements silanols et de l'eau adsorbée à la surface de la silice [216]. Une bande faible près de 1630 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau physiquement adsorbées.
- Les bandes principales situées dans la région de 1100 à 1000 cm^{-1} sont associées aux vibrations asymétriques d'élongation des liaisons Si–O–Si, représentant la structure de la silice [217].
- Des bandes supplémentaires apparaissent autour de 808 cm^{-1} (vibrations symétriques Si–O–Si) et 460 cm^{-1} (vibrations de flexion Si–O), confirmant la présence d'une silice amorphe typique.

Ces résultats confirment la nature siliceuse du matériau de charge utilisé dans l'élaboration des nanocomposites, avec une surface riche en groupements hydroxyles susceptibles d'interagir avec la matrice polymère ou avec des agents de couplage comme les silanes.

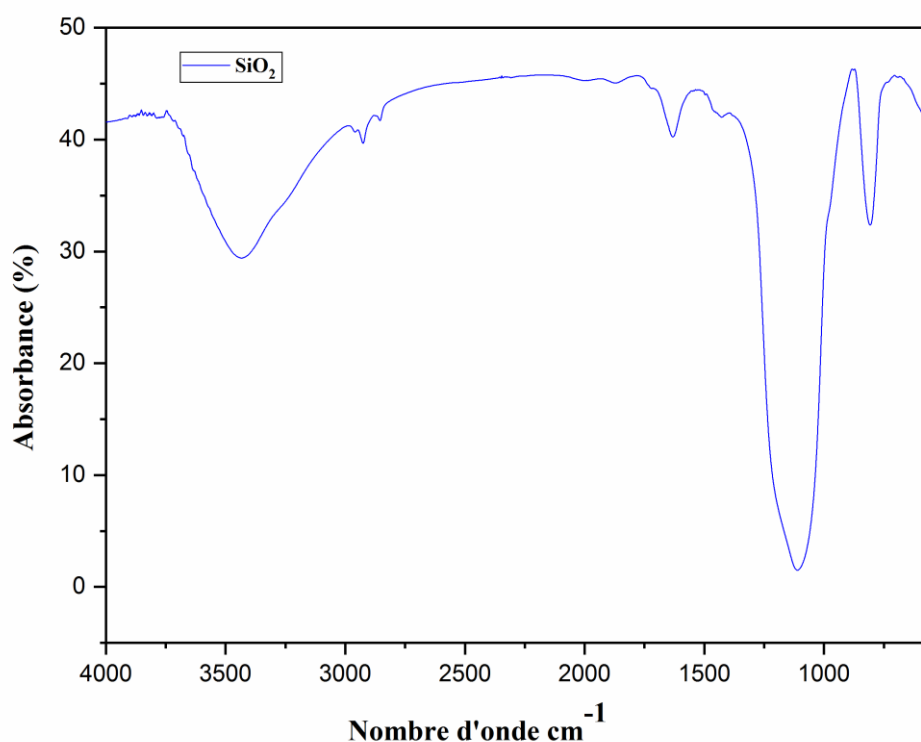


Figure IV.1 : Spectre IRTF de la silice fumée.

VI.1.2. Analyse infrarouge de polypropylène (PP)

La Figure IV.2 représente le spectre IRTF du polypropylène, enregistré dans l'intervalle spectral de 4000 à 500 cm^{-1} . Ce spectre présente des bandes caractéristiques correspondant aux vibrations des liaisons présentes dans la structure chimique du PP.

- Les deux bandes principales observées à environ 2828–2980 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements –CH et –CH₂– de la chaîne polymère [218].
- Une bande plus intense située autour de 1458 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation du groupe –CH₃, tandis que celle à 1376 cm^{-1} est liée à la déformation symétrique du –CH.
- Des bandes plus complexes apparaissent dans la région de 1000 à 800 cm^{-1} , associées aux mouvements de balancement et torsion des groupements méthylènes et méthyles.
- L'absence de bandes significatives autour de 3400 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} confirme que le polymère est exempt de groupements hydroxyles ou carbonyles, suggérant un matériau non oxydé.

Ce spectre est typique d'un polypropylène isotactique vierge, et servira de référence pour l'analyse comparative des échantillons nanocomposites PP/SiO₂, concernant l'apparition de nouvelles bandes ou le déplacement de certaines bandes caractéristiques traduisant d'éventuelles interactions entre la matrice et la charge.

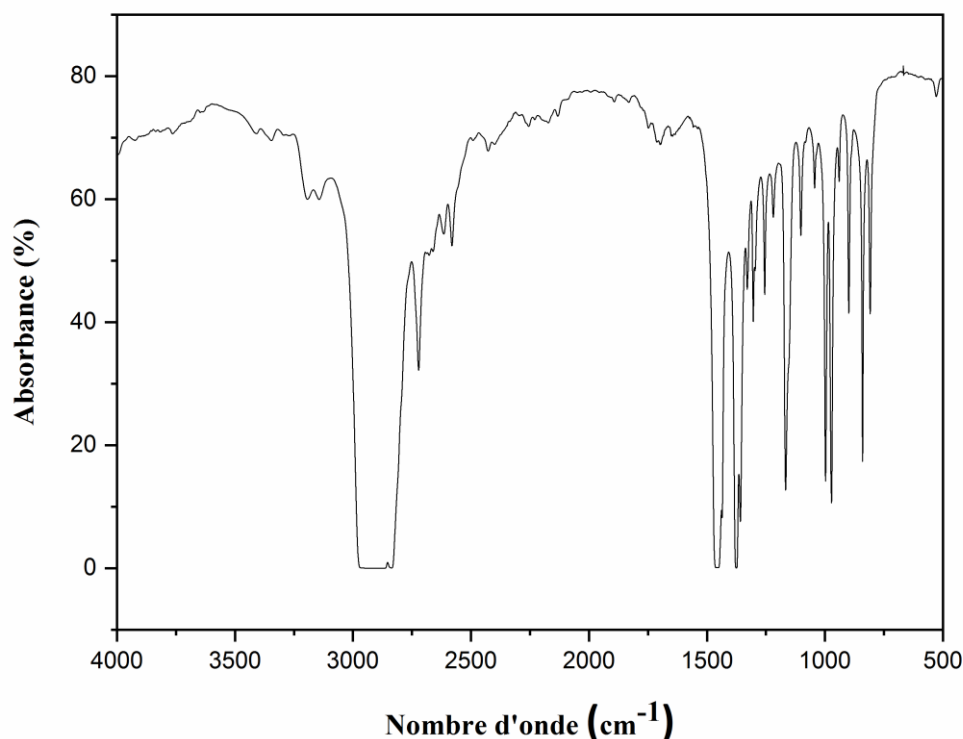


Figure IV.2 : Spectre IRTF de polypropylène.

VI.1.3. Analyse IRTF des nanocomposites PP/ SiO₂

La Figure IV.3 montre les spectres IRTF comparés du polypropylène et des nanocomposites contenant respectivement 3 % et 5 % en poids de silice. Le but de cette étude comparative est d'identifier les interactions physico-chimiques entre la matrice polymère (PP) et la charge minérale. On observe que les spectres des composites PP/ 3% SiO₂ et PP/ 5% SiO₂ présentent globalement les mêmes bandes caractéristiques que le PP, indiquant que la structure chimique de base du polypropylène n'a pas été significativement altérée par l'incorporation de la silice. Toutefois, plusieurs observations notables peuvent être faites :

- Présence des bandes caractéristiques du PP : les bandes apparaissant près de 2940 cm⁻¹, 2915 cm⁻¹ et 2838 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupes méthyles et méthylènes, sont présentes dans tous les échantillons.

- Apparition de nouvelles bandes : dans les spectres des nanocomposites, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent entre 1100 et 450 cm^{-1} , zone typiquement associée aux liaisons Si–O–Si et Si–OH présentes dans la structure de la silice. Leur intensité augmente avec le taux de charge, notamment dans le composite à 5%, suggérant une meilleure dispersion ou une plus grande quantité de charge [219].
- Légers déplacements de bandes : on note également de légers déplacements ou des variations d'intensité dans certaines bandes du PP, ce qui pourrait traduire des interactions physiques (par exemple, des liaisons hydrogène faibles ou des effets de confinement de la chaîne polymère autour des particules de silice).

Ces résultats IRTF indiquent que, même sans agent d'interface, il existe des interactions potentielles entre le PP et les particules de silice non traitée, principalement par contacts physiques ou phénomènes de polarisation induits, bien que l'interface reste globalement peu modifiée sur le plan chimique.

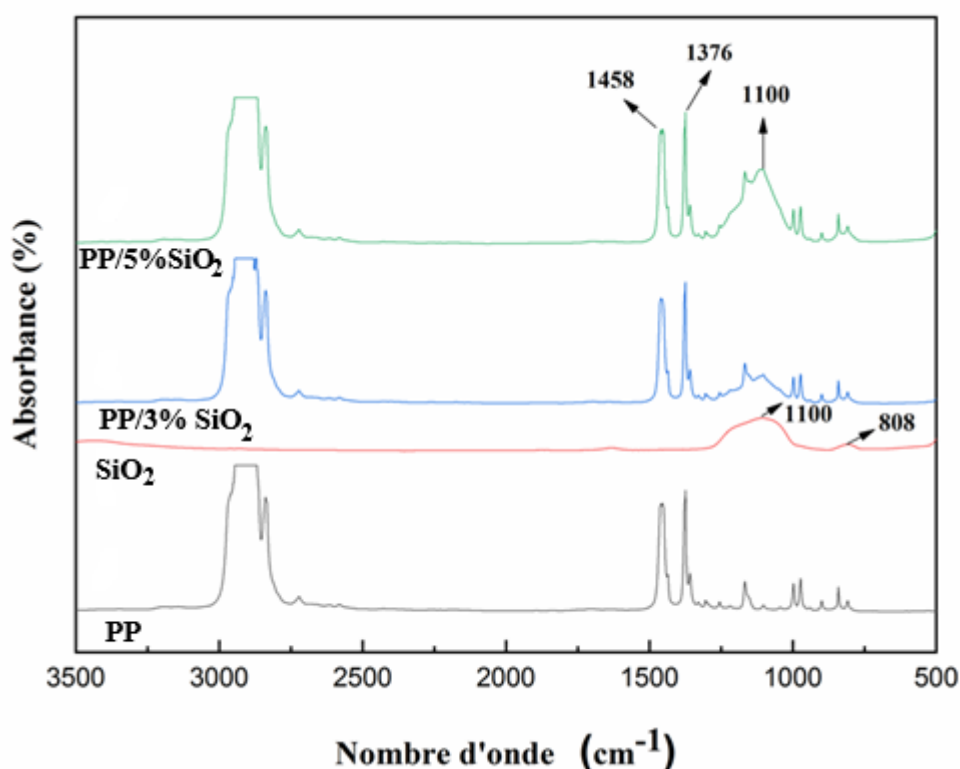


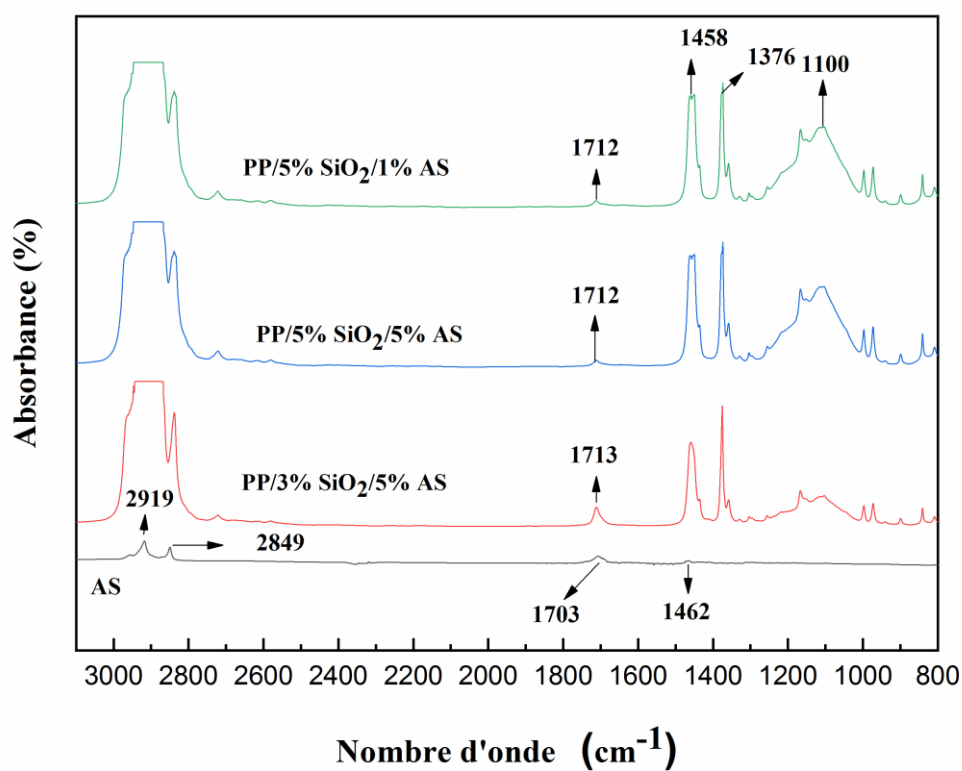
Figure IV.3 : Spectres IRTF de PP et de ses nanocomposites.

VI.1.4. Effet de l'incorporation du l'acide stéarique (AS) sur IRTF

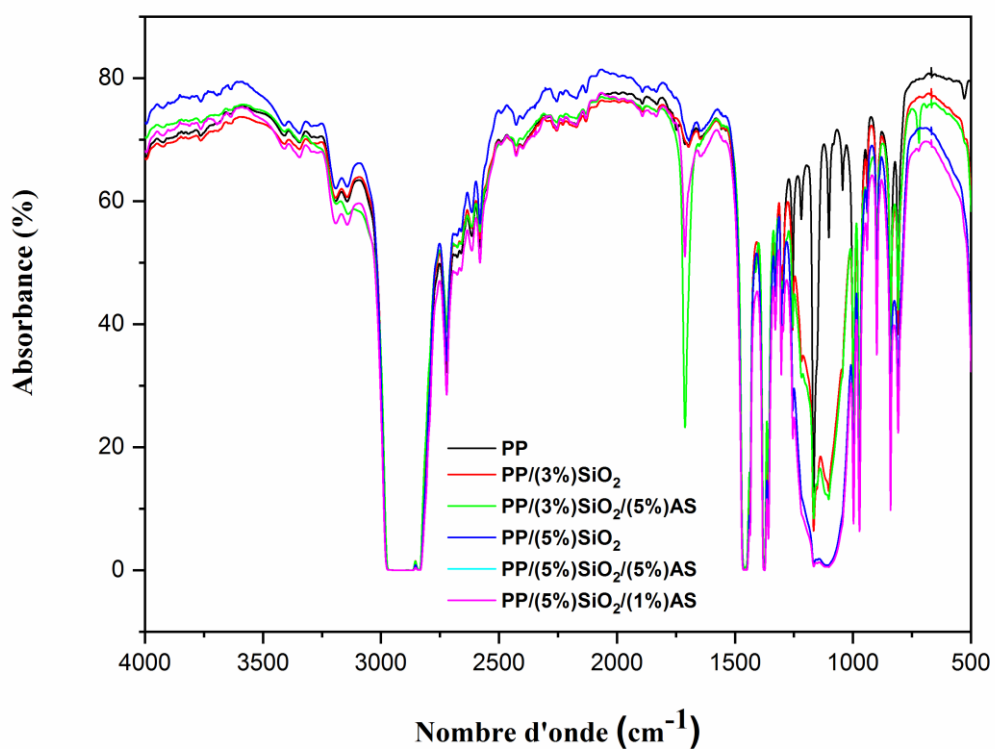
La Figure IV.4 présente les spectres infrarouges de divers nanocomposites de polypropylène (PP) contenant de la silice en présence de l'acide stéarique (AS). Ces analyses visent à mettre en évidence l'effet du l'agent d'interface de la charge sur les interactions interfaciales avec la matrice polymère. On observe la présence d'une bande au environ de 1703 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle C=O de la fonction acide de l'agent traitant. X. Shi et col [320] ont traités le carbonate de calcium précipitée par l'acide stéarique et ont trouvés que la fonction carboxylique de cet agent apparaît au environ 1713 cm^{-1} . L'intensité de cette bande paraît être importante pour 5% d'AS dans le nanocomposite contenant 3% de la silice qui confirment l'interaction entre la silice, l'acide stéarique et la matrice PP. Les groupes fonctionnels C=O de la silice forment des liaisons hydrogène à l'état fondu avec les groupes hydroxyles présents à la surface de la silice. Le pic d'absorption se déplace donc de 1703 à 1713 cm^{-1} .

Globalement l'analyse par spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la présence et la nature des interactions entre la matrice de polypropylène (PP) et les charges de silice. Les spectres obtenus révèlent les bandes caractéristiques du PP, tandis que l'ajout de la silice, on ajoutant l'acide stéarique, introduit de nouvelles bandes associées aux vibrations Si-O-Si et C=O , témoignant d'une modification effective de la charge.

L'intensification de ces bandes dans les composites indique une meilleure interaction interfaciale entre la phase organique et la phase inorganique. De plus, la modification de certaines bandes du PP suggère une compatibilisation accrue, probablement due à la présence de l'agent de l'interface AS, qui agit comme un pont entre les deux phases.



Figures IV.4: Spectres IRTF de PP et de ses nanocomposites en présence d'AS.



Figures IV.5: Spectres IRTF des nanocomposites PP/SiO₂ en présence et absence d'AS.

IV.2. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage MEB

Les micrographies obtenues à l'aide d'une microscopie électronique à balayage MEB révèlent l'effet du pourcentage de silice et de l'agent de l'interface (AS) sur l'homogénéité de dispersion des charges au sein de la matrice de polypropylène. Figures IV.6 représente les micrographies des nanocomposites (PP/SiO₂).

- Pour le, PP/3 % SiO₂ et PP/5 % SiO₂ : On a observé que la dispersion de la silice dans la matrice de polypropylène est uniforme et qu'il n'y a aucun signe d'agglomération de SiO₂ dans ces systèmes. Les agglomérats peuvent agir comme des défauts structuraux, pouvant affecter négativement les propriétés mécaniques [221].
- En revanche, une meilleure dispersion de la silice est observée pour les échantillons PP/3 % SiO₂ et PP/5 % SiO₂ en présence de 1 % d'agent d'interface, ce qui est lié à une meilleure interaction interfaciale entre la silice et la matrice de PP. L'incorporation de 1 % AS dans les nanocomposites montre une nette amélioration de la dispersion des particules. La surface du matériau apparaît plus homogène, avec une répartition plus uniforme de la charge. Cela témoigne de l'efficacité de l'AS pour renforcer l'interaction interfaciale PP/ SiO₂, en limitant les phénomènes d'agglomération [222]. L'agent d'interface facilite donc la fixation des particules de silice au sein de la matrice polymère par la formation de liaisons covalentes ou de ponts hydrogène.
- Pour le système PP/5% SiO₂/5% AS : L'effet du taux de l'agent d'interface est remarquable dans le mélange. Une dispersion non homogène de la charge dans le polymère a été observée pour les échantillons contenant 5 % d'AS en raison d'un excès de cet agent. Avec cette quantité de l'AS, la séparation de phase (tendance d'AS à s'extraire de la matrice PP pour former sa propre phase) est prédominante, ce qui explique la détérioration des propriétés mécaniques du système (PP/5% SiO₂/5 % AS). Globalement, ces observations confirment que l'ajout de l'agent d'interface tel que l'AS permet d'optimiser la compatibilité interfaciale dans les nanocomposites polymères, condition essentielle à l'amélioration des performances mécaniques et thermiques. PP/3% SiO₂.

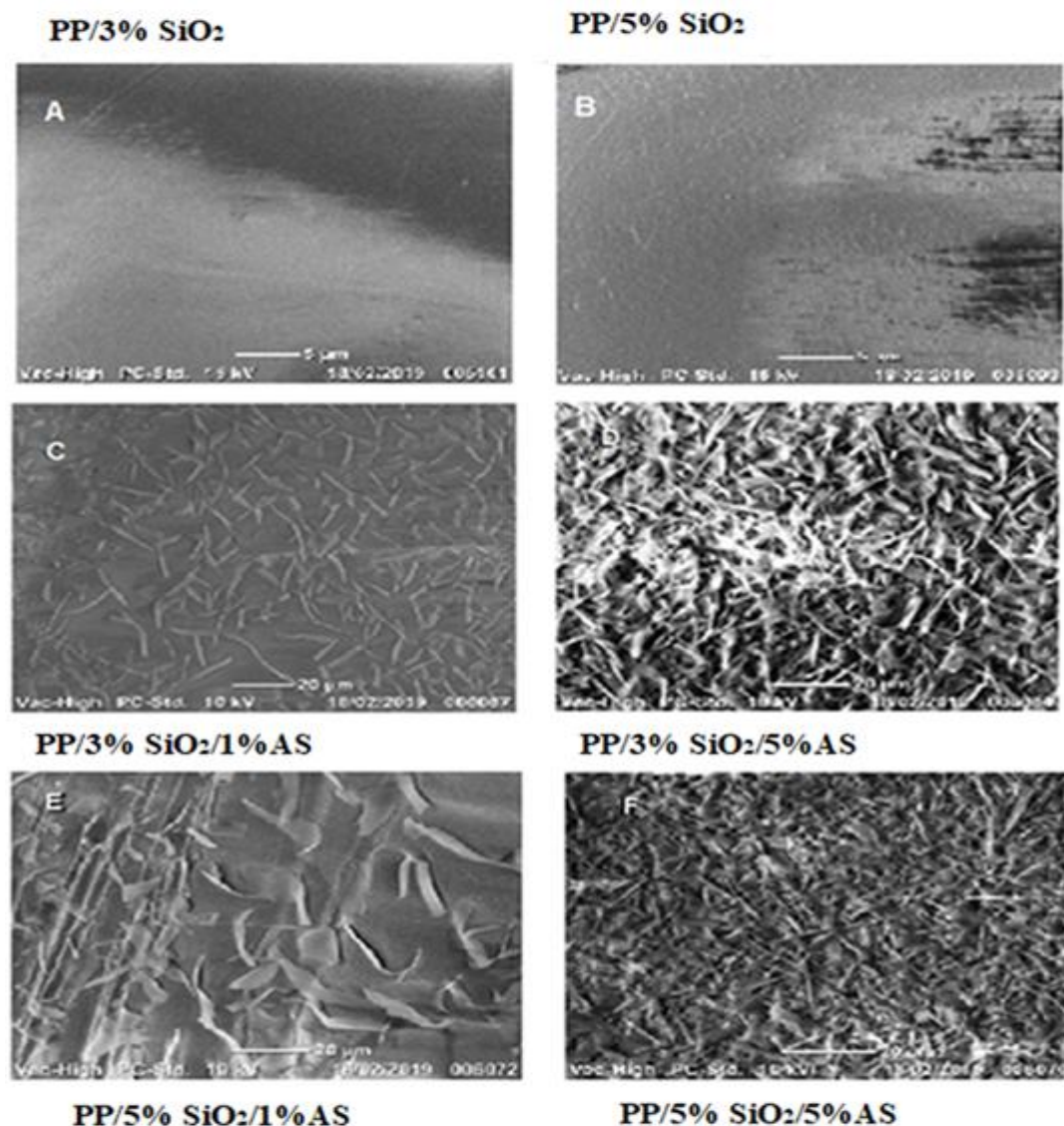


Figure. IV.6 : Microscopie électronique à balayage MEB des nanocomposites PP/SiO₂.

IV.3. Etude mécanique

IV.3.1. Essai de choc Izod

IV.3.1.1. Effet du taux de la silice (3% et 5%)

La figure IV.7 illustre l'évolution de la résistance au choc Izod (exprimée en kJ/m²) en fonction du taux de silice non traitée (3% et 5% SiO₂) incorporée dans une matrice de polypropylène (PP) ; les résultats montrent :

- PP : Le matériau présente une résistance au choc la plus élevée, atteignant environ 3,71 kJ/m². Ce résultat reflète le comportement ductile typique du polypropylène, qui conserve une certaine capacité de déformation avant rupture.
- PP/ 3 % SiO₂ : On observe une légère diminution de la résistance au choc, aux alentours de 3,23 kJ/m². L'introduction de nanoparticules de silice non traitée favorise des interactions particule/particule par rapport aux interactions polymère/charge conduisant

à une perturbation de la matrice polymère, induisant des zones localisées de contraintes favorisant l'amorçage de fissures.

- PP/ 5 % SiO₂: Une nouvelle légère réduction de la résistance au choc est observée, la valeur atteignant environ 3,06 kJ/m². Cette diminution suggère que l'augmentation du taux de charge amplifie les défauts d'interface entre la matrice et les particules de silice, aggravant la fragilité du matériau.

L'ajout de silice dans le polypropylène diminue légèrement la résistance au choc, avec une tendance plus marquée à mesure que le pourcentage de silice augmente. Cela peut être attribué au particule rigide de la silice qui fragilise le matériau.

IV.3.1.2. Effet du l'ajout de l'acide stéarique (AS)

- PP/ 3% SiO₂/ 5% AS : Résistance similaire à la formulation non traitée (2.89 kJ/m²), ce qui suggère que le traitement n'est pas suffisant pour compenser les défauts d'interface à ce faible taux de silice.
- PP/ 5% SiO₂/ 1% AS : Forte amélioration de la résistance au choc, jusqu'à environ 5,22 kJ/m², soit une augmentation de 41 % par rapport au PP. Cela démontre clairement l'efficacité de l'agent d'interface à 1 % d'AS dans le renforcement de l'adhésion interfaciale entre le polypropylène et la silice.
- PP/ 5% SiO₂/ 5% AS: La résistance retombe à ~3,1 kJ/m², soit inférieure à celle du PP et des autres formulations. Cela suggère un excès d'agent de l'interface pouvant provoquer des effets plastifiants, une dispersion mauvaise, ou des interactions défavorables dans la matrice.
- L'intégration de silice dans le PP tend à réduire la résistance au choc, à cause d'un manque de compatibilité suffisante entre les phases.

L'ajout de l'agent d'interface l'acide stéarique (AS) permet, lorsqu'il est utilisé en proportions optimisées (1 %), de renforcer significativement l'adhésion entre les charges et la matrice, entraînant une amélioration significative des propriétés mécaniques, notamment la résistance au choc. Cependant, une teneur trop élevée en AS (5 %) compromet ces propriétés, illustrant l'importance d'un équilibre formulationnel entre matrice, charge et compatibilisant. Certains auteurs ont montré que l'insuffisance ou l'excès d'agent d'interface entraîne une détérioration des propriétés mécaniques des composites en facilitant la formation d'agrégats. Thio et col montrent que pour le polypropylène en présence de CaCO₃, le module d'Young augmente en présence d'une adhésion charge/matrice forte alors que la résistance au choc diminue [223]. Le tableau IV.2 récapitule les valeurs de la résistance au choc de PP et des nanocomposites PP/SiO₂.

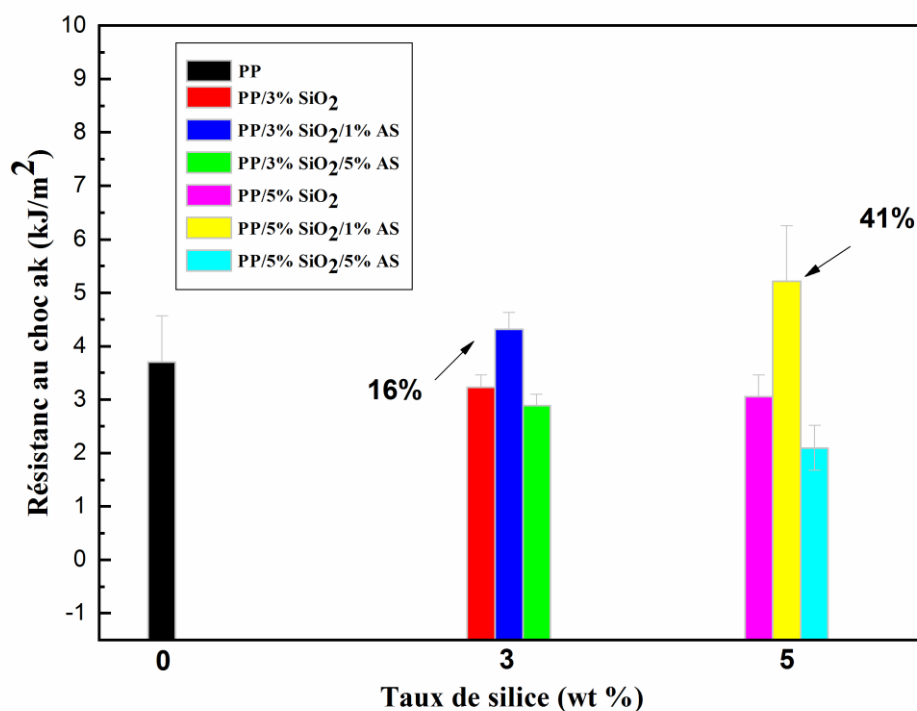


Figure. IV.7 : Variation de la résistance au choc (Izod) des nanocomposites (PP/ SiO₂) en fonction du taux de la silice (3% et 5%) et AS (1% et 5%).

Tableau IV.2 : Valeurs de la résistance au choc de PP et des nanocomposites PP/SiO₂

Echantillons	a _k (Kj /m ²)
PP	3,71±0,86
PP / 3 % SiO ₂	3,23±0,23
PP / 3 % SiO ₂ /1% AS	4.32±0.32
PP / 3 % SiO ₂ /5% AS	2,89±0,22
PP / 5 % SiO ₂	3,06±0,40
PP / 5 % SiO ₂ / 5% AS	2,10±0,42
PP / 5 % SiO ₂ / 1% AS	5,22±1,04

IV.3.2. Essai de traction

IV.3.2.1. Module d'élasticité

La figure IV.8 présentée illustre la variation du module d'élasticité (E), exprimé en GPa, en fonction de la teneur de silice (SiO_2) pour diverses formulations de nanocomposites à matrice polypropylène (PP). Le PP présente une valeur de référence d'environ 1,12 GPa.

- L'introduction de 3 % de SiO_2 dans la matrice PP entraîne un accroissement notable du module d'élasticité, atteignant environ 1,26 GPa, soit un gain de 12 %. Ce renforcement mécanique s'explique par une bonne rigidification du réseau matriciel due à la nature intrinsèquement rigide des nanoparticules de silice et à une dispersion relativement homogène à faible teneur.
- En revanche, l'ajout de 5 % de SiO_2 engendre une nouvelle hausse du module (environ 1,21 GPa), correspondant à un gain de 16 % par rapport au PP. Ce résultat suggère une meilleure percolation des particules de silice dans la matrice, favorisant un effet de renforcement accru. Toutefois, une saturation ou une légère diminution pourrait apparaître au-delà de cette teneur, en raison d'un risque potentiel d'agglomération des charges. L'effet de l'ajout de l'agent d'interface AS à une influence contrastée :
- A 3 % de SiO_2 /5 % AS, le module chute légèrement par rapport à la même formulation sans AS, ce qui indique une efficacité de l'agent d'interface à faible taux de charge.
- En revanche, L'effet de l'agent d'interface sur le module a démontré une amélioration du module de traction des nanocomposites polypropylène/silice en présence de 1 % d'AS en fonction de 3 et 5 % de silice, soit une amélioration d'environ 25 et 13 % respectivement par rapport au polypropylène. Selon Hernandez et al. [324], l'acide stéarique peut être utilisé dans le système PP/bentonite à la fois comme agent d'interface et comme lubrifiant pour augmenter les propriétés mécaniques.
- Néanmoins, l'augmentation du AS à 5 % semble conduire à une légère diminution du module (~1,1 GPa), ce qui pourrait être attribué à un excès de cet agent. Cela peut s'expliquer par l'effet plastifiant du l'agent d'interface, qui est adsorbé sur la surface de la silice masquant ainsi le transfert de rigidité des nanoparticules à la matrice.

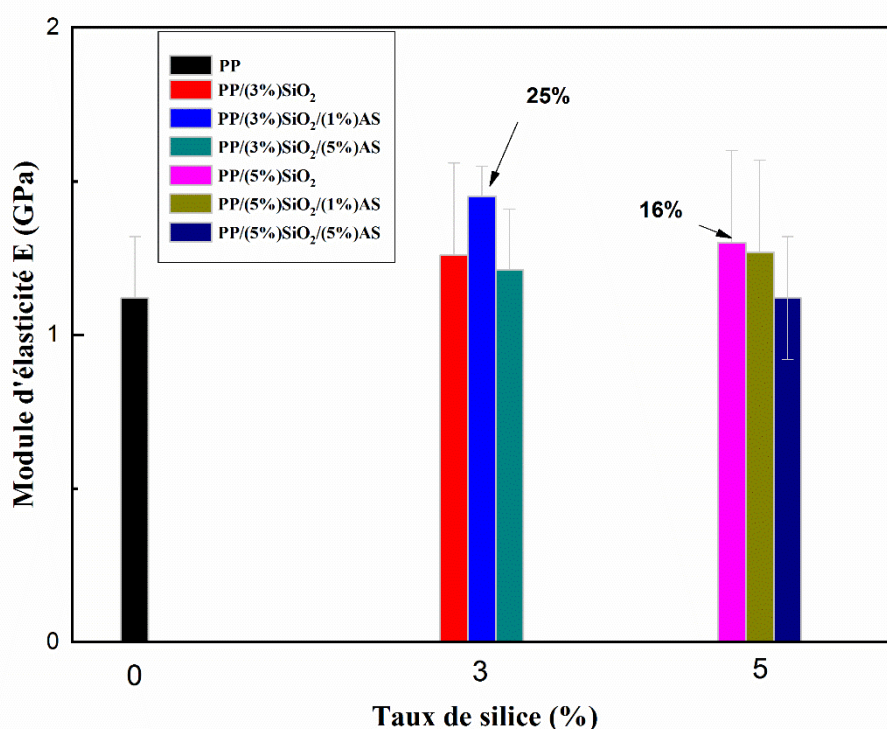


Figure. IV.8 : Module d'élasticité de PP et de ses nanocomposites PP/SiO₂.

Comme le rapportent Zoukrami et al., l'ajout de compatibilisant ionomère acrylique acide éthylène (EAAIZ) dans les composites PP/silice à une teneur de 5 % présente un module mineur car la rigidité des particules est couverte [225].

IV.3.2.1. Contrainte

L'influence de la teneur en charge sur la contrainte était similaire à celui du module des nanocomposites ; ce dernier avait également une augmentation proportionnelle avec l'accroissement de la charge. Selon Goettler et al. [326], l'ajout de charge augmente la contrainte. La résistance à la traction des nanocomposites en fonction de la quantité de l'agent d'interface dans le système est également illustrée dans la figure IV.9, qui présente un accroissement de la contrainte concernant les nanocomposites contenant 1 % d'acide stéarique en fonction de 5 % de charge. Cependant, un effet inverse a été observé avec une quantité de 5 % d'AS, entraînant une diminution de la contrainte. En revanche, la contrainte des nanocomposites renforcés par des nanoparticules en présence d'AS s'est avérée supérieure à celle des nanocomposites à base de silice pour le taux de 5%. Le Tableau IV.3 récapitule les valeurs des propriétés mécaniques de PP et des nanocomposites PP/ SiO₂.

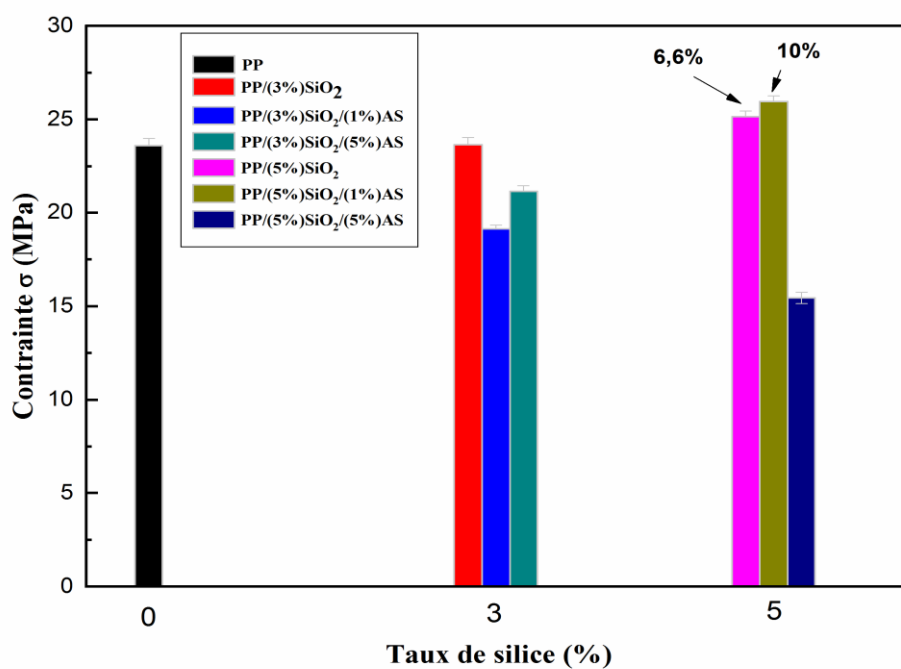


Figure. IV.9 : Contrainte du PP et des nanocomposites PP/SiO₂.

Tableau IV.3 : Valeurs de la résistance à la traction de PP et des nanocomposites PP/SiO₂

	Module d'élasticité E (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m %	σ_r (MPa)	ϵ_r %
PP	1,12±0,2	23,59±0,4	7,7±0,2	22,82±0,4	7,8±0,2
PP/ 3% SiO₂	1,26±0,3	23,64±0,3	5,6±0,2	23,56±0,3	5,7±0,1
PP/ 3% SiO₂/1%AS	1,40±0,2	19,16±0,2	2,5±0,1	19,16±0,2	4,4±0,1
PP/3% SiO₂/ 5%AS	1,21±0,2	21,15±0,2	2,6±0,3	15,03±0,1	2,5±0,2
PP/ 5% SiO₂	1,30±0,3	25,15±0,3	6,4±0,2	25±0,3	2,1±0,2
PP/5% SiO₂/1%AS	1,27±0,3	25,96±0,3	2±0,01	13,41±0,2	2,1±0,01
PP/5% SiO₂/5%AS	1,12±0,2	15,45±0,3	2,8±0,3	15,45±0,2	2,8±0,3

IV.4. Etude thermique

IV.4.1. Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)

La courbe ATG représente la perte de masse en fonction de la température, tandis que la courbe DTG correspond à sa dérivée première, traduisant la vitesse de dégradation thermique du matériau présenté dans ces figures

IV.4.1.1. Polypropylène

Dans la Figure IV.10. On observe une stabilité thermique remarquable du matériau jusqu'à environ 379 °C, au-delà de laquelle commence une perte de masse brutale, traduisant la dégradation thermique de la matrice polymère. Le pic DTG maximal est situé vers 464 °C, ce qui correspond à la température de dégradation maximale ($T_{d_{max}}$), caractéristique du polypropylène.

IV.4.1.2. Effet de l'incorporation de la silice

Les figures IV.11 et IV.12 montrent une augmentation de la température de dégradation (T_d), traduisant une amélioration de la stabilité thermique. Cet effet est plus marqué avec 5 % de silice (32% d'amélioration par rapport à la matrice). Le palier final de masse résiduelle augmente proportionnellement au pourcentage de silice incorporé, en raison de la nature inorganique et thermiquement stable de la silice. Le décalage vers des températures plus élevées indique une interaction entre la silice et la matrice polymère, probablement par effet barrière ou par une limitation de la mobilité des chaînes lors de la décomposition thermique. Selon Ray et al. et Zanetti et al.[227, 228] ces matériaux de charge agissent comme des isolants et constituent une barrière au passage des produits volatils émis pendant la décomposition.

IV.4.1.3. Effet de l'incorporation de l'acide stéarique

- PP/5% SiO₂/1%AS : La température de dégradation initiale est plus élevée avec une augmentation à peu près de 26°C pour le mélange PP/5% SiO₂/1% AS par rapport à la température de décomposition du PP. La meilleure dispersion de la charge et la compatibilisation via l'acide stéarique contribuent à une barrière thermique efficace mais avec un taux moins par rapport à la formulation sans AS,

- PP/5% SiO₂/5%AS : Contrairement pour le mélange contenant 1% d'AS, on a observé une diminution remarquable dans les températures de début de décomposition et de fin de décomposition, ce qui explique la présence de l'excès de cet agent dans le mélange et donc la détérioration des autres propriétés.

L'ajout de la silice dans une matrice de PP permet une amélioration importante de la stabilité thermique, avec un effet dose-dépendant. Toutefois, cette amélioration reste inférieure avec des charges en présence de l'agent d'interface, qui favorisent une meilleure dispersion et des interactions interfaciales renforcées. Cette série de résultats constitue donc une référence comparative essentielle avec l'analyse des systèmes avec l'acide stéarique. Le tableau IV.4 récapitule les propriétés thermiques déterminées par ATG de PP et ses nanocomposites (PP/ SiO₂).

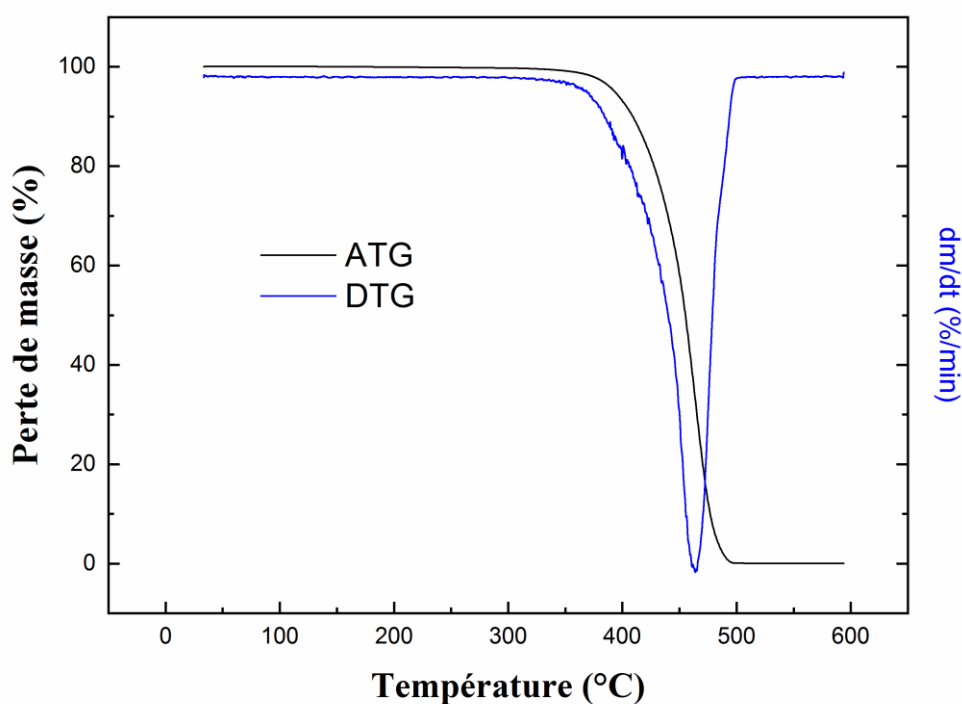


Figure IV. 10 : Thermogrammes TG et DTG du polypropylène.

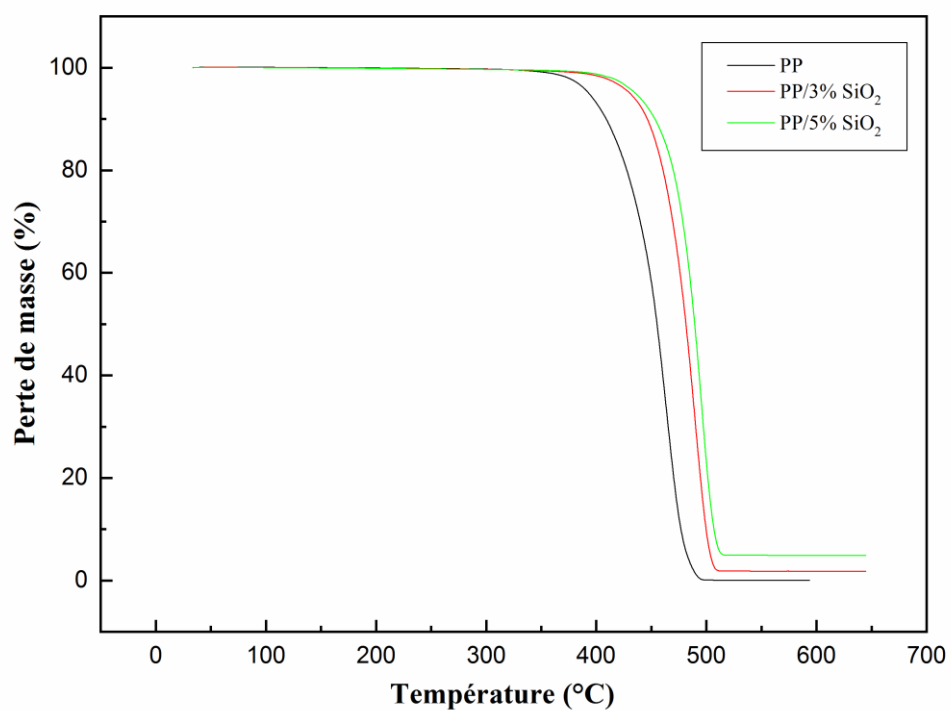


Figure IV.11 : Thermogrammes ATG de PP et PP/3% et 5% SiO₂.

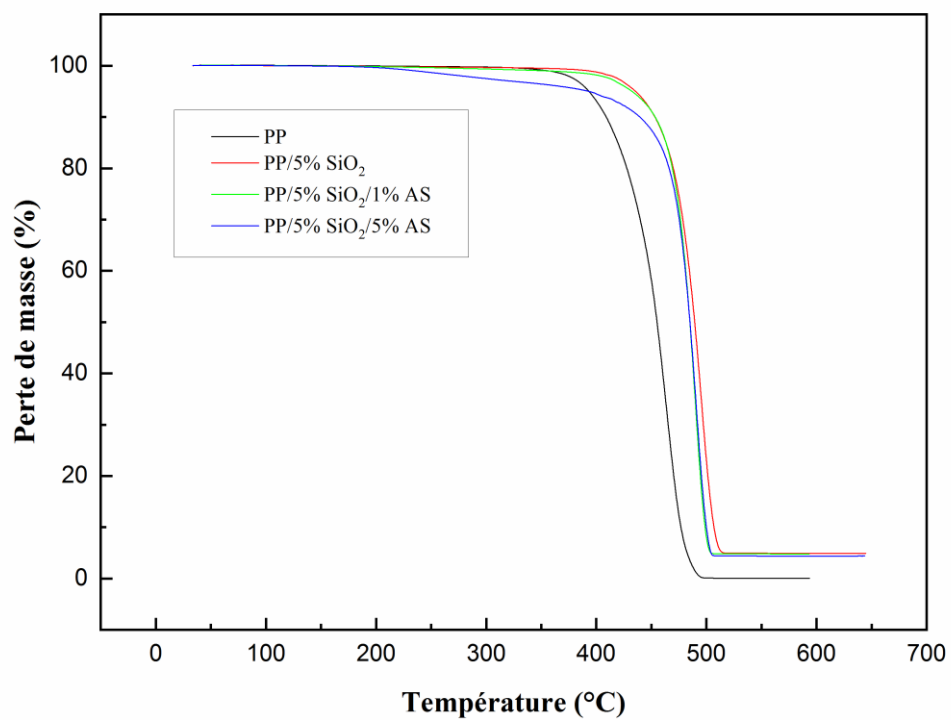


Figure IV.12 : Thermogrammes ATG de PP et PP/ SiO₂ en fonction du taux de silice

Tableau IV.4 : Propriétés thermiques déterminées par ATG de PP et ses nanocomposites (PP/SiO₂).

Echantillons	T _{dd} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	Perte de masse (%)	Masse de résiduelle (%)
PP	379	489	464	67	1
PP/3% SiO₂	386	515	488	66	2
PP/5% SiO₂	387	510	496	67	5
PP/5% SiO₂/1%AS	386	490	490	66	4
PP/5% SiO₂/5% AS	254	254	492	72	4

IV.5. Indice de fluidité

L'indice de fluidité (IF), exprimé en g/10 min, est un paramètre rhéologique essentiel qui renseigne sur la viscosité apparente du polymère à l'état fondu. Un abaissement de l'IF correspond à l'accroissement de la viscosité et donc à une mobilité réduite des chaînes polymères. Les résultats ont été illustrés dans la figure IV.13 et le tableau V.5, pour les différents échantillons préparés on constate que :

- Polypropylène (PP) formulation de référence présente un IF élevé (~22 g/10 min), caractéristique d'un PP sans charge, dont les chaînes sont libres de se mouvoir. Il s'agit du système le plus fluide.
- Le nanocomposite à base de la silice PP / 3% SiO₂ présente l'indice de fluidité supérieur à celui du nanocomposite contenant la charge PP / 5 % SiO₂. Cela peut s'expliquer par la réduction de la quantité des particules de la silice, ce qui mène à une diminution de la viscosité et l'augmentation de l'indice de fluidité.
- Effet de l'ajout 1 % AS et 5 % AS montrent un IF encore plus bas (~18 g/10 min), cela indique que le nanocomposite de type PP / 5% SiO₂/ 1% AS a présenté une viscosité élevée et un indice de fluidité faible par rapport aux autres formulations, ceci peut être dû à l'amélioration d'interaction polymère/charge par la présence de 1% de l'agent d'interface.

L'ajout de nanoparticules de silice diminue globalement l'indice de fluidité du polypropylène, traduisant une augmentation de la viscosité et un comportement plus visqueux. Cette tendance est accentuée par :

- L'augmentation de la teneur en charge,
- L'ajout de l'acide stéarique (AS).

Cela confirme l'effet structurant des nanoparticules bien dispersées dans la matrice et leur rôle dans la réduction de la mobilité des chaînes polymères dans l'état fondu.

Tableau IV.5 : Valeurs de l'indice de fluidité de PP et des nanocomposites PP/SiO₂.

Echantillons	IF (g/10 min)
PP	22
PP / 3 % SiO₂	21.37
PP / 3 % SiO₂/1% AS	21,14
PP / 3 % SiO₂/5% AS	21
PP / 5% SiO₂	18.6
PP / 5 % SiO₂/ 5% AS	18,75
PP / 5% SiO₂/ 1% AS	18

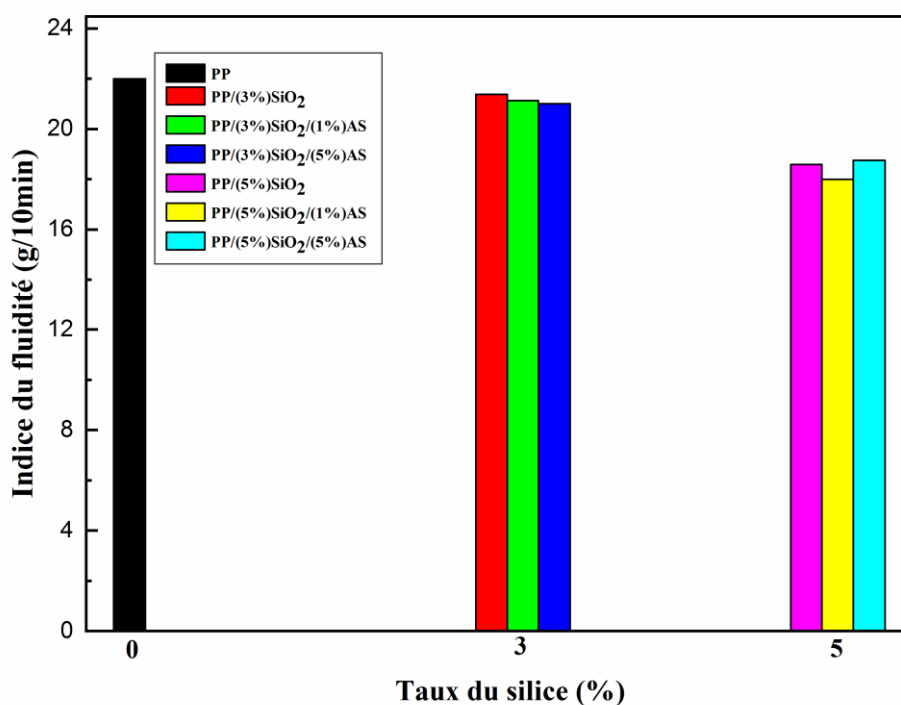


Figure. IV.13 : Indice de fluidité des différents échantillons PP et de ses nanocomposites (PP/ SiO₂).

IV.6. Conclusion générale

L'incorporation d'un agent d'interface tel que l'acide stéarique entraîne l'apparition de bandes caractéristiques (notamment celles du groupement carbonyle $-C=O$), révélant des interactions plus marquées au sein de l'interface polymère/charge. Ces résultats soulignent l'importance de l'ajout d'interface pour améliorer la compatibilité et l'adhésion interfaciale dans les systèmes nanocomposites, condition essentielle à l'optimisation de leurs propriétés finales.

L'utilisation de l'acide stéarique (AS), en particulier à une teneur de 1 %, améliore significativement l'homogénéité de la dispersion, traduisant une meilleure interaction entre les phases organique et inorganique. Ces résultats confirment l'importance de la présence d'un agent d'interface pour obtenir une microstructure plus uniforme, favorable à l'amélioration des propriétés macroscopiques des nanocomposites.

L'introduction d'un agent d'interface, lorsqu'il est utilisé à une concentration optimale (1 %), améliore notablement les performances mécaniques, notamment la rigidité, grâce à une meilleure adhésion entre la matrice polymère et les charges minérales. Toutefois, un excès d'agent d'interface (5 % AS) semble altérer ces propriétés. Ces résultats soulignent l'importance d'un contrôle précis de la formulation pour optimiser les propriétés d'impact des nanocomposites PP/Silice.

- L'analyse du module d'élasticité révèle que l'ajout de nanoparticules de silice au sein du PP améliore la rigidité du matériau, en particulier à des teneurs modérées (3–5 %). Cependant, cette amélioration dépend fortement de l'interaction interfaciale avec la matrice et de la qualité de la dispersion.
- L'incorporation d'un agent de type acide stéarique permet, à des concentrations optimales (1 %), de maintenir et d'améliorer les performances mécaniques. En revanche, un excès de compatibilisant (5%) peut jouer un rôle plastifiant, altérant les propriétés de rigidité du nanocomposite.
- L'incorporation d'un acide stéarique, à une teneur optimale (1 %), renforce notablement les propriétés thermiques, probablement en favorisant la dispersion des charges et en limitant la décomposition prématurée. En revanche, une concentration excessive en AS (5 %) peut altérer la stabilité thermique (fin et début de décomposition).
- L'indice de fluidité des nanocomposites PP/SiO₂ diminue globalement avec l'incorporation de silice causée par l'élévation de la viscosité du système fondu. Cette tendance est renforcée par : l'accroissement de la teneur de charge en silice, et l'ajout d'un agent de compatibilisation (AS), qui améliore l'interaction charge/matrice.

IV.6. Synthèse général

Cette étude a pour objectif d'évaluer l'effet de l'incorporation de nanoparticules de silice en présence ou absence de l'acide stéarique, sur les propriétés mécaniques (choc, traction), thermiques (ATG/DTG) et rhéologiques (indice de fluidité) de nanocomposites à base de polypropylène. L'objectif est d'identifier la formulation optimale permettant d'obtenir un matériau multifonctionnel aux performances améliorées, tout en mettant en évidence l'importance d'un équilibre formulationnel entre matrice, charge et compatibilisant. L'analyse des résultats indique que :

- L'incorporation de silice améliore le module d'élasticité et la stabilité thermique, et diminue légèrement la résistance au choc et diminue l'indice de fluidité
- L'incorporation du 1 % d'acide stéarique optimise l'équilibre entre rigidité, résistance au choc, stabilité thermique et viscosité. Ce traitement améliore l'adhésion interfaciale et favorise une dispersion homogène des charges.
- Un excès d'agent d'interface (5 % AS) entraîne une dégradation des performances mécaniques et thermiques, en raison de possibles effets plastifiants, d'agrégaions ou de saturation interfaciale.
- Ainsi, la formulation PP/5 % SiO₂/1 % AS s'est révélée la plus performante dans la majorité des tests, validant l'hypothèse selon laquelle une compatibilisation modérée mais efficace permet de valoriser pleinement l'apport des nanoparticules.

Le présent travail met en lumière l'intérêt des nanocomposites en présence d'un agent d'interface dans le développement de matériaux techniques à hautes performances, ouvrant des perspectives pour des applications industrielles avancées dans les secteurs de l'automobile, de l'emballage ou des biens de consommation durables.

Chapitre V

Les

nanocomposites

PEHD/Silice

Dans ce chapitre, nous abordons la caractérisation des nanocomposites à matrice polyéthylène haute densité (PEHD) chargée en silice, à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Cette technique analytique est essentielle pour évaluer les interactions physico-chimiques entre le polymère et la silice, ainsi que pour identifier la présence et l'intégration d'agent d'interface tels que l'acide stéarique. Le PEHD, ainsi que des nanocomposites contenant différentes teneurs de silice, ont été analysés afin de comprendre l'impact de la charge et l'effet du l'AS sur la structure moléculaire et les liaisons chimiques du matériau. Ces analyses permettent de prédire la compatibilité interfaciale et les effets potentiels sur les propriétés thermiques et mécaniques des nanocomposites.

V. Résultats et discussions des systèmes à base de PEHD/SiO₂ et PEHD/ SiO₂/AS

V.1. Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) constitue une technique essentielle, car elle permet d'analyser et d'interpréter les interactions chimiques au sein des matériaux. Dans un premier temps, cette caractérisation a été appliquée à la silice fumée (SiO₂). Après on a caractérisé les différents nanocomposites PEHD/SiO₂.

V.1.1. IRTF de polyéthylène

Le spectre infrarouge (IRTF) du PEHD vierge Figure V.I présente des bandes caractéristiques confirmant la structure chimique du polyéthylène. On observe notamment :

- Les bandes caractéristiques du PEHD apparaissent sous la forme d'un pic prononcé entre 2800 et 3000 cm⁻¹, attribuées à la vibration d'élongation (C–H) du polyéthylène [229] ;
- Une bande d'élongation asymétrique des groupements méthylène (–CH₂–) autour de 2915 cm⁻¹ ; tandis qu'une bande d'élongation symétrique des groupements méthylène (–CH₂–) autour de 2848 cm⁻¹ [230];
- Un pic autour de 1480 cm⁻¹, associé à la vibration de déformation (C–H) du groupe méthylène (CH₂) du polyéthylène [231] ;
- Des absorptions situées entre 700 et 750 cm⁻¹ indiquent la vibration de rotation du groupement CH₂ du polyéthylène, généralement associées à l'arrangement cristallin du PEHD [232] ;

➤ Enfin, Une faible bande large observée autour de $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, suggérant la présence des traces d'humidité (liaisons O–H), souvent observée dans les polymères stockés à l'air libre [233] ;

L'absence de bandes supplémentaires confirme que le matériau est vierge, sans présence de groupes fonctionnels étrangers, ce qui constitue un point de référence essentiel pour la comparaison avec les formulations nanocomposites.

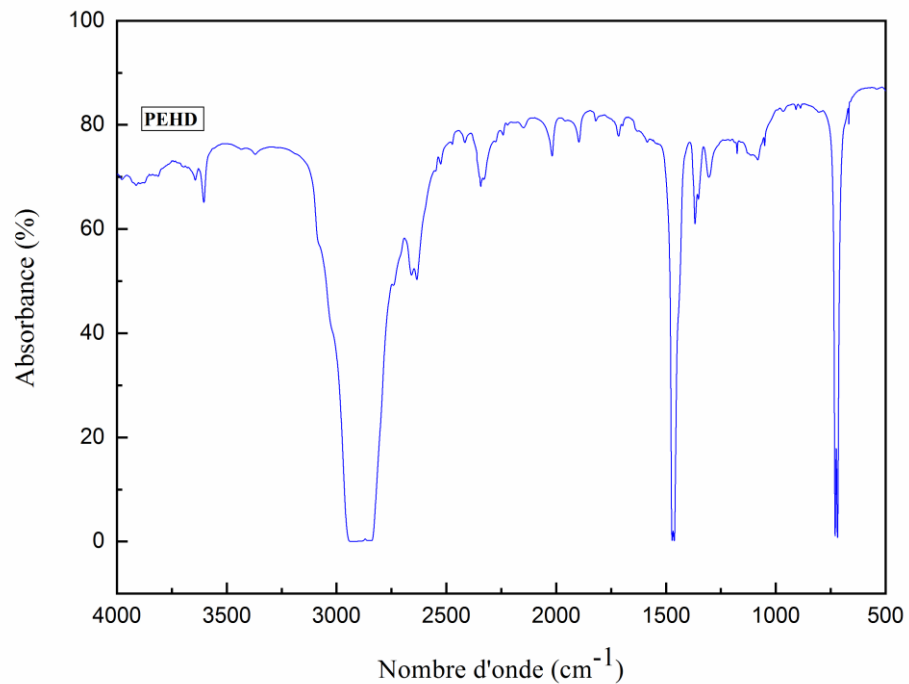


Figure V.1 : Spectre IRTF du PEHD.

V.1.2. IRTF de polyéthylène et les différents nanocomposites PEHD/SiO₂

Les figures V.2, V.2 et V.3 représentent les spectres Infrarouge comparatif met en évidence l'évolution des bandes caractéristiques du PEHD vierge en présence de nanoparticules de silice avec deux différents taux de silice 3% et 5 %. On observe que les bandes fondamentales du PEHD restent visibles dans les deux nanocomposites, notamment :

- Les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des groupements méthylène ($-\text{CH}_2-$), localisées respectivement à 2915 cm^{-1} et 2848 cm^{-1}
- Les bandes de déformation du méthylène à 1471 cm^{-1} et 1462 cm^{-1} [231];
- La bande de rocking vers 720 cm^{-1} , témoignant de la phase cristalline.

L'introduction de silice engendre néanmoins certaines modifications notables :

- Une légère baisse d'intensité des bandes liées au PEHD, plus marquée dans la formulation PEHD/5% SiO₂, suggérant une interférence partielle des nanoparticules dans l'orientation ou la densité de chaînes polymères détectées ;
- Une large bande centrée autour de 1100 cm⁻¹ devient plus apparente dans les nanocomposites, attribuée aux liaisons Si–O–Si caractéristiques de la silice amorphe, qui se superposent aux bandes de cisaillement du PEHD dans cette région [232,234];
- Une légère augmentation de l'absorbance autour de 3400 cm⁻¹, possiblement liée à l'humidité adsorbée par la surface hydroxylée des nanoparticules de silice, indiquant l'existence de groupes silanols (Si–OH) [235].

Ces modifications spectrales confirment la présence effective de la silice dans la matrice PEHD et suggèrent des interactions physiques, probablement de type van der Waals ou hydrogène, entre les chaînes polymères et les groupements hydroxylés de la silice. Toutefois, aucune liaison covalente nouvelle n'est mise en évidence, ce qui est cohérent avec l'utilisation de silice non traitée.

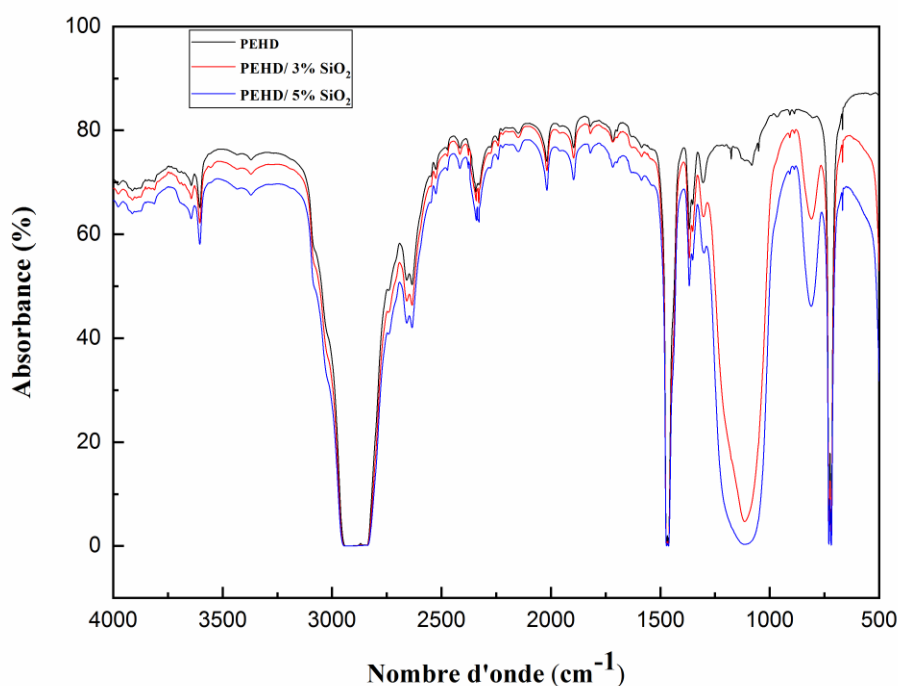


Figure. V.2 : Spectres IRTF du PEHD et de ses nanocomposites.

Le spectre IRTF présenté en Figure V.3 compare le PEHD aux nanocomposites incorporant de la silice (3% et 5%) SiO_2 en présence de l'acide stéarique (1 % et 5 %) AS. Le but est d'évaluer l'effet de l'agent d'interface sur les interactions physico-chimiques matrice charge.

Les bandes caractéristiques du PEHD sont toujours présentes dans les trois formulations, en particulier :

- Les vibrations d'élongation C–H du groupe méthylène observées à 2915 cm^{-1} et 2848 cm^{-1} ;
- Les bandes de déformation du méthylène à 1471 cm^{-1} et 1462 cm^{-1} ;

Cependant, certaines modifications notables apparaissent avec l'ajout de silice avec l'acide stéarique :

- Une amplification progressive d'une bande aux alentours de 1735 cm^{-1} , associée à la vibration d'élongation du groupement carbonyle (C=O) de l'acide stéarique [246]. Cette bande est absente dans le PEHD vierge, confirmant la présence effective de l'agent organique sur la charge minérale [231] ;
- Une légère intensification des bandes autour de $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$, en lien avec les groupes alkyles $-\text{CH}_2-$ de la chaîne stéarique, indiquant l'incorporation d'une phase organique apolaire compatible avec le PEHD ;

L'augmentation de la bande vers 1100 cm^{-1} est également observable, traduisant la contribution des liaisons Si–O–Si de la silice, mais avec une possible diminution des bandes associées aux silanols libres (vers 3400 cm^{-1}) comparée aux spectres sans acide stéarique, suggérant leur estérification partielle par l'acide stéarique. Ces résultats démontrent que l'ajout de l'acide stéarique optimise sa compatibilité chimique avec la matrice de PEHD, renforçant les interactions à l'interface, par une réduction de la polarité de surface des nanoparticules. Cela se traduit au niveau moléculaire par des interactions renforcées de type dispersif, favorisant une meilleure dispersion et une diminution des défauts d'interface.

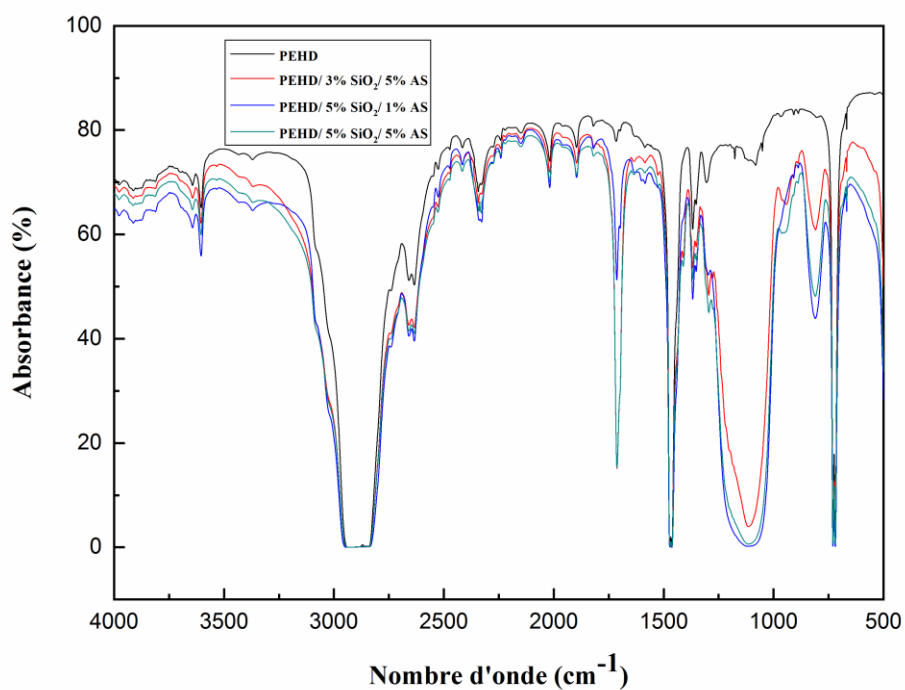


Figure.V.3 : Spectres IRTF du PEHD et de ses nanocomposites PP/ SiO_2 .

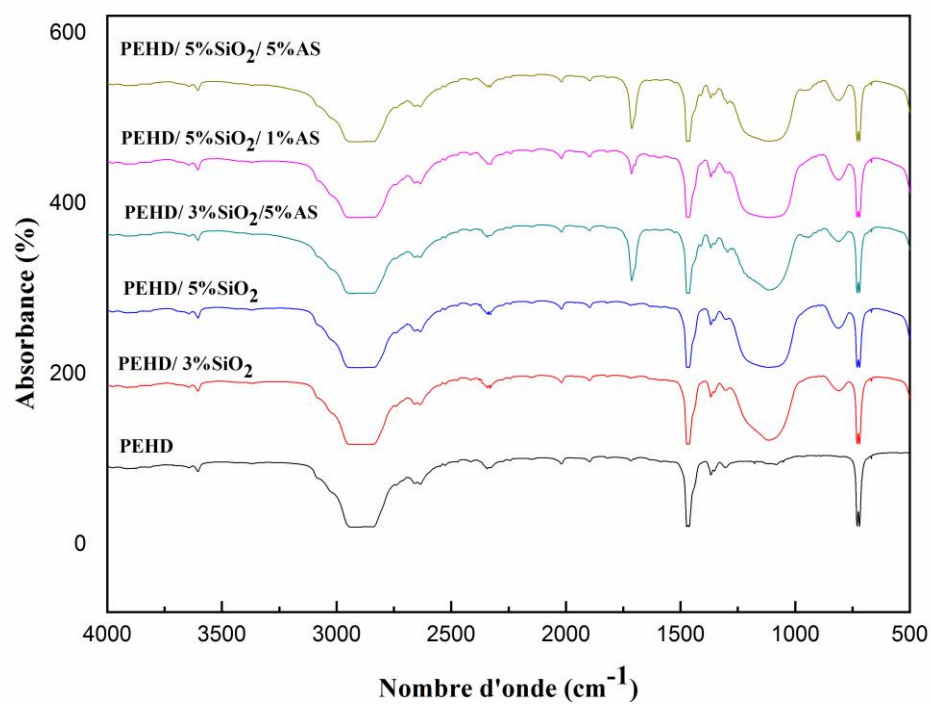


Figure. V.4 : Spectres IRTF de PEHD et de ses nanocomposites PEHD/ SiO_2 .

L'ensemble des spectres IRTF des nanocomposites PEHD/SiO₂, avec et sans agent d'interface de type acide stéarique, démontre l'impact l'influence de la silice sur les interactions à l'échelle moléculaire entre la charge et la matrice polymère.

D'une part, l'introduction de silice n'engendre que des variations mineures dans le spectre infrarouge, suggérant une interaction limitée avec le polyéthylène haute densité. La silice étant une phase fortement polaire et hydrophile, sa compatibilité intrinsèque avec le PEHD, matériau apolaire, reste faible. On note néanmoins une discrète apparition de bandes associées aux vibrations Si–O–Si et Si–OH, témoignant de la présence de la phase inorganique.

L'introduction de l'acide stéarique (AS) conduit à des évolutions spectrales plus marquées, notamment :

- La présence d'un pic carbonyle (C=O) dans la région 1735 cm⁻¹, propre à l'agent d'interface ;
- L'augmentation des bandes C–H dans la zone 2850–2950 cm⁻¹, traduisant l'intégration de longues chaînes aliphatiques issues de l'acide stéarique ;
- Une réduction relative de l'intensité des bandes OH vers 3400 cm⁻¹, suggérant la réduction de la polarité de surface de la charge [229, 232] ;

Ces évolutions confirment la fixation de l'agent organique sur la surface de la silice et de son efficacité en tant qu'agent d'interface avec la matrice polyéthylène. La meilleure affinité entre phases se traduit par des interactions interfaciales renforcées, potentiellement favorables à une meilleure dispersion des charges et à une amélioration des propriétés mécaniques [233]. En somme, la spectroscopie IRTF permet de valider la fonctionnalisation de la silice, d'évaluer son intégration dans la matrice, et de prédire indirectement une meilleure cohésion interfaciale dans les formulations contenant l'agent d'interface.

V.2. Etude thermique

V.2.1. Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)

L'étude du comportement thermique du PEHD et ses nanocomposites à base de Silice est de grande importance pour la production industrielle de différents matériaux polymères. Dans cette étude, L'évaluation de la stabilité thermique des échantillons a été effectuée sous atmosphère inerte (azote), avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

V.2.1.1. Thermogrammes TG et DTG de PEHD

L'analyse thermogravimétrique du PEHD montre un comportement typique d'un polymère semi-cristallin saturé [237], avec une seule étape principale de dégradation thermique. La courbe ATG (perte de masse) et sa dérivée DTG (vitesse de dégradation) révèlent les éléments suivants :

- Stabilité thermique initiale : aucune perte de masse significative n'est observée en dessous de 400 °C, indiquant une excellente stabilité thermique en atmosphère inerte (probablement azote).
- Température de dégradation maximale (T_{dmax}) : la courbe DTG montre un pic prononcé autour de 470–490 °C ($T_{\text{dmax}}=488$ °C), correspondant à la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale. Ce comportement est conforme aux observations décrites dans la littérature pour le PEHD.
- Perte de masse totale : la décomposition complète du polymère se produit rapidement entre 450 et 500 °C, menant à une perte de masse avoisinant les 99 %, ce qui est typique d'un polymère quasi exempt de résidus inorganiques.
- Absence de résidu à 600 °C : confirme la pureté du PEHD de départ, sans additifs inorganiques ou charges [238].

Ce profil constitue une référence thermique pour l'analyse comparative des nanocomposites PEHD/SiO₂. L'introduction de charges inorganiques (telles que la silice) est en effet susceptible de modifier :

- la température de début de dégradation,
- la T_{max} ,
- le résidu final à haute température (reflétant la teneur en charge inorganique), et l'allure globale de la courbe DTG (apparition éventuelle de nouvelles étapes ou épaississement du pic de dégradation).

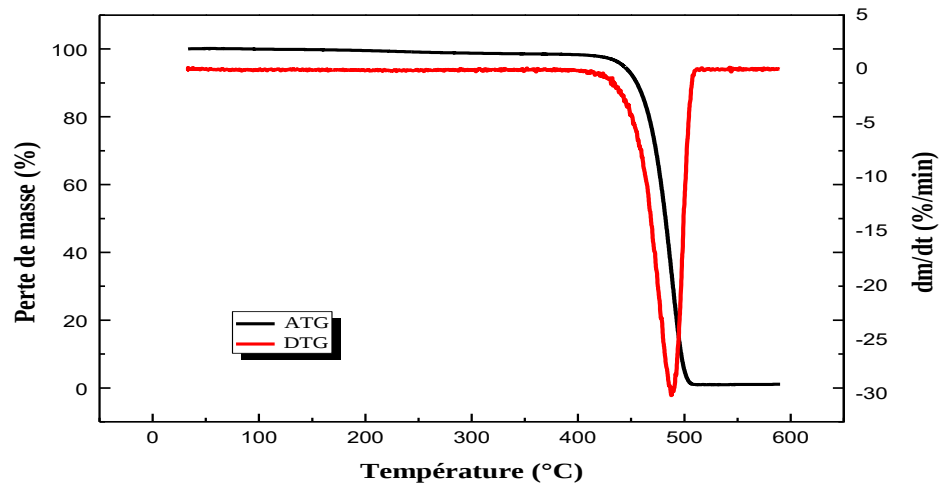


Figure V.5 : Thermogrammes ATG et DTG du PEHD.

V.2.1.2. Thermogrammes ATG et DTG des nanocomposites PEHD/SiO₂.

La figure V.6 illustre les courbes ATG de l'échantillon de PEHD ainsi que de ses nanocomposites contenant 3 % et 5 % SiO₂ de silice. L'analyse de ces profils thermiques met en évidence plusieurs observations notables :

➤ Nous avons noté que l'introduction de 3% et 5% de la silice a fait augmenter la température de décomposition à peu près de 19°C et 21°C respectivement par rapport à la température de décomposition de la matrice PEHD, cette amélioration confirme la présence des nanoparticules de la silice dans le mélange [238].

➤ Température de dégradation maximale : l'ajout de l'agent d'interface n'entraîne pas de modification notable de la température maximale de dégradation (T_{max}), située dans la région de 475–490 °C, suggérant que la silice n'agit pas significativement comme une barrière thermique ou un stabilisant thermique à ces faibles teneurs. La dégradation thermique en une seule étape : tous les systèmes présentent une unique étape de décomposition rapide, caractéristique d'une dégradation homogène de la matrice polymère. Cette étape débute autour de 450–460 °C pour tous les échantillons.

➤ Ce résidu est attribuable à la fraction inorganique (Silice), thermiquement stable, cela confirme l'incorporation homogène et efficace de la charge dans la matrice polymère [239].

➤ Légère amélioration de la stabilité thermique initiale : l'incorporation de la silice entraîne une légère amélioration de la stabilité thermique initiale, se traduisant par un décalage de la température d'initiation de la dégradation vers des valeurs plus élevées, suggérant un effet barrière modéré de la charge qui ralentirait la diffusion des produits volatils ou la propagation des radicaux libres thermiques [240].

Ces résultats montrent que l'introduction de nanoparticules de silice dans le PEHD agit essentiellement par un effet de dilution thermique sans modifier fondamentalement le mécanisme de dégradation du polymère. La quantité de résidu à haute température est en bon accord avec la proportion massique de SiO_2 introduite, validant le taux d'incorporation ciblé [241].

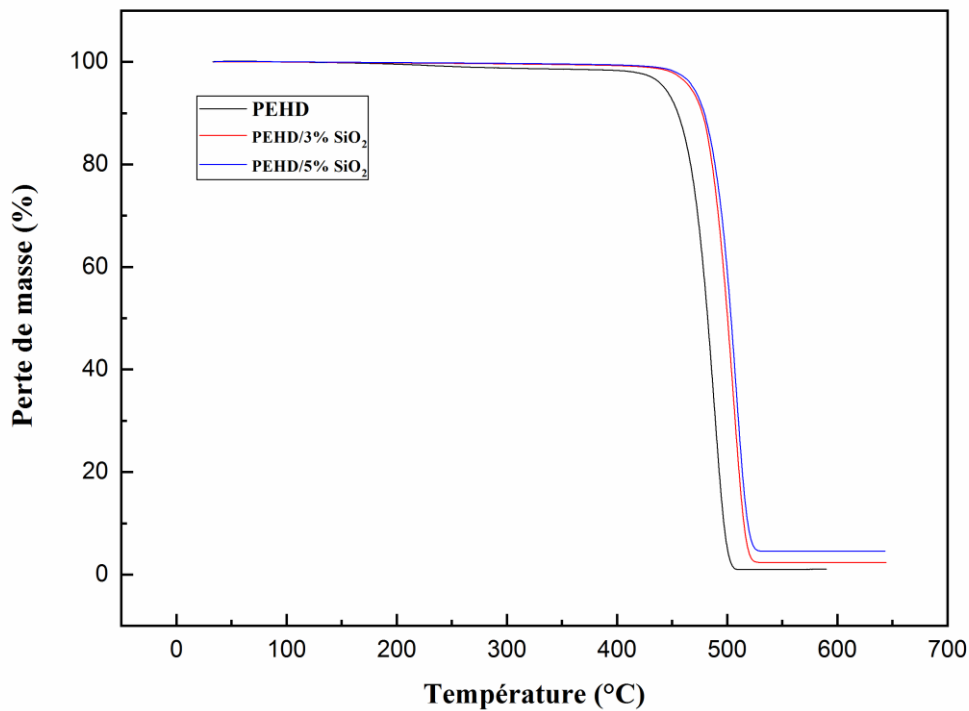


Figure V.6 : Thermogrammes ATG du PEHD et des différents nanocomposites.

V.2.1.2.1. Effet de l'ajout de l'acide stéarique (AS)

Les figures V.7 illustre les courbes thermogravimétriques comparatives du PEHD et des nanocomposites PEHD/ SiO_2 pour deux teneurs en silice non traité : 3 % et 5 % en présence ou absence d'acide de stéarique. L'analyse des profils de dégradation permet de tirer plusieurs conclusions :

➤ Amélioration de la température de dégradation maximal à peu près 17 °C et 20 °C, contrairement à la silice, l'ajout de l'acide stéarique provoque un décalage moins important de la température de début de dégradation vers les hautes températures, traduisant une barrière thermique induite par la silice. Ce phénomène suggère une interaction interfaciale améliorée entre la charge et la matrice, grâce à l'agent hydrophobe (acide stéarique) facilitant la compatibilité [242].

L'introduction de l'acide stéarique dans la matrice PEHD permet d'obtenir une meilleure stabilité thermique que la silice, notamment par le recul de la fin de la dégradation thermique, attribué à une meilleure dispersion et interaction charge/polymère. Ces résultats confirment l'efficacité de l'agent d'interface l'acide stéarique dans l'optimisation du comportement thermique des nanocomposites à matrice polyéthylène haute densité.

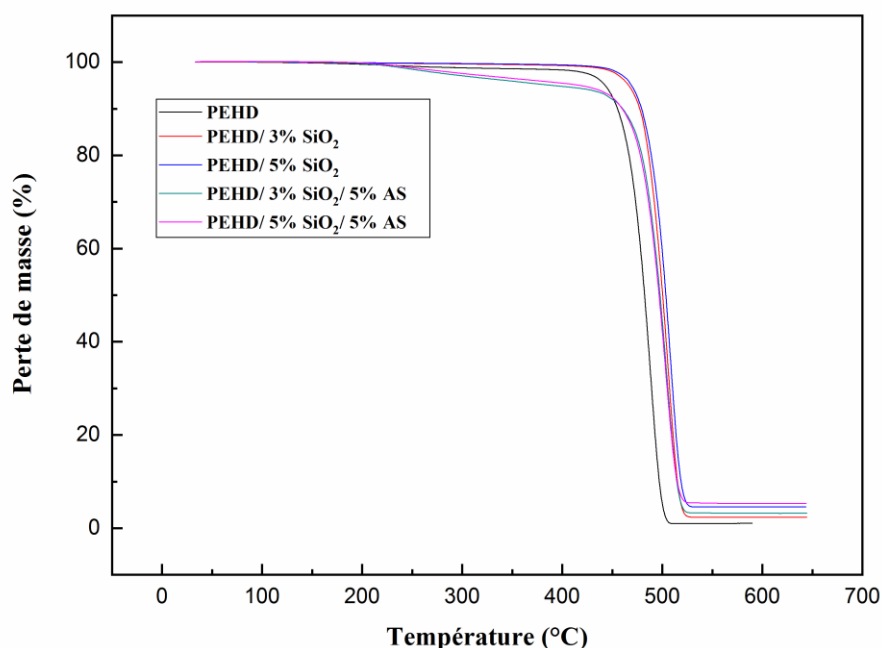


Figure V.7: Thermogrammes ATG du PEHD et des différents nanocomposites en présence et absence d'AS.

La figure V.7 regroupe les courbes thermogravimétriques des différents systèmes nanocomposites à matrice PEHD élaborés avec des teneurs variables en silice (3 % et 5 %) avec ou sans l'ajout de l'acide stéarique (AS). Cette approche comparative permet de souligner l'effet combiné de la teneur en charge et de la teneur de l'agent d'interface sur le comportement thermique des matériaux.

V.2.1.2.2. Effets de la teneur en silice

L'ajout de silice entraîne une augmentation modérée de la température de dégradation par rapport au PEHD, en particulier pour les formulations à 3% et 5 % de SiO₂ est de 17 °C et 20 °C respectivement. Ce comportement traduit une certaine barrière thermique apportée par la phase inorganique dispersée dans la matrice polymère [243].

L'ajout combiné de SiO_2 et de 5 % d'acide stéarique (AS) entraîne une augmentation significative de la température de dégradation maximale (T_{dmax}) une augmentation de 17 °C pour PEHD / 3 % SiO_2 / 5 % AS et 15 °C pour PEHD / 5 % SiO_2 / 5 % AS. Cette amélioration est attribuée à une meilleure dispersion des nanoparticules et à une interaction interfaciale renforcée, conduisant à un effet barrière plus efficace vis-à-vis de la dégradation thermique. [244].

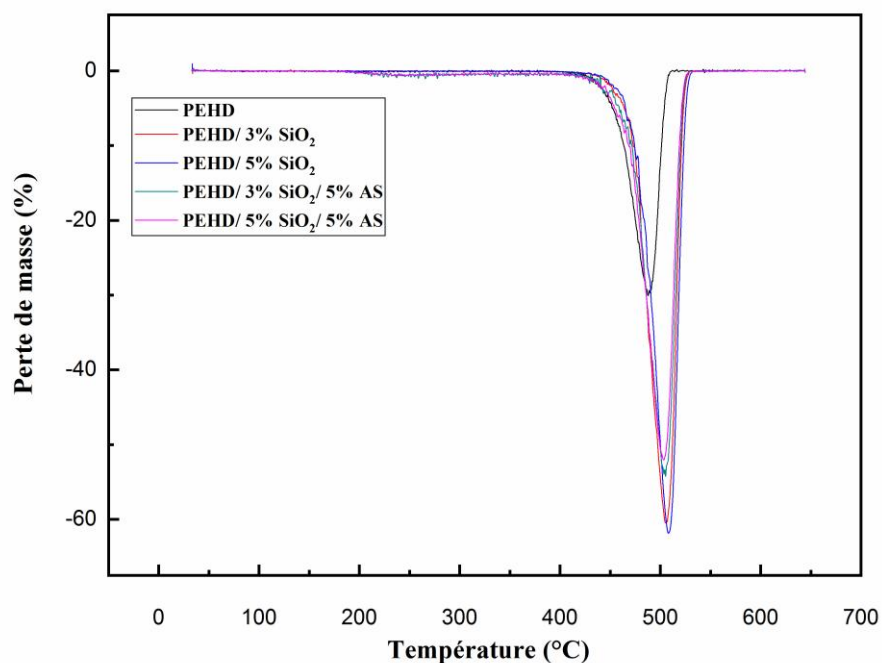


Figure V.8 : Thermogrammes DTG du PEHD et des différents nanocomposites.

Tableau V.1: Résultats de l'analyse thermique du PEHD et de ses différents nanocomposites

Echantillons	T _{dd} (°C)	T _{fd} (°C)	T _{dmax} (°C)	Perte de masse (%)	m résiduelle (%)
PEHD	434,51	503,12	487,86	65,77	1,42
PEHD/3% SiO₂	444,67	522,25	505,06	66,45	2,29
PEHD/5% SiO₂	446,08	530,40	508,13	63,6	4,65
PEHD/3% SiO₂/5%AS	431,03	527,74	505,21	69,1	3,17
PEHD/5% SiO₂/5%AS	431,03	527,74	503,03	66,23	5,23

L'analyse des courbes DTG confirme que l'ajout de silice, en présence de l'acide stéarique, retarde efficacement la dégradation thermique du PEHD et améliore la stabilité du matériau. Le décalage progressif des T_{max} et la netteté des pics sont directement liés à la qualité de l'interaction entre la charge et la matrice. Ces résultats corroborent les observations issues de l'analyse ATG globale, soulignant le rôle bénéfique de l'acide stéarique dans les formulations nanocomposites.

V.3. Etude mécanique

V.3.1. Essai de choc Izod

La figure V.9 présente les résultats de résistance au choc (en kJ/m²) pour les différents nanocomposites PEHD/SiO₂, en fonction du taux de charge (3% et 5%) avec les différents taux de l'agent d'interface, on a noté une amélioration de la résistance au choc pour le nanocomposite contenant 3% de la silice, par rapport à 5% de la silice. Cette propriété, cruciale pour les applications structurelles, reflète la capacité du matériau à absorber l'énergie.

V.3.1.1. Effet de l'ajout de la silice

➤ L'ajout de 3 % silice améliore significativement la résistance au choc, traduisant une bonne dispersion de la silice au sein de la matrice. Cette amélioration peut être attribuée à une dispersion parfaite des particules et à une bonne compatibilité interfaciale. Notamment par Zhao [245], qui ont observé une augmentation de 25 % de la résistance au choc avec 3 % de SiO₂ bien dispersée dans une matrice PEHD, grâce à des interactions interfaciales.

➤ À 5 %, la résistance au choc presque constante, confirmant une bonne dispersion mais pas renforçante. Comme cela a été évoqué par Paul & Robeson [246], qui soulignent qu'un excès de charge peut induire des zones de faiblesse en cas de concentration non maîtrisée.

V.3.1.2. Effet de l'ajout de l'acide stéarique (AS)

➤ L'incorporation de l'acide stéarique dans les systèmes quelque soit son taux, montre une diminution notable de la résistance au choc par rapport à la matrice pure. Cela est dû à son rôle lubrifiant qui réduit les interactions interfaciales qui conduit à une fragilisation du matériau.

➤ L'incorporation du 5 % AS, on a une diminution plus de la résistance. Cela pourrait indiquer qu'il y a un excès du l'acide stéarique et son effet plastifiant conduisant à une séparation de phase. Ce comportement a été confirmé par Mittal [242], qui rapporte que les agents d'interface, lorsqu'ils sont utilisés à forte concentration, peuvent perturber les interactions physico-chimiques entre la phase continue et les particules de charge.

Ces résultats soulignent l'importance de la nature de l'interface polymère/charge. Tandis que la silice brute induit un comportement ductile, la présence de l'acide stéarique comme agent d'interface avec un taux élevé de 5% ne permet pas d'améliorer, les propriétés d'impact. Cette amélioration est particulièrement marquée à faible taux de charge (3 %) sans agent d'interface,

ce qui suggère un équilibre optimal entre la dispersion des charges et leur interaction avec la matrice. En cohérence avec les observations de Ray & Okamoto [247] sur les nanocomposites polyoléfines/Silice. Les résultats de la résistance au choc sont récapitulés dans le tableau V.3

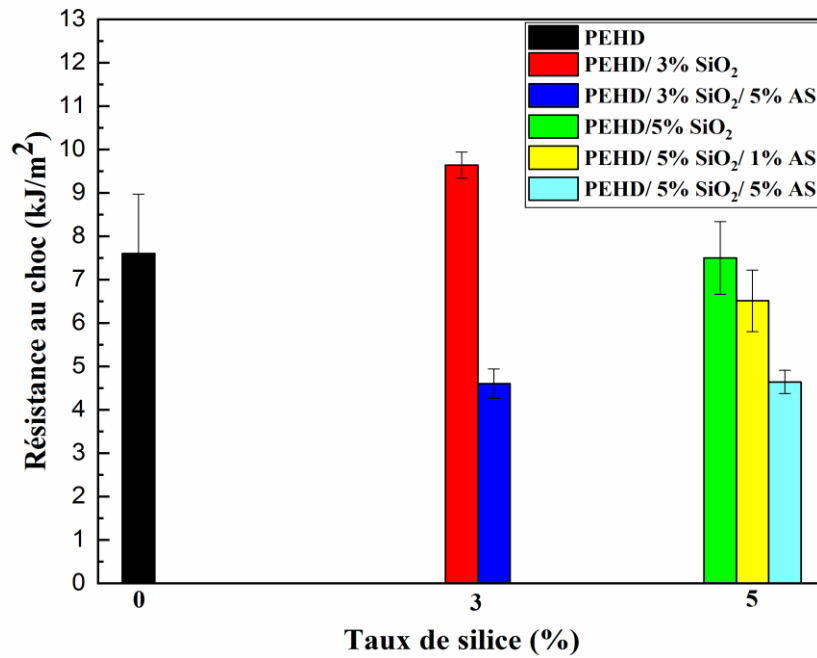


Figure V.9 : Résistance au choc du PEHD et de ses nanocomposites.

Tableau V.2 : les valeurs de la résistance au choc du PEHD et de ses nanocomposites.

Matériaux	a_K (kJ/m ²)
PEHD	7,60 ± 1,37
PEHD/ 3% SiO ₂	9,64 ± 0,3
PEHD/ 3% SiO ₂ /5% AS	4,6 ± 0,34
PEHD/ 5% SiO ₂	7,5 ± 0,84
PEHD/ 5% SiO ₂ /1% AS	6,51±0,71
PEHD/ 5% SiO ₂ /5% AS	4,64±0,27

V.3.2. Essai de traction

Dans la figure V.10 représentant le module d'élasticité du PEHD et de ses nanocomposites en fonction de la teneur en charge avec ou absence de l'agent d'interface,

➤ L'incorporation de nanoparticules de silice a un effet contrasté sur le module d'élasticité du PEHD. À 3 % de silice, aucune variation n'est observée (1,24 GPa, identique à la matrice vierge), ce qui traduit une dispersion correcte mais sans renforcement notable. En revanche, à 5 % de silice, le module augmente à 1,30 GPa, indiquant un effet de rigidification lié à une meilleure contribution de la charge au transfert de contraintes.

➤ Ces résultats montrent une dispersion à l'échelle nanométrique de la silice avec des taux de 3% et 5% confirmant ainsi les résultats des propriétés thermiques, et de la résistance au choc.

➤ L'ajout de 1 % ou 5 % d'AS entraîne une diminution du module d'élasticité. Ce comportement indique que l'agent a joué un rôle de lubrifiant en facilitant le glissement interfacial, ce qui réduit la rigidité mais améliore potentiellement la ténacité.

L'intégration des nanoparticules de silice améliore globalement la rigidité du PEHD, notamment à 5 % sans traitement. Toutefois, l'incorporation de l'agent d'interface favorise une meilleure interaction charge/matrice, conduisant à un compromis entre rigidité et ténacité. Comme le souligne Tjong (2006), l'ajout de nanoparticules de silice augmente la densité des interactions interfaciales, renforçant la matrice polymère tout en améliorant sa capacité à absorber l'énergie avant rupture [240].

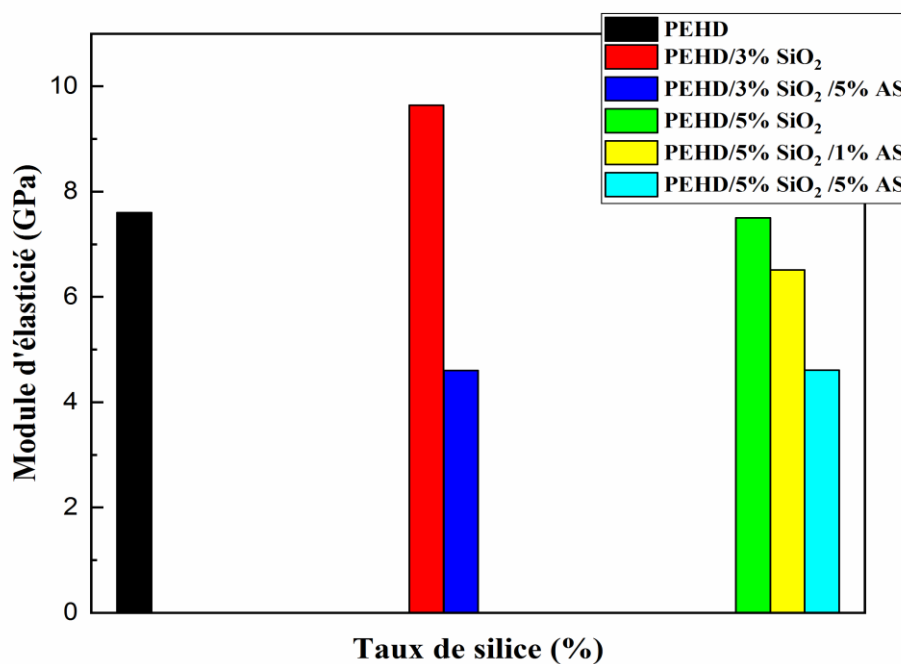


Figure V.10 : Le module d'élasticité du PEHD et de ses nanocomposites en présence ou absence d'acide stéarique.

Tableau V. 3 : les valeurs du test de traction du PEHD et de ses nanocomposites.

Echantillon	Module d'élasticité E (GPa)	σ_m (MPa)	σ_r (MPa)
PEHD	1,24	18,56	3,71
PEHD/ 3% SiO ₂	1,24	21,71	20,03
PEHD /5% SiO ₂	1,30	22,43	22,40
PEHD/3% SiO ₂ /5%AS	1,15	18,23	17,38
PEHD/5% SiO ₂ /1%AS	1,10	18,08	18,06
PEHD/5% SiO ₂ /5%AS	1,05	16,23	15,89

V.4. Indice de fluidité

Le graphique présenté dans la figure V.11 illustre les valeurs de l'indice de fluidité (IF) des différents mélanges PEHD/SiO₂ en présence ou absence de l'acide stéarique. Ce paramètre, mesuré selon la norme ISO 1133, indique la facilité d'écoulement du polymère fondu sous charge, et reflète indirectement la viscosité du système.

V.4.1. Effet de la silice

➤ À une teneur de 3 %, l'indice de fluidité diminue légèrement par rapport au PEHD, traduisant une augmentation de la viscosité. Cela s'explique par l'effet restrictif des nanoparticules sur le glissement des chaînes macromoléculaires [245].

➤ À une teneur de 5 %, la valeur reste faible, similaire à celle à 3 %. Cette tendance confirme l'effet structurant de la silice, ralentissant la dynamique fondue. Des travaux similaires ont été rapportés par Tzounis [248], où des réseaux de silice bien dispersés dans une matrice polyoléfinique provoquent une chute de l'IF, traduisant une rigidification du réseau fondu.

V.4.2. Effet de l'ajout de l'acide stéarique

➤ PEHD/3%SiO₂/5% AS, une augmentation de l'indice de fluidité par rapport à la formulation brute, atteignant une valeur légèrement supérieure au PEHD vierge. L'acide stéarique agit comme plastifiant interfaciale, réduisant la viscosité [243, 249].

➤ PEHD/5% SiO₂/5% AS, une augmentation significative de l'IF est observée, notamment pour la formulation qui atteint ~10.5 g/10 min. Cela pourrait indiquer un excès de lubrification, une dispersion optimisée, ou même un défaut d'interaction charge-matrice à forte teneur, menant à une fluidité accrue. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Vaia & Wagner [250], selon lesquels les agents interfaciaux à longue chaîne peuvent réduire la viscosité globale du système en perturbant les interactions interfaciales, surtout à forte concentration.

Ces résultats confirment les résultats des propriétés thermiques et l'analyse par IRTF. Avec 1% d'AS, on n'a pas remarqué un effet sur l'indice de fluidité par rapport au mélange sans agent d'interface.

On conclut que l'ajout de nanoparticules de silice tend à réduire l'IF, traduisant un renforcement de la viscosité fondue, particulièrement dans les formulations sans AS. En revanche, la présence de l'acide stéarique peut jouer un rôle plastifiant ou lubrifiant, surtout à

fort taux, améliorant nettement l'écoulement. Ce paramètre est essentiel pour le comportement en extrusion et injection, et doit être optimisé en fonction de l'application visée (pièce rigide, mince, ou souple). Le tableau V.4 récapitule de l'indice de fluidité de PEHD et ces nanocomposites.

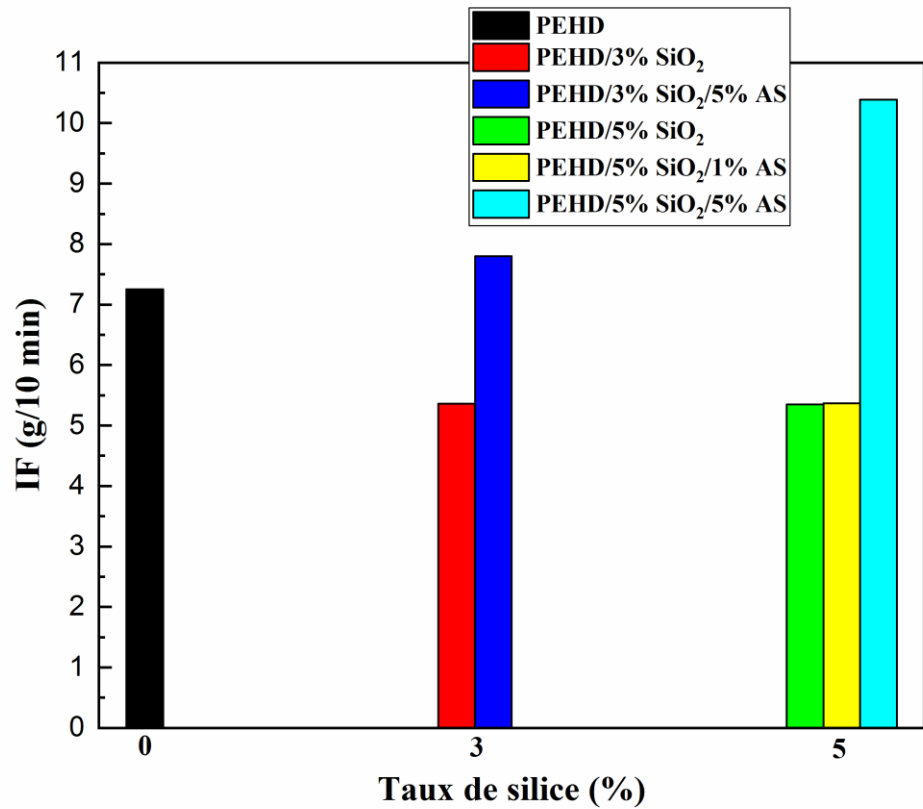


Figure V.11 : Indice de fluidité du PEHD et ses nanocomposites en présence et absence de l'AS.

Tableau V. 4 : Résultats de l'indice de fluidité de PEHD et ses nanocomposites.

Echantillons	IF (g/10 Min)
PEHD	7,49
PEHD/3% SiO ₂	5,36
PEHD/3% SiO ₂ /5% AS	7,8
PEHD/5 % SiO ₂	5,35
PEHD/5% SiO ₂ /1% AS	5,57
PEHD/5% SiO ₂ /5% AS	10,39

V.5. Conclusion générale

Les résultats obtenus confirment l'influence marquée des nanoparticules de silice, ainsi que de l'agent d'interface (acide stéarique), sur le comportement mécanique, thermique et rhéologique du polyéthylène haute densité.

Les résultats observés révèlent que l'introduction de silice, à des teneurs de 3 % et 5 %, induit une amélioration notable de la rigidité (module d'élasticité) et de la résistance à la traction, en particulier à 5 %. Ainsi, cette amélioration structurelle conduit également à une augmentation de la résistance au choc, traduisant une ductilité due à la bonne interaction interfaciale et à la bonne dispersion des nanoparticules de charge à plus forte teneur. En revanche, l'ajout d'acide stéarique diminue légèrement le module d'élasticité, probablement en raison de son effet lubrifiant, tout en montrant une détérioration des propriétés mécaniques pour le taux de 5%. Ces résultats démontrent qu'un équilibre doit être recherché entre rigidité et flexibilité, afin d'adapter les nanocomposites aux exigences mécaniques de l'application visée.

Sur le plan rhéologique, les valeurs de l'indice de fluidité (IF) montrent que la silice nanométrique (3% et 5%) tend à augmenter la viscosité fondue du polymère PEHD, ralentissant son écoulement. À l'inverse, l'ajout d'acide stéarique agit comme lubrifiant interfacial, facilitant l'écoulement surtout à fort taux (5%), ce qui peut être bénéfique pour les procédés de transformation comme l'extrusion ou l'injection.

L'analyse thermogravimétrique a mis en lumière l'effet des nanoparticules de silice sur la stabilité thermique des nanocomposites PEHD. L'introduction de la silice nanométrique (3% et 5%), améliore la température de dégradation du polymère PEHD, ce qui indique un effet barrière limitant la diffusion des produits volatils. Cette amélioration est modérée avec la présence de l'agent d'interface de type acide stéarique, en particulier à faible taux (1 %), où l'interaction matrice/charge est optimisée. À l'inverse, à des teneurs élevées (5 %), une légère perte de performance peut apparaître en raison de l'excès de l'agent d'interface qui joue le rôle de lubrifiant. Globalement, la présence de silice et sa fonctionnalisation contribuent à une meilleure tenue thermique, essentielle pour les applications en environnement sévère ou à température élevée. En somme, l'étude montre qu'un compromis optimal entre rigidité, ténacité, stabilité thermique et fluidité peut être atteint en ajustant finement la teneur en silice et le taux de l'agent d'interface. Ces résultats ouvrent la voie au développement de nanocomposites PEHD/SiO₂ performants et adaptés à des applications variées dans le domaine des matériaux polymères techniques.

En conclusion particulière, l'ajout de l'acide stéarique avec un pourcentage de 1% paraît être plus important pour renforcer les propriétés globales des nanocomposites PP/SiO₂ par rapport aux mélanges PEHD/SiO₂. Le taux de 5% de l'AS donne presque les mêmes résultats dans les systèmes PEHD/SiO₂ et PP/SiO₂.

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux relatifs aux nanocomposites à base de polypropylène et de silice traitée par silane. L'objectif principal est d'évaluer l'influence du traitement de surface de la silice, ainsi que du taux de charge et de l'agent d'interface, sur les propriétés physico-chimiques, rhéologiques, thermiques et mécaniques des matériaux élaborés. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), mesure de l'indice de fluidité (IF), analyses thermogravimétriques (ATG) et essais mécaniques sont analysés afin de mettre en évidence le rôle de l'interaction interfaciale et de la dispersion des charges dans l'amélioration ou la modification du comportement global des nanocomposites. Les performances des formulations traitées sont également comparées à celles des matériaux non traités, dans le but de mieux comprendre l'efficacité du silane comme agent de couplage. Les résultats de ces différentes caractérisations obtenus seront détaillés et discutés dans ce chapitre.

Tableau VI.1 : Différentes formulations PP/SiO₂ traitée.

Formulation	% PP	% SiO ₂	% Silane	% AS
1	100	-	-	-
2	97	3	2	-
3	97	3	1	-
4	96	3	2	1
5	95	5	2	-
6	95	5	1	-
7	94	5	2	1

VI.1. Le hexadécyltriméthoxysilane

HDTMS est un agent de couplage organosilane couramment employé dans le but de fonctionnaliser la surface de matériaux inorganiques, notamment les particules de silice (SiO₂). Il est constitué d'un atome de silicium tétracoordonné, lié à trois groupes méthoxy (-OCH₃) susceptibles de s'hydrolyser pour former des liaisons siloxanes (Si-O-Si) avec les groupes hydroxyles présents à la surface de la silice. La quatrième liaison est occupée par une longue chaîne alkyle linéaire de 16 atomes de carbone (groupement hexadécyle), conférant aux surfaces traitées un caractère hydrophobe marqué [251]. La formule chimique est :

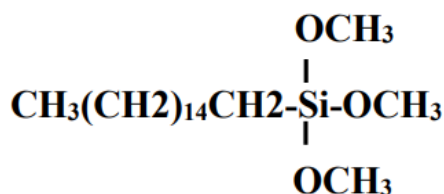
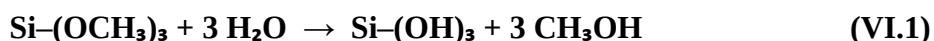


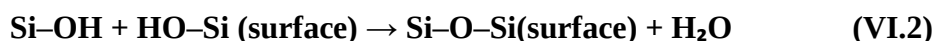
Figure VI.1 : Formule chimique du HDTMS [351].

Le HDTMS est utilisé pour conférer une hydrophobicité prononcée aux surfaces de silice, ce qui est particulièrement utile dans les applications où une faible interaction avec l'humidité ou l'eau est requise. Lors du traitement, les groupes méthoxy du silane subissent une hydrolyse en présence d'eau ou d'humidité pour former des groupes silanol (Si-OH) [252]. Ces derniers réagissent ensuite par condensation avec les silanols présents à la surface de la silice, créant des liaisons covalentes Si-O-Si :

➤ **Hydrolyse :**



➤ **Condensation :**



La longue chaîne hydrophobe reste orientée vers l'extérieur, modifiant la surface de la silice en la rendant lipophile et peu réactive envers l'eau.

Dans les nanocomposites à base de polypropylène (PP), la silice modifiée par HDTMS montre une distribution améliorée au sein de la matrice polymère non polaire. En effet, la compatibilité entre la chaîne alkyle du silane et le polypropylène améliore l'interaction interfaciale, ce qui peut conduire à de meilleures propriétés mécaniques et thermiques du matériau final [253, 254].

VI.1.1. Propriétés physico-chimiques du HDTMS

Le HDTMS (Hexadécyltriméthoxysilane) est un silane organofonctionnel largement destiné à la modification superficielle des matériaux pour les rendre hydrophobes, notamment les surfaces siliceuses ou métalliques.

Voici un résumé clair des propriétés physico-chimiques du HDTMS :

Tableau VI.2 : Caractéristiques physico-chimique du HDTMS.

Propriété	Valeur
Masse molaire	346,63 g/mol
Apparence	Liquide transparent, légèrement jaune
Point d'ébullition	≈ 325 °C (décomposition possible)
Densité	≈ 0,87 g/cm ³
Solubilité	Soluble dans les solvants organiques (toluène, éthanol, hexane, etc.), Insoluble dans l'eau
Réactivité	Hydrolysable en milieu aqueux ou humide, forme des silanols (Si–OH)
Stabilité	Sensible à l'humidité et à l'eau ; à conserver au sec

VI.1.2. Traitement de surface des nanoparticules de silice par hexadécyltriméthoxysilane

Le traitement de surface des nanoparticules de silice (SiO₂) constitue une étape cruciale pour améliorer leur compatibilité avec les matrices polymères hydrophobes, telles que le polypropylène (PP), dans la fabrication des nanocomposites. Ce traitement vise à modifier les groupements silanols (Si–OH) présents à la surface de la silice par greffage chimique d'agents de couplage de type organosilane, afin de renforcer l'interaction interfaciale avec la matrice polymère [241, 243].

Dans ce protocole expérimental, 10 g de nanoparticules de SiO₂ ont été dispersées dans un mélange éthanol/eau (95/5 en poids), sous agitation à froid pendant 30 minutes afin d'assurer une dispersion homogène. Ensuite, deux concentrations différentes de silane hexadécyltriméthoxysilane (HDTMS), à savoir 1 g et 2 g, ont été ajoutées goutte à goutte à la suspension. Le pH du milieu a été réglé à 4,0 grâce à l'acide acétique, condition favorable à l'hydrolyse partielle du silane et à la formation de silanols réactifs [256].

La réaction de greffage a été conduite sous reflux à 90 °C pendant 48 heures, permettant la condensation des groupements silanols du HDTMS avec les fonctions hydroxyles portées

par la surface de la silice, formant des liaisons covalentes de type Si–O–Si [250]. À l'issue de la réaction, le mélange a été filtré, puis soumis à un séchage à 120 °C pendant 4 heures pour éliminer toute trace de solvants. Le produit obtenu, correspondant à des nanoparticules de silice fonctionnalisées, a été broyé par courant d'air afin d'obtenir une poudre fine homogène, prête à être incorporée dans une matrice polypropylène.

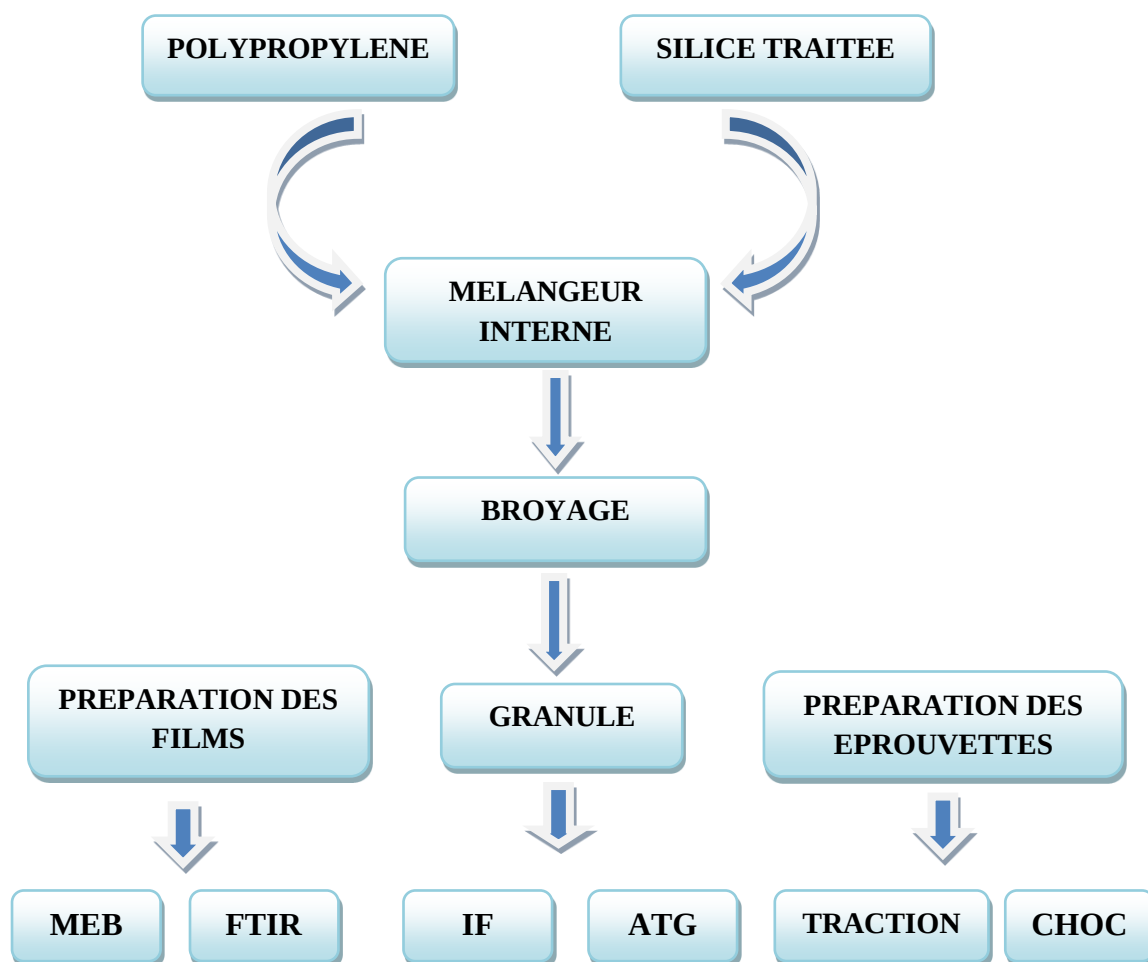


Figure VI.2 : Diagramme de différent étapes utilisé.

VI.2. Résultats et discussions

VI.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

VI.2.1.1. Nanocomposites PP/ 3% SiO₂ T (1% et 2% Silane) / 1% AS

L'analyse des spectres infrarouges (IRTF) du nanocomposite à base de polypropylène (PP) chargé de silice modifiée par greffage de silane montre des évolutions significatives en fonction du taux de silane utilisé. En comparant les échantillons contenant 1 % et 2 % de silice greffée, on observe l'apparition de bandes caractéristiques des groupements aliphatiques C–H vers 2850–2950 cm⁻¹, attribuables aux chaînes organiques introduites par le silane. Parallèlement, l'intensité de la bande située autour de 1100 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si–O–Si, augmente avec la concentration en silane, suggérant une densité de greffage plus élevée et une meilleure organisation interfaciale.

De plus, la diminution des bandes larges associées aux vibrations des groupes hydroxyles (O–H) vers 3400 cm⁻¹ et à la flexion de l'eau adsorbée vers 1630 cm⁻¹ indique que les silanols superficiels (Si–OH) de la silice ont été partiellement consommés au cours de la réaction de condensation avec les fonctions alkoxydes du silane. Ces modifications spectrales traduisent une amélioration de la compatibilité interfaciale entre la charge et la matrice polymère, permettant ainsi une meilleure dispersion des nanoparticules et la formation d'interactions plus fortes au sein du nanocomposite.

Ce phénomène a été également observé dans des travaux antérieurs, notamment ceux de Donnet et al. et Zare et al. [257, 258], qui ont montré que la fonctionnalisation de surface des charges minérales, par l'intermédiaire d'agents de couplage (silane), joue un rôle déterminant dans la structure de l'interphase et les propriétés mécaniques finales des nanocomposites.

VI.2.1.2. Apparition ou renforcement de bandes caractéristiques des silanes

On s'attend à observer dans les spectres IR :

- Vers 1100–1000 cm⁻¹ : Bande d'élongation Si–O–Si (silice et silane),
- Vers 2850–2950 cm⁻¹ : Bandes C–H d'élongation aliphatique due aux chaînes organiques du silane,
- Vers 1700 cm⁻¹ (éventuellement) : Si le silane est porteur de groupes carbonyles ou amides.

Ces bandes deviennent plus intenses ou mieux définies dans l'échantillon à 2 %, à cause de l'augmentation de la quantité de silane greffé.

VI.2.1.3. Disparition ou atténuation des bandes O–H

La silice non modifiée présente une large bande vers 3400 cm^{-1} (liaison O–H) et une bande de flexion vers 1630 cm^{-1} (eau adsorbée).

Dans les échantillons traités, ces bandes peuvent être atténuées, témoignant du greffage effectif du silane, qui consomme des silanols libres (Si–OH) via condensation.

VI.2.1.4. Comparaison entre 1 % et 2 % de silane

- À 2 %, les bandes organiques (C–H, Si–C éventuellement) sont plus intenses, indiquant un greffage plus poussé.
- Une meilleure définition des bandes à 2 % peut aussi indiquer une dispersion plus homogène de la silice dans le PP.
- L'intensification de la bande Si–O–Si à 2 % montre que la quantité de silice ou son organisation a changé (meilleure intégration dans la matrice).

Ces résultats sont conformes à ceux rapportés dans la littérature (ex. : Zare et al. ; Donnet et al.) qui démontrent que l'interaction charge/matrice est améliorée via la fonctionnalisation de surface [257, 258].

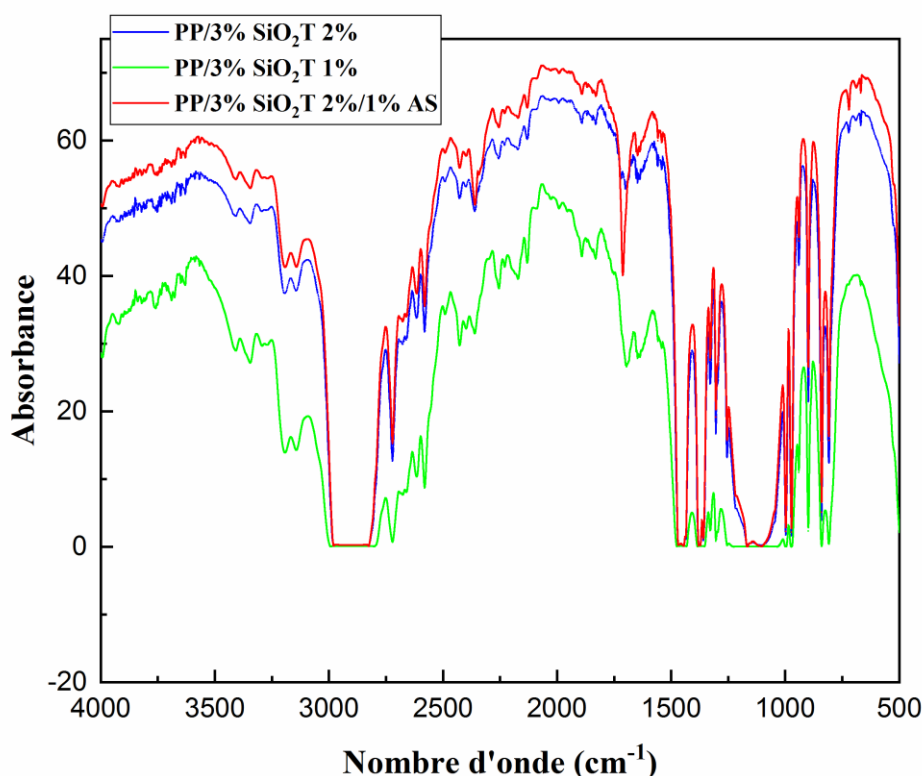


Figure VI.3 : Spectres IRTF des nanocomposites PP/ 3% SiO₂ T (1% et 2% silane) avec ou sans 1% AS.

VI.2.1.5. Nanocomposites PP/ 5% SiO₂ T (1% et 5% Silane) / 1% AS

L'analyse spectroscopique infrarouge (IRTF) du nanocomposite constitué de polypropylène (PP) chargé à 5 % de silice fonctionnalisée par un agent de couplage révèle des caractéristiques spectrales distinctives, confirmant l'efficacité du traitement de surface et son impact sur la structure interfaciale du matériau. L'accroissement de la concentration de silice comparant aux formulations à 1 % et 2 % (silane) se traduit par une intensification marquée des bandes d'élongation Si–O–Si autour de 1100 cm⁻¹, signe potentiellement mieux intégré dans la matrice polymère. On note également la présence renforcée des bandes aliphatiques C–H dans la région 2850–2950 cm⁻¹, témoignant de la persistance de groupements organiques issus du silane greffé.

Par ailleurs, une atténuation significative des bandes O–H vers 3400 cm⁻¹ et de la bande de flexion de l'eau autour de 1630 cm⁻¹ est observée, indiquant la consommation des groupes silanols libres de la silice au cours de la réaction de greffage. Ces résultats suggèrent une interaction interfaciale accrue entre la charge et la matrice, favorisée par la densité plus élevée de silice fonctionnalisée, ce qui permet une meilleure dispersion et une interphase plus structurée.

Cependant, à ce niveau de charge (5 %), le risque d'agglomération augmente, ce qui pourrait limiter les bénéfices mécaniques escomptés si la dispersion n'est pas parfaitement maîtrisée. Ce phénomène correspond aux observations de Zare et al. [257], qui soulignent que l'agrégation des nanoparticules à forte concentration peut compromettre l'uniformité de l'interphase et réduire les performances du composite. La maîtrise du greffage chimique et de la dispersion des charges reste donc un enjeu essentiel dans l'élaboration de nanocomposites à forte teneur en charge.

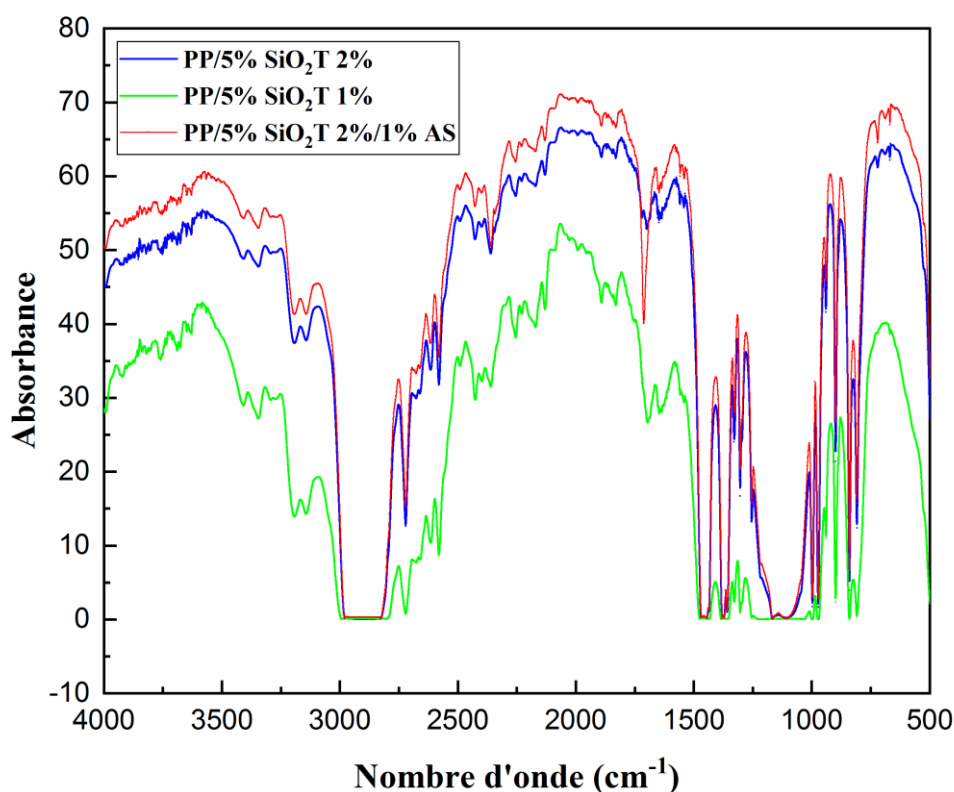


Figure VI.4 : Spectres IRTF des nanocomposites PP/ 5% SiO₂ Traité (1% et 2% silane) avec ou sans 1% AS.

L'analyse spectroscopique infrarouge des nanocomposites à base de polypropylène (PP) contenant 3 % et 5 % de silice traitée par le silane (1 % ou 2 %), en présence d'1 % d'acide stéarique (AS), met en évidence les effets combinés de la fonctionnalisation de surface et du taux de charge sur l'organisation structurale des matériaux. Les spectres révèlent des bandes d'absorption caractéristiques vers 1100 cm⁻¹, associées aux vibrations d'élongation Si–O–Si, où l'intensité devient plus importante avec l'augmentation de la silice, indiquant une structure silicatée plus dense à 5 %. Cette intensification est plus marquée avec 2 % de silane, suggérant un greffage plus efficace et une interaction renforcée entre la charge et la matrice.

Les pics détectés autour de région 2850–2950 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations C–H aliphatiques issues des groupements organiques du silane et de l'acide stéarique. Leur intensité accrue dans les formulations enrichies en silane (2 %) confirme la présence d'un revêtement organique en surface de la silice. En parallèle, la disparition progressive des bandes larges vers 3400 cm⁻¹ (O–H) et 1630 cm⁻¹ (H–O–H) témoigne de la consommation des silanols libres, via la condensation avec les fonctions alkoxydes du silane, renforcée par l'effet dispersant de l'AS.

L'acide stéarique, par son adsorption à la surface des particules, réduit les interactions interparticulaires, favorisant une dispersion plus homogène et limitant les phénomènes d'agglomération, notamment dans les formulations à 5 % de silice. Il contribue également à la plastification de l'interphase polymère/charge, ce qui améliore la mobilité locale des chaînes macromoléculaires [252, 254]. Cependant, à forte teneur en silice (5 %) et faible taux de silane (1 %), des signes de surcharge de surface ou de ré-agrégation peuvent apparaître, illustrant l'importance du compromis entre concentration en charge, degré de fonctionnalisation et compatibilité interfaciale [253].

En somme, la combinaison du traitement au silane et de l'ajout d'acide stéarique permet d'optimiser les interactions interfaciales et la dispersion des particules de charge au sein de la matrice polypropylène, à condition de contrôler finement les proportions relatives pour éviter les effets d'agglomération.

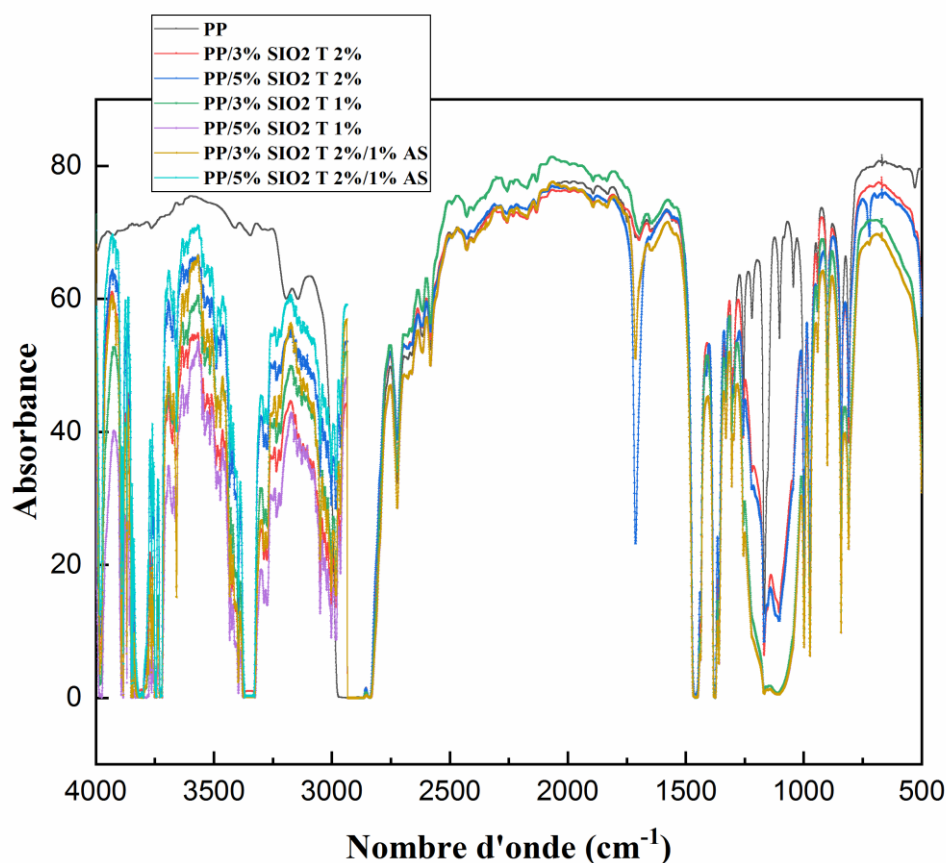
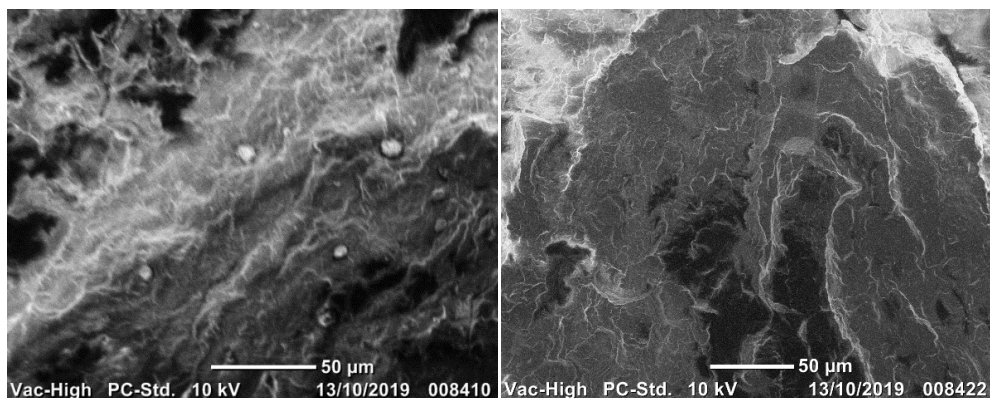
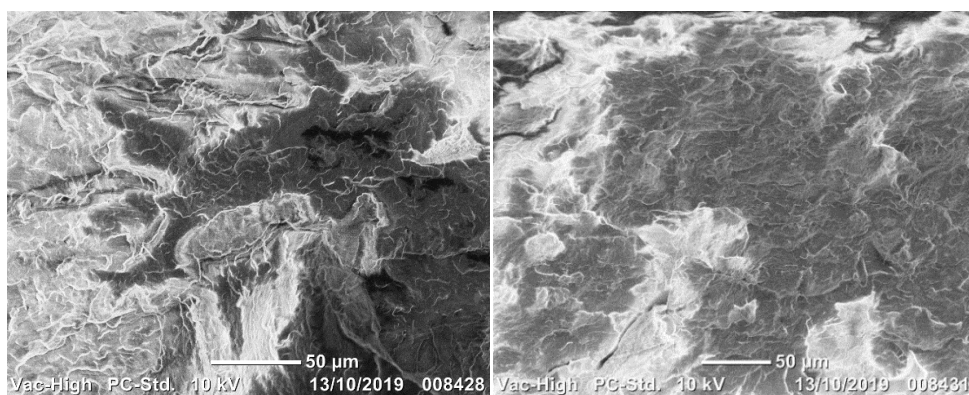
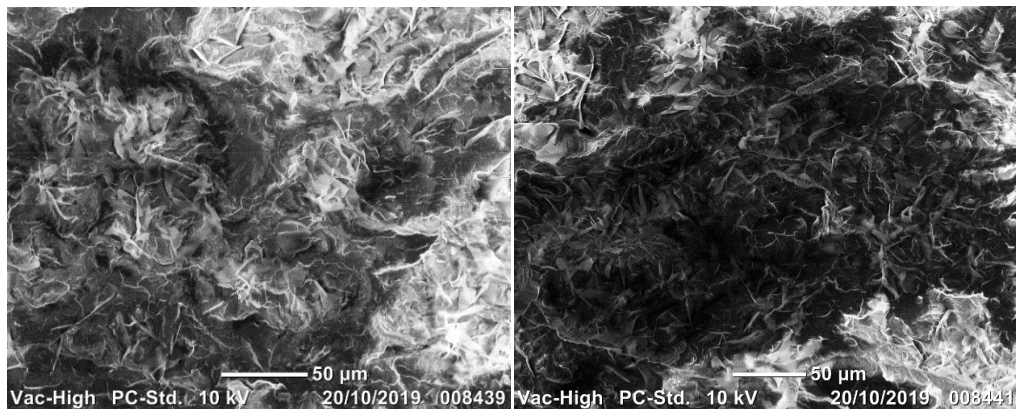


Figure VI.5 : Spectres IRTF des nanocomposites PP/ (3% et 5%) SiO₂ T (1% et 2% silane) avec ou sans 1% AS

VI.2.2. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage MEB

**PP/3% SiO₂ T (2% Silane)****PP/5% SiO₂ T (2% Silane)****PP/3% SiO₂ T (1% Silane)****PP/5% SiO₂ T (1% Silane)****PP/3% SiO₂ T (2% Silane) / 1% AS****PP/5% SiO₂ T (2% Silane) / 1% AS****Figure VI.6 :** Analyse MEB des nanocomposites PP/SiO₂ T au silane avec et sans AS.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) était effectuée sur plusieurs formulations de nanocomposites, afin d'évaluer l'effet du taux de silane (1% et 2%) et de l'acide stéarique AS (1 %) sur la dispersion des charges et la morphologie interfaciale.

PP/3 % SiO₂ traité au silane à 2 %

Cette micrographie révèle une surface relativement homogène, avec peu d'irrégularités ou d'agglomérats visibles. Les particules de silice semblent bien intégrées à la matrice, ce qui suggère une compatibilité interfaciale élevée, probablement due à une bonne couverture de la surface des particules par le silane. La morphologie rugueuse indique une bonne cohésion mécanique, renforçant l'effet de renfort [353].

PP/3 % SiO₂ traité au silane à 1 %

On observe une surface moins homogène, avec quelques zones claires correspondant à des regroupements de silice. La diminution du taux de silane semble compromettre l'efficacité du greffage, réduisant la dispersion des charges.

PP/5 % SiO₂ traité au silane à 2 %

L'image montre une structure globalement compacte, mais on remarque des zones plus contrastées. Cela peut être attribué à une concentration élevée de charge, créant une densité de particules plus forte, même si leur dispersion reste acceptable grâce au silane.

PP/5 % SiO₂ traité au silane à 1 %

L'augmentation de la teneur en charge combinée à un faible taux de silane montre une dispersion moins homogène. Ce comportement est typique d'un système où la fonctionnalisation de surface est insuffisante pour stabiliser les particules dans la matrice.

Effet de l'ajout de 1 % d'acide stéarique

PP/3 % SiO₂ (2 % silane) + 1 % AS

La surface semble plus fine et localement lissée, ce qui peut être interprété comme une diminution des interactions entre charge et matrice, due à l'effet lubrifiant ou plastifiant de l'acide stéarique. Bien que l'acide stéarique facilite parfois la dispersion, il peut aussi affaiblir l'adhésion interfaciale, surtout s'il agit comme un séparateur entre la matrice et les charges [254].

PP/5 % SiO₂ (2 % silane) + 1 % AS

La micrographie montre une structure plus désorganisée, avec des zones sombres plus fragmentées, suggérant une phase interfaciale perturbée. Cette configuration indique que l'excès de charge combiné à l'AS nuit à la cohésion globale du composite. L'AS pourrait ici interférer avec le réseau de silane, limitant la formation de liaisons fortes.

VI.2.3. Etude mécanique**VI.2.3.1. Essai de choc Izod**

Le test de choc (résistance à l'impact) a été réalisé sur plusieurs formulations de nanocomposites à base de polypropylène (PP) contenant différents taux de silice (3 % et 5 %), traitée par le silane à 1 % ou 2 %, avec ou sans l'ajout de 1 % d'acide stéarique (AS). Les résultats, exprimés en kJ/m², permettent de comparer l'influence de la teneur en charge, du traitement de surface et de l'ajout d'agent de compatibilisation sur les performances mécaniques.

Le PP présente une résistance à l'impact de 3,71 kJ/m². L'ajout de silice traitée améliore significativement cette valeur : pour 3 % de silice traitée avec 2 % de silane, on obtient 4,96 kJ/m², tandis que pour 5 % de silice et le même traitement, la résistance atteint 5,35 kJ/m². Ces résultats confirment l'effet renforçant de la silice, d'autant plus marqué avec une concentration plus élevée et un meilleur greffage, ce dernier favorisant une interaction interfaciale plus efficace [254, 255].

De manière intéressante, le traitement avec 1 % de silane conduit à des performances comparables : 4,99 kJ/m² pour 3 % de silice, et 4,81 kJ/m² pour 5 %, suggérant que même un taux réduit de silane peut être suffisant pour assurer une interfacialité optimale, à condition d'avoir une bonne dispersion.

En revanche, l'ajout d'1 % d'acide stéarique dans les formulations traitées à 2 % de silane comparée aux formulations sans AS entraîne une réduction de la résistance au choc : 3,88 kJ/m² pour 3 % de silice et 4,04 kJ/m² pour 5 %. Cette baisse peut s'expliquer par une plastification locale excessive au niveau de l'interphase, ou une interférence dans le réseau de greffage du silane, réduisant ainsi l'efficacité de l'ancrage mécanique entre la charge et la matrice [253, 255].

Globalement, ces résultats montrent que l'effet renforçant optimal est obtenu pour une formulation contenant 5 % de silice traitée à 2 % de silane, sans ajout d'acide stéarique.

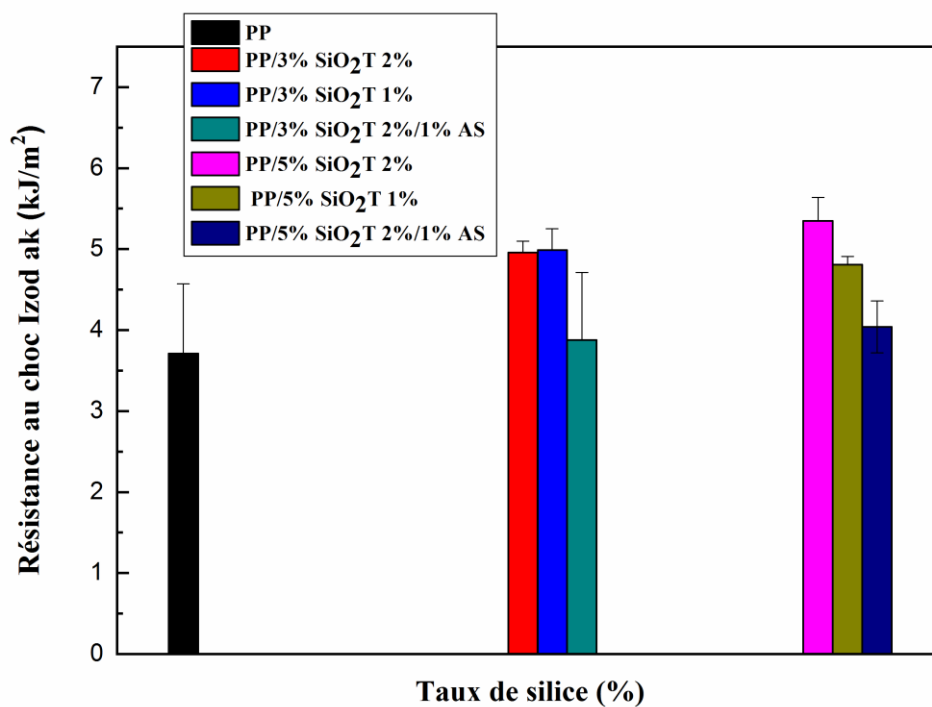


Figure VI.7 : Variation de la résistance au choc (Izod) des différents nanocomposites en fonction du taux de la silice traité (1%, 2%) et le taux d'AS.

Tableau VI.3 : Valeurs de la résistance au choc de PP et des nanocomposites.

Echantillons	a_k (kJ / m^2)
PP	3,71±0,86
PP / 3 % SiO_2 T (2%)	4,96±0,14
PP / 5 % SiO_2 T (2%)	5,35±0,29
PP / 3% SiO_2 T (1%)	4,99±0,26
PP / 5 % SiO_2 T (1%)	4,81±0,10
PP / 3% SiO_2 T (2%) / 1% AS	3,88±0,83
PP / 5% SiO_2 T (2%) / 1% AS	4,04±0,32

VI.2.3.2. Essai de traction

VI.2.3.2.1. Module d'élasticité

La figure ci-dessus illustre l'évolution du module d'élasticité E en fonction de la teneur de silice traitée par le silane en présence et absence de l'acide stéarique, pour différentes formulations de nanocomposites à base de polypropylène (PP).

L'introduction de 3 % de SiO_2 traitée au silane (2 %) entraîne une augmentation du module d'élasticité à 1,26 GPa, soit un gain de près de 12,5 %. Ce renforcement peut être expliqué par la combinaison de la rigidité des nanoparticules et de l'effet du silane, qui améliore l'adhésion interfaciale, permettant une dispersion uniforme des charges et un transfert efficace des contraintes dans la matrice.

En comparaison, le système PP/5 % SiO_2 traité au silane (2 %) présente un module légèrement inférieur de 1,21 GPa, soit une augmentation de 8 % par rapport au PP. Ce résultat suggère qu'à plus forte teneur en charge, une certaine saturation peut survenir, limitant les effets bénéfiques du renforcement mécanique. Ce phénomène pourrait être lié à une dispersion moins homogène ou à une interaction sous-optimale entre les charges et la matrice à cause de la forte concentration de particules.

L'incorporation de 1 % d'acide stéarique dans les formulations modifiées au silane présente un effet contrasté sur le module :

Pour la formulation à 3 % de SiO_2 traitée (2 %) avec 1 % d'acide stéarique, le module reste quasiment inchangé à 1,28 GPa, ce qui montre que l'effet lubrifiant modéré de l'acide stéarique n'altère pas significativement la rigidité globale du matériau. Au contraire, cela peut indiquer une meilleure dispersion des charges grâce au rôle de l'acide stéarique comme agent de régularisation interfaciale.

En ce qui concerne la formulation PP/5 % SiO_2 traitée (2 %) avec 1 % d'acide stéarique, le module atteint 1,16 GPa, soit une amélioration modérée d'environ 3,5 % par rapport au PP vierge (1,12 GPa). Ce résultat indique que, bien que l'ajout de silice et le traitement au silane contribuent au renforcement de la matrice, l'introduction de l'acide stéarique à ce niveau de charge semble atténuer l'effet positif attendu. Cela peut s'expliquer par un effet plastifiant de l'acide stéarique, susceptible de perturber les interactions interfaciales entre la matrice et les charges minérales, notamment à forte teneur en silice.

Le traitement de la silice avec 1 % de silane améliore encore la rigidité du matériau. Pour la formulation PP/3 % SiO₂ T (1 %), le module atteint 1,14 GPa, soit une légère amélioration de 2 % par rapport au PP vierge (1,12 GPa). Cette hausse modeste suggère que, bien que le traitement au silane favorise les interactions interfaciales charges/matrice, son effet à faible taux (1 %) et à faible teneur en silice (3 %) reste limité en termes de rigidité. Une optimisation du taux de silane ou une synergie avec un autre agent (comme l'acide stéarique) pourrait être nécessaire pour obtenir un effet renforçant plus marqué.

De façon similaire, la formulation PP/5 % SiO₂ T (1%) présente un module de 1,23 GPa, soit un gain d'environ 10 % par rapport au PP. Bien que l'effet soit un peu moins accentué qu'à 3 %, il reste supérieur à celui obtenu avec la même charge non traitée, confirmant l'efficacité du traitement silane à faible concentration.

En conclusion, les résultats obtenus confirment que le traitement de la silice au silane améliore globalement la rigidité des nanocomposites PP/SiO₂. Toutefois, l'introduction d'acide stéarique doit être soigneusement dosée : à faible teneur en silice (3 %), son effet peut être bénéfique, mais à charge plus élevée (5 %), il peut induire une diminution du module en raison de son comportement plastifiant, compromettant ainsi le gain mécanique attendu.

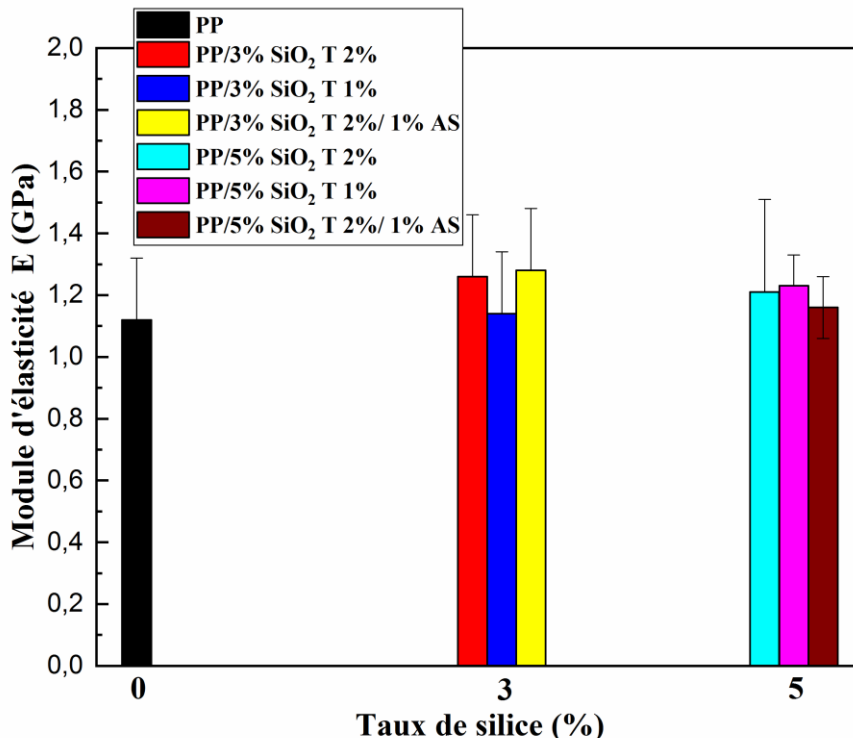


Figure VI.8: Module d'élasticité de PP et de différents nanocomposites en fonction du taux de la silice traité (1%, 2%) et le taux d'AS

VI.2.3.2.1. Contrainte

La figure IV.8 illustre la variation de la contrainte (σ), exprimée en MPa, en fonction des différentes formulations de nanocomposites de polypropylène (PP) intégrant de la silice traitée au silane (SiO_2 T), avec ou sans ajout d'acide stéarique (AS). Le PP constitue la formulation de référence, avec une contrainte moyenne de 23,59 MPa.

➤ L'incorporation de 3 % de SiO_2 traitée avec 2 % de silane, conduit à une légère diminution de la contrainte, qui atteint 22,73 MPa. Une tendance similaire est observée pour la formulation traitée avec 1 % de silane (22,40 MPa). Cette baisse, quoique modérée, suggère une interaction interfaciale limitée entre la charge et la matrice, probablement en raison d'une dispersion imparfaite.

➤ En revanche, l'ajout de 1 % d'AS à la formulation contenant 3 % de SiO_2 traitée (2 % silane) entraîne une augmentation importante de la contrainte maximale, atteignant 25,55 MPa, soit un gain de près de 8 % par rapport au PP et de plus de 12 % par rapport au même système sans AS. Cette amélioration traduit une meilleure compatibilité entre le propylène et la silice, grâce à l'effet lubrifiant et dispersant de l'acide stéarique, favorisant une meilleure transmission des contraintes mécaniques à l'interface.

➤ Lorsque la teneur en silice est augmentée à 5 %, les formulations contenant du silane (1 % ou 2 %) présentent des contraintes proches de celle du PP (23,33 MPa et 23,41 MPa, respectivement), indiquant un effet neutre à légèrement renforçant. Cela suggère une certaine efficacité du traitement de surface à ces concentrations, probablement en raison d'un équilibre entre la rigidité induite par les charges et leur dispersion dans la matrice.

➤ Toutefois, l'ajout de 1 % d'AS à la formulation PP/5 % SiO_2 traitée (2 % silane) entraîne une diminution marquée de la contrainte maximale (20,60 MPa). Ce comportement peut être attribué à une surcharge de surface ou à une dispersion sous optimale à forte teneur en charge, l'AS agissant ici potentiellement comme un plastifiant, réduisant l'adhésion interfaciale ou favorisant une microstructuration défavorable sous contrainte.

En résumé, l'effet de l'acide stéarique dépend étroitement de la teneur en charge et du taux de silane : il est bénéfique à faible teneur en silice, mais peut devenir contre-productif à des taux plus élevés, soulignant l'importance d'un équilibre formulationnel optimal pour maximiser les performances mécaniques des nanocomposites PP/ SiO_2 T.

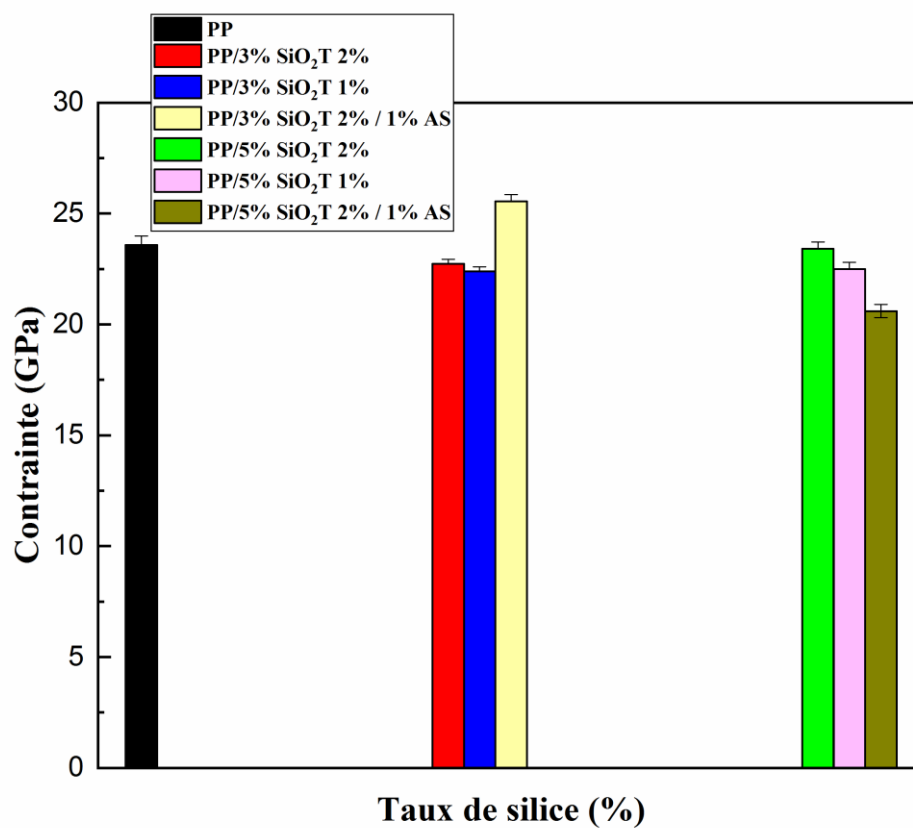


Figure VI.9: Variation de la contrainte du PP et de différents nanocomposites en fonction du taux de la silice traité (1%, 2%) et le taux d'AS.

Tableau VI.4 : Valeurs de la résistance à la traction de PP et des nanocomposites PP/SiO₂ traité (1%, 2%) et le taux d'AS.

	Module d'élasticité E (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m %	σ_r (MPa)	ϵ_r %
PP	1,12±0,2	23,59±0,4	7,7±0,2	22,82±0,4	7,8±0,2
PP/ 3% SiO₂ T (2%)	1,26±0,2	23,73±0,2	1,4±0,2	22,62±0,3	3,6±0,1
PP/ 3% SiO₂ T (1%)	1,14±0,3	22,40±0,2	3,8±0,3	22,05±0,1	4,0±0,2
PP/ 3% SiO₂ T (2%)/1%AS	1,28±0,2	25,55±0,3	5,2±0,2	24,51±0,1	4,6±0,2
PP/ 5% SiO₂ T (2%)	1,21±0,3	23,41±0,3	2±0,1	23,28±0,2	4,1±0,1
PP/5% SiO₂ T (1%)	1,23±0,1	22,50±0,3	1,6±0,3	22,33±0,2	3,8±0,3
PP/ 5% SiO₂ T (2%)/1%AS	1,16±0,1	20,6±0,3	1,4±0,3	15,10±0,2	3,2±0,3

VI.2.4. Etude thermique

VI.2.4.1. Caractérisation par analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des nanocomposites à base de polypropylène (PP) incorporant différents taux de silice fonctionnalisée par silane, avec ou sans acide stéarique (AS). Les paramètres caractéristiques extraits des courbes sont la température de début de décomposition (T_{dd}), la température maximale de décomposition (T_{dmax}), la température de fin de décomposition (T_{fd}), sans oublier les pourcentages de perte de masse et de masse résiduelle.

Les résultats indiquent que le traitement de la silice par le silane, même à faible taux (1 %), améliore la stabilité thermique des nanocomposites. L'échantillon PP/5 % SiO₂/1 % Silane présente la T_{dd} la plus élevée (373 °C) et un T_{dmax} à 492 °C, confirmant une meilleure interaction interfaciale et une structure plus thermiquement résistante [252, 253]. En revanche,

l'échantillon PP/3 % Si/2 % Silane/1 % AS présente la T_{dd} la plus basse (315 °C) et une perte de masse maximale (99,28 %), suggérant que l'ajout d'acide stéarique réduit la stabilité thermique, probablement en introduisant des éléments plus facilement dégradables et en plastifiant l'interphase polymère/charge [255].

De manière générale, la température maximale de décomposition (T_{dmax}) augmente avec le taux de silice, atteignant 497 °C dans l'échantillon PP/5 % Si/2 % Silane/1 % AS. Toutefois, cet échantillon conserve une masse résiduelle plus importante (2,601 %), ce qui peut être attribué à la présence accrue de charges minérales non décomposables. À l'opposé, la plus faible masse résiduelle (0,7571 %) est observée pour l'échantillon PP/3 % SiO₂/2 % Silane/1 % AS, ce qui indique soit une charge moindre, soit une perte plus complète des composants organiques [253].

Ces résultats confirment que l'augmentation du taux de silice, combinée à un traitement chimique adapté, permet d'améliorer la tenue thermique des nanocomposites, tandis que l'ajout d'AS, bien qu'utile pour la dispersion, tend à diminuer la stabilité thermique globale.

VI.2.4.1.1. Comparaison thermogravimétrique entre le PP vierge et les nanocomposites PP/silice traitée

L'analyse thermogravimétrique du polypropylène (PP) vierge montre une température de début de décomposition (T_{dd}) de 379 °C, une température maximale de décomposition (T_{dmax}) de 464 °C, et une fin de décomposition ($T_{fd max}$) à 489 °C, avec une perte de masse de 67 % et une masse résiduelle finale de 1 %. Ces valeurs servent de référence pour évaluer l'effet de l'incorporation de charges minérales fonctionnalisées et d'additifs sur la stabilité thermique du polypropylène.

L'ajout de silice traitée à 2 % silane a conduit à une réduction de la T_{dd} par rapport au PP (330 °C pour 3 % et 356,25 °C pour 5 %), mais à une augmentation nette de la masse résiduelle (1,78 % et 3,173 %, respectivement). Cela suggère que bien que le matériau commence à se dégrader plus tôt, sa structure est renforcée par la présence de silice, qui agit comme barrière thermique. La température maximale de décomposition (462,5–460 °C) reste très proche de celle du PP pur, confirmant que le cœur de la matrice polymère est préservé malgré la présence de charges [254].

Lorsque le taux de silane est abaissé à 1 %, on observe une hausse de la T_{dd} (360 °C pour 3 % de silice, 373 °C pour 5 %), ce qui peut être lié à une meilleure dispersion ou à une densité moindre de greffage favorisant la stabilité thermique initiale. Toutefois, la masse résiduelle diminue légèrement (jusqu'à 1,539 %), indiquant une combustion plus complète de

la matière organique.

L'effet de l'ajout d'acide stéarique (AS) à 1 % est clairement marqué par une baisse importante de la T_{dd} à 315 °C. Cela s'explique par le caractère plus facilement dégradabile de l'AS et sa possible interaction avec la matrice, entraînant une diminution de la stabilité thermique globale [255]. Néanmoins, dans le cas de l'échantillon PP/5%SiO₂ T/2%Silane/1%AS, T_{dmax} atteint 497 °C, ce qui montre une stabilisation thermique du cœur du nanocomposite malgré une décomposition plus précoce.

En somme, comparé au PP, l'ajout de silice fonctionnalisée améliore la résistance thermique résiduelle (augmentation de la masse restante après décomposition) et peut légèrement augmenter ou stabiliser T_{dmax} , surtout avec des taux élevés de charge (5 %) et des traitements au silane efficaces (2%). L'acide stéarique, en revanche, diminue significativement la température de début de dégradation, bien qu'il puisse jouer un rôle de plastifiant bénéfique à d'autres niveaux.

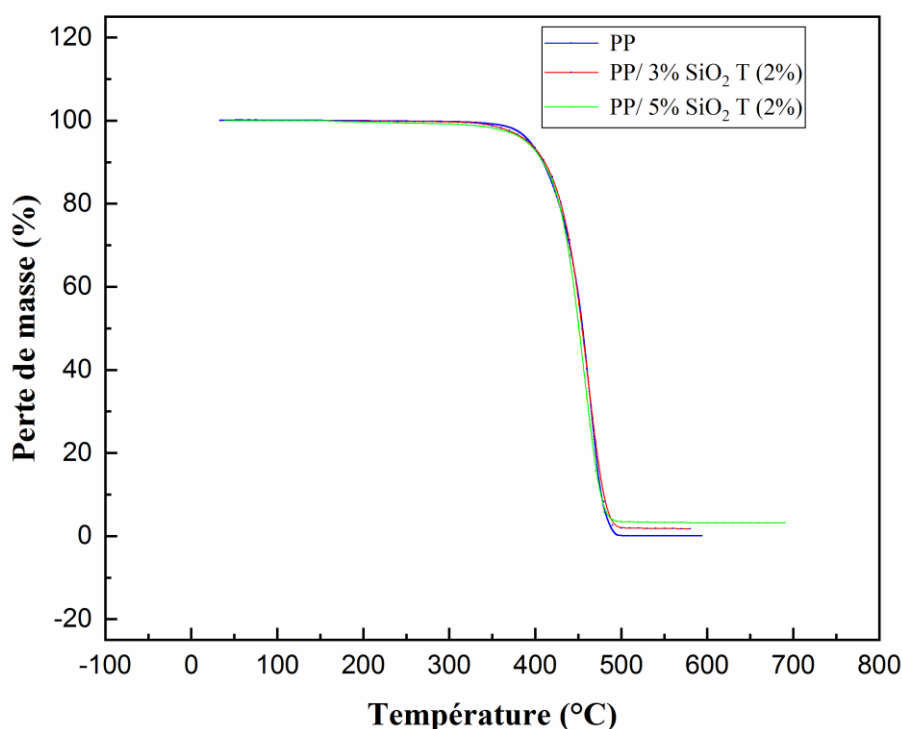


Figure VI.10: Thermogrammes ATG de PP et PP/ (3% et 5%) SiO₂ T 2%.

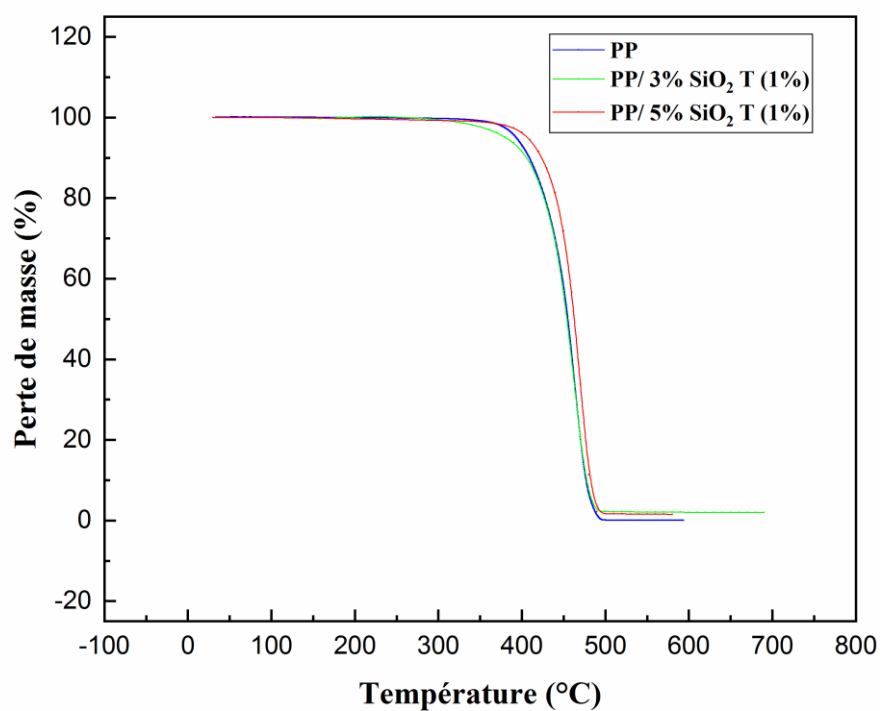


Figure VI.11: Thermogrammes ATG de PP et PP/(3% et 5%) SiO₂ T 1%.

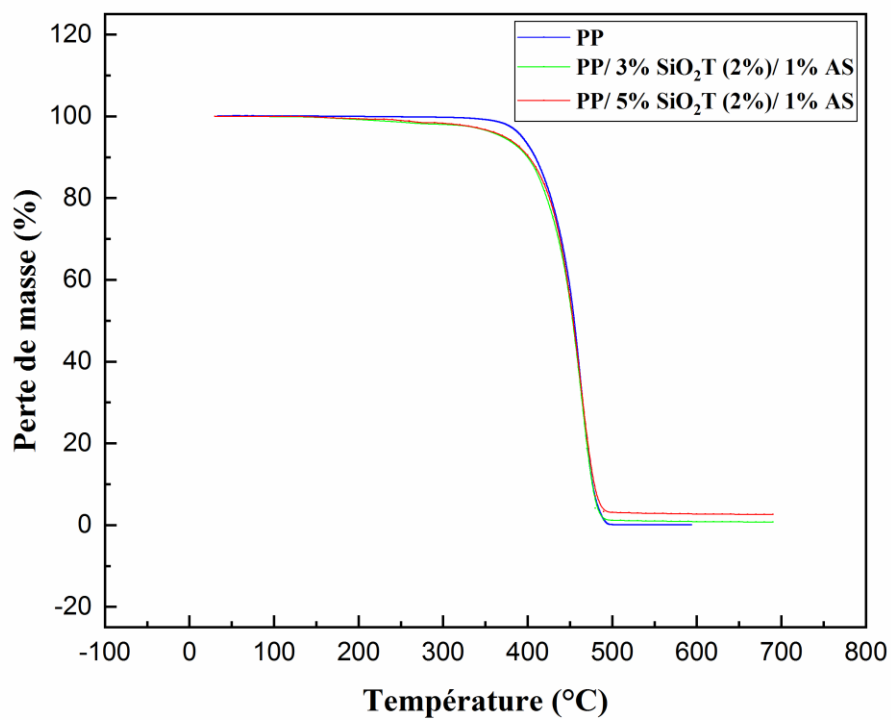


Figure VI.12: Thermogrammes ATG de PP et PP/ (3% et 5%) SiO₂ T 2% en présence de 1% AS.

Tableau VI.5 : Propriétés thermiques déterminées par ATG de PP et ses nanocomposites PP/SiO₂ traité.

	T_{dd} (C°)	T_{fd} (C°)	T_{dmax}(C°)	Perte de masse (%)	Masse résiduelles (%)
PP/3% Si T(2%)	330	500	462,5	98,23%	1,780%
PP/5% Si T(2%)	356,25	493,75	460	96,83%	3,173%
PP/3% Si T(1%)	360	490	465	97,98%	2,028%
PP/5% Si T(1%)	373	472	492	98,47%	1,539%
PP/3% Si T(2%)/1AS	315	485,5	470	99,28%	0,7571%
PP/5% Si T(2%)/1AS	315	470	497	97,40%	2,601%

VI.2.4.1.3 Analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) des nanocomposites PP/Silice traitée

La figure représente les courbes de dérivée thermogravimétrique (DTG) des nanocomposites à base de polypropylène (PP) contenant différents taux de silice traitée par le silane (1 % et 2 %), avec ou sans ajout d'acide stéarique (AS) à 1 %. Le but de cette analyse est déterminer l'effet de la charge traitée, du l'agent d'interface, et de l'additif sur la stabilité thermique des matériaux.

Toutes les courbes présentent un seul pic majeur autour de 450–500 °C, ce qui indique un mécanisme principal unique de dégradation thermique, attribué à la décomposition du squelette polymère du polypropylène. Ce comportement est typique d'un processus de dégradation homogène, comme rapporté dans la littérature pour les polymères semi-cristallins [256].

VI.2.4.1.3.1. Effet du taux de silane

La superposition des courbes indique clairement que l'augmentation du taux de silane de 1 % à 2 % déplace légèrement la température maximale de dégradation (T_{dmax}) vers des valeurs supérieures. Cette augmentation de la stabilité thermique, expliquée par une meilleure compatibilité interfaciale entre la matrice et les particules de silice traitées, qui limitent les mouvements des chaînes polymères et ralentissent la cinétique de dégradation thermique [254].

VI.2.4.1.3.2. Effet de la teneur en silice

Entre les formulations à 3 % et 5 % de silice, une faible amélioration de la stabilité thermique est également observée pour les composites à plus forte teneur en silice. Cela est dû à l'effet barrière des charges minérales, qui retardent la diffusion de l'oxygène et la propagation de la dégradation thermique [255].

VI.2.4.1.3.3. Effet de l'acide stéarique

L'ajout de 1 % d'acide stéarique améliore encore la température de décomposition thermique maximale par rapport aux formulations sans AS a peu 6 °C pour 3% silice traité a 2 % et 33 °C pour 5 % silice traité à 2%, preuve d'une stabilité thermique importante du cœur de composite [353]. Toutefois, l'impact reste modéré, confirmant que l'AS agi principalement à l'interface sans altérer radicalement la structure thermique globale du matériau.

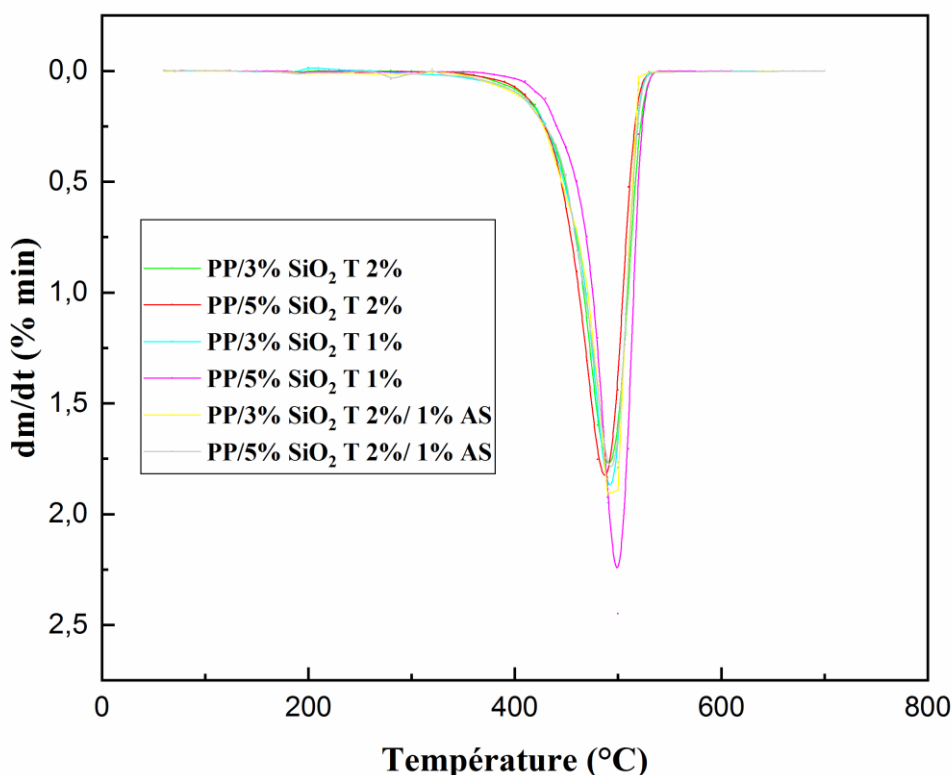


Figure VI.13 : Thermogrammes DTG du PP/SiO₂ traitée en présence ou absence d'AS.

VI.2.4.2. Indice de fluidité

L'indice de fluidité (IF, en g/10 min) est un indicateur clé du comportement rhéologique des matériaux polymères en phase fondue. Il reflète la facilité d'écoulement sous contrainte thermique et permet d'évaluer indirectement la viscosité. L'analyse comparative des différentes formulations de nanocomposites à base de polypropylène (PP) renforcés par de la silice traitée révèle des tendances significatives influencées par le taux de charge, le traitement de surface au silane et la présence d'acide stéarique.

La figure suivante présente les résultats obtenus pour l'indice de fluidité. Le polypropylène possède un indice de fluidité élevé (~22 g/10 min), ce qui reflète une faible viscosité en phase fondue et une grande mobilité des chaînes macromoléculaires.

L'ajout de silice traitée, même à faible taux (3 %), entraîne une légère augmentation de l'IF, comme observé pour la formulation PP/3 % SiO₂ T(2 %) dont l'IF est de 22,143 g/10 min. Cette variation minime indique que, à ce faible taux de charge et avec un traitement de surface efficace, la structure fondue du polymère reste peu affectée. En revanche, une baisse plus nette est observée lorsque le taux de traitement au silane est réduit à 1 % : l'IF chute alors à 17,263 g/10 min. Cette diminution traduit une augmentation de la viscosité, principalement due à l'entrave mécanique exercée par les nanoparticules sur le glissement des chaînes polymères pendant la phase fondue.

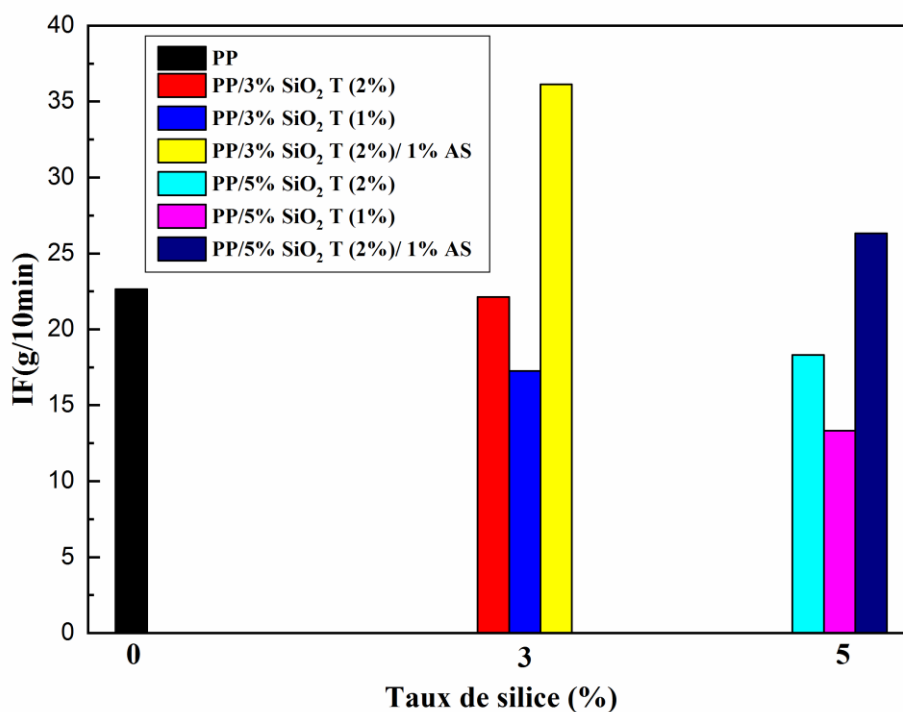
Cependant, à 5 % de silice, la diminution de l'IF devient plus marquée, en particulier pour les formulations contenant de la silice traitée en présence de l'acide stéarique. La formulation PP/5%SiO₂ T/(1%) présente l'IF le plus bas, révélant une viscosité significativement accrue, conséquence d'une interphase renforcée entre la charge et la matrice, induisant une meilleure dispersion de la charge et une restriction plus efficace de la mobilité moléculaire.

L'ajout de 1 % d'acide stéarique (AS) dans les formulations contenant 2 % de silane modifie radicalement le comportement : l'IF augmente à 36,129 g/10 min pour PP/3 % SiO₂ T (2 %)/1 % AS, et à 26,314 g/10 min pour PP/5 % SiO₂ T (2 %)/1 % AS. Cette augmentation significative suggère un effet lubrifiant ou plastifiant de l'AS, favorisant l'écoulement du polymère fondu malgré la présence de charges minérales.

L'IF diminue avec l'augmentation du taux de silice. Les formulations les plus visqueuses, notamment PP/5 % SiO₂/2 % silane/1 % AS, révèlent une structuration renforcée, favorable à des applications nécessitant une meilleure résistance mécanique, ajustement des paramètres de transformation, lié à la viscosité élevée des matériaux en état fondu.

Tableau VI.6 : Valeurs de l'indice de fluidité de PP et des nanocomposites PP/ SiO₂ T.

Echantillons	IF (g/10 min)
PP	22
PP /3 % SiO ₂ T (2%)	22,143
PP /3 % SiO ₂ T (1%)	17,263
PP /3% SiO ₂ T (2%)/1% AS	36,129
PP /5% SiO ₂ T (2%)	18,324
PP /5% SiO ₂ T (1%)	13,318
PP /5% SiO ₂ T (2%)/1% AS	26,314

**Figure VI.14 :** Indice de fluidité des différents échantillons PP et de ses nanocomposites en présence ou absence d'AS.

VI.3. Conclusion

L'ensemble des analyses structurales, morphologiques, mécaniques, thermiques et rhéologiques réalisées sur les nanocomposites à base de polypropylène (PP) renforcés par de la silice traitée au silane, avec ou sans ajout d'acide stéarique, démontre l'influence majeure de la qualité de l'interface entre le polymère et la charge sur les performances globales des matériaux.

L'analyse IRTF a confirmé le greffage efficace du silane sur la silice par l'apparition de bandes caractéristiques (C–H, Si–O–Si), et la consommation des silanols libres, traduisant une interfacialité améliorée. L'observation MEB a validé la meilleure dispersion des charges pour les formulations contenant 2 % de silane, tandis que les formulations avec acide stéarique ont montré une morphologie plus homogène, mais avec une interaction charge/matrice légèrement affaiblie.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que :

Le traitement de la silice avec 2 % de silane améliore considérablement la dispersion de la silice au sein de la matrice PP, en réduisant l'agglomération et en favorisant l'adhésion interfaciale.

L'ajout de 1 % d'acide stéarique (AS) tend à fluidifier l'interphase, favorisant une dispersion homogène, notamment à faible taux de silane.

L'ajout de silice traitée augmente le module d'élasticité, confirmant un renforcement mécanique. Le système PP/5 % SiO₂ T 2 % Silane présente les meilleures performances (module élevé et résistance accrue).

L'acide stéarique diminue légèrement la contrainte à rupture, traduisant un effet plastifiant. Le couple 5 % SiO₂ T 2 % Silane /1 % AS offre un bon équilibre entre rigidité et ductilité.

La résistance à choc montre une amélioration la plus notable avec les formulations contenant AS, en particulier PP/5 % SiO₂ T 2 % Silane/1 % AS, où le choc est le plus élevé. Cela confirme que l'acide stéarique, en agissant comme lubrifiant interfacial, absorbe et dissipe mieux l'énergie des chocs.

L'incorporation de silice traitée au silane augmente la température maximale de décomposition (T_{dmax}), signe d'une meilleure tenue thermique. Le système PP/5 % SiO₂ T 2 % Silane/1 % AS atteint 497 °C, soit bien au-dessus du PP (464 °C).

Température de début de dégradation peut baisser avec l'AS (jusqu'à 315 °C), confirmant un déclenchement plus précoce de la dégradation dû à la nature facilement oxydable de l'AS.

Enfin l'étude de l'indice de fluidité démontre que le traitement de la silice avec 2 % de silane améliore modérément l'écoulement du PP, grâce à une meilleure compatibilité charge-matrice. En revanche, un traitement réduit à 1 % augmente la viscosité, limitant la fluidité. L'ajout de 1 % d'acide stéarique entraîne une nette hausse de l'IF, traduisant un effet lubrifiant interfacial qui facilite l'écoulement du polymère fondu. Ainsi, la formulation PP/3 % SiO₂ T (2 %) / 1 % AS offre le meilleur compromis entre fluidité et bonne dispersion, idéale pour les procédés de transformation.

La silice traitée au silane (surtout à 2 %) renforce la matrice PP sur les plans mécanique et thermique, en améliorant la dispersion et l'adhésion interfaciale.

L'ajout d'acide stéarique améliore la résistance aux chocs et la fluidité en phase fondue, au détriment partiel de la stabilité thermique et de la résistance à la traction.

Le système PP/5 % SiO₂ T 2% Silane/1 % AS présente les performances globales les plus équilibrées : bonne stabilité thermique ($T_{\text{dmax}} = 497$ °C), excellente résistance à l'impact, rigidité accrue et bonne aptitude à l'écoulement, ce qui en fait une formulation optimale pour des applications structurales avec des contraintes thermomécaniques modérées.

Perspectives

Perspectives

Les résultats obtenus dans cette thèse ouvrent plusieurs perspectives de recherche et de développement. En premier lieu, l'optimisation fine des taux de silice fumée, de l'agent de couplage silane (HDTMS) et de l'agent d'interface (acide stéarique) pourrait être approfondie afin d'identifier des formulations encore plus performantes, notamment en termes de compromis entre propriétés mécaniques, thermiques et aptitude à la mise en œuvre industrielle.

Par ailleurs, l'étude pourrait être étendue à d'autres agents de couplage silanes présentant des fonctionnalités chimiques différentes, afin d'évaluer leur efficacité comparative sur les interactions interfaciales et la structuration de l'interphase dans les matrices polyoléfiniques. L'impact de la modification de surface de la silice sur les propriétés à long terme, telles que le vieillissement thermique, le vieillissement environnemental ou la résistance au fluage, constitue également une perspective importante.

En outre, le recours à d'autres techniques de caractérisation microscopique permettrait d'approfondir l'analyse de la morphologie et de l'état de dispersion des nanoparticules de silice au sein de la matrice polymère. Des méthodes telles que la microscopie électronique en transmission (MET) ou la microscopie à force atomique (AFM) offriraient une visualisation plus fine de l'interphase et des interactions charge-matrice à l'échelle nanométrique. Parallèlement, l'intégration de tests physiques complémentaires, tels que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour l'étude de la cristallinité, l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour l'évaluation du comportement viscoélastique, ainsi que des mesures de granulométrie, permettrait d'établir des corrélations plus précises entre structure, dispersion et performances mécaniques et thermiques des nanocomposites.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1]: H. Zou, S. Wu et al., « Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications », *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol. 108(35), pp. 3893–3957.
- [2]: B. Di Credico, E. Manzini, « Silica nanoparticles self-assembly process in polymer composites: Towards advanced materials », *Ceramics International*, 2023, vol. 49(16), pp. 26165–26181.
- [3]: H. Li, B. Cheng et al., « Recent research progress and advanced applications of silica/polymer nanocomposites », *Nanotechnology Reviews*, 2022, vol. 11(2), pp. 2928–2964.
- [4]: K. Boonsomwong, A.C. Genix et al., « Rejuvenating the structure and rheological properties of silica nanocomposites based on natural rubber », *Polymer*, 2020, vol. 189, pp. 122168.
- [5]: C. Chevigny et al., « "Wet-to-Dry" Conformational Transition of Polymer Layers Grafted to Nanoparticles in Nanocomposite », *Macromolecules*, 2010, vol. 43(1), pp. 4833–4837.
- [6]: G. Baeza, A.C. Genix et al., « Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM », *Macromolecules*, 2013, vol. 46, pp. 317–329.
- [7]: J. Perez, « Matériaux non cristallins et science du désordre », Presses polytechniques romandes, 2001.
- [8]: M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000, vol. 28(1–2), pp. 1–63.
- [9]: S.C. Tjong, « Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, vol. 53(3–4), pp. 73–197.
- [10]: J. Jancar, J.F. Douglas et al., « Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites », *Polymer*, 2010, vol. 51(15), pp. 3321–3343.
- [11]: R. Corriu, T. A. Nguyen, « Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux », Éditions de l'École Polytechnique, Paris, 2008.
- [12]: E. Reynaud, T. Jouen et al., « Nanofillers in polymeric matrix: A study on the mechanical properties of silica/polymer nanocomposites », *Polymer*, 2001, vol. 42(21), pp. 8759–8768.
- [13]: Y. Zheng, S.C. Wong et al., « Electrical conductivity of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, vol. 33(9), pp. 1063–1069.
- [14]: J.W. Gilman, « Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites », *Applied Clay Science*, 1999, vol. 15(1–2), pp. 31–49.
- [15]: C. Sanchez, B. Julián et al., « Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites », *Journal of Materials Chemistry*, 2005, vol. 15(35–36), pp. 3559–3592.
- [16]: F.A. dos Santos, A. R. Machado, K. Nozaki et al., « Development and characterization of hybrid biopolymer/cellulose/silica nanostructured materials and their characterization by NMR relaxometry », *Polímeros, Revista Brasileira de Polímeros*, 2015, vol. 25(4), pp. 392–401.
- [17]: M. Dupeux, « Aide-mémoire: Science des matériaux », Dunod, Paris, 2004, pp. 276–277.

- [18]: D.A. Steenkamer, J.L. Sullivan, « On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material », *Composites Part B: Engineering*, 1998, vol. 29(6), pp. 745–752.
- [19]: R. Hsissou, R. Seghiri et al., « Polymer composite materials: A comprehensive review », *Composite Structures*, 2021, vol. 262, pp. 113640.
- [20]: H.-H. Kausch, N. Heymans, « Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [21]: A. Golbang, M. H. N. Famili, et al., « A method for quantitative characterization of agglomeration degree in nanocomposites », *Composites Science and Technology*, 2017, vol. 145, pp. 181–186.
- [22]: J.-B. Donnet, R. C. Bansal et al., « Carbon Black », Marcel Dekker, 1993.
- [23]: Y. Zare, K. Y. Rhee et al., « Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites », *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 122, pp. 41–46.
- [24]: J. Feng, S. R. Venna et al., « Interactions at the interface of polymer matrix–filler particle composites », *Polymer*, 2016, vol. 103, pp. 189–195.
- [25]: E. Chabert et al., « Filler–filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites », *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 381(1–2), pp. 320–330.
- [26]: S. Boutaleb et al., « Micromechanics-based modelling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites », *International Journal of Solids and Structures*, 2009, vol. 46(7–8), pp. 1716–1726.
- [27]: A. Adnan, C. T. Sun et al., « A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites », *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67(3–4), pp. 348–356.
- [28]: Z. Yu, B. Li, P. Zhang et al., « Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages », *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 184, pp. 214–220.
- [29]: F. Chen, G. Hableel et al., « Multifunctional nanomedicine with silica: Role of silica in nanoparticles for theranostic, imaging, and drug monitoring », *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 521, pp. 261–279.
- [30]: K. Song, « Progress in Rubber Nanocomposites », Woodhead Publishing, 2017.
- [31]: R.P. Bagwe, C. Yang, et al., « Optimization of dye-loaded silica nanoparticles for bioimaging », *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108(25), pp. 9215–9220.
- [32]: S. A. Mirmohammadi, S. Sadjadi et al., « Electrical and electromagnetic properties of CNT/polymer composites », in *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers*, 2018, chap. 10, pp. 233–258.
- [33]: A. Pantano, « Mechanical properties of CNT/polymer composites », in *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers*, 2018, chap. 9, pp. 201–232.
- [34]: Y. Cui, S. I. Kundalwal et al., « Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites », *Carbon*, 2016, vol. 98, pp. 313–333.

- [35]: M. Terrones, A. Jorio, et al., « New direction in nanotube science », *Materials Today*, 2004, vol. 7(10), pp. 30–45.
- [36]: S. S. Ray, M. Okamoto, « Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing », *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28(11), pp. 1539–1641.
- [37]: T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, « Polymer–Clay Nanocomposites », Wiley-Interscience, 2000.
- [38]: A. K. Geim, K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nature Materials*, 2007, vol. 6(3), pp. 183–191.
- [39]: S. Stankovich, D. A. Dikin et al., « Graphene-based composite materials », *Nature*, 2006, vol. 442(7100), pp. 282–287.
- [40]: M. Feldmann, H.-P. Heim et al., « Influence of process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites using a twin-screw extruder », *Composites Part A*, 2016, vol. 83, pp. 113–119.
- [41]: M.Z. Rong, M.Q. Zhang et al., «Structure–property relationships in polymer/silica nanocomposites», *Polymer International*, 2004, vol. 53, pp. 176–183.
- [42]: M. Feldmann, « Effects of injection moulding temperature on the mechanical properties and morphology of polypropylene–cellulose fibre composites », *Composites Part A*, 2016, vol. 87, pp. 146–152.
- [43]: P. H. T. Vollenberg, D. Heikens, « Particle reinforced polymers: Mechanical properties and structure», *Polymer*, 1989, vol. 30(9), pp. 1656–1662.
- [44]: J.X. Li, J. Wu et al., « Effect of maleated polypropylene on the properties of polypropylene/clay nanocomposites », *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 6953–6937.
- [45]: C.M. Chan, J. Wu et al., « Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites », *Polymer*, 2002, vol. 43(10), pp. 2981–2992.
- [46]: R.A. Vaia et H.D. Wagner, « Framework for nanocomposites », *Materials Today*, 2004, vol. 7(11), pp. 32–37.
- [47]: V. Mittal, «Polymer nanocomposite materials: Applications in transportation, energy and environmental remediation», CRC Press, 2011.
- [48]: D.R. Paul et L.M. Robeson, « Polymer nanotechnology: Nanocomposites », *Polymer*, 2008, vol. 49(15), pp. 3187–3204.
- [49]: S. Pavlidou et C.D. Papaspyrides, « A review on polymer–layered silicate nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33(12), pp. 1119–1198.
- [50]: F. Hussain, M. Hojjati et al., « Polymer–matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: An overview », *Journal of Composite Materials*, 2006, vol. 40(17), pp. 1511–1575.
- [51]: T.H. Zhou, W.H. Ruan et al., « Effect of grafting on silica-reinforced composites », *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, pp. 2297–2302.
- [52]: A. Tuteja, P.M. Duxbury et al., « Multifunctional nanocomposites with reduced viscosity », *Macromolecules*, 2007, vol. 40, pp. 9427–9434.

- [53]: A. Bansal, H. Yang et al., « Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films », *Nature Materials*, 2005, vol. 4, pp. 693–698.
- [54]: C. Zhang, L.J. Lee, « Poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization », *Macromolecules*, 2001, vol. 34, pp. 4098–4103.
- [55]: J. Jordan, K.I. Jacob et al., « Experimental trends in polymer nanocomposites — a review », *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 393, pp. 1–11.
- [56]: B.J. Ash, J. Stone et al., « Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites », *Polymer Composites*, 2002, vol. 23, pp. 1014–1025.
- [57]: B.J. Ash, L.S. Schadler et al., « Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites », *Materials Letters*, 2002, vol. 55, pp. 83–87.
- [58]: S. Jain, H. Goossens et al., « Effect of in situ prepared silica nanoparticles on non-isothermal crystallization of polypropylene », *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 8805–8818.
- [59]: H. Yang, X. Liu et al., « Preparation and characterization of polyamide 6/silica nanocomposites via in situ polymerization », *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 70(1), pp. 1–7.
- [60]: B.J. Ash, R.W. Siegel et al., « Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites », *Materials Letters*, 2001, vol. 55(1–2), pp. 83–87.
- [61]: R.W. Siegel, E. Hu et al., « Nanostructure science and technology: a worldwide study », *National Science and Technology Council*, 1993.
- [62]: S. Jain, H. Goossens et al., « Polypropylene/silica nanocomposites via in situ sol–gel method: Morphology and mechanical properties », *Polymer*, 2005, vol. 46(19), pp. 7941–7950.
- [63]: H. Zhang, Z. Zhang et al., « Improved mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nanoclay: Effect of surface modification and dispersion », *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 165, pp. 252–260.
- [64]: A. Payne, « The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates », *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, vol. 6, pp. 57–63.
- [65]: F. Starr, T. Schröder, et al., « Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultra-thin films », *Macromolecules*, 2003, vol. 36(2), pp. 593–602.
- [66]: R. Wagener, T. Reisinger, « A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites », *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 7513–7518.
- [67]: S.S. Sternstein, A.J. Zhu, « Reinforcement mechanism of nanofilled polymer melts as elucidated by nonlinear viscoelastic behavior », *Macromolecules*, 2002, vol. 35(19), pp. 7262–7273.
- [68]: E.P. Giannelis, « Polymer layered silicate nanocomposites », *Advanced Materials*, 1996, vol. 8(1), pp. 29–35.
- [69]: Y. Li, H. Shimizu, « Improvement in toughness of polypropylene by melt blending with poly(ethylene terephthalate) nanofibrils », *Polymer*, 2009, vol. 50(18), pp. 4295–4301.

- [70]: I. Khan, K. Saeed et al., « Nanoparticles: Properties, applications and toxicities », *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, vol. 12(7), pp. 908–931.
- [71]: M. Roco, C. Mirkin et al., « Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: Summary of International Study », *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, vol. 13(3), pp. 897–919.
- [72]: Y. Li, H. Shimizu, « Conductive polymer composites with nanofillers », *Progress in Polymer Science*, 2009, vol. 34(7), pp. 603–626.
- [73]: C. Sanchez, P. Belleville et al., « Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market », *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40(2), pp. 696–753.
- [74]: K. Kato, E. Uchida, et al., « Polymer surfaces prepared by immobilizing bioactive molecules », *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 73, pp. 1–56.
- [75]: H.J. Kim, J.H. Leen et al., « Mechanical and barrier properties of polymer nanocomposites reinforced with surface-modified nanofillers », *Composites Part B: Engineering*, 2020, vol. 194, pp. 108065.
- [76]: J. Wu, H. Xu et al., « Nanostructured hybrid materials for advanced applications », *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, pp. 1806459.
- [77]: J.W. Rhim, H.M. Park et al., « Bio-nanocomposites for food packaging applications », *Food Chemistry*, 2013, vol. 136, pp. 1490–1496.
- [78]: A.R. Boccaccini, S. Keim et al., « Electrophoretic deposition of biomaterials », *Materials Today*, 2010, vol. 13(3), pp. 24–32.
- [79]: G. Oberdörster, E. Oberdörster et al., « Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles », *Environmental Health Perspectives*, 2005, vol. 113(7), pp. 823–839.
- [80]: M.C. Roco, « Nanotechnology: Convergence with modern biology and medicine », *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, vol. 14(3), pp. 337–376.
- [81]: H. Gleiter, « Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure », *Acta Materialia*, 2000, vol. 48(1), pp. 1–29.
- [82]: C. Schütz, M. Agthe et al., « From hydrogels to aerogels: comparing the structure and mechanical properties of nanocellulose–silica nanocomposite networks prepared by freeze-drying and supercritical drying », *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 11386–11393.
- [83]: H. Bouwmeester, S. Dekkers et al., « Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production », *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, vol. 53(1), pp. 52–62.
- [84]: A. Arora, G.W. Padua, « Nanocomposites in food packaging », *Journal of Food Science*, 2010, vol. 75(1), pp. 43–49.
- [85]: J. Klebark, G. Reichenauer et al., « High surface area silica aerogels prepared by ambient pressure drying », *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 285, pp. 283–290.
- [86]: A.C. Pierre, A. Rigacci, « SiO₂ aerogels », in : M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.), *Aerogels Handbook*, Springer, 2006.

- [87]: C.J. Brinker, G.W. Scherer, «Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing», Academic Press, 1990.
- [88]: L.L. Hench, J.K. West, « The sol-gel process », Chemical Reviews, 1990, vol. 90(1), pp. 33–72.
- [89]: J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, « Sol-gel chemistry of transition metal oxides », Progress in Solid State Chemistry, 2001, vol. 18(4), pp. 259–341.
- [90]: G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez et al., « Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures », Chemical Reviews, 2002, vol. 102(11), pp. 4093–4138.
- [91]: E. Yilmaz, M. Yilmaz, « The methyl functionality of monolithic silica xerogels synthesized via the co-gelation approach combined with surface silylation », Gels, 2023, vol. 9(1), pp.33.
- [92]: C. Sanchez, J. Livage et al., « Chemical modification of alkoxide precursors », Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, vol. 100(1–3), pp. 65–76.
- [93]: R.K. Iler, « The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry of Silica», Wiley, 1979.
- [94]: C.J. Brinker, G.W. Scherer, «Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing», Academic Press, 1990.
- [95]: I.I. Slowing, B.G. Trewyn et al., « Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications », Advanced Functional Materials, 2008, vol. 17(8), pp. 1225–1236.
- [96]: Q. He, Z. Zhang et al., « In vivo biodistribution and urinary excretion of mesoporous silica nanoparticles: effects of particle size and PEGylation », Biomaterials, 2011, vol. 32(6), pp. 1657–1668.
- [97]: W.A. Deer, R.A. Howie et al., «An Introduction to the Rock-Forming Minerals» (2e éd.), Longman, 1992.
- [98]: R.J. Hemley, C.T. Prewitt, « Silica at high pressure », in: P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs (Eds.), Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications, Mineralogical Society of America, 1994, pp. 41–81.
- [99]: L. Levien, C.T. Prewitt, D.J. Weidner, « Structure and elastic properties of quartz at pressure », American Mineralogist, 1980, vol. 65(9–10), pp. 920–930.
- [100]: R.W.G. Wyckoff, « Crystal Structures» (vol. 1), Interscience Publishers, 1963.
- [101]: P.J. Heaney, C.T. Prewitt et al., «Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications», Mineralogical Society of America, 1994.
- [102]: A. P. Legrand, « The Surface Properties of Silicas », CRC Press, Boca Raton, 2020, ISBN: 978-0-367-42316-4.
- [103]: L. T. Zhuravlev, « The surface chemistry of amorphous silica », Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, vol. 173(1–3), pp. 1–38.
- [104]: A. C. Pierre, G. M. Pajonk, « Chemistry of aerogels and their applications », Chemical Reviews,

2002, vol. 102(11), pp. 4243–4265.

[105]: M. M. Rahman, V. Padavettan, « Synthesis of silica nanoparticles by sol–gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica–polymer nanocomposites – A review », *Journal of Nanomaterials*, 2012, article ID 132424, pp. 1–15.

[106] : C. Roux, « Caractérisation in situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise à un cisaillement », Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.

[107]: H. Barthel, F. Brühne, « Silica », *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007, vol. 33, pp. 1–53.

[108]: H. Barthel, M. Boehmer, J. Weis, « Silica, precipitated », dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2005.

[109]: Kirk-Othmer, « *Encyclopedia of Chemical Technology* », 5^e éd., Wiley-Interscience, 2001.

[110]: E. Papirer, « *Adsorption on Silica Surfaces* », Marcel Dekker, 2000.

[111]: S. Wolff, « Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers », *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, vol. 69(3), pp. 325–346.

[112]: J.-B. Donnet, R. C. Bansal et al., « *Carbon Black: Science and Technology* », 2^e éd., CRC Press, 1998.

[113]: A. A. Barhoum, M. Bahgat et al., « Synthesis, morphology, and surface properties of silica nanoparticles produced by arc and plasma methods », *Ceramics International*, 2020, vol. 46(15), pp. 24381–24389.

[114]: W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, « Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range », *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 26(1), pp. 62–69.

[115]: I. A. Rahman, V. Padavettan, « Preparation of silica nanoparticles by sol–gel method and their applications in industrial and biomedical fields », *Journal of Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, pp. 132424.

[116]: A. K. Van Helden, J. W. Jansen et al., « Preparation and characterization of monodisperse colloidal silica dispersions in nonaqueous solvents », *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, vol. 81(2), pp. 354–368.

[117]: C. W. Sinton, R. P. Von Herzen et al., « High-purity fused silica for electronic applications », *Journal of Materials Science*, 1974, vol. 9(9), pp. 1323–1332.

[118]: P. W. McMillan, « *Glass-Ceramics* », Academic Press, 2002.

[119]: H. Barthel, L. Rösch et J. Weis, « Fumed silica: Production, properties, and applications », *Organosilicon Chemistry*, 1996, vol. 41, pp. 1–38.

[120]: C. Gauthier, E. Reynaud, R. Vassoille et L. Ladouce-Stelandre, « Interphase in polymer nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 2004, vol. 29(9), pp. 835–873.

- [121]: R. A. Vaia et E. P. Giannelis, « Polymer nanocomposites: Status and opportunities », *MRS Bulletin*, 2001, vol. 26(5), pp. 394–401.
- [122]: E. P. Plueddemann, « Silane coupling agents », Springer Science & Business Media, 1991.
- [123]: T. Tanaka, G. C. Montanari et R. Mülhaupt, « Multicore model for polymer nanocomposites », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2005, vol. 11(5), pp. 763–784.
- [124]: A. Teissonnière, « Structuration de revêtements polymères photopolymérisables pour de nouvelles surfaces glissantes », Thèse de doctorat, 2023.
- [125]: J. Péra, J. Ambroise, M. Chababbet, « Use of silica fume and slag in concrete », *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29(3), pp. 379–387.
- [126]: P. K. Mehta, « Pozzolan and Cementitious Materials », Gordon and Breach Science Publishers, 1986.
- [127]: H. A. Toutanji, T. El-Korchi, « Performance of silica fume cementitious systems exposed to magnesium sulfate attack », *Cement and Concrete Research*, 1996, vol. 26(4), pp. 523–530.
- [128]: A. Aït-Mokhtar, O. Amiri et al., « Effect of silica fume on the durability of cementitious materials », *Materials and Structures*, 2002, vol. 35(4), pp. 198–204.
- [129]: C. P. Tripp, M. L. Hair, « An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica », *Langmuir*, 1995, vol. 11(4), pp. 1215–1219.
- [130]: J. Paya, J. Monzó et al., « Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in Portland cement pastes », *Cement and Concrete Research*, 1995, vol. 25(3), pp. 623–636.
- [130]: Y. H. Cheng, R. F. Feldman, « Influence of silica fume densification on the strength of Portland cement pastes », *Cement and Concrete Research*, 1985, vol. 15(3), pp. 465–472.
- [131]: M. N. Soutsos, T. T. Le et al., « Flexural performance of fibre reinforced concrete made with steel and synthetic fibres », *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25(6), pp. 3197–3206.
- [132]: M. J. López-Manchado, R. Verdejo et al., « Effect of surface treatment on nanoparticle dispersion and mechanical reinforcement in polymer nanocomposites », *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 181, pp. 107695.
- [133]: G. Kickelbick, « The Role of Silane Coupling Agents in Polymer Nanocomposites », *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 246, pp. 122841.
- [134]: Z. Zhou, S. Wu, J. Yu, Q. Zhang, « Surface treatment of silica nanoparticles for stable and homogenous polymer nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91(6), pp. 3339–3346.
- [135]: M. Dielh, « Surface modification of silica for enhanced reinforcement in rubber matrices », *Rubber Chemistry and Technology*, 2005, vol. 78(3), pp. 567–583.
- [136]: A. Hunsche, A. Wehmeier, H. D. Lehmann, « Kinetics of silica silanization with organosilanes », *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1997, vol. 50(12), pp. 881–887.

- [137]: A. Hunsche, A. Wehmeier, H. D. Lehmann, « Surface modification of silica: Determination of reaction rates and mechanisms », *Macromolecular Symposia*, 1998, vol. 132(1), pp. 85–96.
- [138]: Y. Xie, H. Pan et al., « In situ polymerization approach for preparing polymer nanocomposites: Mechanism, structure, and properties », *Progress in Polymer Science*, 2022, vol. 129, pp. 101555.
- [139]: R. A. Shakoor, M. A. Al-Maadeed et al., « Effect of nanoparticle dispersion on the mechanical and thermal properties of polymer nanocomposites », *Materials & Design*, 2014, vol. 56, pp. 374–383.
- [140]: C. Sanchez, P. Belleville et al., « Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market », *Chemical Society Reviews*, 2005, vol. 40(2), pp. 696–753.
- [141]: M. Avella, M. E. Errico et al., « Preparation and properties of clay-reinforced polymeric nanocomposites based on polycaprolactone and poly(vinyl alcohol) », *Polymer International*, 2001, vol. 50(5), pp. 636–641.
- [142]: B. Chen, J. R. G. Evans et al., « Organoclay–polymer nanocomposites: preparation, characterization and mechanical properties », *Journal of Materials Chemistry*, 2006, vol. 16(14), pp. 1374–1381.
- [143]: H. Liu, L. Zhang et al., « Thermo-mechanical properties of polymer/silica nanocomposites », *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69(3–4), pp. 478–484.
- [144]: C. Sanchez, P. Belleville et al., « Molecular design of hybrid organic–inorganic materials for micro- and nanotechnologies », *Chemical Society Reviews*, 2005, vol. 34(5), pp. 684–707.
- [145]: H. Liu, J. He et al., « Preparation and properties of silica/polymer nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 2010, vol. 35(9), pp. 1131–1171.
- [146]: A. C. Lua, F. Y. Lau et al., « Thermal stability of polyimide–silica hybrid membranes », *Journal of Membrane Science*, 2004, vol. 240(1–2), pp. 215–224.
- [147]: A. Vivet, « Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules », Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2012.
- [148]: X. Zhou, R. K. Y. Li et al., « Thermal behavior of PMMA composites filled with silica nanoparticles », *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 104(1), pp. 332–337.
- [149]: G. Kraus, « Reinforcement of elastomers by particulate fillers », *Rubber Chemistry and Technology*, 2001, vol. 74(2), pp. 385–404.
- [150]: H. Kim, J. Lee et al., « Toughening of UV-curable epoxy–acrylate composites by incorporation of nanosilica », *Polymer*, 2008, vol. 49(2), pp. 226–232.
- [151]: M. J. Ford, M. C. Desai et al., « Nanosilica modification and its effect on the abrasion resistance of UV-cured acrylate networks », *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 124(2), pp. 1076–1083.
- [152]: J. Katz, « Studies on powder flow and packing behavior », *Powder Technology*, 1987, vol. 50, pp. 137–142.
- [153]: H. C. Yang et al., « Silica-reinforced polymer nanocomposites », *Polymer*, 2004, vol. 45(15), pp.

5151–5157.

[154]: K. Kasseh et al., « Structure and properties of silica-filled polymer systems », *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, vol. 204(4), pp. 529–538.

[155]: H. Ishida, « Reinforcement of polymers with silane-treated glass fibers », *Polymer Engineering & Science*, 1978, vol. 18(8), pp. 530–536.

[156]: Y. Ou et al., « Shear behavior of polymer/silica nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 59(6), pp. 961–966.

[157]: Z. S. Petrovic et al., « Structure and properties of polyurethane/silica nanocomposites », *Polymer*, 2000, vol. 41(8), pp. 2709–2718.

[158]: A. Dutta et al., « Thermal degradation of polymer–silica nanocomposites », *Polymer*, 1994, vol. 35(21), pp. 4481–4487.

[159]: M. Sumita et al., « Influence of filler dispersion on properties of polymer composites », *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1982–1984.

[160] : E. Reynaud, « Étude des nanocomposites polymères/silice », Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), 2001.

[161]: B. Arkles, « Tailoring Surfaces with Silanes », Gelest Inc., 2006.

[162]: C. J. Brinker, G. W. Scherer, « Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing », Academic Press, 1990.

[163]: E. P. Plueddemann, « Silane Coupling Agents » (2^e éd.), Springer, 1991.

[164]: L. T. Zhuravlev, « The Surface Chemistry of Amorphous Silica », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, vol. 173(1–3), pp. 1–38.

[165]: B. Arkles, « Chemistry and Applications of Organofunctional Silanes », *Journal of Macromolecular Science: Polymer Reviews*, 1977, vol. 17(2), pp. 277–304.

[166]: H. Barthel, M. Boehmer, J. Weis, « Silica, Precipitated », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2005.

[167]: A. C. Pierre, G. M. Pajonk, « Chemistry of Aerogels and Their Applications », *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, pp. 4243–4265.

[168]: J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, « Sol–Gel Chemistry of Transition Metal Oxides », *Progress in Solid State Chemistry*, 1988, vol. 18(4), pp. 259–312.

[169]: M. N. Belgacem, A. Gandini, « Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources », Elsevier, 2008.

[170]: R. J. P. Corriu, D. Leclercq, « Recent Developments of the Sol–Gel Process », *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996, vol. 35(13–14), pp. 1420–1436.

[171]: J. Choi, H. Kim, K. Kim, « Kinetics of Silane Hydrolysis in Mixed Solvents », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, vol. 22(1), pp. 39–45.

[172]: S. S. Ray, M. Okamoto, « Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing », *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28(11), pp. 1539–1641.

[173]: E. Papirer, « Adsorption on Silica Surfaces », Marcel Dekker, New York, 2000.

[174]: G. Kickelbick, « Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications », Wiley-VCH, 2007.

[175]: M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000, vol. 28(1–2), pp. 1–63.

[176]: H. Kim, J. Lee et al., « Toughening of UV-Curable Epoxy-Acrylate Composites by Incorporation of Nanosilica », *Polymer*, 2008, vol. 49(2), pp. 226–232.

[177]: Z. Zhou, S. Wu et al., « Surface Treatment of Silica Nanoparticles for Stable and Homogeneous Polymer Nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91(6), pp. 3339–3346.

[178]: Q. Zhang, Y. Yin et al., « The Effect of Nanosilica Surface Modification on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites », *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 129(1–2), pp. 293–298.

[179]: R. A. Vaia, H. D. Wagner, « Framework for Nanocomposites », *Materials Today*, 2004, vol. 7(11), pp. 32–37.

[180]: S. C. Tjong, « Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, vol. 53(3–4), pp. 73–197.

[181]: X. Meng, D. O'Hare et al., « Surface immobilization strategies for the development of electrochemical nucleic acid sensors », *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, vol. 237, pp. 115440.

[182]: S. N. Nawab, M. S. Islam et al., « Recent Advances in Polypropylene-Based Nanocomposites: Properties, Processing, and Applications », *Polymer Composites*, 2021, vol. 42(5), pp. 2431–2452.

[183]: D. R. Paul, L. M. Robeson, « Polymer nanotechnology: Nanocomposites », *Polymer*, 2008, vol. 49(15), pp. 3187–3204.

[184]: S. M. Zebarjad, A. R. Taheri et al., « Structure and properties of high-density polyethylene (HDPE) reinforced with nanoparticles: A review », *Composites Part B: Engineering*, 2018, vol. 151, pp. 222–240.

[185]: R. A. Vaia, H. D. Wagner, « Framework for nanocomposites », *Materials Today*, 2004, vol. 7(11), pp. 32–37.

[186]: S. C. Tjong, « Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites », *Materials Science*

and Engineering: R: Reports, 2006, vol. 53(3–4), pp. 73–197.

[187]: V. Mittal, « Polymer Nanocomposite Materials: Applications in Transportation, Aerospace and Defense », CRC Press, Boca Raton, 2011.

[188]: S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, 2008, vol. 33(12), pp. 1119–1198.

[189]: C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, « Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market », Chemical Society Reviews, 2011, vol. 40(2), pp. 696–753.

[190]: M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000, vol. 28(1–2), pp. 1–63.

[191]: C. Zilg, R. Thomann et al., « Morphology and properties of nanoscale SiO₂-filled polypropylene composites prepared by in situ polymerization with metallocene catalysts », Macromolecular Materials and Engineering, 2000, vol. 279(1), pp. 63–73.

[192]: S. C. George, S. Thomas, « Polymer blends and composites », Advances in Polymer Technology, 2001.

[193]: KONTOPOULOU, M., Applied Polymer Processing: Principles and Modeling, Hoboken, John Wiley & Sons, 2011.

[194]: L. A. Utracki, «Polymer Blends Handbook», Dordrecht, Springer, 2004.

[195]: D. L. Pavia, G. M. Lampman et al., «Introduction to Spectroscopy», 5^e éd., Boston, Cengage Learning, 2015.

[196]: B. C. Smith, «Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach», Boca Raton, CRC Press, 2011.

[197]: P. R. Griffiths, J. A. De Haseth, «Fourier Transform Infrared Spectrometry», 2^e éd., Hoboken, Wiley-Interscience, 2007.

[198]: R. M. Silverstein, F. X. Webster et al., «Spectrometric Identification of Organic Compounds», 8^e éd., Hoboken, Wiley, 2014.

[199]: J. I. Goldstein, D. E. Newbury et al., «Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis», 4^e éd., New York, Springer, 2018.

[200]: R. F. Egerton, «Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM», New York, Springer, 2005.

[201]: L. Reimer, «Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, 2^e éd., Berlin, Springer, 1998.

[202]: D. B. Williams, C. B. Carter, «Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science», 2^e éd., New York, Springer, 2009.

[203]: A. Boerboom, C. H. M. van der Werf et al., « High-Resolution Scanning Electron Microscopy of

Polymer Materials », Journal of Materials Science, 2013, vol. 48(6), pp. 2437–2450.

[204]: Z. Tadmor, C. G. Gogos, «Principles of Polymer Processing», 2^e éd., Hoboken, Wiley-Interscience, 2006.

[205]: T. A. Osswald, J. P. Hernández-Ortiz, «Polymer Processing: Modeling and Simulation», Munich, Hanser Publishers, 2006.

[206]: G. Menges, W. Michaeli et al., « How to Assess the Melt Flow Index of Plastics », in Plastics Materials, 4^e éd., Munich, Hanser, 2001.

[207]: ISO 1133, «Plastics – Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and the Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics», Organisation internationale de normalisation, 2011.

[208]: F. Rodriguez, C. Cohen et al., «Principles of Polymer Systems», 6^e éd., Boca Raton, CRC Press, 2015.

[209]: M. E. Brown, « Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications», Dordrecht, Springer, 2001.

[210]: S. Vyazovkin, A. K. Burnham et al., « ICTAC Kinetics Committee Recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », Thermochimica Acta, 2014, vol. 590, pp. 1–23.

[211]: K. Pielichowski, J. Njuguna, « Thermal Degradation of Polymeric Materials», Shrewsbury, Rapra Technology, 2005.

[212]: A. B. Strong, Plastics: « Materials and Processing», 3^e éd., Upper Saddle River, Pearson Prentice Hall, 2006.

[213]: K. P. Menard, «Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction», 2^e éd., Boca Raton, CRC Press, 2008.

[214] G. Wypych, « Handbook of Material Weathering», 4^e éd., Toronto, ChemTec Publishing, 2012.

[215]: T. A. Osswald, G. Menges, «Material Science of Polymers for Engineers», 3^e éd., Munich, Hanser Publishers, 2012.

[216]: N. R. Rao, J. K. Smith et al., « Étude spectroscopique FTIR de la silice : mise en évidence des groupes silanol et de l'eau adsorbée », Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, vol. 41(2), pp. 129–137.

[217]: R. K. Iler, «The Chemistry of Silica», New York, Wiley-Interscience, 1979.

[218]: R. M. Silverstein, F. X. Webster et al., «Spectrometric Identification of Organic Compounds», 7^e éd., New York, John Wiley & Sons, 2005.

[219]: J. Wang, Q. Li, Y. Zhang et al., « FTIR characterization of silica networks in nanocomposites: Analysis of Si–O–Si and Si–OH vibrations », Journal of Applied Polymer Science, 2014, vol. 131(4), pp. 39987.

[220]: X. Shi, R. Rosa et al., « On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium », Langmuir, 2010, vol. 26(11), pp. 8474–8482.

[221]: J. Yang, Y. Wang et al., « Effect of silica dispersion on the mechanical properties of

polypropylene/silica nanocomposites », *Polymer Testing*, 2004, vol. 23(8), pp. 1023–1029.

[222]: S. Wu, H. Zou et al., « Effect of stearic acid as an interface agent on the dispersion and properties of polypropylene/silica nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 108(35), pp. 3893–3957.

[223]: Y. S. Thio, A. S. Argon et al., « Micromechanical modelling and fracture behaviour of isotactic polypropylene/calcium carbonate nanocomposites », *Polymer*, 2004, vol. 45(9), pp. 3139–3149.

[224]: A. Hernandez, A. Delgado et al., « Stearic acid as an interface modifier and lubricant in PP/bentonite nanocomposites: Effects on mechanical properties », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, vol. 5(7), pp. 1123–1129.

[225]: F. Zoukrami, N. Haddaoui et al., « Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in a polypropylene matrix », *Polymer International*, 2008, vol. 57, pp. 756–763.

[226]: L. Goettler, « Overview of property development in layered silicate polymer nanocomposites », *Annual Technical Conference of Society of Plastics Engineers*, 2005, vol. 146, pp. 1980–1982.

[227]: S. Ray, M. Bousmina, « Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: Greening the 21st century materials world », *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50, pp. 962–1079.

[228]: M. Zanetti, P. Bracco et al., « Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites », *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 85, pp. 657–665.

[229]: B. C. Smith, «Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach», CRC Press, 1998.

[230]: N. B. Colthup, L. H. Daly et al., «Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy», 3^e éd., Academic Press, 1990.

[231]: C. N. R. Rao, S. V. Bhat et al., « Infrared and Raman spectroscopy of silica and related materials », *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42(10), pp. 3683–3694.

[232]: RAO C. N. R., BHAT S. V. et al., « Infrared and Raman Spectroscopy of Silica and Related Materials », *Journal of Materials Science*, vol. 42, no 10, 2007, pp. 3683–3694.

[233]: D. L. Pavia, G. M. Lampman et al., «Introduction to Spectroscopy», 5^e éd., Cengage Learning, 2015.

[234]: R. K. Iler, «The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry of Silica», Wiley, New York, 1979.

[235]: J. Wang, Y. Liu, et al., « Infrared Spectroscopy Study of Silica Surface Modification », *Applied Surface Science*, 2014, vol. 305, pp. 344–351.

[236]: Y. Yang, H. Peng, et al., « Influence of Silica Agglomeration on the Mechanical Properties of Polyethylene/Silica Nanocomposites », *Polymer*, 2004, vol. 45(9), pp. 3139–3149.

[237]: J. Ceamanos, J. F. Mastral, et al., « Kinetics of Pyrolysis of High-Density Polyethylene: Comparison of Isothermal and Dynamic Experiments », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, vol. 65(2), pp. 93–110.

[238]: S. Ghosh, et al., « Influence of Nano-Silica on the Thermal and Mechanical Properties of

Polyethylene », *Polymer Composites*, 2012, vol. 33, pp. 1970–1978.

[239]: S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, « A Review on Polymer–Layered Silicate Nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, pp. 1119–1198.

[240]: S. C. Tjong, « Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, vol. 53, pp. 73–197.

[241]: LI Y., SHIMIZU H., « Improvement in toughness of polypropylene through β -crystal formation and nano-silica dispersion », *Polymer*, vol. 50, 2009, pp. 4546–4550.

[242]: V. Mittal, «Interface Science and Technology: Polymer Nanocomposite Interfaces», Elsevier, 2011.

[243]: M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer–Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000, vol. 28, pp. 1–63.

[244]: J. Jancar, et al., « Effect of Nanoparticles on Polymer Melt Rheology », *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, pp. 891–896.

[245]: L. Zhao, et al., « Mechanical Properties and Structure of HDPE/SiO₂ Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization », *Polymer Testing*, 2010, vol. 29, pp. 363–368.

[246]: D. R. Paul, L. M. Robeson, « Polymer Nanotechnology: Nanocomposites », *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 3187–3204.

[247]: S. S. Ray, M. Okamoto, « Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing », *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, pp. 1539–1641.

[248]: L. Tzounis, et al., « Tailored Mechanical Performance and Melt Processability of PEHD Nanocomposites with Hydrophobically Modified SiO₂ Nanoparticles », *Polymer Composites*, 2020, vol. 41(7), pp. 2810–2821.

[250]: R. A. Vaia, H. D. Wagner, « Framework for Nanocomposites », *MRS Bulletin*, 2004, vol. 29, pp. 328–334.

[251]: J. Feng, S. R. Venna et al., « Interactions at the Interface of Polymer Matrix–Filler Particle Composites », *Polymer*, 2016, vol. 103, pp. 189–195.

[251]: A. Adnan, C. T. Sun et al., « A Molecular Dynamics Simulation Study to Investigate the Effect of Filler Size on Elastic Properties of Polymer Nanocomposites », *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67(3–4), pp. 348–356.

[252]: S. Vyazovkin, A. K. Burnham et al., « ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data », *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520(1–2), pp. 1–19.

[253]: T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, «Polymer-Clay Nanocomposites», Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, New York, 2000.

[254]: V. Mittal (éd.), «Surface Modification of Nanoparticles for Targeted Drug Delivery», Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.

- [255]: L. Tzounis, M. Liebscher et al., « Influence of Silane Surface Treatment and Compatibilizer on the Structure–Property Relationship of Polypropylene/Silica Nanocomposites », *Composites Part B: Engineering*, 2020, vol. 183, 107665.
- [256]: Y. Cao, H. Li et al., « Surface Modification of Silica Nanoparticles with Long-Chain Silanes: Effect of Chain Length on Structure and Properties », *Applied Surface Science*, 2018, vol. 455, pp. 748–756.
- [257]: J.-B. Donnet, R. C. Bansal et al., «Carbon Black», Marcel Dekker, New York, 1993.
- [258]: Y. Zare, K. Y. Rhee et al., « Influences of Nanoparticles Aggregation/Agglomeration on the Interfacial/Interphase and Tensile Properties of Nanocomposites », *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 122, pp. 41–46.