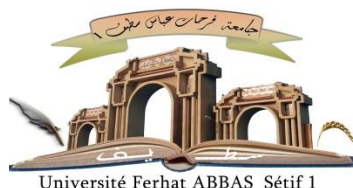


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

BAHLOULI Safieddine

THÈME

**Elaboration, Compatibilisation et Caractérisation de Systèmes Nanocomposites à
base de Polyoléfine/Polyamide66/Charge, cas du système: PP/PA66/CaCO₃**

Soutenue le: 04/11/2021 devant le Jury:

BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif 1	Président
HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif 1	Directeur de thèse
BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas-Sétif 1	Examineur
DADACHE Derradji	M.C.A	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi-BBA	Examineur
HELLATI Abdelhak	M.C.A	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi-BBA	Examineur
BAOUZ Touffik	M.C.A	Univ- Abderrahmane Mira-Béjaia	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens dans un premier temps à grandement remercier mon directeur de thèse et encadreur, **Professeur Nacerddine HADDAOUI**, directeur du laboratoire physico chimie des hauts polymères **LPCHP** de l'université Ferhat ABBES Sétif -1 pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son aide à des moments clés de ma thèse, à ses précieux conseils au cours de ces années de thèse. Son excellent encadrement et son dévouement m'ont permis de mener ces travaux à terme, je le remercie pour sa patience et son humour toujours présents ainsi que pour ces qualités humaines. Je lui dois enfin la culture scientifique que j'ai pu acquérir durant mes années d'études et durant ces travaux de thèse. *Merci.....*

Je tiens également à remercier **Professeur Djafer BENACHOUR**, d'avoir accepté d'examiner mon travail ainsi que pour m'avoir fait honneur d'être président de mon jury de thèse. C'est un honneur pour moi. *Merci.....*

J'adresse mes sincères remerciements à : **Mohamed Tahar BENANIBA**, Professeur à l'université de Sétif 1, **Derradji DADACHE**, Maitre de conférence 'A' à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- Bordj Bou Arreridj, **Abdelhak HELLATI**, Maitre de conférence 'A' à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- Bordj Bou Arreridj, **Touffik BAOUZ**, Maitre de conférence 'A' à l'université Abderrahmane MIRA- Béjaia de m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'évaluer mon travail . *Merci.....*

Je souhaiterai également remercier le Docteur et collègue au travail **Azzedine MAKHLOUF** de m'avoir aider à la réalisation des différents tests et pour son aide à la conception de cet thèse. *Merci.....*

Je pense particulièrement aux deux **Monsieurs: monsieur, Abdelhakim BENMIKIDECHE**, responsable du hall de chimie et **monsieur, Moncef KHITAS**, technicien au laboratoire des matériaux polymères multiphasiques pour leur disponibilité à tout moment ainsi que pour leurs efforts et conseils afin d'accomplir les différentes formulations. *Merci.....*

LISTE DES FIGURES

- FIGURE I.1 :** Représentation du nombre possible d'arrangements
- FIGURE I.2 :** Morphologie des mélanges a) particulaire de 1 dans 2, b) bicontinue, c) particulaire de 2 dans 1
- FIGURE I.3 :** Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires
- FIGURE I.4 :** Schéma de l'effet limitant du compatibilisant sur le drainage de la matrice entre deux gouttes
- FIGURE I.5 :** Évolution du diamètre moyen le long d'un axe bi-vis pour un débit donné et trois vitesses de rotation des vis
- FIGURE I.6 :** Photographies au MEB du diamètre d'un mélange de (PP/EVA) réalisé à deux débits: a) 1 kg.h^{-1} et b) 5 kg.h^{-1}
- FIGURE I.7 :** Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère a bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange
- FIGURE I.8 :** Positionnement d'un copolymères compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymères statistique
- FIGURE I.9 :** Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface
- FIGURE I.10 :** Exemples de réactions chimiques classiquement utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères immiscibles
- FIGURE I.11 :** Illustration de l'influence de la nature des chaînes réactives sur la structure de l'interphase cas d'un mélange
- FIGURE I.12 :** Schéma expliquant la suppression de la coalescence dû à la couche de copolymères situés à l'interface
- FIGURE I.13 :** Les deux mécanismes proposés par (a) Milner et Xi mettant en jeu la force de Marangoni et par (b) Sundararaj et Macosko concernant la répulsion stérique
- FIGURE I.14 :** Schéma de Macosko et al. proposant un mécanisme de développement de la morphologie au cours d'un mélange à l'état fondu
- FIGURE I.15 :** Formule chimique du Polypropylène PP
- FIGURE I.16 :** Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique du Polypropylène
- FIGURE I.17 :** Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique
- FIGURE I.18 :** Structure chimique de Polyamide 66
- FIGURE I.19 :** Modèles de repliements de chaînes a) rentrée des chaînes dans les sites adjacents, b) rentrée des chaînes dans les sites les plus éloignés, c) macromolécules appartenant à plusieurs cristallites voisines et traversant des zones moins ordonnées
- FIGURE I.20 :** Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du polyamide 66 massif
- FIGURE I.21 :** Courbe contrainte-allongement en traction à 23°C de PA66 non chargés, à différentes teneurs en eau absorbée (% en masse)
- FIGURE I.22 :** Variation du module de flexion de différents polyamides en fonction du taux d'humidité de l'air ambiant dans lequel les PA sont en équilibre
- FIGURE I.23 :** Variation du module d'élasticité en fonction de la température
- FIGURE I.24 :** Courbes contrainte déformation, issues d'essais de traction réalisés à différentes températures, pour un thermoplastique semi cristallin (PA 66 sec) Vitesse d'essai $=1\text{ mm/min}$
- FIGURE I.25 :** Contrainte en fonction de la déformation pour un PP, un PA66 et un mélange PP/PA66 (75/25)

- FIGURE I.26 :** Micrographie SEM d'un mélange PP/PA à 20% de PP
- FIGURE I.27 :** Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique
- FIGURE I.28 :** Compatibilisation du PP et du PA par réaction du PP-g-MA sur le PA
- FIGURE I.29 :** Structure chimique du polypropylène greffé acide acrylique
- FIGURE I.30:** Compatibilisation par un copolymère tribloc
- FIGURE I.31 :** Micrographies des surfaces rompues a) rupture parallèle, b) rupture perpendiculaire à l'écoulement. A) sans compatibilisant, B) avec compatibilisant
- FIGURE I.32:** Morphologie du mélange sans compatibilisant (PP/PA) 75/25
- FIGURE I.33 :** a) Mélange contenant 2,5% de LAC b) Mélange contenant 2,5% de HAC23
- FIGURE I.34 :** Renforcement de l'interface du mélange
- FIGURE I.35 :** Courbes contrainte-déformation pour les mélanges (PA/PP) compatibilisés par un PP-g-MA a) Faiblement fonctionnalisé b) Fortement fonctionnalisé
- FIGURE I.36 :** Effet du compatibilisant sur les différents mélanges (PA/PP)
- FIGURE I.37 :** Axe de gauche: évolution de la fraction de granulés de PA6 non fondus W/W0 en fonction du temps, de mélange Axe de droite: évolution de la fraction en poids de PA6 non fondu dans le mélange sans compatibilisant en fonction du temps de mélange
- FIGURE II.1 :** Matériau composite
- FIGURE II.2 :** Pourcentage du volume de la particule A occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10nm) en fonction du diamètre de la particule A
- FIGURE II.3:** Représentation schématique des différents types de structure : (a) bonne distribution et mauvaise dispersion (b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion (c) mauvaise distribution et bonne dispersion (d) bonne distribution et bonne dispersion
- FIGURE II.4:** Les différentes échelles de taille de CaCO_3
- FIGURE II.5 :** (a) matériau homogène à toutes les échelles, (b) objet fractal
- FIGURE II.6 :** Différentes variétés de carbonate de calcium: A) CCP calcite rhomboédrique, B) CC calcite scalénoédrique, C) CCP aragonite orthorhombique et D) CCN
- FIGURE II.7 :** Formule chimique de l'acide stéarique
- FIGURE II.8 :** Schéma de la procédure d'enrobage de CCP par un stéarate de sodium
- FIGURE II.9 :** Schémas illustrant selon Thomas et Fekete, le traitement de surface d'un CaCO_3 par un acide gras
- FIGURE II.10 :** Nanocomposites ABS/ CaCO_3 (20% en masse): A) cliché MEB et B) carte EDX de l'élément calcium associé au cliché MEB
- FIGURE II.11 :** Clichés de microscopie électronique à balayage de nanocomposites synthétisés par voie solvant avec (a) 15 % en masse de CaCO_3 et (b) 30% en masse
- FIGURE II.12 :** Schéma de préparation d'un nanocomposite à base de carbonate de calcium par polymérisation in situ
- FIGURE II.13:** Clichés MEB des composites PMMA/ CaCO_3 chargés à 4% (a) et 6% en masse (b)
- FIGURE II.14 :** Cliché TEM des nanoparticules composite de PS/ CaCO_3
- FIGURE III.1 :** Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH)

- FIGURE III.2 :** Peroxyde de dicumyle (DCP)
- FIGURE III.3 :** Principales voies de décomposition du peroxyde de dicumyle
- FIGURE III.4 :** Organigramme du traitement des nano- CaCO_3 par l'acide stéarique
- FIGURE III.5 :** Schéma du plastographe-PLASTI-CORDER et photo des rotors
- FIGURE III.6 :** Description de la méthodologie expérimentale
- FIGURE III.7 :** Schéma d'un four de DSC
- FIGURE III.8 :** Schéma du principe de diffraction des rayons X
- FIGURE III.9 :** Illustration de la déformation
- FIGURE III.10 :** Définition de la déformation
- FIGURE III.11 :** Test de CHAPPY avec Entaille
- FIGURE III.12 :** Appareil de mesure de l'indice de fluidité
- FIGURE IV.1 :** Spectres Infrarouge du (a) Polypropylène et du (b) Polypropylène greffé anhydride maléique
- FIGURE IV.2 :** Thermogrammes ATG des polyoléfines pures et des polyoléfines greffées anhydride maléique
- FIGURE IV.3 :** Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de polypropylène greffé en comparaison avec les polypropylène pur
- FIGURE IV.4 :** Spectre Infrarouge du Polyamide 66
- FIGURE IV.5 :** Spectre Infrarouge du (PP/PA 66)
- FIGURE IV.6 :** Spectre Infrarouge du (PP/PA66/PP-g-MAH)
- FIGURE IV.7 :** Mécanisme des réactions possibles entre le PP, PA66 et PP-g-MAH
- FIGURE IV.8 :** Spectres infrarouge (a) CaCO_3 brute, (b) CaCO_3 traitée
- FIGURE IV.9 :** Spectre Infrarouge du CaCO_3 traitée avec l'acide stéarique/PA66
- FIGURE IV.10 :** Mécanisme des réactions possibles entre CaCO_3 traitée par l'acide stéarique et PA66
- FIGURE IV.11 :** Comportement mécaniques en traction des différents matériaux
- FIGURE IV.12 :** Modules de Young E du PP, PA66 et (PP/PA66)
- FIGURE IV.13 :** Variation du module relative du mélange (PP/PA66) en fonction de taux de CaCO_3 brute
- FIGURE IV.14 :** Variation du module relative du mélange (PP/PA66) en fonction de taux de CaCO_3 traitée
- FIGURE IV.15 :** Variation du module relative du mélange (PP/PA6/PP-g-MAH) en fonction de taux de CaCO_3 brute
- FIGURE IV.16 :** Variation du module relative du mélange (PP/PA66/PP-g-MAH) en fonction de taux de CaCO_3 traitée
- FIGURE IV.17 :** Récapitulatif de la variation du module de Young des différents nanocomposites
- FIGURE IV.18 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture fonction des constituants du mélange (PP/PA66)

- FIGURE IV.19 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture des nanocomposite (PP/PA66/CaCO₃) (0 ,1, 3, 5 et 7%) brute
- FIGURE IV.20 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture des nanocomposite (PP/PA66/CaCO₃) (0 ,1, 3, 5 et 7%) traitée
- FIGURE IV.21 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture des nanocomposite (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) (0 ,1, 3, 5 et 7%) brute
- FIGURE IV.22 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture des nanocomposite (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) (0 ,1, 3, 5 et 7%) traitée
- FIGURE IV.23 :** Récapitulatif de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents nanocomposites
- FIGURE IV.24 :** Récapitulatif de la variation de la déformation à la rupture des différents mélanges
- FIGURE IV.25 :** Résistance aux chocs du PP , PA66 et (PP/PA66
- FIGURE IV.26 :** Résistance aux chocs du (PP/PA66) et (PP/PA66/PP-g-MAH)
- FIGURE IV.27 :** Résistance aux chocs des nanocomposite (PP/PA66/CaCO₃) à charge brute et traitée
- FIGURE IV.28 :** Résistance aux chocs des nanocomposite (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) à charge brute et traité
- FIGURE IV.29 :** Courbe ATG CaCO₃ brute et traitée
- FIGURE IV.30 :** Courbes ATG des composite (PP/PA66) et (PP/PA66/CaCO₃)
- FIGURE IV.31 :** Courbe ATG des composites (PP/PA66/PP-g-MAH) (PP/PA66/PP-g-MAH/5% CaCO₃)
- FIGURE IV.32 :** Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de PP/PA66 et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) non traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.33 :** Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de (PP/PA66) et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.34 :** Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de (PP/PA66 /PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) non traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.35 :** Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de (PP/PA66 /PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.36 :** Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66) et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) brute, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.37 :** Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66) et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.38 :** Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66/PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) brute, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.
- FIGURE IV.39 :** Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de

(PP/PA66/PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

FIGURE IV.40 : Diffractogrammes des matériaux PP, PA66 et (PP/PA66)

FIGURE IV.41 : DRX CaCO₃ traitée

FIGURE IV.42 : Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/nano-CaCO₃) brute

FIGURE IV.43 : Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/nano-CaCO₃) modifiés

FIGURE IV.44 : Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/nano-CaCO₃) brute

FIGURE IV.45 : Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/nano-CaCO₃) modifiés

FIGURE IV.46 : Effet d'incorporation du compatibilisant PP-g-MAH sur l'indice de fluidité (PP/PA66)

FIGURE IV.47 : Effet d'incorporation des nano-CaCO₃ brute et traitée sur l'indice de fluidité du mélange (PP/PA66)

FIGURE IV.48 : Effet d'incorporation des nano-CaCO₃ brute et traitée sur l'indice de fluidité du mélange (PP/PA66/PP-g-MAH)

FIGURE IV.49 : Morphologie des mélanges (PP/PA66) (x3000)

FIGURE IV.50 : Morphologie des mélanges PP/PA66/5% CaCO₃ brute (x3000)

FIGURE IV.51 : Morphologie des mélanges PP/PA66/5% CaCO₃ traitée (x3000)

FIGURE IV.52 : Morphologie des mélanges PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO₃ brute (x3000)

FIGURE IV.53 : Morphologie des mélanges PP/PA66/PP-g-MAH /5% CaCO₃ traitée (x3000)

FIGURE IV.54 : Morphologie des mélanges PP/PA66/PP-g-MAH (x3000)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Schéma réactionnel de formation et architectures correspondantes du compatibilisant formé in-situ aux interfaces dan un mélange hétérogène
Tableau I.2 :	Comparaison de la compatibilisation par ajout et formation in-situ du copolymère compatibilisant
Tableau I.3 :	Propriétés mécaniques du Polypropylène
Tableau I.4 :	Caractéristiques mécaniques d'un PP, d'un PA-6 et de mélanges (PP/PA6)
Tableau II.1 :	Principales caractéristiques de la calcite et de l'aragonite
Tableau III.1 :	Caractéristiques du polypropylène PP
Tableau III.2 :	Caractéristiques du polyamide PA 66
Tableau III.3 :	Caractéristiques Principales du Peroxyde de Dicumyle
Tableau III.4 :	Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique
Tableau III.5 :	Températures des trois zones de l'extrudeuse sélectionnées pour la fonctionnalisation du polypropylène
Tableau III.6 :	Propriétés physiques du Carbonate de Calcium nano-CaCO ₃
Tableau III.7 :	Composition chimique du Carbonate de Calcium nano-CaCO ₃
Tableau III.8 :	Caractéristiques principales de l'acide stéarique
Tableau III.9 :	Composition des mélanges à matrice (PP /PA66)
Tableau IV.1 :	Masses molaires moyennes et taux de greffage des polymères greffés
Tableau IV.2 :	Températures de fusion, de cristallisation et taux de cristallinité du polymère greffé en comparaison avec le polymères pur
Tableau IV.3 :	Propriétés élastiques et plastiques des polymères greffés comparées à celles des mélanges purs
Tableau IV.4 :	Propriétés aux chocs des polyoléfines greffées comparées à celles des polyoléfines pures
Tableau IV.5 :	Variation du module de Yong E des nanocomposites (PP/PA66)
Tableau IV.6 :	Variation du module de Yong E des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH)
Tableau IV.7 :	Variation de la contrainte et de la déformation au seuil 'écoulement des nanocomposites(PP/PA66)
Tableau IV.8 :	Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH)
Tableau IV.9 :	Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites (PP/PA66)
Tableau IV.10 :	Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH)
Tableau IV.11 :	Les valeurs des températures du début (onset) et de fin (offset) de dégradation
Tableau IV.12:	Caractéristiques thermiques des nanocomposites (PP/PA66) par DSC
Tableau IV.13:	Valeurs de la température de fusion Tf et température de cristallisation Tc du PP et PA66 dans les nanocomposites
Tableau IV.14:	Variation de la l'enthalpie de fusion et du taux de cristallinité des nanocomposites (PP/PA66) par DSC
Tableau IV.15:	Variation du taux de cristallinité des différents nanocomposites par DRX
Tableau IV.16 :	Variation de la taille des cristaux des différents nanocomposites par DRX
Tableau IV.17:	Variation de l'indice de fluidité des composites (PP/PA66) et (PP/PA66/CaCO ₃)

Tableau IV.18: Variation de l'indice de fluidité des composites (PP/PA66/PP-g-MAH) et (PP/PA66/PP-g-MAH/ CaCO₃)

ABREVIATIONS

ΔG	Enthalpie libre
ΔH	Enthalpie
ΔH_f	Enthalpie de fusion
ΔS	Entropie
T_g	Température de transition vitreuse
T_f	Température de fusion
T_c	Température de cristallisation
T_{onset}	Température du début de dégradation
T_{offset}	Température de fin de dégradation
σ_y	Contrainte au seuil d'écoulement
σ_r	Contrainte à la rupture
ϵ_y	Déformation au seuil d'écoulement
ϵ_r	Déformation à la rupture
E	Module de Young
a_K	Résilience sur barreau entaillé
X_{PP}	Taux de cristallinité du Polypropylène
X_{PA66}	Taux de cristallinité du Polyamide 66
(hkl)	Indice de Miller pour les plans
PP	Polypropylène
PA66	Polyamide 66
MAH	Anhydride maléique
AA	Acide acrylique
DCP	Peroxyde de Dicumyl
PP-g-MAH	Polypropylène greffé par anhydride maléique
Nano-CaCO₃	Carbonate de calcium nanométrique
Nano-CaCO₃ Ntr	Carbonate de calcium nanométrique non traitée (brute)
Nano-CaCO₃ Trt	Carbonate de calcium nanométrique traitée (modifiée)
AS	Acide stéarique
(PP/PA66) 70/30	Mélange de 70% Polypropylène et de 30% Polyamide 66
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
ATG	Analyse Thermogravimétrique
DRX	Diffraction des Rayons-X
IF	Indice de fluidité
MEB	Microscopie électronique à balayage

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	i
LISTE DES FIGURES	ii
LISTE DES TABLEAUX	vii
ABREVIATIONS	ix
SOMMAIRE	x
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. LES MELANGES DES POLYMERES : POLYPROPYLENE/POLYAMIDE 66	4
I.1. PREAMBULE	4
I.2. Thermodynamique des mélanges de polymères	4
I.3. Développement de la morphologie	7
I.4. Les mélanges hétérogènes	8
I.5. Morphologie	9
I.5.1. Aspect théorique	9
I.5.2. Aspect pratique	11
I.5.2.1. Développement de la morphologie pendant la mise en œuvre	11
I.5.2.2. Effet du rapport de viscosité	14
I.5.2.3. Effet de la vitesse de cisaillement	14
I.5.2.4. Effet de la concentration	15
I.6. Compatibilisation des mélanges hétérogènes (les stratégies de comptabilisation)	15
I.6.1. Objectif de la compatibilisation	15
I.6.2. Les différentes voies de compatibilisation	16
I.6.2.1. Utilisation d'un copolymère préformé	16
I.6.2.2. Compatibilisation réactive in-situ	19
I.6.3. Etude de la réaction de compatibilisation	21
I.7. Effet de la structure des chaînes macromoléculaires réactives	21
I.8. Illustration de l'effet de compatibilisation	22
I.8.1. Diminution de la tension interfaciale	22
I.8.2. Stabilité de la morphologie	22
I.8.3. Diminution de la taille de la phase dispersée	24
I.9. Comparaison entre les deux méthodes	24
I.10. Polypropylène et Polyamide 66	26
I.10.1. Préambule	26
I.10.2. Propriétés du polypropylène et polyamide 66	26
I.10.2.1. Polypropylène	26
a. Propriétés d'usage des polypropylènes	27
I.10.2.2. Polyamide 66	31

a. Structure du polyamide 66	33
b. Influence sur l'environnement	33
c. Propriétés des polyamides 66	36
I.10.3. Mélanges (PP/PA) sans compatibilisant	41
I.10.4. Compatibilisation du mélange (PP/PA)	42
I.10.4.1. Différents compatibilisants envisageable	42
I.10.4.2. Effets des compatibilisants	44
I.10.4.3. Adhésion entre le polypropylène et le polyamide 66	46
Résumé du chapitre	51
Références Bibliographiques	52
CHAPITRE II. COMPOSITE A CHARGE PARTICULAIRE	56
II.1. Préambule	56
II.2. Composites à matrice polymère	57
II.2.1. Généralités sur les nanocomposites	57
II.2.2. Composites et interfaces	58
II.2.3. Structure des nano Composites	58
II.3. Les mélanges Polymère/ Renfort	59
II.3.1. Introduction	59
II.3.2. Les renfort conventionnels	60
II.3.3. Les nanocomposites et leurs spécificités	61
II.3.4. Les problèmes d'élaboration	62
II.3.5. Forme de particules et agrégation	62
II.3.6. Nature des agents de couplage	63
II.3.7. Renfort et comportement mécanique	64
II.3.8. Nanoparticules et propriétés thermiques	66
II.3.9. Variation des propriétés rhéologiques en présence des nano charges	67
II.3.10. Les interactions charges-charge et charge-polymère	67
II.3.10.1. Interactions charges-charge en cas de carbonate de calcium	67
II.3.10.2. Interactions charges-polymère	68
II.4. Etude du renforcement des polymères par le carbonate de calcium	68
II.4.1. Le carbonate de calcium	69
II.4.1.1. Structure et propriétés des carbonates de calcium	69

II.4.1.2. Traitement de surface du carbonate de calcium	72
II.5. Les principes d'élaboration des nanocomposites à base de carbonate de calcium	75
II.5.1. Elaboration à l'état fondu	75
II.5.2. Elaboration en solution	77
II.5.3. Polymérisation in-situ	78
Résumé du chapitre	80
Références Bibliographiques	82
CHAPITRE III. MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	85
III.1. Préambule	85
III.2. Matériaux	85
III.2.1. Le polypropylène	85
III.2.2. Le polyamide 66	86
III.2.3. Agent compatibilisant	87
III.2.4. Peroxyde de Dicumyl	89
III.2.4. Anhydride maléique	90
III.3. Fonctionnalisation du polypropylène	91
III.4. Détermination du taux de greffage du polypropylène fonctionnalisé	92
III.5. Nano-Carbonate de calcium nano-CaCO ₃	92
III.5.1. Propriétés des nano-carbonate de calcium	93
III.5.2. Agent de couplage (acide stéarique)	94
III.5.3. Traitement des nano-CaCO ₃ par l'acide stéarique	94
III.6. Mélanges étudiés	97
III.7. Elaboration des nanocomposites	97
III.8. Techniques expérimentales	100
III.8.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	100
III.8.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	100
III.8.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	101
III.8.4. Diffraction des rayons X (WAXS)	102
III.8.5. Comportement mécanique des nanocomposite	103
II.8.5.1. Résistance à la traction	103
II.8.5.2. Résistance à l'impact	104
III.8.6. Analyse rhéologique	105
III.8.7. Caractérisation par microscopie électronique à balayage des nanocomposites (MEB)	106
Références Bibliographiques	107
CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION	108
IV.1. Greffage des polymères	108
IV.1.1. Greffage de greffage du polypropylène par l'anhydride maléique	108
IV.1.2. Les réactions possibles	109

IV.1.2.1. Amorçage	109
IV.1.2.2. Propagation	109
IV.1.2.2. Terminaison	110
IV.1.3. Les réactions secondaires	110
IV.2. Schéma général de mécanisme de greffage du Polypropylène	111
IV.3. Analyse qualitative du greffage par spectroscopie IRTF	113
IV.3.1. Analyse IRTF du Polypropylène greffé anhydride maléique	114
IV.3.2. Analyse quantitative du greffage par mesure de la masse molaire	114
IV.3.3. Propriétés thermiques et taux de cristallinité	115
IV.3.4. Propriétés thermogravimétrique	116
IV.3.5. Propriétés rhéologiques	116
IV.3.6. Taux d'insoluble	117
IV.3.7. Propriétés mécaniques	117
IV.3.7.1. Propriétés en traction	117
IV.3.7.2. Propriétés aux chocs	118
IV.4. Analyse IRTF du Polyamide 66	119
IV.5. Analyse IRTF du Polypropylène/Polyamide 66	119
IV.6. Analyse IRTF du Polypropylène /Polypropylène greffé anhydride maléique/Polyamide 66	120
IV.7. Mécanisme et analyse du greffage du nano carbonate de calcium	122
IV.8. Analyse IRTF du nano carbonate de calcium traitée par l'acide stéarique	122
IV.9. Analyse et mécanisme de la réaction entre du carbonate de calcium traitée et polyamide 66	123
IV.10. Etude des propriétés mécaniques des mélanges	125
IV.10.1. Comportement en traction	125
IV.10.2. Résistance aux chocs	143
IV.11. Comportement thermique du carbonate de calcium et des composites	148
IV.11.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG) du carbonate de calcium brute et traitée	148
IV.11.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG) des composites	149
IV.12. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	152
IV.13. Caractéristique du carbonate de calcium et des composites par diffraction des rayons-X	164
IV.14. Etude des propriétés rhéologiques	171
IV.15. Etude morphologique par spectroscopie électronique à balayage	174
IV.15.1. Morphologie des mélanges non compatibilisés	176
IV.15.2. Morphologie des mélanges compatibilisés	178
Références Bibliographiques	184
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	189

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, un fort engouement est apparu quant au développement de matériaux polymères a renforts nanométriques, appelés nanocomposites. Cette classe de matériaux peut être décrites comme une dispersion ultrafine de charges, présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, dans un milieu polymère. C'est le passage du **micro** au **nano** qui confère a ces matériaux des propriétés fonctionnelles très supérieures et éventuellement inattendues par rapport a celles des composites conventionnels. En particulier pour les propriétés de transport des petites molécules, la présence de nano charges imperméables et la multiplication des interfaces charges/polymère, peuvent conduire, par un effet de tortuosité associe au contrôle de la vitesse de diffusion aux interfaces, a une amélioration des propriétés barrière.

La particularité des systèmes nanocomposites est de présenter une quantité d'interface importante qui fait que les phénomènes intervenant à la surface vont jouer un rôle de premier plan sur le comportement macroscopique du matériau. Une zone interfaciale, appelée «**interphase** », fait l'objet de beaucoup de travaux pour comprendre sa nature, son épaisseur et sa portée au sein des échantillons car plusieurs études ont proposé une dynamique des chaînes dans cette zone différente de celles du polymère en masse [Leb02].

Différents types de particules, de nature et de facteur de forme varies, peuvent ainsi être incorpores aux matrices polymères. Ce sont généralement des particules inorganiques, comme des charges minérales. Parmi les charges inorganiques utilisées, le carbonate de calcium de taille nanométrique est déjà largement employé pour ajuster les propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques ou d'écoulement de formulations.

Depuis leur apparition sur le marché, la production de matières plastiques n'a cessé d'augmenter à tel point qu'elles font maintenant partie intégrante de notre quotidien. Au niveau mondial, la production de plastique s'accélère, celle-ci est en effet passée de **230** millions de tonnes en **2005** à **322** millions de tonnes en **2015** et concerne principalement le domaine du packaging et les biens de consommation [Van17].

Le développement de nouveaux matériaux par les mélanges polymères est devenu de plus en plus important dans les activités industrielles. Cependant la plupart des mélanges sont incompatibles et leurs propriétés physiques résultantes demeurent faibles du fait d'une tension d'interface élevée, qui génère une mauvaise adhésion de phases. Cette dernière empêche une bonne dispersion des phases polymériques minoritaires. Pour palier à ces inconvénients plusieurs études sont menées dans ce sens et qui consistent à leur majorité, à l'incorporation d'agents compatibilisants pour d'une part, diminuer la tension d'interface et d'autre part, assurer une dispersion fine lors de la préparation des mélanges considérés.

Les mélanges polypropylène-polyamide (PP/PA) ont reçu beaucoup d'attention et d'intérêt [Alb14]. En effet de part leur formulation qui réunis les propriétés thermomécaniques (résistance au choc, tenue thermique, etc.) des polyamides et leurs insensibilité à un environnement humide, et une facilité de fabrication aisée par la présence du polypropylène (il confère une certaine souplesse). Cependant et vu le caractère incompatible des deux composés résultant de la différence de leur polarité et ainsi de leurs structure cristalline, des travaux sont réalisés dans ce sens afin de compatibilisé ces mélanges en utilisant le polypropylène greffé d'acide acrylique, d'acide maléique ou d'anhydride maléique ou encore, modifié par des thermoplastiques chargés et en fin, des copolymères bloc en styrène fonctionnalisés. [Pla15, Sep16].

Le but de notre travail est de mélanger le polypropylène et le polyamide 66 est d'avoir un mélange qui possède, à la fois, une résistance aux températures élevées, conférée par le polyamide 66, et une bonne capacité de traitement («processability»), conférée par le polypropylène, ainsi qu'étudier et évaluer le potentiel d'incorporation une charge très fine de l'ordre de nanomètre à savoir les nanocharges de CaCO_3 traitée et non traitée sur l'ensemble des propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques.

Cependant, l'expérience acquise sur les nanocomposites montre que le gain de rigidité produit par l'incorporation d'une phase rigide de taille nanométrique est contrebalancé par l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à la propagation de fissures dans le matériau. Afin de profiter pleinement de l'effet renforçant des nano charges de fort module, il convient d'augmenter les interactions entre les différentes phases. Cela passe par un traitement de surface du renfort (par l'acide stéarique) et par l'ajout d'un tiers corps appelé agent compatibilisant (PP-g-MAH) qui va favoriser le couplage entre les constituants cela se traduit par l'amélioration la résistance à l'impact, a ce moment on obtient un matériau qui satisfait a nos besoin en terme rigidité qu'en terme de ductilité .

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres: le **premier** est consacré à un résumé bibliographique relatif aux mélanges de polymères sur le plan de la compatibilisation, de la morphologie et des propriétés attendues. Une large partie de cette bibliographie portera sur les mélanges à base de polypropylène et polyamide 66 ainsi que sur les paramètres susceptibles d'influencer leur tenue aux chocs. Toutefois, cette littérature nous servira de base pour la compréhension du développement des morphologies de mélanges. Enfin, une dernière partie de ce chapitre décrit les paramètres influençant les mélanges (PP/PA66) comme la température et compatibilisant.

Le **deuxième** chapitre portera sur les composites à charges particulières. Dans un premier temps, on introduira conceptuellement les nanocomposites en décrivant les intérêts de cette

classe de matériau. Parmi, les différents types de charges, un accent sera mis sur le carbonate de calcium de taille nanométrique, objet de cette étude. Il s'agira de donner plus précisément dans cette seconde partie du chapitre, la nature, la synthèse, la structure, les propriétés et les modifications de surface du renfort notamment par l'acide gras (acide stéarique).

Le **troisième** chapitre décrit les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux employés. Nous mettons l'accent sur les protocoles de fonctionnalisation du polypropylène et du renfort ainsi que la réalisation des matériaux multiphasiques de l'étude.

Le **quatrième** chapitre abordera l'ensemble des résultats trouvés et à leur interprétation. Il sera consacré en particulier à l'étude des propriétés mécaniques, thermiques, spectroscopique et morphologiques des matériaux élaborés. Une conclusion générale résumera enfin la méthodologie et les principaux développements mis en place et appliqués, ainsi que les résultats auxquels nous avons aboutit et les perspectives qu'ils permettent d'envisager.

CHAPITRE I

MELANGES DE POLYMERES

Polypropylène et Polyamide 66

I.1.PREAMBULE

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficile à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau. D'une manière générale, deux polymères de natures chimiques différentes sont non miscibles entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique.

I.2.THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE POLYMERES

D'une manière générale, la thermodynamique nous permet de calculer l'enthalpie libre de mélange par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (I.1)$$

Où ΔH_M correspond à une enthalpie d'interaction : c'est la partie énergétique liée aux interactions. ΔS_{comb} correspond à l'entropie combinatoire: c'est la partie liée aux conformations et au désordre. Pour que le mélange ait une chance d'être miscible, il faut que l'enthalpie libre de mélange soit négative ($\Delta G_M < 0$). L'enthalpie libre ΔG est une fonction d'état thermodynamique qui, en tant que telle, rend compte de l'état dans lequel se trouve le système constitué par les deux polymères mélangés. C'est une condition nécessaire mais pas suffisante car le mélange peut être immiscible (séparation de phase) bien que l'enthalpie libre de mélange soit négative dans tout le domaine de composition.

D'après les principes de la thermodynamique, c'est la valeur de ΔG qui nous renseigne sur la stabilité du mélange [Bat91]. Si $\Delta G < 0$, le mélange est stable, mais très rares sont les cas où cette condition est satisfaite entraînant le fait que la grande majorité des mélanges de polymères sont non miscibles. On peut rencontrer ces rares cas lorsqu'il

existe des interactions préférentielles entre les polymères mélangés qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable ; ce peut être par exemple des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser dans un pseudo-réseau.

Dans les autres cas, il faut essayer de rendre ΔG aussi faible que possible, voire négatif. C'est en général difficile, car ΔG étant lié à la structure chimique, les polymères de nature différente ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer. Une autre solution est de placer les polymères dans un état hors équilibre. Pour cela, on peut procéder à un mélange mécanique. On peut ainsi parvenir à disperser des polymères et on peut figer la dispersion par trempe du matériau. On peut aussi jouer sur la valeur de l'enthalpie ΔH qui regroupe l'ensemble des forces internes d'attraction ou de répulsion qui peuvent exister, liées à la structure chimique et à la polarité des chaînes. Par rapport à un volume de référence, plus les molécules seront petites, plus le nombre d'arrangements possibles sera grand et plus ΔS sera élevé. Donc, plus la longueur des chaînes sera grande, plus ΔS sera faible et plus la possibilité d'avoir $\Delta G < 0$ sera faible. On trouve donc ici l'explication thermodynamique aux problèmes d'immiscibilité de nombreux polymères.

Il est possible de calculer l'énergie libre de mélange grâce à la théorie de Flory- Huggins, en émettant quelques hypothèses simplificatrices:

1. les chaînes sont iso-moléculaires. Hypothèse de champ moyen (sans solvant et degré de polymérisation de **A** (N_A) égal à celui de **B** (N_B).
2. les chaînes sont idéales. Elles sont placées dans le réseau selon une marche au hasard et on considère qu'il n'y a pas de volume exclu.
3. les fluctuations de concentrations sont négligeables.

La probabilité d'avoir un motif **A** à côté d'un **B** correspond à la composition globale.

4. la compressibilité est négligeable ($\Delta V = 0$)

(La fraction volumique de motif (ϕ_i) est égale à la fraction molaire).

5. l'interaction effective soit constante :

$$\chi = \frac{\Delta H}{\phi_A \phi_B}$$

Avec χ : paramètre d'interaction de Flory, k : la constante de Boltzmann et T : la température en kelvin. Cette approximation est bonne lorsque qu'il n'y a que des forces de Van der Waals.

Comme indiquée dans la **Figure I.1**, pour un mélange de polymères **A** et **B**, l'entropie peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\Delta S = -k (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (I.2)$$

Avec k la constante de Boltzmann, n_A et n_B le nombre de molécules de **A** et **B**, N_A et N_B le degré de polymérisation de **A** et **B** et ϕ .

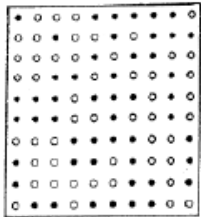
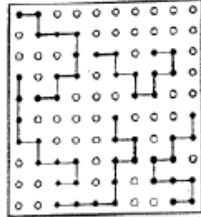
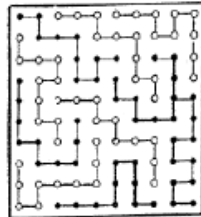
	a) solvant(1) solvant(2) $\Delta S = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ n_i = nbre de molécules i x_i = fraction molaire k = cste de Boltzmann Nbre de complexions 2^{100}
 $N_2 = 10$	b) Solvant (1) Polymère (2) $\Delta S = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$ ϕ_i = fraction volumique N = nbre de motifs Nbre de complexions 2^{55}
 $N_A = N_B = 10$	c) Polymère (A) Polymère (B) $\Delta S = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B)$ N_i = nbre de motifs par rapport à un volume de référence. $\phi_i = \frac{n_i N_i}{n_A N_A + n_B N_B}$ Nbre de complexions 2^{10} $N_i \rightarrow \infty \quad n_i \rightarrow 0$ $\Delta S \rightarrow 0$

Figure I.1: Représentation du nombre possible d'arrangements [Teyll].

En admettant que seuls les motifs voisins interagissent, l'enthalpie peut être exprimé de la façon suivante: $\Delta H = kT\chi\phi_A\phi_B$ (I.3)

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory. L'enthalpie libre de mélange par site en tenant compte de l'entropie et de l'enthalpie exprimé ci-dessus peut donc s'écrire :

$$\Delta G_m = kT (\theta_A/N_A \ln \theta_A + \theta_B/N_B \ln \theta_B + \chi_{AB} \theta_A \theta_B) \quad (I.4)$$

On peut donc conclure que pour avoir une enthalpie libre négative, il faut que le paramètre d'interaction de Flory soit négatif ou très faible. L'estimation de la valeur

de ce paramètre pour un mélange de deux polymères pourrait donner une idée de l'affinité entre ces deux polymères: des interactions faibles entraînent une augmentation de χ . A l'inverse, une valeur de χ faible indique que les deux polymères présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité.

De la théorie de Flory-Huggins, on peut tirer des paramètres recouvrant différentes notions cependant relativement voisines. Ces différents paramètres permettent d'aboutir à l'expression de tensions de surface propres à chaque polymère, à partir desquelles on se ramènera à l'expression de tensions interfaciales responsables de la morphologie et de la cohésion du mélange final.

I.3.DEVELOPPEMENT DE LA MORPHOLOGIE

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi en fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie. En considérant deux polymères, lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera alors de morphologie nodulaire. Lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, on a accroissement de son volume jusqu'à percolation des deux phases. On obtient ainsi une morphologie co-continue dans laquelle les deux phases se sont rejointes en une phase unique et continue. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules ont fusionné avec la phase continue. Ce phénomène d'évolution de la morphologie en fonction de la proportion d'un polymère en fonction d'un autre est schématisé dans la **Figure I.2.**

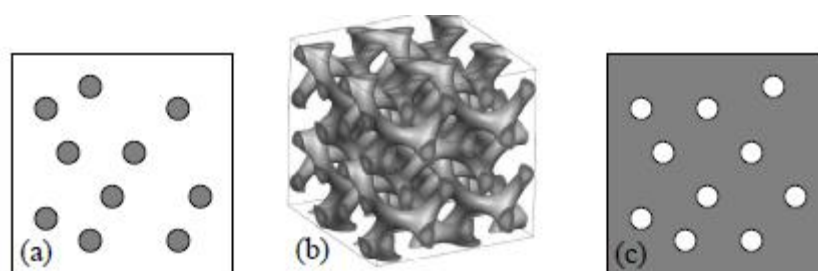


Figure I.2: Morphologie des mélanges a) particulaire de 1 dans 2, b) bicontinue et c) particulaire de 2 dans 1 [Mey03]

Bien évidemment, le passage à une échelle d'observation inférieure révèle que la réalité est beaucoup plus complexe : notamment, l'existence de sous-structures au sein de la phase dispersée est fréquemment citée [Mey03].

Dans le cas particulier des copolymères a blocs qui peuvent a l'extrême être comme de mélanges de polymères. a leur sujet, la littérature [Col01] recense un grand nombre de morphologies (dites ordonnées) selon la composition des copolymères. Prenons l'exemple d'un copolymère di blocs poly (A-b-B) contenant majoritairement le composant A. Trois morphologies peuvent être envisagées (dans chacun des cas le composant A constitue la phase continue ou matrice) [Col01].

- la morphologie du copolymère correspond tout d'abord a une dispersion de particules sphériques de **B** dans une matrice **A** selon un arrangement correspond a celui de la maille cristallographique d'un réseau cubique centré.
- Puis, au fur et à mesure que le pourcentage molaire du monomère **B** augmente, l'arrangement s'effectue en cylindres de **B** dispersés en réseau hexagonal dans la matrice **A**.
- Enfin, pour un copolymère où la dissymétrie de composition est quasiment nulle, une morphologie de type bi-continue est obtenue.

Au-delà d'un pourcentage molaire du monomère **B** de 50 %, le composant **B** devient majoritaire et forme désormais la phase continue. Le composant **A** va alors s'organiser tour à tour suivant les trois morphologies décrites précédemment au fur et à mesure que la composition du copolymère va diminuer. La dernière possibilité envisagée est celle d'un copolymère de composition équimolaire en **A** et **B**: la morphologie observée est alors de type lamellaire.

1.4.LES MELANGES HETEROGENES

Les mélanges hétérogènes sont des mélanges de polymères non miscibles; ils se caractérisent donc par une structure multiphasée. Ces mélanges sont généralement également incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères. La notion de compatibilité n'a qu'une signification qualitative: un mélange est dit incompatible, si ses propriétés ne sont pas intéressantes économiquement.

En plus d'être mauvaises par rapport à celles des constituants du mélange, les propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent imprévisibles et non reproductibles. Ceci résulte du fait qu'elles dépendent non seulement des propriétés intrinsèques et du taux de chaque composant, mais aussi de la morphologie. La qualité de la dispersion

d'une phase dans l'autre d'ependelle-meme du procède et des conditions de mise en œuvre.

Les mauvaises propriétés des mélanges hétérogènes sont souvent liées à une morphologie grossière associée à une faible adhésion interracial. Les règles d'établissement de la morphologie dans ce type de mélanges sont détaillées et illustrées dans la suite de ce paragraphe.

1.5.MORPHOLOGIE

1.5.1.ASPECT THEORIQUE

En régime permanent, il a été montré expérimentalement que la morphologie d'un mélange hétérogène est établie après quelques minutes de malaxage en mélangeur interne puis ensuite n'est plus modifiée dans le temps [Blo90, Fav90]. Cette morphologie atteinte correspond a un équilibre entre rupture et coalescence des gouttelettes de phase dispersée. Celui-ci dépend bien sur des conditions de mise en œuvre.

Etude de la coalescence

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

1. Coalescence en statique: le matériau est soumis à un recuit en l'absence de contrainte extérieure,
2. Coalescence en dynamique: le mélange est remis en œuvre dans des conditions de cisaillement contrôlées.

Dans les deux cas, les auteurs étudient l'évolution du diamètre moyen des particules de phase dispersée, ainsi que de leur distribution de tailles, en fonction du temps. En statique, en plus de la coalescence, un second processus de grossissement des particules de phase dispersée a été envisagé, il correspond au mécanisme de mûrissement d'Ostwald (migration de macromolécules des petites particules vers les plus grosses) [Jeo98, Li97].

Le processus de coalescence entre deux gouttes peut être divisé en quatre étapes [Che91, Rol84]:

1. Rapprochement de deux gouttelettes ;

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

Les troisième et quatrième étapes sont souvent assimilées à une seule, car la dernière étape a peu de chance d'échouer. Le processus de coalescence est schématisé sur la

Figure I.3.

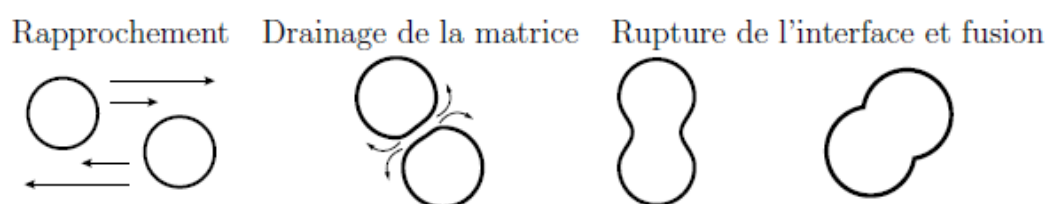


Figure I.3: Découpage du processus de coalescence en étapes élémentaires [Rol84].

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

- En dynamique : les particules sont amenées en contact par le champ de cisaillement.

Le temps de contact est limité, il est inversement proportionnel à la vitesse de cisaillement [Rol84].

- En statique : les forces impliquées dans le rapprochement des gouttes peuvent être le mouvement Brownien, la gravité, des interactions au niveau macromoléculaire.

La seconde étape dépend de la mobilité interfaciale et de la capacité de déformation des gouttelettes. Pour ce qui est de la mobilité interfaciale, trois cas modèles ont été distingués : interface mobile, interface partiellement mobile et interface immobile [Che90].

La mobilité de l'interface dépend à la fois des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée et de l'interface. Dans le cas des mélanges de polymères immiscibles, l'interface est considérée comme partiellement mobile Van der Waals) [For95, Son96].

Le temps de contact n'est pas a priori limité.

Le second paramètre important lors de la coalescence est l'épaisseur critique de rupture du film de matrice. Dans le cas d'un mélange de fluides newtoniens, elle a été estimée à environ 40 nm [Sab87]. Dans un mélange PS/PE modèle, elle a été mesurée

de l'ordre de 20-40 nm pour un système purifié, mais de 35 à 1300 nm dans le cas d'un mélange non purifié [Sch98].

Certains auteurs ont cherché à modéliser la coalescence et à estimer les vitesses de coalescence résultant de ces modèles aussi bien en statique qu'en dynamique [For00, Abg13]. Ils trouvent souvent une vitesse théorique de coalescence supérieure à celle observée expérimentalement.

Néanmoins, toutes les collisions ou rapprochement de gouttelettes ne mènent pas à la coalescence de deux gouttelettes [Van01, Hu00]. En effet, le phénomène de drainage du film de la matrice prisonnière entre les deux gouttes se révèle être une étape limitante. On parle alors d'épaisseur critique de la matrice entraînant la rupture des interfaces mais le drainage augmente avec l'augmentation de la viscosité de la matrice mais diminue avec l'augmentation de la tension interfaciale ou de la vitesse de cisaillement [Utr92, Rol84]. De plus, le caractère élastique des polymères peut aussi intervenir dans ce processus. L'augmentation du rapport d'élasticité entre la goutte et la matrice tend à limiter la déformation de cette dernière, et donc la mobilité de l'interface. Une des gouttes très élastique aura du mal à coalescer [Xu07, Sto86]. Pour terminer, l'ajout de compatibilisant peut également venir perturber la coalescence des nodules. Ce dernier venant améliorer l'adhésion des différentes phases entre elle, il va avoir un rôle limitant dans le drainage du film de la matrice, comme le montre la Figure I.4 [Van01]. Il n'existe pas de modèle prédéfini capable de prédire la coalescence mais plutôt des tendances.

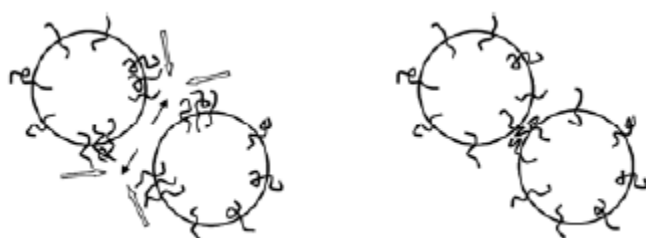


Figure I.4: Schéma de l'effet limitant du compatibilisant sur le drainage de la matrice entre deux gouttes [Van01].

I.5.2.ASPECT PRATIQUE

I.5.2.1.DEVELOPPEMENT DE LA MORPHOLOGIE PENDANT LA MISE EN ŒUVRE

Lors de la préparation d'un mélange de polymères immiscibles en malaxeur, il a été constaté que le maximum de réduction de tailles avait lieu au cours des toutes premières minutes de mise en œuvre [Pav90, Sco91]. Plochoki et al. [Plo90] ont proposé un

mécanisme initial de dispersion correspondant à l'abrasion des granulés solides ou partiellement fondus sur les parois de l'appareillage de transformation. **Macosko et al.** [Mac05] ont expliqué la dispersion d'une phase dans l'autre par la formation de films et de rubans se rompant rapidement sous l'effet de la tension interfaciale et du cisaillement, pour donner une taille de particules de l'ordre du micromètre. Après une dizaine de minutes, la morphologie à l'équilibre, correspondant aux conditions de mises en œuvre, semble atteinte [Sab99, Yan95].

D'autres études ont été réalisées en extrudeuse. Elles ont montré que le maximum de réduction de taille avait lieu dans la zone de fusion des granulés [Bou98, Pot00]. D'autres ont étudié l'évolution de la morphologie tout au long du profil et montré que la morphologie finale dépend des conditions de cisaillement subies par le matériau juste avant sa sortie de l'extrudeuse [Mac99, Kim84]. La morphologie en sortie d'extrudeuse est hors d'équilibre.

De nombreuses études traitent de l'évolution de la morphologie de mélanges de polymères le long d'axes d'extrudeuses bi-vis, notamment **De Loor et al** [Del94]. Les mécanismes de fusion des différents polymères vont avoir une importance forte sur l'établissement de la morphologie. Il est généralement question de mécanismes de fusion entraînant des morphologies assez complexes du mélange au tout début du profil de vis. On parle de morphologie en tissu puis en dentelle lorsque la matière fond et est écrasée contre la paroi chaude de l'extrudeuse. Puis, les mécanismes de rupture et de coalescence rentrent en jeu [Can14, Wul0].

La morphologie du mélange évolue légèrement le long de l'axe des vis, comme on peut le voir sur la **Figure I.5**. On considère néanmoins que des phénomènes de coalescence sont prépondérants dans les zones de malaxage. Sur la **Figure I.5**, on constate une augmentation du diamètre moyen après le bloc de malaxage en position 450-500 mm. On considère également que des phénomènes de rupture sont majoritaires dans les zones de contre-filets, comme on peut aussi le voir sur la **Figure I.5**, où après le bloc contre-filet en position 500-550 mm on a une légère diminution du diamètre moyen [Del94].

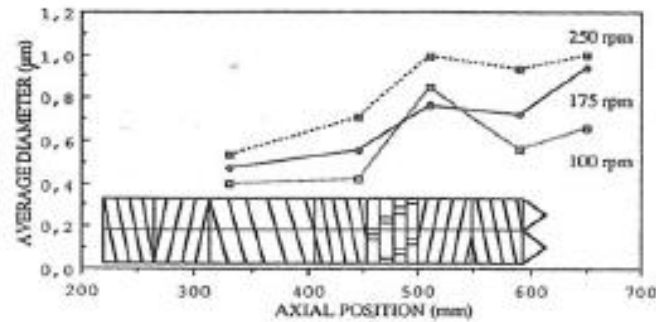


Figure 1.5: Évolution du diamètre moyen le long d'un axe bi-vis pour un débit donné et trois vitesses de rotation des vis [De194].

Un autre paramètre peut aussi avoir son importance, le débit matière. Comme le montre l'étude de Canto et al [Can14], une augmentation du débit a tendance à diminuer le diamètre de la phase dispersée, comme on peut le voir sur la Figure 1.6. Les auteurs mettent en avant un lien entre le temps moyen de séjour et le diamètre des nodules. Les mécanismes de coalescence sont favorisés lors d'un temps de séjour moyen court (faible débit), d'où une augmentation du diamètre de la phase dispersée. D'autres paramètres sont aussi leur importance, le profil de vis et le profil de température le long des vis. Pour avoir une idée globale, l'étude d'Yquel [Yqe09] donne une bonne description des différents paramètres.

Les mécanismes de fusion se produisent dès le premier élément dit restrictif (malaxeur généralement) et une diminution de température peut entraîner des retards de fusion et/ou de compatibilisation par exemple.

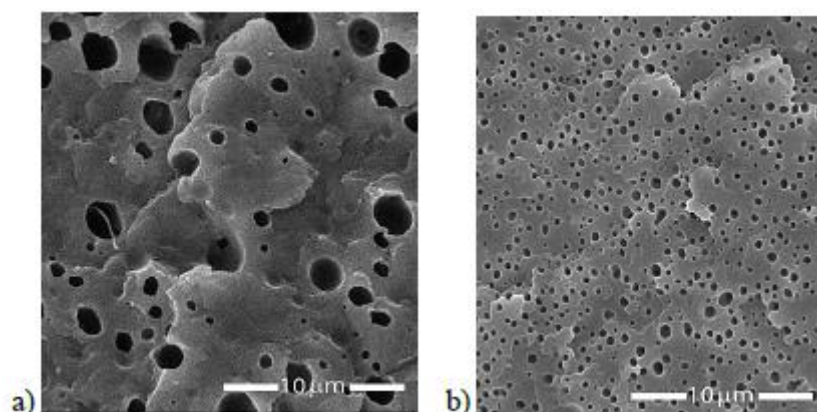


Figure 1.6: Photographies au MEB du diamètre d'un mélange de (PP/EVA) réalisé à deux débits : a) 1 kg.h⁻¹ et b) 5 kg.h⁻¹ [Yqe09]

Malheureusement, des différentes études réalisées, il n'est pas évident de faire ressortir des lois de comportements pour la morphologie en fonction des nombreux

paramètres de mise en œuvre: débit matière, vitesse de rotation des vis, éléments le long des vis, température fourreau, technique de refroidissement du jonc extrudé, et présence ou non de compatibilisant [Yqe09]. Les nuances développées dans chaque étude sont fortement dépendantes du couple de polymère choisi pour le mélange, mais aussi de la difficulté d'échantillonnage le long de la vis.

I.5.2.2.EFFET DU RAPPORT DE VISCOSITE

Les expériences menées par Wu [Wu87] prévoit que la rupture de goutte est facilitée pour un rapport de viscosité égal à 1. Pour ce rapport de viscosité, la taille de phase dispersée devrait donc être la plus faible. Ceci a été vérifié par l'auteur ainsi que dans d'autres travaux [Sun95, Lyu00]. Cependant, des constatations contradictoires ont également été faites [Pav87, Jan93].

Plus récemment, Janssen et al [Jan93] en comparant l'efficacité des mécanismes de rupture de gouttes dans le cas d'un mélange de deux fluides newtoniens, ont mis en évidence que si un mécanisme élongationnel de rupture est privilégié, la dispersion est meilleure si la viscosité de la phase dispersée est supérieure à celle de la matrice.

I.5.2.3.EFFET DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT

Théoriquement, si seuls les mécanismes de rupture sont considérés, le diamètre des particules de phase dispersée doit diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Expérimentalement, il a été plusieurs fois observé que le diamètre des particules de phase dispersée passe par un minimum quand la vitesse de cisaillement augmente [Pav87, Sun95]. Ce phénomène résulte des effets superposés de la coalescence et de la viscoélasticité des polymères. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente:

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

I.5.2.4.EFFET DE LA CONCENTRATION

Pour de très faibles concentrations en phase dispersée (au maximum quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte [Wal99]. Les morphologies alors obtenues sont en général peu sensibles à la coalescence. Pour des concentrations en phase dispersée plus élevée, la taille de la phase dispersée est plus élevée et la morphologie est instable.

Conclusion relative aux mélanges hétérogènes

La morphologie est l'un des principaux facteurs influençant les propriétés des mélanges hétérogènes. Celle-ci dépend de nombreux paramètres, tels que les conditions de mise en œuvre et les propriétés de chacune des phases. Quand les polymères sont immiscibles, la morphologie est souvent instable et difficilement prévisible.

La morphologie peut être contrôlée par le profil de vis et par le taux de cisaillement appliqué, le rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée ainsi que par leur tension interfaciale. Pour obtenir une morphologie plus fine, d'après le modèle de Serpe, l'augmentation du taux de cisaillement ou la diminution de la tension interfaciale sont deux paramètres facilement modulables. L'ajout de copolymère est principalement utilisé pour améliorer la miscibilité de phases immiscibles, tout en diminuant leur tension interfaciale. En fonction de sa structure et de sa nature chimique, il est également possible de moduler les propriétés finales du mélange.

Des méthodes de compatibilisation ont été développées pour essayer de contrôler morphologie et propriétés.

I.6.COMPATIBILISATION DES MELANGES HETEROGENES (LES STRATEGIES DE COMPATIBILISATION)

En plus d'agir sur la coalescence, la compatibilisation crée une affinité chimique ou physico-chimique à l'interface matrice/nodule. Cette affinité chimique est nécessaire au transfert des contraintes à l'interface et donc à l'accomplissement de la stratégie du renfort. Différents mécanismes de compatibilisation ont été mis au point, s'appuyant sur des interactions physico-chimiques ou chimiques.

I.6.1.OBJECTIF DE LA COMPATIBILISATION

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

1. Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion;
2. Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau;

3. Augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange. En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien rempli. Par exemple, il est souvent assez facile de diminuer la tension interfaciale entre les phases et donc la taille de la phase dispersée. Par contre, ceci ne garantit pas le deuxième point, c'est-à-dire la suppression de la coalescence, car pour cela, un taux de compatibilisant plus important est nécessaire.

1.6.2. LES DIFFÉRENTES VOIES DE COMPATIBILISATION

Les deux stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles sont :

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

1.6.2.1. UTILISATION D'UN COPOLYMERES PRÉFORMÉ

Principe

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide **Figure 1.7**. Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases afin d'interagir avec les constituants du mélange. Dans cette voie de compatibilisation, un phénomène très important doit être pris en compte: celui de la diffusion du copolymère à l'interface liquide/liquide; en effet la mobilité de ce dernier dans le milieu fondu, est beaucoup plus réduite .

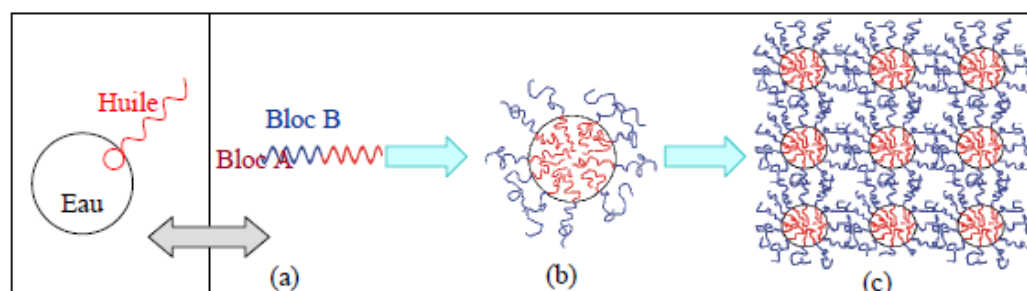


Figure 1.7: Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère a bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange [Utr98].

Par analogie, un copolymère pourra être utilisé comme compatibilisant, s'il peut présenter des interactions avec chacune des phases en présence. De fait, la nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère jouent un rôle sur son effet émulsifiant [Utr98].

Influence de la nature du copolymère

Théoriquement, Leibler [Lei80] a établi la supériorité de l'effet compatibilisant des copolymères di blocs symétriques. Avec ce type de copolymères, les contraintes conformationnelles à l'interface sont moindres et l'inter diffusion possible des blocs constitutifs dans chacune des phases est plus importante [Fey89]. La microstructure de chaque bloc doit être la plus proche possible de celle des phases du mélange.

Expérimentalement, de nombreux auteurs ont cherché à comparer l'effet compatibilisant des différentes architectures de copolymères. Par exemple, il a pu être montré que l'efficacité des copolymères diblocs et statistiques était identique vis-à-vis des propriétés mécaniques. En revanche, leur effet sur la morphologie est différent [Hel01, Lee97]. Un copolymères dibloc stabilise mieux la morphologie qu'un copolymères statistique. La dispersion est également meilleure, surtout aux forts taux de compatibilisant. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface **Figure I.8**. Le copolymères à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules de copolymères statistique se positionnent de façon désordonnée. De fait, la couche de copolymère à l'interface a tendance à s'épaissir quand le taux de copolymères statistique dans le mélange augmente.

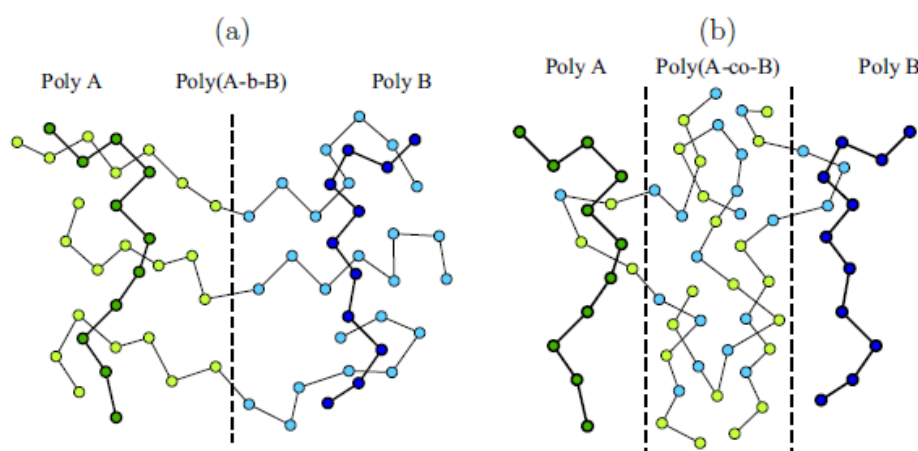


Figure I.8: Positionnement d'un copolymères compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymères statistique [Col01].

En comparant les effets de copolymères dibloc et tribloc, il a été mis en évidence qu'un copolymère dibloc était plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire. Par contre, l'utilisation du copolymère tri-bloc donne de meilleurs résultats sur les propriétés mécaniques [Guo98] et pour la stabilisation de la morphologie [Yan95]. Ceci pourrait résulter de la différence d'ancrage de ces deux types de copolymères à l'interface **Figure I.9**. Tous les copolymères di blocs n'ont pas forcément le même effet compatibilisant. Un copolymère symétriques (même longueur de blocs) semble plus efficace qu'un copolymère dissymétrique [Cig96]. L'utilisation d'un copolymère dibloc partiellement alterné au centre a par contre le même effet émulsifiant qu'un copolymère dibloc pur.

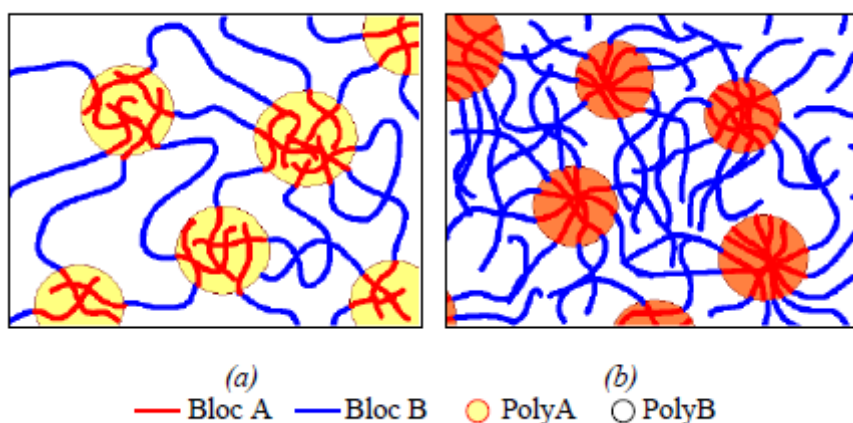


Figure I.9: Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface [Cig96]

Effet du taux de copolymère

Théoriquement, quelques pourcents de copolymère dibloc symétriques suffisent pour compatibiliser un mélange de polymères immiscibles [Wei00].

Expérimentalement, la taille des particules de phase dispersée a tendance à diminuer quand le taux de copolymère ajoutée dans le milieu augmente, puis se stabilise ou augmente en fonction de la nature du copolymère [Hel01, Cig96]. Cependant, quelques pourcents en poids de copolymère dibloc symétrique sont suffisants pour diminuer fortement la taille moyenne des domaines de phase dispersée [Mac96], ceci a également été montré théoriquement [Tan94]. Cette quantité n'est pas forcément suffisante pour stabiliser le mélange. Il a été estimé que 5% et 20% de la surface des particules doivent être recouverts pour supprimer respectivement la coalescence en dynamique et la coalescence en statique [Mac96].

Parfois, un taux de copolymère plus important est nécessaire. Les écarts observés entre théorie et expérience résultent de deux phénomènes superposés:

- Les chaînes de copolymère doivent diffuser vers l'interface. La cinétique de diffusion dépend de la viscosité du milieu mais aussi de la longueur des chaînes de copolymère;
- Il est possible que des micelles de copolymère se forme dans l'une ou l'autre des phases.

Influence de la masse molaire du copolymère

La concentration de copolymère à bloc symétrique nécessaire pour atteindre la taille minimale de phase dispersée diminue lorsque la masse molaire globale du copolymère augmente [Cig96]. Par contre, cette taille minimale semble indépendante de la longueur du copolymère. La morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée, à taux de compatibilisant dans le milieu égal. Ces constatations peuvent s'expliquer par le meilleur ancrage des longues branches dans chacune des phases par enchevêtrement. Les blocs doivent donc être d'une masse molaire supérieure ou égale à la masse molaire critique d'enchevêtrement, pour que le copolymère soit efficace pour la compatibilisation.

En revanche, plus la masse molaire du copolymère est élevée, plus la concentration à partir de laquelle des micelles peuvent se former diminue. De plus, plus les copolymères sont de masses molaires élevées, plus leur cinétique de diffusion vers l'interface est lente. Il faut donc choisir au mieux le copolymère, si cela est possible, de sorte à prendre en compte ces deux facteurs [Lee97].

1.6.2.2.COMPATIBILISATION REACTIVE IN-SITU

Le principe de cette méthode de compatibilisation est la formation in-situ de l'agent émulsifiant à l'interface entre les phases par réaction de couplage entre des chaînes macromoléculaires réactives.

Architecture des compatibilisants formés

Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation **Tableau I.1.**

Tableau I.1: Comparaison de la compatibilisation par l'ajout et formation in-situ du copolymère compatibilisant

Type de réaction	Structure du copolymère obtenu
Coupure et recombinaison de chaînes	Copolymère à bloc, séquencés ou greffés
Réaction d'un groupement terminal du polymère A sur un groupement terminal du polymère B	Copolymère à bloc
Réaction d'un groupement terminal du polymère A sur un groupement pendant du polymère B	Copolymère greffé
Réticulation covalente	Copolymère greffé ou réseau
Liaison ionique	Structure greffée ou réticulée

Réaction classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ

Les principales réactions utilisées pour la compatibilisation réactive des mélangés de polymères sont présentées sur la **Figure I.10**. Les caractéristiques principales de ces réactions sont:

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

Le rôle du procède dans la compatibilisation réactive in-situ des mélangés de polymères immiscibles est de tout premier ordre. Généralement, les mélangés sont préparer.

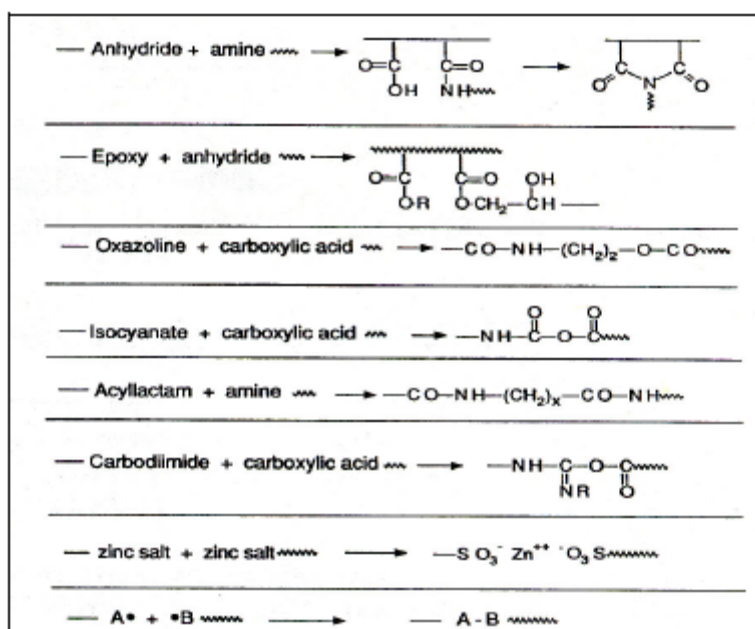


Figure I.10: Exemples de réactions chimiques classiquement utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères immiscibles [Xan91]

en extrudeuse bi-vis co-rotative. Les facteurs importants de la mise en œuvre sont la distribution des temps de séjour, le positionnement des puits d'injection des composants du mélange et des réactifs éventuels, ainsi que la zone de dégazage et l'efficacité de cette étape [Hu96, Tan94].

I.6.3.ETUDE DE LA REACTION DE COMPATIBILISATION

Pour choisir et exploiter au mieux le procédé de mise en œuvre, il est nécessaire de connaître la cinétique de la réaction de compatibilisation. Les mécanismes et la cinétique de réaction sont souvent bien connus en solution dans un solvant inerte, en réacteur fermé. Ces résultats sont rarement directement transposables au problème de la compatibilisation réactive en machine [Sco88, Lam88, Hu97], du fait de plusieurs phénomènes superposés:

- Milieu polymère fondu: forte viscosité, milieu hétérogène;
- Macromolécules fonctionnelles: diffusion vers l'interface, concentration faible;
- Réactifs de faible masse: dispersion dans le milieu, miscibilité.

Généralement, avant l'utilisation d'une réaction pour la compatibilisation d'un mélange, celle-ci est préalablement étudiée en mélangeur interne [Sco88, Lam88, Hu98, Nak96] ou dans un système modèle constitué par un assemblage bicouche des deux composants du mélange [Sco88, Sco94].

Dans les mélangés réactifs de polymères, la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion des chaînes réactives vers l'interface et non par la cinétique de réaction. De fait, la masse molaire et la température jouent un rôle important [Sco88, Lop99].

De plus, du fait de ce contrôle diffusionnel, le procédé peut jouer un rôle dans la réaction. La vitesse observée peut dépendre de la formation de l'interface. En dispersant finement une phase dans l'autre, les distances que doivent parcourir les macromolécules sont plus faibles [Hu98]. Le temps de réaction doit être compatible avec le temps de séjour en machine.

I.7.EFFET DE LA STRUCTURE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES REACTIVES

La structure des chaînes macromoléculaires réactives est importante, en effet, après réaction à l'interface, il faut que les interactions entre ces chaînes et celles qui constituent chacune des phases soient suffisantes pour qu'une interphase forte puisse se former. Les branches du copolymère doivent pouvoir s'enchevêtrer dans chacune des phases pour que la compatibilisation soit efficace. De plus, il ne faut pas qu'elles

puissent être arrachées de l'interface [Che00, Ded98]. Dans le cas des mélanges de matériaux semi-cristallins, il est nécessaire que les branches du copolymère compatibilisant formé puissent co-cristalliser avec les chaînes des phases à compatibiliser. Si les deux types de macromolécules ne sont pas miscibles et ne peuvent pas co-cristalliser, l'adhésion entre les phases et les propriétés mécaniques restent mauvaises [Duv94, Sch89, Lus01]. Ce phénomène est illustré dans le cas d'un mélange (PP/PA) compatibilisé par ajout d'une proportion de PP-g-AM dans le mélange sur la Figure I.11. Deux types de polypropylène greffé ont été employés, l'un contenant une forte proportion de fonctions anhydride maléique et l'autre un faible taux. Ce dernier présente une meilleure compatibilité dans la phase polypropylène [Duv94].

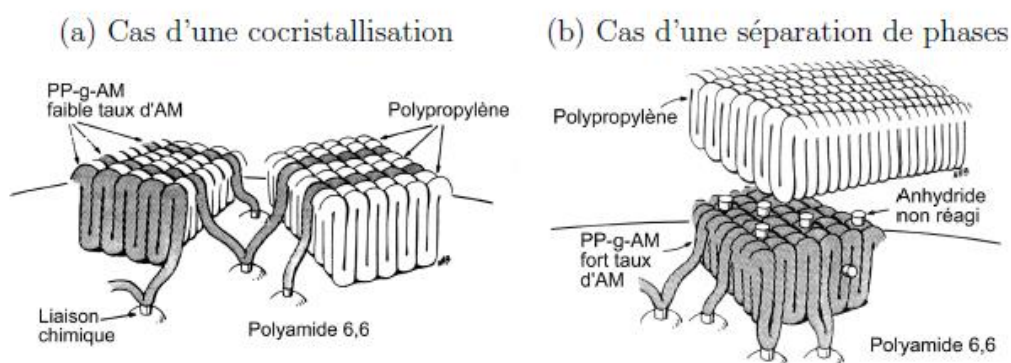


Figure I.11: Illustration de l'influence de la nature des chaînes réactives sur la structure de l'interphase cas d'un mélange (PP/PA66) [Col01]

I.8I.ILLUSTRATION DE L'EFFET DE LA COMPATIBILISATION

I.8.1.DIMINUTION DE LA TENSION INTERFACIALE

En se positionnant à l'interface, le copolymère compatibilisant joue le rôle de surfactant et de fait provoque une diminution de la tension interfaciale. Ceci a été vérifié expérimentalement par des mesures de tension interfaciale entre le polymère constituant la phase dispersée et un mélange matrice/compatibilisant [Lop99]. La diminution de tension interfaciale mesurée dépend de la nature et de la structure du copolymère compatibilisant.

I.8.2.STABILITE DE LA MORPHOLOGIE

La suppression de la coalescence est expliquée par [Sun95] Figure I.12:

- la diminution de mobilité interfaciale,
- la gêne stérique provoquée par la présence des chaînes de copolymère compatibilisant à l'interface.

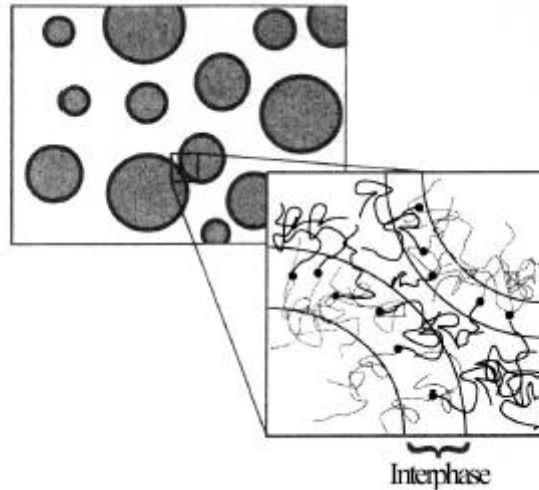


Figure I.12: Schéma expliquant la suppression de la coalescence dû à la couche de copolymères situés à l'interface [Sun95]

Milner et al. [Mil96] quant à eux, ont expliqué la suppression de la coalescence par une force induite par un gradient de concentration des copolymères blocs aux interfaces. Le gradient est provoqué par l'écoulement entre deux gouttelettes qui se rapprochent. De ce fait, le fluide entre deux gouttelettes se rapprochant est immobilisé, retardant ainsi la coalescence. Ils ont prédit que la concentration en copolymère bloc nécessaire pour éviter la coalescence doit être plus élevée au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente.

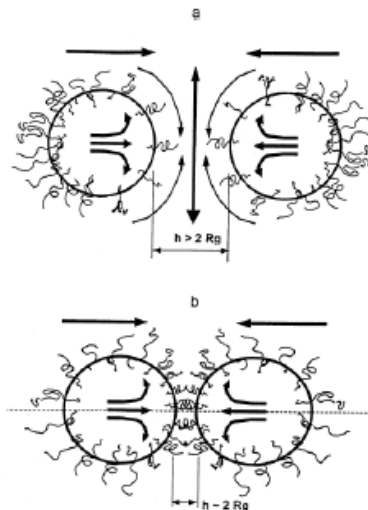


Figure I.13: Les deux mécanismes proposés par (a) Milner et Xi mettant en jeu la force de Marangoni et par (b) Sundararaj et Macosko concernant la répulsion stérique [Lyu02]

Le schéma de la **Figure I.13** ci-dessus résume ces deux mécanismes. La détermination du mécanisme majoritaire est souvent difficile puisque la coalescence et la rupture des gouttelettes se produisent simultanément et que les écoulements sont complexes.

Nous proposant un mécanisme de développement de la morphologie dans les mélanges polymères peut être modifié comme celui de la **Figure I.14** ci-dessous.

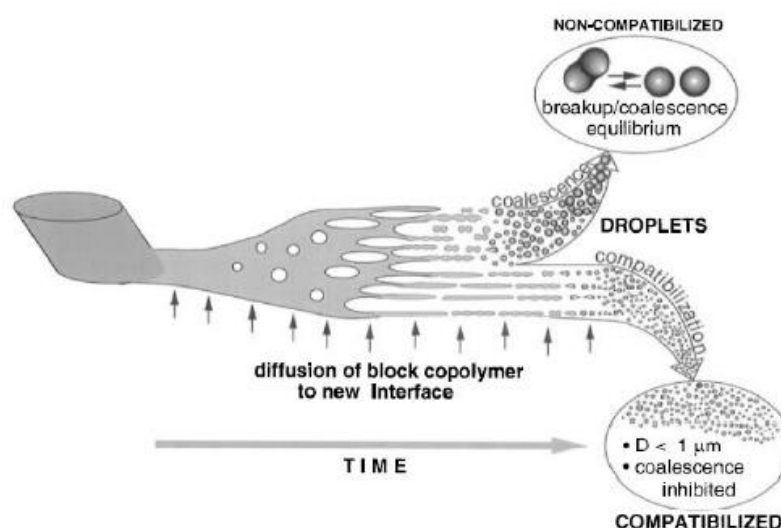


Figure I.14: Schéma de Macosko et al. proposant un mécanisme de développement de la morphologie au cours d'un mélange à l'état fondu [Mac96].

I.8.3.DIMINUTION DE LA TAILLE DE LA PHASE DISPERSÉE

La diminution de la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée ne résulte pas uniquement de la diminution de la tension interfaciale entre les phases en présence du compatibilisant. Son effet est superposé à la suppression de la coalescence. Certains auteurs ont cherché à séparer l'effet de la diminution de tension interfaciale et l'effet de la suppression de la coalescence, dans le cas particulier de mélange (PP/PET) compatibilisés par différents copolymères [Lop99]. L'effet de la suppression de la coalescence est au moins égale à celui lié à la diminution de la tension interfaciale.

I.9.COMPARAISON DES DEUX METHODES DE COMPATIBILISATION

A titre de résumé, les avantages et inconvénients des deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrées sont mis en parallèle dans le **Tableau I.2** [Sal09, Nak96].

De fait, différentes constatations ont pu être faites dans les études comparant ces deux méthodes [Nak96]:

- ✱ Le taux de copolymère nécessaire pour atteindre la même taille moyenne de phase dispersée est plus importante dans le cas de l'ajout d'un copolymère préformé.

- ✱ La distribution des tailles des domaines de phases dispersée est plus large dans les mélangés compatibilisés par un copolymère préformé, peut-être du fait de l'existence de micelles.
- ✱ Le temps nécessaire à l'établissement d'une morphologie à l'équilibre, dans les mêmes conditions de mélange, est plus court dans le cas de la compatibilisation réactive.

Pour ces deux méthodes de compatibilisation, l'aspect mise en œuvre du mélange est important. Pour obtenir une bonne dispersion et une compatibilisation efficace, il faut un bon mélange pendant la préparation du matériau.

Tableau I.2: Comparaison de la compatibilisation par ajout et formation in-situ du copolymère compatibilisant

	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	· Contrôle du taux ajouté dans le milieu · Maîtrise de la structure du copolymère	· Formation du copolymère à l'interface · Nombreuses structures possibles · Une seule étape de mise en œuvre
Inconvénients	· Diffusion du copolymère vers l'interface · Formation de micelles de copolymère · Préparation du copolymère	· Diffusion des espèces réactives vers l'interface · Taux de réaction faible · Présence d'un excès de réactifs

Parallèlement aux avantages et inconvénients listés précédemment, l'un des paramètres importants pour l'utilisation industrielle d'un mélange est son coût de préparation.

A ce titre, la méthode réactive in-situ semble être la moins coûteuse. Tous les copolymères ne sont pas disponibles. Pour synthétiser le compatibilisant idéal, il est souvent nécessaire de mettre en œuvre une chimie délicate. La voie de compatibilisation réactive in-situ n'utilise que des chaînes fonctionnelles ou fonctionnalisées spécialement pour la compatibilisation du mélange. La préparation des chaînes réactives peut également se faire pendant la phase de préparation du mélange [Hu96]. De fait, les mélangés hétérogènes commerciaux sont principalement des mélangés compatibilisés par formation in-situ du copolymère émulsifiant.

I.10.POLYPROPYLENE ET POLYAMIDE 66

I.10.1.PREMBULE

L'intérêt de mélanger du polypropylène (**PP**) avec du polyamide (**PA**) est de réaliser un «**alliage**» regroupant les propriétés des deux matériaux, mais le (**PP**) et le (**PA**) sont à priori incompatibles, et leur mélange brut présente des caractéristiques médiocres. Pour en améliorer les performances, il faut ajouter un compatibilisant. Celui-ci apporte une meilleure cohésion, donne un produit qui absorbe peu l'humidité, se met en œuvre facilement, est résistant aux chocs, a un module élastique élevé [Kar95].

I.10.2. PROPRIETES DU POLYPROPYLENE ET POLYAMIDE 66

I.10.2.1. POLYPROPYLENE

Les polypropylènes (**PP**) sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation du propylène **Figure IV.15**. Ils existent sous trois formes, qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne:

- ✱ **Polypropylène isotactique:** les groupes méthyles sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire **Figure IV.16**;
- ✱ **Polypropylène syndiotactique:** les groupes méthyles sont disposés alternativement de par et d'autre de la chaîne macromoléculaire;
- ✱ **Polypropylène atactique:** dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

Le polypropylène n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98 %. Le polypropylène atactique a quelques applications industrielles limitées

L'isotacticité est obtenue par l'emploi de catalyseurs ioniques de Ziegler (chlorure de titane/dérivé de chlorures d'aluminium) dits stéréospécifiques. Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes :

- ✱ **Les homopolymères:** ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- ✱ **Les copolymères:** ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples, sont caractérisés par de

bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.

- ✱ **Les copolymères séquencés (à blocs):** ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Le matériau obtenu est un alliage réalisé *in situ* matrice polypropylène/nodules de polyéthylène. Ces matériaux sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité.

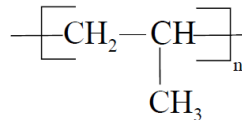


Figure I.15: Formule chimique du Polypropylène PP

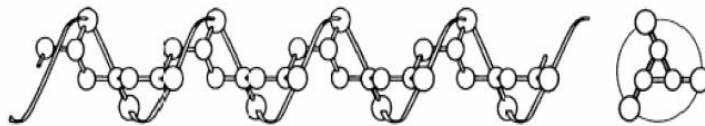


Figure I.16: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique du Polypropylène.

a). PROPRIETES D'USAGE DES POLYPROPYLENES

Les propriétés des polypropylènes sont étroitement liées à leur structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité et leur composition chimique : homopolymère, copolymère statistique ou séquencé, leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire.

a.1). Propriétés physiques

Le polypropylène est le plus léger des thermoplastiques usuels:

- ✱ Température de fusion: 145 ~ 170°C
- ✱ Température de transition vitreuse Tg : -10 ~ 0°C
- ✱ Densité : ~ 0,9
- ✱ Module de Young: ~ 1,5 GPa = 1500 MPa

Le polypropylène, abrégé PP, avec un grade d'injection, est très facilement recyclable, alors que le PP «film» est au contraire beaucoup plus délicat à recycler surtout s'il est imprimé.

Le polypropylène est dur, rigide et résistant à l'abrasion.

a.2). Propriétés mécaniques

Tableau I.3: Propriétés mécaniques du Polypropylène [Mar00]

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0.905 - 0.900	0.900 - 0.900	0.900
Indice de fluidité - 230°C 2.16kg	g/10min	2.5 - 20	3 - 40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	24	24
Allongement à la rupture	%	8005 - 1000	8005 - 1000	
Module d'élasticité en traction	MPa	1200 - 1000	1000	
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	80	48 - 70	29

a.2.1). ELASTICITE

Le polypropylène (**PP**) est un matériau complexe de part sa nature semi-cristalline. Comme tous système polyphasé, son comportement mécanique dépend d'une part du comportement de chacune des phases et d'autre part de leur arrangement de leur couplage. Mais le comportement mécanique des semi-cristallins ne résulte pas seulement de leur aspect composite (souvent traité comme une matrice amorphe renforcée par des cristallites de module élevé) mais aussi de la modification de la phase amorphe qui apparaît plus ou moins réticulée par les lamelles cristallines [Nie94]. Il est admis que le diamètre sphérolitique influe peut sur le module d'élasticité, sauf dans le cas de très gros spherulites: des chaînes défectueuses se ségrègent aux frontières inter-sphérolitiques, ce qui a pour effet d'abaisser le module.

a.2.2). RIGIDITE

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100 °C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante. Par conséquent, les objets en polypropylène peuvent être stérilisés à la vapeur de manière répétée.

a.2.3).RESISTANCE AU CHOC

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. La résistance au choc d'un polypropylène augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. La tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible. Dans le cas d'application à basse température, il y a lieu d'utiliser des copolymères séquencés qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieures à 0°C.

a.2.4). CARACTERISATION EN TRACTION ET EN FLEXION REPETÉES

La cristallinité élevée du polypropylène lui confère de bonnes propriétés en traction. Le comportement du polypropylène est fortement influencé par la vitesse d'étirage, de la façon suivante :

- Si elle est faible, après la déformation élastique, l'étirement a lieu jusqu'à la rupture après un allongement de 800 à 1200 %. Pendant cette deuxième étape, la résistance augmente du fait de l'orientation parallèle des chaînes.
- Si elle est élevée ou moyennement élevée, la rupture a lieu dans la zone de déformation élastique ou après la déformation élastique dans une zone de striction. Le polypropylène a d'excellentes propriétés en flexion répétée, d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée.

a.2.5). DURETE- ABRASION

La dureté du polypropylène homopolymère est supérieure à celle du polyéthylène haute densité. La résistance à l'abrasion est bonne, voisine de celle des polyamides. Les articles ont une surface brillante et une résistance à la rayure excellente.

a.3). PROPRIETES THERMIQUES

La température de fusion d'un polypropylène homopolymère 100 % isotactique est environ 175°C. En pratique, les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170°C et sa température de transition vitreuse de la phase amorphe est proche de 0°C [Ver06] pour les polypropylènes homopolymères et copolymères séquencés commerciaux. Dans le cas du co-monomère se traduit par une température de fusion encore plus faible, de l'ordre de 140 °C.

En l'absence de contrainte, le polypropylène homopolymère peut supporter une température de 140 °C (stérilisation répétée).

a.4). MICROSTRUCTURE DU POLYPROPYLENE

La compréhension des divers mécanismes gouvernant la cristallisation du polypropylène (PP) apparaît déterminante car la maîtrise de la cristallinité est primordiale étant donné son influence sur les propriétés d'usage [Kar95].

Synthétisé pour la première fois par **Ziegler et Natta**, le PP est un thermoplastique semi-cristallin formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène. Cette isotacticité conduit à des taux de cristallinité élevés, supérieure à 50%. Par ailleurs, la phase amorphe du PP possède une température de transition vitreuse voisine de 0°C. Ainsi à la température ambiante, la phase amorphe est caoutchouteuse.

a.4.1). LES PHASES CRISTALLINES

La forme de plus faible énergie d'une chaîne de PP isotactique est celle d'une hélice régulière enroulée à droite ou à gauche, comportant trois monomères par tour d'hélice. Le polypropylène possède trois formes cristallines : la phase α de structure monoclinique, la phase β de structure pseudo-hexagonale, la phase γ de structure triclinique.

Phase α : de structure monoclinique, est la forme la plus stable et la plus compacte densité: 0,936 g/cm³ à 23°C, donc prédominante dans le PP cristallisé à partir de l'état fondu [Fer10]. La compacité élevée de la phase α provient de l'arrangement de ses chaînes. Les deux autres phases (β et γ) sont dites métastables: elles sont susceptibles de se transformer, spontanée et irréversible, en la structure la plus stable (la phase α).

Phase β : de structure hexagonale, possède une densité de 0,92 g/cm³ à 23°C, sa maille s'organise par groupes de trois chaînes isomorphes, appelés triplets [Fer10].

La forme β se forme de l'état fondu entre 110°C et 130 °C, à des teneurs finales ne dépassant généralement pas quelques pourcents [Pad84]. Des teneurs plus élevées peuvent être obtenues sous certaines conditions:

- Par addition d'agents de nucléation: wollastonite [Liu97], quinacridone γ [Liu97], carbonate de calcium traité en surface,
- Par cisaillement en cours de solidification

Phase γ possède une structure triclinique relativement proche de la phase β et ne peut être obtenue que sous certaines conditions [Fer10]:

- Faible poids moléculaire du PP;
- Cristallisation sous très fortes pressions ($p > 1000$ bars).

Les plans cristallographiques associés aux phases cristallines peuvent être indexés sur un diffractogramme de rayon X **Figure I.17**.

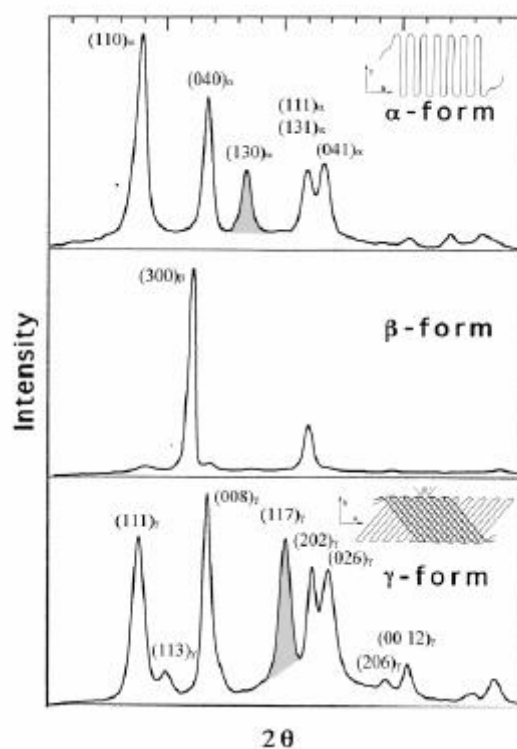


Figure I.17 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique [Fra02]

I.10.2.2. POLYAMIDE 66

Les nylons sont l'un des types de polymères utilisés comme fibres les plus communs. On trouve toujours le nylon dans les vêtements, mais aussi à d'autres endroits sous forme de thermoplastique. Le premier succès réel du nylon a été son utilisation pour la fabrication de bas vers 1940. Ces bas avaient un grand succès mais devint difficile à trouver car les États-Unis entrèrent en guerre et on avait besoin du nylon pour fabriquer du matériel de guerre comme les parachutes et les cordes. Mais avant les bas ou les cordes le premier produit utilisant le nylon fut une brosse à dents avec des poils en nylon **Figure I.18**.

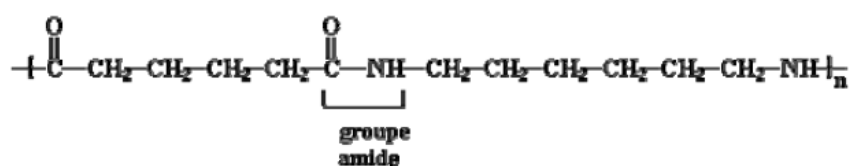
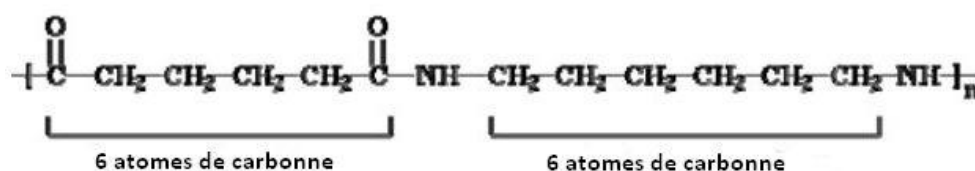


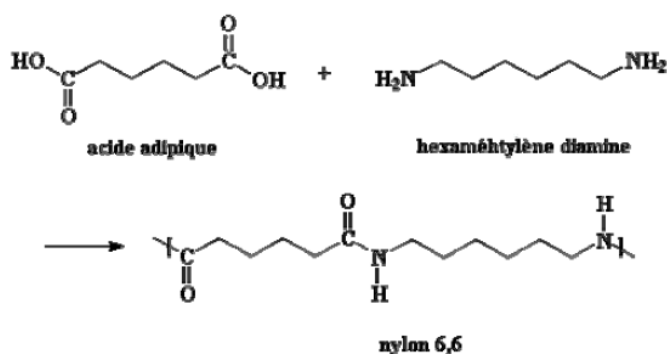
Figure I.18 : Structure chimique de Polyamide 66

Les nylons sont aussi appelés polyamides, à cause du groupement amide caractéristique sur la chaîne principale. Les protéines, comme la soie que le nylon était destiné à remplacer, sont aussi des polyamides. Ces groupes amides sont très polaires et peuvent faire des liaisons hydrogènes entre eux. De ce fait, et aussi parce que la chaîne du nylon est très régulière et symétrique, les nylons sont souvent cristallins, et font de très bonnes fibres.



Le nylon des figures précédentes est appelé nylon 6,6 parce que chaque unité de répétition de la chaîne du polymère est faite de deux sections d'atomes de carbone, chaque section ayant elle-même six atomes de carbone. D'autres nylons peuvent avoir des nombres d'atomes de carbone différents sur ces sections.

C'est une façon de fabriquer le nylon 6,6 au laboratoire. Mais en usine il est généralement fabriqué en faisant réagir l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine:



La dénomination des polyamides est définie par le nombre d'atomes de carbone du ou des monomères mis en jeu dans la réaction de polymérisation. Le polyamide 66 (**PA66**) est synthétisé par polycondensation dans une réaction mettant en jeu deux types de monomères: l'hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ et l'acide adipique $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$. La chaîne polymère résultant de cette réaction contient une séquence alternative d'unités monomères: $\text{---OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO---}$ et $\text{---HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH---}$. Les deux unités monomères forment ensemble l'unité constitutive répétitive, c'est-à-dire l'unité: $\text{---CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO-NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH---}$

a).STRUCTURE DU POLYAMIDE 66

Le polyamide est un polymère qui à l'état solide est sous forme semi-cristalline: une partie est ordonnée ou cristalline et une autre désordonnée ou amorphe. Les zones ordonnées ou cristallines représentent entre 20 et 50 % du matériau. La phase amorphe constituée de portions de chaînes désordonnées gouverne certaines propriétés mécaniques des polymères, comme la contrainte à la rupture par exemple. Les macromolécules linéaires se replient de façon ordonnée les unes par rapport aux autres pour former des cristallites. Des liaisons hydrogène fortes (20 kJ/mol) se forment, dans le polyamide, entre les chaînes se trouvant dans des plans particuliers des cristallites (en couches). La cohésion de cette matrice tridimensionnelle est assurée par les repliements entre les différents plans et par les molécules de liaison inter cristalline **Figure I.19**. Les repliements entre les différents plans d'une même cristallite se produisent à partir de quelques unités structurales, généralement 2 ou 3, et assurent ainsi sa stabilité. La cohésion des cristallites entre elles est également donnée par les molécules de liaison inter-cristalline. Le taux de cristallinité reste faible (inférieur à 45%) à cause de la perturbation de la structure par les extrémités de chaînes poly-dispersées; celles-ci peuvent en effet interférer avec la formation des cristallites. Pour le polyamide, on trouve dans les cristallites une extrémité de chaîne tous les 2 nm [Ehr00], Le polyamide 66 présente une phase cristalline majoritaire qui est la phase α et une autre phase (phase γ).

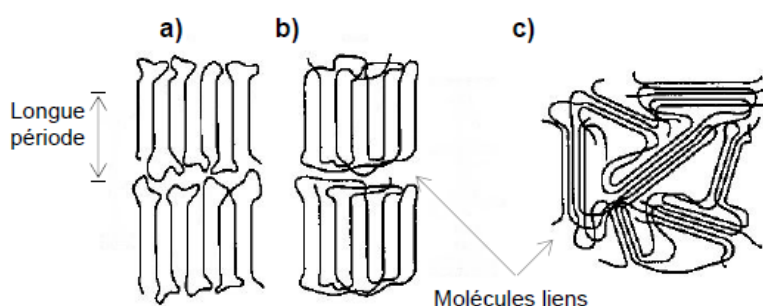


Figure I.19: Modèles de repliements de chaînes a) rentrée des chaînes dans les sites adjacents, b) rentrée des chaînes dans les sites les plus éloignés, c) macromolécules appartenant à plusieurs cristallites voisines et traversant des zones moins ordonnées [Ehr00].

b). INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT

La diffusion de petites molécules au sein du polymère (ou plastification) peut affecter la cristallinité et les propriétés mécaniques de ce polymère, voire le dégrader [Fyf93].

Les polyamides étant réputés pour leur sensibilité à l'humidité ambiante [Stu95], il est utile de comprendre les processus de diffusion de l'eau et son influence sur le comportement du matériau. Le polyamide est un polymère très hygroscopique et reprend jusqu'à 10 % d'humidité. L'eau diffuse principalement dans les phases amorphes. Les deux conséquences de cette diffusion sont: l'hydrolyse des segments de chaînes inter-cristallites (ou molécules liens) et la plastification du polyamide.

La présence d'eau dans un polyamide semi-cristallin, comme le polyamide 66, peut affecter sa morphologie. Ce phénomène est connu sous le nom de cristallisation secondaire:

Un des effets de la plastification est de diminuer la température de transition vitreuse T_g , d'augmenter la mobilité moléculaire dans la phase amorphe et d'induire une réorientation des chaînes conduisant à la cristallisation. L'eau diffuse dans les zones amorphes, agit comme plastifiant et diminue T_g . Ceci est dû à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes polyamide au profit de liaisons hydrogène entre les groupements amides et les molécules d'eau augmentant la mobilité des macromolécules. La diffusion de l'eau au sein des régions amorphes inter cristallites provoque un gonflement de la matrice amorphe et une augmentation de la périodicité des cristallites. Quant à la diffusion à l'extérieur des piles de cristallites, elle provoque elle aussi une diminution de T_g , du module d'Young E et fait cristalliser le polymère.

La **Figure I.20** présente l'évolution du diagramme contrainte-allongement du polyamide 66 massif en fonction de l'humidité pour des allongements allant jusqu'à 20 %. Le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement plastique décroissent fortement avec un taux d'humidité croissant [Ehr00]: en effet, le module d'Young varie de 3000 à 800 MPa pour un état sec à un état saturé. Pour des allongements plus importants la **Figure I.21** illustre l'évolution du diagramme contrainte-déformation allant jusqu'à 300%. Un autre exemple qui montre bien l'influence de l'humidité sur les propriétés mécanique est illustré sur la **Figure I.22**.

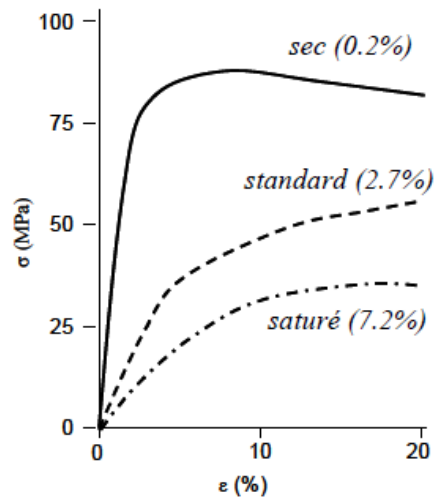


Figure I.20: Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du polyamide 66 massif [Ehr00]

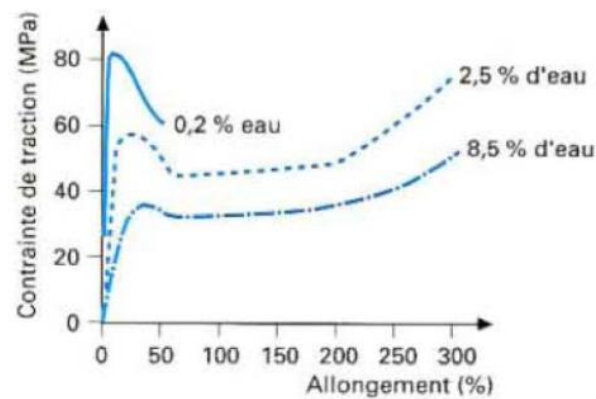


Figure I.21: Courbe contrainte-allongement en traction à 23°C de PA66 non chargés, à différentes teneurs en eau absorbée (% en masse) [Ehr00]

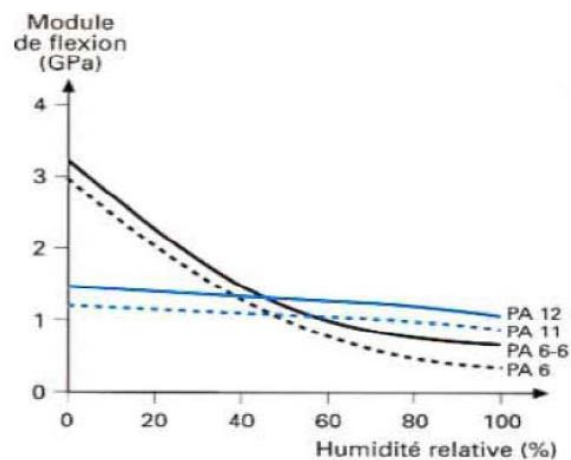


Figure I.22: Variation du module de flexion de différents polyamides en fonction du taux d'humidité de l'air ambiant dans lequel les PA sont en équilibre [Ehr00]

c). PROPRIETES DES POLYAMIDES

c.1). PROPRIETES PHYSIQUES

■ MASSE VOLUMIQUE

Elle est comprise entre:

1,01 et 1,14 g/cm³ pour les **PA** séquencés;

1,02 et 1,18 g/cm³ pour les **PA** aliphatiques;

1,05 et 1,23 g/cm³ pour les **PA** semi-aromatiques;

1,35 et 1,45 g/cm³ pour les **PA** aromatiques.

La masse volumique croît avec la teneur en motifs amide. Pour les **PA** aromatiques et semi-aromatiques, elle est fonction également de la teneur en motifs aromatiques.

La masse volumique croît avec le taux de cristallinité.

■ OPACITE OU TRANSPARENCE LIEE AU CARACTERE CRISTALLIN OU AMORPHE

Les polyamides linéaires, symétriques, comportant des liaisons hydrogène, sont fortement cristallins et doivent leur excellent comportement mécanique à cet état. Les contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture en traction, les modules d'élasticité et de cisaillement, la dureté et la résistance à l'abrasion augmentent avec le taux de cristallinité, alors que l'absorption d'eau et la résistance au choc diminuent légèrement. La cristallinité maximale qui peut être obtenue varie avec la nature du motif polyamide; un taux de cristallinité élevé de l'ordre de 40 à 50 % est atteint par exemple pour les **PA 66**, **PA 6-10** et **PA 6** dont la structure régulière permet un bon alignement des chaînes et un taux élevé de liaisons hydrogène dans le plan des chaînes. Les **PA 11** et **PA 12** présentent généralement un taux de cristallinité de l'ordre de 20 à 30 %. Les cristallites s'organisent en spherulites, arrangements sphériques, lors du refroidissement de la matière fondue. Une cristallinité élevée existe également dans les polyamides comportant des cycles, par exemple les polytéraphthalamides obtenus avec des diamines linéaires à nombre pair d'atomes de carbone. Rigidité de la chaîne, symétrie et capacité de former des liaisons hydrogène déterminent le bon arrangement des chaînes et la haute cristallinité de ces copolyamides aliphatiques-aromatiques. La cristallinité peut néanmoins être développée sous certaines conditions, par exemple par un post-traitement thermique et/ou un contact prolongé avec un agent plastifiant ou un solvant. Les polyamides entièrement aromatiques sont cristallins en raison des hauts degrés de rigidité et de symétrie des chaînes.

Il existe des copolyamides semi-aromatiques amorphes dont l'aptitude à cristalliser a été contrariée à dessein par la juxtaposition de motifs dissymétriques de façon à obtenir des matériaux transparents, à température de transition vitreuse très élevée et à bonne résistance au fendillement (coupure) sous contrainte au contact des substances chimiques.

■ SOLUBILITE

Les polyamides aliphatiques sont en général solubles dans les phénols, l'acide formique, l'acide trichloracétique, les acides minéraux à température ambiante [Ehr00]. Ils sont aussi solubles, en élevant la température, dans les mélanges d'alcool et d'hydrocarbure halogéné, dans les alcools insaturés et dans les mélanges de méthanol et de chlorure de calcium. Le **PA 66** est également soluble dans le méthanol sous pression.

c.2).PROPRIETES MECANQUES

La résistance mécanique des polyamides varie avec la teneur en humidité d'autant plus que celle-ci est importante, ainsi qu'avec la vitesse de sollicitation imposée (mise en œuvre). Alors que la vitesse d'impact doit être grande pour provoquer la rupture, le fluage se produit pour de faibles vitesses de déformation. Les essais classiques de traction, de compression, de flexion et de cisaillement sont généralement réalisés à vitesse moyenne, à l'état sec et à l'état humide. Les propriétés mécaniques finales dépendent aussi des conditions de transformation prises dans leur ensemble (compoundage, moulage ou extrusion, réception et refroidissement).

■ RIGIDITE

Mesuré à température ambiante, le module de traction varie dans de très larges proportions suivant la nature et la composition du polyamide: de 10MPa (**PA** séquencé non renforcé de dureté Shore 25D) à 2400 MPa (**PA** semi-aromatique cristallin renforcé de 30% en masse de fibres de carbone) [Ehr00].

■ RELATION CONTRAINTE-ALLOGEMENT

La contrainte au seuil d'écoulement est de l'ordre de 43 à 110MPa selon le type de **PA**, alors qu'elle évolue de 8 à 24MPa pour les **PA** séquencés de dureté Shore D comprise entre 42 et 6 MPa. Les allongements à la rupture, déterminés sur éprouvettes sèches, s'échelonnent de 2 à 300% suivant la nature du polyamide et peuvent être compris entre 400 et 800% dans le cas des **PA** séquencés suivant leur constitution [Ehr00].

Dans le cas des polyamides renforcés par des fibres de verre, on observe généralement des allongements très limités, de l'ordre de 2 à 6%. D'une façon générale, tous les polyamides ont une bonne résistance au fluage à température ambiante. L'accroissement de la température de transition vitreuse pour les grades non renforcés et l'augmentation de la température de fusion pour les grades renforcés favorisent la résistance au fluage à température plus élevée.

■ RESISTANCE AU CHOC

Les essais de choc sur éprouvettes entaillées à température ambiante, selon la norme ISO 180, provoquent la rupture des éprouvettes à l'état sec pour une énergie comprise entre 50 J/m (**PAGG**) et 200 J/m (**PAII**). A basse température, ce sont les matériaux absorbant le moins d'humidité restant les plus flexibles qui supportent le mieux les chocs. Les canalisations de freinage à air comprimé équipant les camions sont ainsi réalisées en **PAII** ou en **PAI2**, notamment pour leur bonne résilience à basse température associée à d'autres particularités intrinsèques.

c.3).INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La **Figure 1.23** montre que les polyamides amorphes ne peuvent pas être utilisés en sollicitation dynamique dans le domaine des températures supérieures à leur température de transition vitreuse (T_g): ils se trouvent alors dans un état caoutchoutique pour atteindre, au delà, l'état liquide; aux températures inférieures à T_g , leur rigidité est élevée et les déformations sont fonction des efforts appliqués; aux environs de T_g , leur module d'élasticité décroît très rapidement pour tendre vers zéro pour les températures plus élevées. Dans le cas des polyamides cristallins, au-delà de T_g , le module décroît plus lentement jusqu'à la température de fusion. En conséquence, le domaine d'utilisation en sollicitation dynamique des polyamides cristallins s'étend de leur température de transition vitreuse, au dessous de laquelle certains **PA** cristallins deviennent fragiles, jusqu'à leur température de fusion.

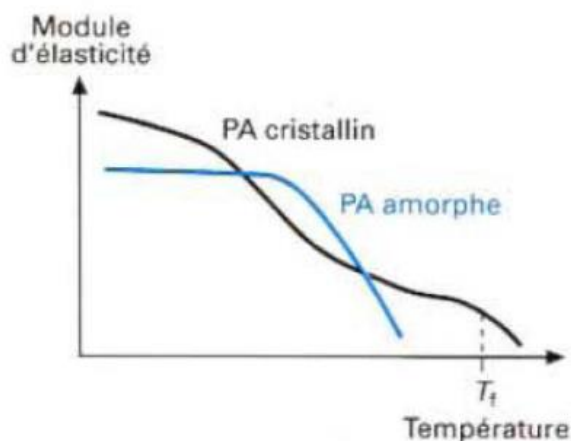


Figure I.23: Variation du module d'élasticité en fonction de la température [Ehr00]

c.5).PROPRIETES CHIMIQUES

c.5.1).RESISTANCE AUX PRODUITS CHIMIQUES

Les **PA** ont une bonne résistance au contact d'un grand nombre de produits chimiques courants. Ainsi, par exemple:

- Ils sont insensibles aux carburants (essences ordinaires et super, avec ou sans plomb, gazole), à la plupart des huiles de lubrification des graisses, des fluides hydrauliques et de transmission, des peintures, des laques, des produits cosmétiques ou alimentaires, aux aldéhydes, esters, cétones, éthers, ainsi qu'aux bases faibles et moyennement fortes;
- Un certain gonflement peut se produire lorsqu'ils sont immergés dans les hydrocarbures aromatiques, dans les hydrocarbures fluorés et dans les alcools, bien qu'il ne se produise pas d'attaque chimique;
- Ils résistent assez bien à l'eau bouillante ou chlorée, mais leur durée de vie est limitée en présence d'eau bouillante brassée fortement oxygénée et, dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des grades spécialement stabilisés (antioxydants).

En revanche, les polyamides se dissolvent dans les acides minéraux concentrés, les phénols et les solvants chlorés, notamment à chaud, qui sont donc utilisés pour mesurer leur viscosité en solution.

c.5.2).RESISTANCE AUX INTEMPERIES

Comme l'ensemble des matériaux organiques, les **PA** sont lentement dégradés sous l'action combinée du rayonnement ultraviolet, de la chaleur et de l'oxygène de l'air.

L'incorporation d'additifs associant des antioxydants primaires et secondaires, des absorbeurs UV et des particules de noir de carbone à une teneur comprise entre 2 et

3% permet de garantir des durées de vie de plusieurs années d'exposition dans les conditions climatiques les plus difficiles.

c.6).VARIATION DES PROPRIETES MECANQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent être classées de la façon suivante:

Dans les zones cristallines, les forces de cohésion physiques agissent de manière optimale entre les macromolécules et ne peuvent être détruites que par un apport d'énergie lorsque la température devient supérieure à la température de fusion. La cohésion des macromolécules désordonnées dans les zones amorphes est affaiblie à des températures nettement inférieures.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Température} & & \text{Température de} & & \text{Température} & & \text{Température de} \\ \text{de transition} & < & \text{cristallisation} & < & \text{de fusion} & < & \text{décomposition} \\ \text{vitreuse} & & & & & & \text{thermique} \end{array}$$

La température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle la rigidité des matériaux polymères varie le plus (exception faite ici des phénomènes lors du passage à l'état fondu. Lorsque les zones amorphes se sont ramollies, le matériau se comporte de façon ductile. Les zones amorphes et semi-cristallines des thermoplastiques sont fragiles et rigides, au dessous de la température de transition vitreuse. Pour des raisons de stabilité dimensionnelle, les thermoplastiques amorphe ne peuvent être utilisés en construction qu'en de deçà de leur température de ramollissement. Les thermoplastiques semi-cristallins conservent leur cohésion à des températures plus élevées grâce à la phase cristalline. Ces matériaux sont ductiles et tenace à des températures supérieure à celles de la zone de ramollissement qui s'étend sur un domaine de température plus au moins large (environ 10°C). Un comportement semblable peut être observé pour les polymères) à réseau tridimensionnelle (matières thermodurcies) et en particulier, pour les élastomères à faible taux de réticulation. Les liaisons chimiques assurent la cohésion de tels matériaux; si les liaisons physiques sont affaiblies, ils deviennent moins fragiles. Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymères peut présenter des comportements mécaniques, c'est à dire des courbes contraintes- déformation différentes.

Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi-cristallins dans un domaine même relativement étroit de température, comme illustré sur la **Figure 1.24**. Tant que la température d'essai demeure inférieure à Tg (environ 70°C), les zones amorphes sont figées et on observe un seuil d'écoulement sur la courbe.

Dans le cas contraire, le matériau s'allonge plus régulièrement, de façon ductile. Il existe donc une dépendance prononcée de toutes les grandeurs de résistance et des grandeurs dimensionnelles avec la température. Cette dépendance thermique rend difficile le calcul des propriétés caractéristiques des matériaux polymères, en particulier dans le cas d'une distribution non homogène de la température.

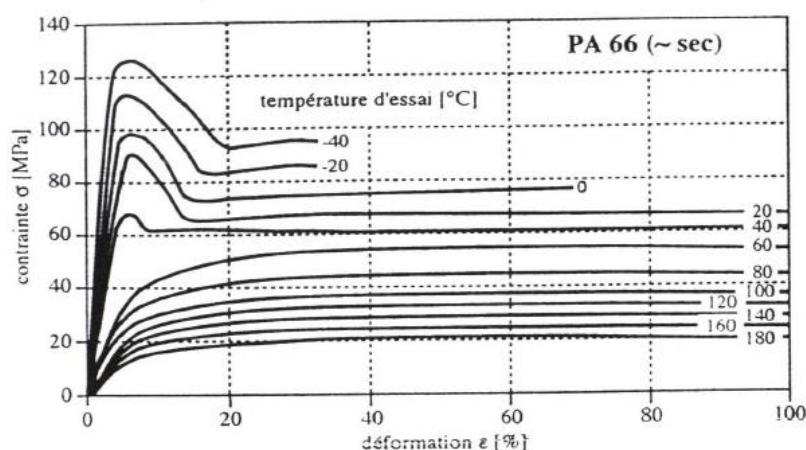


Figure 1.24: Courbes contrainte déformation, issues d'essais de traction réalisés à différentes températures, pour un thermoplastique semi cristallin(PA 66 sec) Vitesse d'essai =1mm/min [Ehr00]

1.10.3.MELANGES (PP/PA) SANS COMPATIBILISANT

Le comportement mécanique du mélange (PP/PA) est très variable selon sa composition. Si on trace l'évolution de quelques propriétés en fonction de la composition du mélange, on remarque souvent la présence d'un minimum **Tableau 1.4** . Les propriétés relevées sur les mélanges (PP/PA) sont inférieures à celles du polypropylène ou du polyamide pris seuls **Figure 1.25**.

Tableau 1.4: Caractéristiques mécaniques d'un PP, d'un PAG et de mélanges (PP/PAG) [Duv94]

Caractéristique	PP pur	Mélanges		PA-6 pur
		% de PA	valeur	
Module d'Young (daN/mm ²)	80	60	40	60
Containte à la rupture (daN/mm ²)	3,5	50	2	7
Allongement à la rupture (daN/mm ²)	500	40	30	200

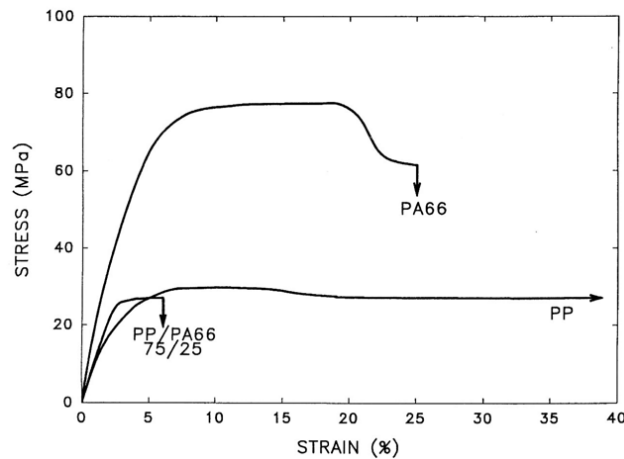


Figure I.25: Contrainte en fonction de la déformation pour un PP, un PA66 et un mélange PP/PA66 (75/25) [Duv94]

Quelle que soit la composition du mélange, la morphologie est toujours grossière, la phase minoritaire est sous forme de nodules insérés dans la phase majoritaire. Suivant le procédé utilisé pour la mise en œuvre du mélange, les nodules ont des tailles et des formes différentes. On trouve ainsi des nodules dont la taille va de quelques μm à quelques dizaines de μm **Figure I.26**.

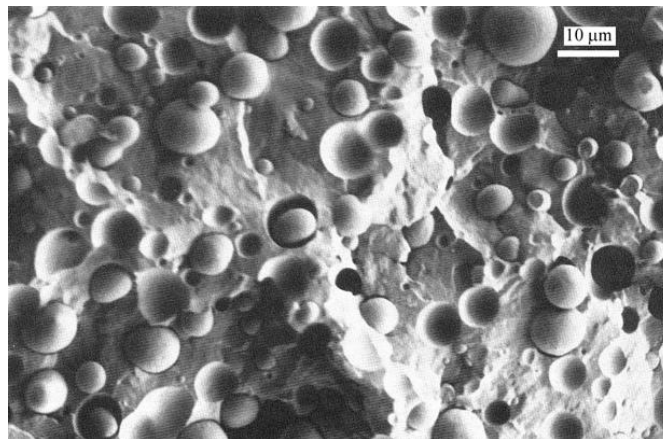


Figure I.26: Micrographie SEM d'un mélange PP/PA à 20% de PP [Ikk93]

1.10.4.COMPATIBILISATION DU MELANGE (PP/PA)

1.10.4.1.DIFFERENTS COMPATIBILISANTS ENVISAGEABLES

La compatibilisation du mélange (PP/PA) peut se faire par des compatibilisants non réactifs qui sont des copolymères greffés, blocs, étoilés, dont les différentes parties sont compatibles respectivement avec l'un et l'autre composant du mélange.

Les compatibilisants réactifs sont des polymères fonctionnalisés. Le PP fonctionnalisé est intéressant. En effet, il reste sur le polyamide des fonctions amines qui réagissent

facilement avec les acides et les anhydrides, et c'est cette propriété qui peut être valorisée pour la compatibilisation.

a). LE POLYPROPYLENE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE PP-g-MAH

De nombreuses études ont montré que le PP-g-MAH était un compatibilisant efficace. C'est le plus utilisé, il a la structure d'un polypropylène sur lequel on est venu greffer (à l'aide d'un peroxyde par exemple) des fonctions anhydride maléique, propres à réagir avec les fonctions amines terminales du polyamide, la partie polypropylène de ce compatibilisant venant se noyer dans le polypropylène du mélange. Il y a donc bien réaction chimique entre le compatibilisant réactif et le polyamide **Figures IV.27 et IV.28**.

Il y a deux techniques:

- ✱ La première consiste à ajouter au mélange une petite quantité de polypropylène greffé
- ✱ L'autre consiste à introduire l'anhydride maléique et un peroxyde pendant l'opération de mélange, le greffage se fait donc *in situ*.

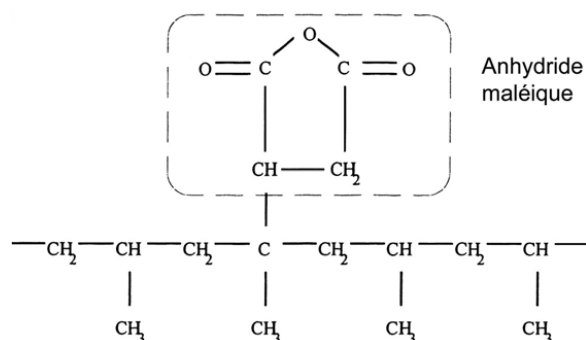


Figure I.27: Structure chimique du polypropylène greffé anhydride maléique [Chi96]

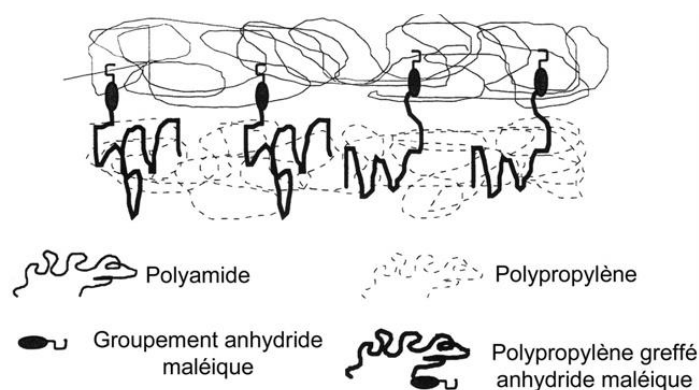


Figure I.28: Compatibilisation du PP et du PA par réaction du PP-g-MAH sur le PA [Chi96]

b).LES AUTRES COMPATIBILISANTS DU COUPLE (PP/PA)

La majorité d'entre eux sont réactifs et beaucoup sont fonctionnalisés par l'anhydride maléique. La fonction anhydride réagit avec les fonctions amines terminales du polyamide alors que le reste de la macromolécule se solubilise dans la phase polypropylène. On peut citer le polypropylène greffé acide acrylique (**PP-g-AA**), le styrène-éthylène-butylène-styrène greffé anhydride maléique (**SEBS-g-MAH**) **Figure IV.29** et **IV.30**.

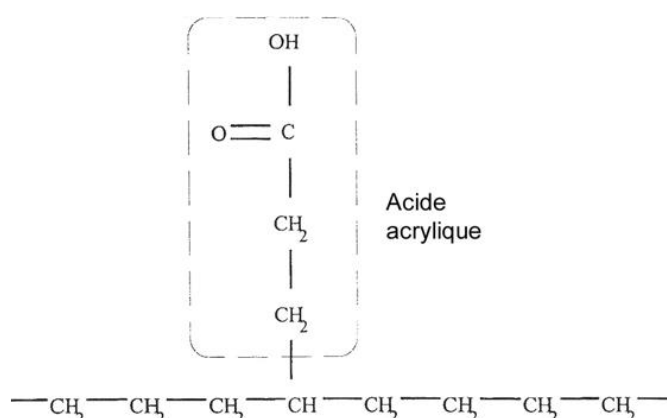


Figure I.29: Structure chimique du polyéthylène greffé acide acrylique [Chi96]

Le **SEBS** et le **SEBS-g-MA** sont des copolymères triblocs.



Figure I.30: Compatibilisation par un copolymère tribloc [Chi96]

I.10.4.2. EFFET DES COMPATIBILISANTS

a). EFFET SUR LA MORPHOLOGIE

CAS D'UN MÉLANGE (PP/PA) COMPATIBILISÉ PP-g-AA.

La morphologie d'un mélange **PP/PA** (80/20 en masse), sans compatibilisant, et d'un mélange compatibilisé **PP/PA66/PP-g-AA** (80/16/4) a été étudiée par [Son92]. C'est un copolymère greffé à partir de polypropylène et de 6% d'acide acrylique. Des micrographies ont été réalisées sur les surfaces des échantillons après rupture cryogénique (**Figure IV.31**).

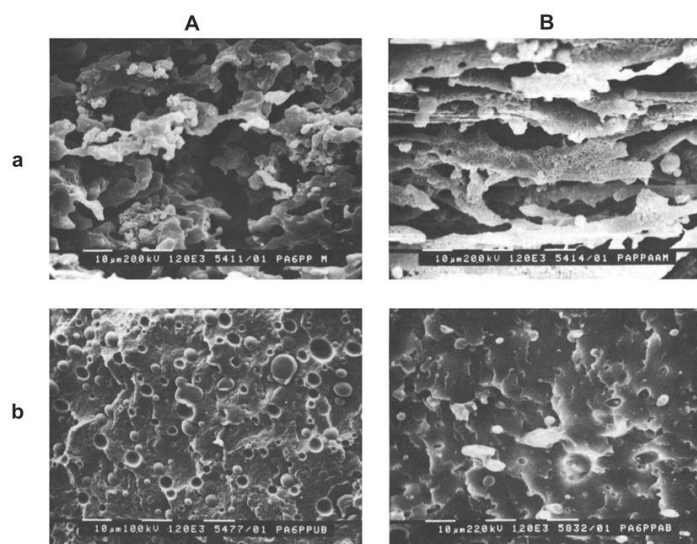


Figure I.31: Micrographies des surfaces rompues, a) rupture parallèle, b) rupture perpendiculaire à l'écoulement. A) sans compatibilisant, B) avec compatibilisant [Son92]

Dans le polymère non modifié, la rupture intervient préférentiellement à l'interface entre les phases, alors que dans le mélange modifié, elle passe au travers des phases, ce qui indique une amélioration de l'adhésion entre les phases. Dans le mélange compatibilisé, la vitesse de coalescence est abaissée, ce qui est une raison majeure de l'obtention d'une dispersion plus fine et uniforme. En effet, le copolymère situé à l'interphase constitue une barrière qui empêche la coalescence.

CAS D'UN MALANGE PP/PA (75/25) COMPATIBILISE PP-g-MA

Une étude a été menée pour comprendre les relations entre la nature du compatibilisant, la morphologie et les propriétés du mélange [Duv94]. Les mélanges ont été compatibilisés avec deux compatibilisants **PP-g-MAH** de poids moléculaires différents: «Low anhydride compatibilizer **LAC**» et «High anhydride compatibilizer **HAC**».

Les mélanges sans compatibilisant (**PP/PA**) (75/25) présentent une morphologie grossière **Figure I.32**.

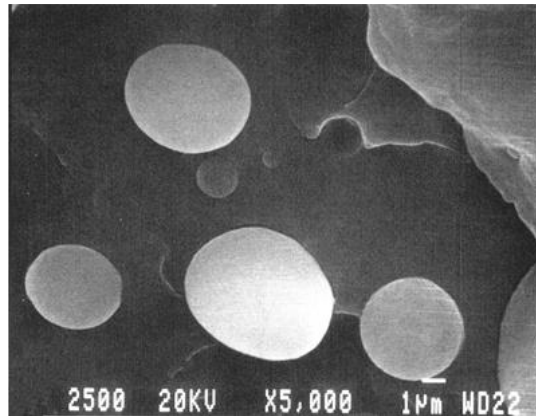


Figure I.32: Morphologie du mélange sans compatibilisant (PP/PA) 75/25 [Duv94]

La taille des nodules de **PA** diminue dans un premier temps lorsqu'on ajoute le compatibilisant, puis atteint une valeur constante d'environ $0,4\mu\text{m}$ (le compatibilisant rajouté n'a plus d'effet sur la taille des domaines).

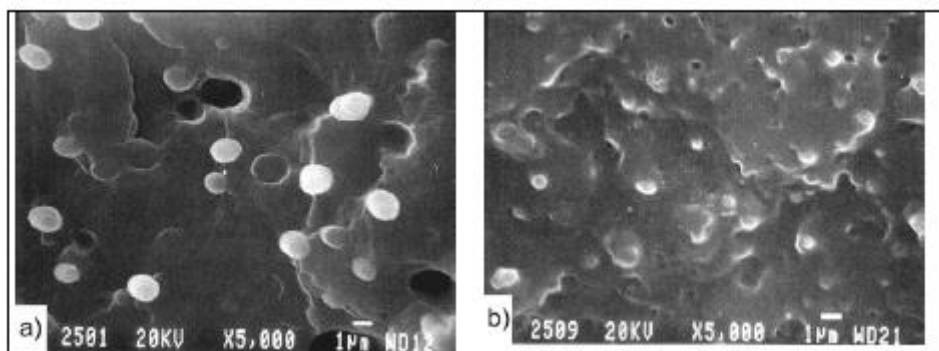


Figure I.33: a) Mélange contenant 2,5% de LAC b) Mélange contenant 2,5% de HAC23 [Duv94]

Les résultats **Figure I.33** montrent que c'est la quantité d'anhydride qui a une influence, plutôt que la quantité de compatibilisant.

I.10.4.3.ADHESION ENTRE LE POLYPROPYLENE ET LE POLYAMIDE

Le polypropylène (**PP**) et le polyamide 66 (**PAGE**) sont deux grands polymères industriels et leurs propriétés complémentaires en font des bons candidats pour l'élaboration d'un mélange approprié. Malheureusement ces deux polymères sont complètement immiscibles et par conséquent, il y a très peu ($20 \text{ \AA}$) d'interpénétration de chaînes possible à l'interface entre le **PP** et le **PA** et cette faible interpénétration ne permet pas d'obtenir une bonne adhésion entre les deux phases.

Une méthode de renforcement des interfaces qui fonctionne bien est illustrée ci dessous : elle consiste à faire réagir à l'interface entre le **PP** et le **PA** des chaînes de **PP**

fonctionnalisées avec un ou plusieurs groupes réactifs d'anhydride maléique par exemple (**PP-g-MAH**). Les chaînes de **PP** maléïsées sont préalablement mélangées avec le **PP**.

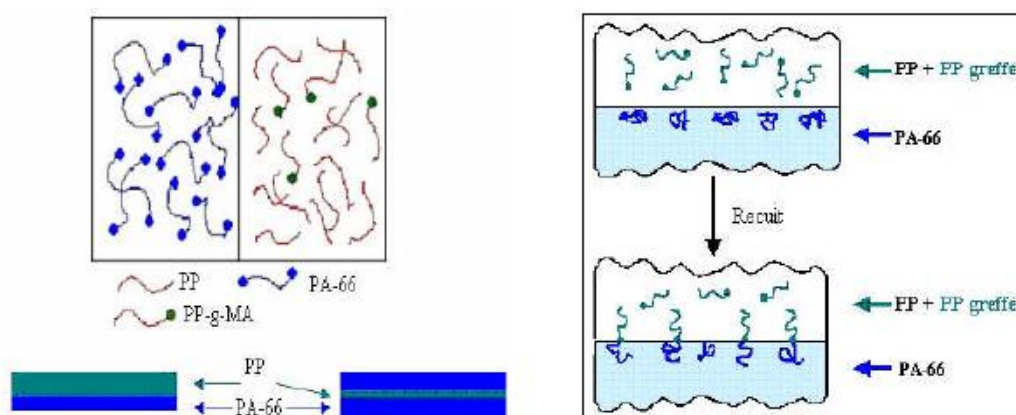


Figure I.34: Renforcement de l'interface du mélange [Boul0]

Lorsque le **PP** est mis en contact avec le **PA** à haute température, les chaînes maléïsées **Figure I.34** diffusent à l'interface avec le **PA** et réagissent avec les groupements amines qui se trouvent aux extrémités des chaînes de **PA**. Le copolymère ainsi formé reste à l'interface pour des raisons thermodynamiques et agit comme une agrafe moléculaire. La tension de surface s'en trouve ainsi sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables.

Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leurs domaines de prédilection (sa nature) et s'enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre domaines, ce qui est indispensable à la réalisation de mélanges de polymères performants.

En conclusion: La présence d'un compatibilisant, qui agit comme un émulsifiant, réduit la taille des nodules de la phase minoritaire, et renforce l'interface entre les nodules et la matrice (phase majoritaire), Cela se traduit au niveau microscopique par une structure plus fine et plus régulière.

a).EFFET SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

D'une manière générale, les modules et résistances retrouvent des valeurs comparables à celles des composants pris séparément, mais l'allongement à la rupture, même si on parvient à l'améliorer reste faible, la résistance au choc est généralement améliorée par rapport à celle du mélange non compatibilisé.

Si on considère le mélange (PP/PA-66) 75/25, il apparaît que celui-ci présente un comportement typique des mélanges incompatibles avec mauvaise adhésion interfaciale.

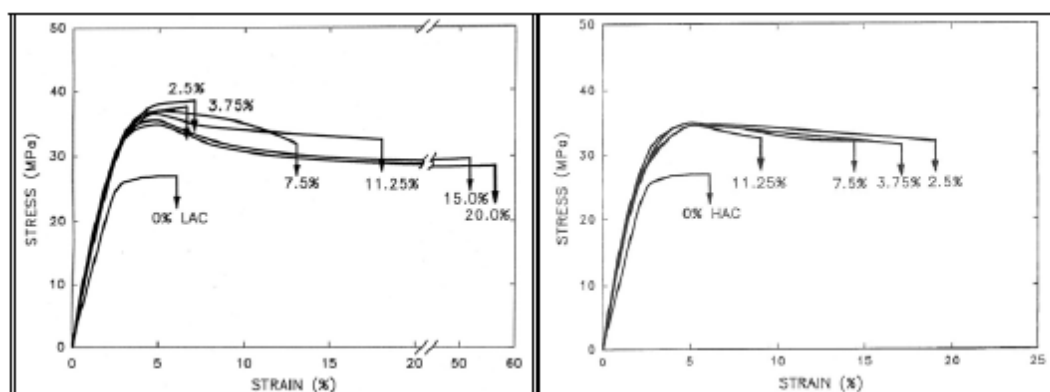


Figure I.35: Courbes contrainte-déformation pour les mélanges (PA/PP) compatibilisés par un PP-g-MA a) Faiblement fonctionnalisé b) Fortement fonctionnalisé [Boul0]

L'addition de compatibilisant a permis d'augmenter la résistance à la traction : elle est passée de 27 MPa à 35-38 MPa. Cela peut être attribué à l'amélioration de l'adhésion dans le mélange compatibilisé, qui facilite le transfert des contraintes, les deux phases supportant alors la contrainte **Figure IV.35**.

b).EFFET SUR LA VISCOSITE

On constate, en général, que les viscosités des mélanges (PP/PA) sont intermédiaires à celle du polypropylène et celle du polyamide, tout en restant supérieures à celle du mélange (PP/PA) non compatibilisé **Figure IV.36**.

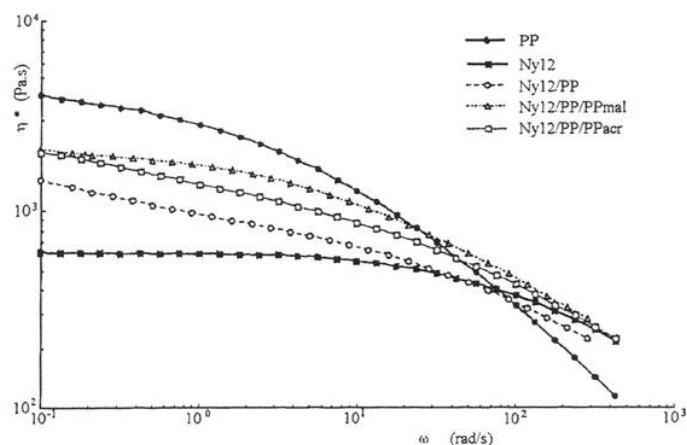


Figure I.36: Effet du compatibilisant sur les différents mélanges (PA/PP) [Val94].

Un compatibilisant qui réagit chimiquement avec le polyamide crée de nouvelles liaisons, et on peut penser qu'elles sont à l'origine de l'augmentation de la viscosité.

c).EFFET SUR LES PROPRIETES THERMIQUES

Les processus de fusion d'un mélange (**PP/PAG**) (80/20) sans compatibilisant et d'un mélange compatibilisé (**PP/PP-g-PAG/PAG**) (75/5/20) ont été examinés.

Dans l'expérience, les mélanges (**PP/PAG**) ont été utilisés comme modèle. Le mélange a été réalisé dans une extrudeuse. Le compatibilisant est un copolymère greffé **PP-g-PAG**, il a été synthétisé par polymérisation anionique de l'e-caprolactame en utilisant comme activateur un **PP** modifié par un isocyanate. La fusion du **PAG** est un peu plus rapide avec le compatibilisant que sans **Figure I.37**.

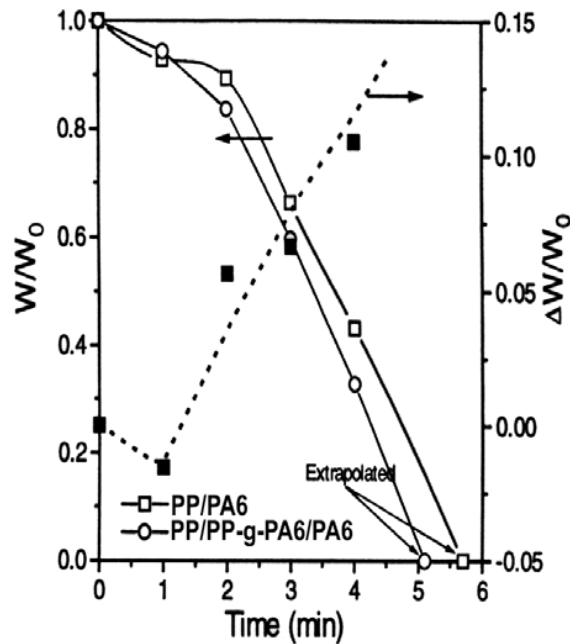


Figure I.37: Axe de gauche: évolution de la fraction de granules de PA6 non fondus W/W_0 en fonction du temps, de mélange Axe de droite: évolution de la fraction en poids de PA6 non fondu dans le mélange sans compatibilisant en fonction du temps de mélange [Ohl98]

Il y a deux mécanismes responsables de l'effet accélérateur du compatibilisant. D'abord, sa présence augmente la conductivité thermique générale du système en diminuant la résistance thermique de la couche interfaciale entre le **PP** fondu et le **PA6** fondu. Cela conduit à un transfert de chaleur plus élevé des parois chaudes vers le système. La conductivité thermique accrue de cette couche augmente la vitesse de fusion des granules solides ce qui fait que la morphologie du mélange se développe plus rapidement avec un compatibilisant que sans.

d).EFFET SUR LA CRISTALLISATION

Des mesures ont été réalisées sur du polypropylène, du polyamide 6, du polyamide 66, et deux compatibilisants: **SEBS** et **SEBS-g-MA** [Ohl98]. Le comportement lors de la cristallisation de **PP** et **PA** dépend bien évidemment de la structure du mélange. Ainsi, pour les mélanges incompatibles contenant des compatibilisants comme **SEBS** ou **SEBS-g-MA** en faibles proportions, la température de cristallisation du **PP** est plus élevée que celle du **PP** pur.

On remarque que pour des taux de **SEBS-g-MA** allant jusqu'à 7% environ, la température de cristallisation du mélange est sensiblement identique à celle du **PP** pur tout en décroissant légèrement. Ensuite, une augmentation de la teneur en **SEBS-g-MA** à hauteur de 10% conduit à une chute de la température de cristallisation de 180°C à 100°C.

Ceci est dû au fait que chaque domaine de **PAG** doit être nucléé indépendamment des autres. Ainsi, la cristallisation a lieu à une température inférieure, c'est le phénomène de "cristallisation froide". Dans les mélanges contenant une forte teneur en **SEBS-g-MA**, le phénomène de cristallisation froide (cristallisation à des températures beaucoup plus basses que pour la forme pure) apparaît, ce qui est caractéristique lorsque les polymères cristallisent en petits domaines de phase séparée.

En conclusion: Le mélange (**PP/PA**) a été étudié par de nombreux auteurs, les propriétés du mélange brut étant très médiocres. L'utilisation des compatibilisants permet d'obtenir une morphologie plus fine et une bonne adhésion entre les phases avec pour conséquence une amélioration des propriétés mécaniques. Ces derniers peuvent également modifier les propriétés rhéologiques et thermiques.

RESUME DU CHAPITRE

- Une amélioration des différentes propriétés de mélanges de polymères (**PP/PAGG**) peut être atteinte en contrôlant la morphologie notamment au travers des conditions de mise en œuvre et de la composition. Cependant celles-ci restent inférieures et fonction d'adhésion entre les deux phases.
- la microstructure des mélanges dépend des structures des deux phases présente dans le mélange.
- Une bonne compréhension du rôle de l'interface est nécessaire pour comprendre les relations existant entre la structure, la morphologie et les différentes propriétés: mécaniques, thermiques.....
- L'ajout des agents interfaciaux améliore la compatibilisation entre les différentes phases en présence et ceux-ci en se positionnent à l'interface par une miscibilité entre les deux polymères initialement incompatibles.
- L'amélioration d'interface entre **PP** et **PAGG** conduit à un matériau qui résiste à l'humidité d'une part, et d'autre part se transforme (transformable) facilement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Leb02** LEBLANC L., «Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds». *Journal of Polymer Science*, 2002, 27, 627-687.
- Van17** VANMARCKE A., «Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano)composites à base d'amidon ». *Thèse de Doctorat: EDSM-Lille*, 2017, 18.
- Alb14** ALBOURY W., VIEILLE B., and TALEB L., «Influence of matrix ductility on the high temperature fatigue behavior of off-axis woven-ply thermoplastic and thermo set laminates». *International Journal of Fatigue*, 2014, 63, 85-96.
- Pla15** PLATTIER J., «Viscosity-induced filler localization in immiscible polymer blends». *Polymer*, 2015, 56, 260-269.
- Sep16** SEPET H., TARAKCIOGLU N., and MIASRA R., «Determination of the mechanical, thermal and physical properties of nano-CaCO₃ filled high-density polyethylene nanocomposites produced in an industrial scale». *Journal of Composite Materials*, 2016, 22, 1–12.
- Bat91** BAT F., «Polymer-Polymer Phase-Behavior». *Polymer*, 1991, 251, 898-905.
- Tey11** TEYSSANDIER F., «Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon». *Thèse de Doctorat: INSA-Lyon*, 2011, 40.
- May03** MEYNIR L., «Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement». *Thèse de Doctorat: INSA de Lyon*, 2003, 15-18.
- Col01** COLBEAUX A. «Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive». *Thèse de Doctorat: INSA-Lyon*, 2001, 56-89.
- Blo90** BLOCHOKI A., and DAGLI S., «The Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1990, 30, 741-752.
- Fav90** FAVIS B., «The Effect of Processing Parameters on the Morphology of an Immiscible Binary Blends». *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39, 285-300.
- Jea98** JEAN H., and KIM J., «Morphological Development with Time for Immiscible Polymer Blends with an in situ Compatibilizer under Controlled Shear Conditions». *Polymer*, 1998, 39, 6227-6234.
- Lil90** LIL L., and CHEN L., «Morphology Evolution and Location of Ethylene-Propylene Copolymer in Annealed Polyethylene/Polypropylene Blends». *Journal of Polymer Physics*, 1990, 35, 979-991.
- Che90** CHESTERS A., «The Modeling of Coalescence Processes in Fluid-Liquid Dispersions». *Journal of Polymer Physics*, 1990, 69, 259-270.
- Rol84** ROLAND C., and BOHEM G., «Shear-Induced Coalescence in Two-Phase Polymeric Systems». *Journal of Polymer Science*, 1984, 22, 79-93.
- For95** FORTELYN I., and ZIVNY A., «Coalescence in Molten Quiescent Polymer Blends». *Journal of Polymer*, 1995, 21, 4113-4117.
- Son96** SONDEGAAD K., and LYGAE J., «Coalescence in an interface-modified polymer blend as studied by light scattering measurements». *Polymer*, 1996, 37, 509-517.
- Sab87** SABONI A., and GORDON C., «Drainage and Rupture of Partially Mobile Films During Coalescence in Liquid-Liquid Systems Under Constant Interaction Force». *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, 175, 27-35.
- Sch98** SCHOOLONBERG G., and DURING F., «Coalescence and Interfacial Tension Measurements for Polymer Melts : Experiments an a PS-PE Model System». *Polymer*, 1998, 39, 765-772.
- For00** FORTELYN I., and ZIVNY A., «Theoretical Description of Steady Droplet Size in Polymer Blends Containing a Compatibilizer». *Polymer*, 2000, 41, 6865-6873.
- Abg13** ABGRALLI F., «Elaboration de mélanges ternaires a matrice polypropylene renforcés par les contributions combinées de dispersions indépendantes de polyéthylène et polyamide ». *Thèse de Doctorat: INSA de Lyon*, 2013, 23-28.
- Van00** VAN PUYVELDE P., and YANG H., «Breakup and filaments in blends during shear flow». *Journal of Rheological*, 2000, 197, 293-308.
- Hu00** HU Y., and PINE D., «Drop deformation, breakup, and coalescence with compatibilizer». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 2000, 12, 484-489.

- Ult92 ULTACKI L., and Shi Z., «Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin Screw Extruder». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1992, 32, 1824-1833.
- Rol84 ROLAND C., and BOHEM G., «Shear-Induced Coalescence in Two-Phase Polymeric Systems». *Journal of Polymer Science*, 1984, 22, 79-93.
- Xu07 XU X., and YAN X., «Phase morphology development of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends: effects of blend composition and processing conditions». *Polymer*, 2007, 58, 465-478.
- Sto86 STONE H., and BENTLEY B., «Experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops». *Journal of Rheological*, 1986, 173, 131-158.
- Van01 VAN PUVELDE P., and VELANKAR S., «Rheology and morphology of compatibilized polymer blend». *Journal of Rheological*, 2001, 6, 457-462.
- Pav90 PAVIS B., «The Effect of Processing Parameters on the Morphology of an Immiscible Binary Blends». *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39, 285-300.
- Sco91 SCOTT C., and MACOSKO C., «Model Experiments Concerning Morphology Development during the Initial Stages of Polymer Blending». *Polymer*, 1991, 26, 341-347.
- Plø90 PŁOCHOCKI AP., «The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: effects of industrial mixing processes and coalescence». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1990, 30, 1-52.
- Mac05 MACOSKO C., JEON H., and HOYE T., «Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization». *Program Polymer Science*, 2005, 30, 939 -947 .
- Sab99 SABU T., and GROENINCKX G., « Nylon6/Ethylene Propylene Rubber (EPM) Blends : Phase Morphology Development during Processing and Comparison with Literature Data ». *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71, 1405-1429.
- Yan95 YANG L., SMITH T., and BIGIO D., «Melt Blending of Linear Low Density Polyethylene and Polystyrene in an Hake Internal Mixer. I. Morphology-Processing Relationships». *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58, 129-141.
- Bou98 BOURRY D., and FAVIS B., «Morphology Development in a Polyethylene/Polystyrene Binary Blend during Twin-screw Extrusion». *Polymer*, 1998, 39, 1851-1856.
- Bot00 POTENTE H., BASTIAB M., and GEHRIG A., «Experimental Investigation of the Morphology Development of Poly blends in Co rotating Twin-Screw Extruders». *Polymer*, 2000, 76, 708-721.
- Mac99 MACHADO A., COVAS J., and DUIN M., «Evolution of Morphology and Chemical Conversion Along the Screw in a Co rotating Twin-Screw Extruder». *Journal of Polymer Physics*, 1999, 71, 135-141.
- Kim84 KIM K., WHITE J., and FELLERS J., «Development of Phase Morphology in incompatible Polymer Blends during Mixing and its Variation in Extrusion». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1984, 24, 1327-1336.
- Del94 DELORT A., CASSAGNA P., and MICHEL A., «Development and control of a blend morphology by In Situ cross-linking of the dispersed phase». *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53, 1675-1686 .
- Can14 CANTO L., «On the coarsening of the phase morphology of PP/EVA blends during compounding in a twin screw extruder». *Polymer Test*, 2014, 34, 175 -182.
- Wu10 WU Y., JIANG S., and GU Q., «Morphological evolution of polypropylene/polystyrene blends in a twin screw extruder». *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 119, 1970 -1977.
- Yeq09 YEQUEL V., MACHADO A., and FLAT J., «Contribution of the melting stage to the evolution of the morphology and chemical conversion of immiscible polyamide/polyethylene blends in twin screw extruders». *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114, 1768-1776.
- Wu87 WU S., «Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends : Interfacial and Rheological Effects». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1987, 27, 335-342.
- Sun95 SUNDARAJ U., and MACOSKO C., «Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization». *Journal of Macromolecules*, 1995, 28, 2647-2657.
- Lyu00 LYU S., BATES F., and MACOSKO C., «Coalescence in Polymer Blends during Shearing». *Journal of Macromolecules*, 2000, 46, 229-238.
- Pav87 PAVIS B., and CHOLIFOUX J., «The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of PP/Polycarbonate Blends During Processing». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1987, 27, 1591-1600.
- Jan93 JANSSEN J., and MEIJER H., «Droplet Breakup Mechanisms : Stepwise Equilibrium Versus Transient Dispersion». *Journal of Rheology*, 1993, 37, 597-603.

- Wal99 WALLHEINK S., POTSCHEKE P., and MACOSKO C., « Coalescence in Blends of Thermoplastics Polyurethane With Polyolefin». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1999, 39, 1022-1034.
- Ult98 UTRAKI L., WALSH D., «Commercial polymer blends». *ACS Symposium series*, 1998, 1-5.
- Lei80 LEIBLER L., «Theory of Micro phase Separation in Block Copolymers». *Journal of Macromolecules*. 1980, 13, 1602-1617.
- Fey89 FEYT R., JEROME R., and TEYSSI P., «Interface Modification in Polymer Blends In Multiphase Polymer». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1989, 38, 24-26.
- Wei01 WELLMAN G., and DIETZ M., «Coalescence in Blends of Thermoplastics Polyurethane With Polyolefin's». *Journal of Polymer*, 39, 1022-1034.
- Lee97 LEE M., LODGE T., and MACOSKO C., «Can Random Copolymers Serve as Effective Polymeric Compatibilizer ?». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1997, 127, 1-8.
- Col01 COLBEAUX A., « Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2001, 26.
- Guo98 GUO R., PACKIRISMY S., and MANY R., «Compatibilizing Effects of Block Copolymers in Low-Density Polyethylene/Polystyrene Blends». *Polymer*, 1998, 39, 2495-2505.
- Yan95 YANG L., SMITH T., and BIGIO D., «Compatibilizing Effects of Block Copolymers in Low-Density Polyethylene/Polystyrene Blends». *Polymer*, 1995, 58, 117-127.
- Cig96 CIGANA P., FAVIS B., and JEROME R., «Di block Copolymers as Emulsifying Agents in Polymer Blends : Influence of Molecular Weight». *Polymer*, 1996, 34, 1691-1700.
- Wei00 WEI G., SUE H., and CHU J., «Toughening and Strengthening of Polypropylene Using the Rigid-Rigid Polymer Toughening Concept». *Polymer*, 2000, 41, 2947-2960.
- Hel01 HELLMANN G.P., «Random and block copolymers as compatibilizer directly compared». *Macromolecular Symposium*, 2001, 170, 1-8.
- Mac96 MACOSKO C., GUEGAN P., and KHANDPURA A., «Compatibilizer for Melt Blending: Premade Block Copolymers». *Journal of Macromolecules*. 1996, 29, 5590-5598.
- Tan94 TANG T., and HUENG B., «Interfacial Behavior of Compatibilizer in Polymer Blends ». *Polymer*, 1994, 35, 281-285.
- Xan91 XANTHOS M., and DAGLI S., « Compatibilization of polymer blends by reactive processing». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1991, 31, 929-935.
- Hu96 HU G., and SUN Y., « A crystal sequential operating for in-situ compatibilisation of immiscible polymer blends by one-step reactive extension ». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1996, 36, 676-684.
- Sco88 SCOTT C., and MACOSKO C., «Characterization of Reactive Blending Kinetics». *Polymer*, 1988, 43, 561-562.
- Lam88 LAMBLA M., DRUZ J., and SATYANARAYANA N., «Cross linking Reactions in the Molten State : Inter polymeric Condensation Reactions». *Polymer*, 1988, 189, 2703-2717.
- Hu97 HU G., and TRIQULEYRE S., «Kinetic Behavior of Chemical Reactions in Homogeneous and Heterogeneous Polymer Melts». *Polymer*, 1997, 38, 545-550.
- Hu98 HUM., and BIAGIOTTI M., «Processing, Properties and Morphology of Polypropylene-EPDM Blends». *Polymer*, 1998, 148, 345-360.
- Nak96 NAKAYAMA M., INQUE T., and GUEGAN P., «Compatibilizer for Melt Blending vs. Reactively Formed Block Copolymers». *Polymer*, 1996, 34, 840-841.
- Sco94 SCOTT C., and MACOSKO C., «Model Experiments for the Interfacial Reaction Between Polymers During Reactive Polymer Blending». *Polymer*, 1994, 32, 205-213.
- Lop99 LOPEZ M., and BIAGIOTTI M., «Processing, Properties and Morphology of Polypropylene-EPDM Blends». *Journal of Polymer*, 1999, 148, 345-360.
- Che00 CHARDHARDENSIRISOMBOON P., INQUE T., and WEBER M., «Interfacial Behavior of Block Copolymers is Situ-formed in Reactive Blending of Dissimilar Polymers». *Polymer*, 2000, 41, 4483-4490.
- Ded98 DEDECKER K., and GROENINCKX G., «Reactive Compatibilization of A/(B/C) Polymer Blends: Investigation of the Phase Morphology Development and Stabilization». *Polymer*, 1998, 39, 4985-4992.
- Duv94 DUVALL J., SELLITTI C., and MYERS C., «In Situ Compatibilization of HDPE/PET Blends». *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 874-880.
- Sch89 SCHULTZ J., LAVIELLE L., and CARRE A., «Surface properties and adhesion mechanisms of graft polypropylenes». *Journal of Materials Science*, 1989, 24, 4363-4369.

- Lus01** LUSINCHI J., BOUTEVIN B., and TORRES N., «In Situ Compatibilization of HDPE/PET Blends». *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 874-880.
- Mil96** MILNER S., and XI H., «How copolymers promote mixing in immiscible homopolymers». *Journal of Rheology* 1996, 40, 663-687.
- Lyu02** LYU S., «Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence». *Journal of Macromolecules*, 2002, 35, 7845-7855.
- Sal09** SALMAH H., «Compatibilisation of polypropylene/ethylene propylene dien terpolymer/kaolin composites: the effect of maleic anhydride grafted-polypropylene ». *Journal of Physical Science*, 2009, 20, 99-107.
- Kar95** KARGEN J., « Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, polypropylene: structure, blends and composites». *Journal of Composite*, 1995, 36, 3-41.
- Mar00** MARC H., «matériaux industriels, matériaux polymères». *Dunod-Paris*, 2000, 161-172.
- Nie94** NIELSEN L., «Mechanical properties of polymer and composites». *Journal of Rheology*, 1994, 20, 325.
- Ver06** VERMOGEN A., «Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires». *Thèse de Doctorat*: INSA de Lyon, 2006, 36-41.
- Fer10** FERHI D., «Etude du comportement mécanique et rhéologique des polymères». *Thèse de Doctorat*: UBM-Annaba, 2010, 25-30.
- Pad84** PADDEN F., «Sphérolitique crystallization in polypropylene». *Journal of Applied Physics*, 1984, 30, 1479-1484.
- Liu97** LIU Y., and KENNARD C., «Characterization of stress whitening of tensile yielded isotactic polypropylene». *Journal of Applied Physics*. 1997, 38, 2797-2805.
- Fra02** FRANC V., and BURGT C., «Crystallization of isotactic polypropylene “the influence of stereo defects»». *Thèse de Doctorat*: UEL-Eindhoven, 2002, 56.
- Ehr00** EHRENSTEIN G., and MONTAGNE T., «Structure, properties and applications of materials polymer». *Journal of Composite*, 2000, 55, 87-88.
- Fyf93** FYFEC C., and RANDAL L., «Water Penetration in Nylon 66 : Absorption, Desorption and Exchange Studied by NMR Microscopy». *Journal of Polymer Science*, 1993, 31, 158-165.
- Stu95** STUART B., and BRISCOE B., «Surface Plasticization of Nylon 66 by Water». *Polymer*, 1995, 38, 95-99.
- lkk93** FYFEC C., and RANDAL L., «Water Penetration in Nylon 66 : Absorption, Desorption and Exchange Studied by NMR Microscopy». *Journal of Polymer Science*, 1993, 31, 158-165.
- Chi96** CHIARILLI V., «Analyse de seuils d'endommagement de mélanges de polymères incompatibles dans un objectif de recyclage». *Thèse de Doctorat*: UL1-Lille, 1996, 86-102.
- Son92** SONDERGAARD L., «Study of morphological properties of PA6/PP». *Polymer*, 1992, 29, 154-166.
- Boul0** BAUDOU A., «Study of composite PA6/CNT and PA12/CNT with copolymer : le poly(Ethylen-stat-acrylate de methyl) (EA)». *Polymer*, 2010, 51, 1341-1354.
- Val94** VALL J., SELLITTI C., and MYERS A., «Interfacial Effects Produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizer». *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52, 207-216.
- Ohl98** OHLSON B., and HASSENDER H., « Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends ». *Polymer*, 2010, 20, 4715-4721

CHAPITRE II

LES COMPOSITES A CHARGE PARTICULAIRE

II.1.PREAMBULE

Un matériau composite est un assemblage de deux matériaux non miscibles. On cherche généralement par cette association une complémentarité voir une synergie de propriétés, conduisant a un matériau aux performances globales améliorées. Plusieurs facteurs comme la nature des constituants, leur fraction volumique, leur arrangement spatial et la qualité de l'adhésion entre les constituants vont influencer les propriétés macroscopiques du matériau composite. Dans ce travail, nous nous intéresserons aux composites constitués d'une matrice polymère et d'une phase dispersée inorganique, et plus particulièrement aux approches nano composites. Un nanocomposite peut se définir comme un matériau constitué d'une phase continue dans laquelle sont dispersées des charges inorganiques présentant au moins une dimension de taille nanométrique. Ces dernières années, les travaux de recherche réalisés sur les nanocomposites ont connu un essor important. On attend en effet, de par la dimension nanométrique des charges, des propriétés du nanocomposite largement améliorées en comparaison de celles d'un composite classique. Deux paramètres peuvent expliquer l'amélioration des propriétés lors du passage a la taille nanométrique: les valeurs importantes du rapport surface/volume des charges induisant un accroissement considérable des possibilités d'interactions entre la charge et le polymère. L'autre facteur prépondérant est la réduction des distances inter-particulaires jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice polymère [Wan10, Mil06]. Cependant la compétition entre les interactions charges-charges et polymère-charges est un facteur limitant pour réunir les deux paramètres cités ci-dessus. En effet, il a été montré que pour obtenir des propriétés intéressantes, il faut diminuer les interactions charge-charge afin de limiter l'agglomération de ces charges et optimiser les interactions entre la surface des charges et la matrice polymère, pour aboutir a la création d'interfaces fortes. Ainsi, des traitements de surface, modifiant l'énergie de surface des charges et adaptant leur capacité d'interaction vis-à-vis de la matrice polymère choisie sont souvent développés. Par ailleurs, le mode d'élaboration des nanocomposites est également important a prendre en compte puisque les effets de cisaillement en milieu fondu ou le

choix astucieux d'un solvant pour la voie " **cast** " peuvent aussi contribuer à améliorer la dispersion des charges.

Les nanocomposites font l'objet de nombreux travaux (de l'étude structurale de l'arrangement spatial des charges aux propriétés mécaniques particulières) et il est maintenant communément admis que le renforcement est dû à deux contributions: la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère et la nature de l'interaction charge/polymère [Mor10, Viv12, Elf14, Van17].

II.2.NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERE

II.2.1.GENERALITES SUR LES NANOCOMPOSITES

Par définition, un nanocomposite est un matériau composé d'une phase continue, la matrice, et d'une charge dont une des dimensions est inférieure à 100 nm. Initialement, l'ajout de renforts au sein d'un polymère a pour but d'améliorer un certain nombre de propriétés (mécaniques, thermiques, effets barrières, retard au feu... etc) **Figure II.1** à moindre coût. Dans le cas de charges micrométriques, cela se fait au détriment du poids et de la transparence du matériau. Lorsque les charges sont nanométriques, une nette amélioration de certaines propriétés du matériau est observée dès de très faibles taux de renforts (<10%) tout en préservant, dans le cas d'une matrice transparente, ses bonnes propriétés optiques lorsque les nanocharges sont dispersées de manière uniforme [Sin03, Dub00]. La réduction de la taille des renforts augmente leur surface spécifique, ce qui permet d'accroître de manière considérable les possibilités d'interactions entre la matrice et la nanocharge. Le facteur de forme, représentant le rapport de la longueur sur l'épaisseur (ou le diamètre dans le cas d'un tube), est utilisé pour caractériser la géométrie des nanocharges. Les propriétés du nanocomposite sont dépendantes de la nature du renfort (traitement de surface, facteur de forme) et de la matrice, mais aussi de la composition du matériau, de l'état de dispersion des nano-charges et de l'affinité entre le renfort et la matrice.

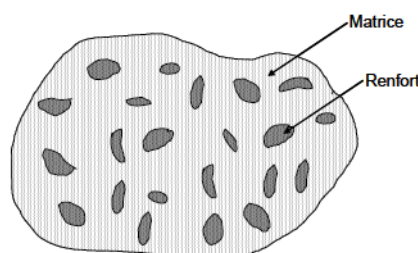


Figure II.1: Matériau composite [Amb07]

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [Amb07]:

- la nature et des propriétés des matériaux constituants;
- la géométrie et de la distribution du renfort;
- des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice renfort.

II.2.2.NANOCOMPOSITES ET INTERPHASES

Dans une particule de taille nanométrique, le nombre d'atomes de cœur est comparable au nombre d'atomes de surface. L'aire spécifique de l'interface (aire de l'interface par unité de volume) devient rapidement élevée dans les nanocomposites.

L'existence d'interface modifie localement les propriétés de la matière. Elle est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les atomes de chacune des deux phases avec son environnement [Lew04]. Considérons un nanocomposite composé de particules sphériques A de diamètre d et d'une matrice B et appelons AB l'interface (ou plus rigoureusement interphase) entre les deux phases. La **Figure II.2** représente le volume de particule A occupé par l'interface AB pour des épaisseurs d'interface de 10, 1 et 0,5 nm. La contribution en volume de l'interphase totale devient prépondérante quand le diamètre de la particule est faible. Si les interfaces sont contrôlées par des forces de courte portée ($\sim 0,5\text{nm}$), le volume d'interphase AB dépasse 50% du volume de la particule quand celle-ci possède un diamètre inférieur à 5 nm. La surface a donc un rôle prépondérant sur les propriétés mesurées macroscopiquement. Il faudra donc définir en détail la surface matrice-renfort pour étudier le système I-2.

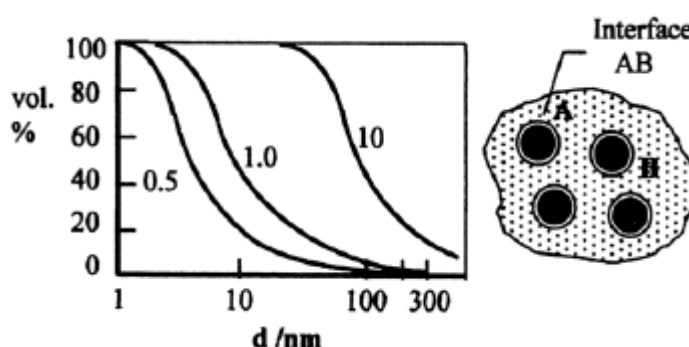


Figure II.2: Pourcentage du volume de la particule A occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10nm) en fonction du diamètre de la particule A [Lew04]

II.2.3.STRUCTURE DES NANOCOMPOSITES

Au terme de l'étape de mise en œuvre, différents types de structure peuvent être obtenus selon l'état de dispersion des nanoparticules.

La structure des nanocomposites est caractérisée en termes de distribution (répartition globale des nanocharges dans la matrice homogène ou présence de nanocharges isolées) et de dispersion (bonne individualisation des nanocharges ou présence d'agglomérats). Les nanocharges peuvent donc présenter une bonne distribution mais une mauvaise dispersion **Figure II.3a**, une bonne distribution et une mauvaise dispersion **Figure II.3b**, à la fois une mauvaise distribution mais une et mauvaise dispersion **Figure II.3c** et enfin, une mauvaise distribution et bonne dispersion **Figure II.3d**. C'est ce dernier type de structure qui est généralement recherché.

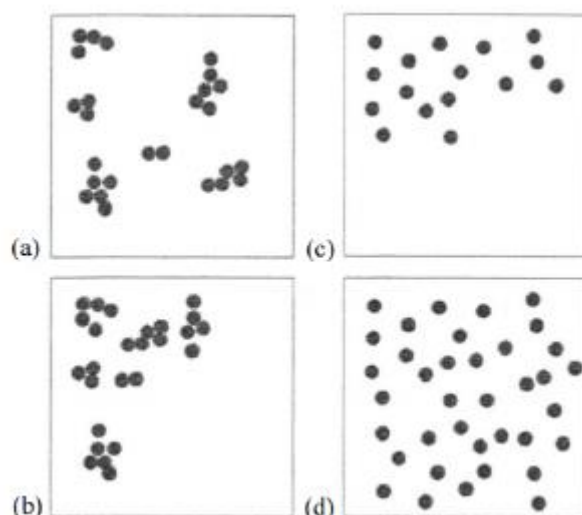


Figure II.3: Représentation schématique des différents types de structure : (a) bonne distribution et mauvaise dispersion (b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion (c) mauvaise distribution et bonne dispersion (d) bonne distribution et bonne dispersion [Esp08]

II.3.LES MELANGES POLYMERES/RENFORT

II.3.1.INTRODUCTION

Les propriétés macroscopiques des matériaux composites dépendent de la nature des constituants, de leur volumique, de leur arrangement spatial et de la qualité de l'adhésion entre constituant. Des modifications supplémentaires de comportement peuvent également apparaître quand on s'intéresse aux particules renforçantes de taille nanométrique. En effet, dans le cas des nanocomposites, les distances interparticulaires deviennent de l'ordre de grandeur du rayon de giration des macromolécules (quelques nm). De plus, les valeurs importantes du rapport

surface/volume des charges induisent des augmentations de l'intensité des interactions entre charge et polymère. Certains auteurs [Tsa95, Yan19] ont montré qu'il existe au voisinage des charges une zone où la mobilité des chaînes macromoléculaires est réduite. Généralement désignée par interphase. La formation, puis le développement de cette zone vont être liés à la compétition des interactions entre charges et polymère-charge, éventuellement favorisée par la présence d'argent de couplage ou recouvrement.

II.3.2.LES RENFORT CONVENTIONNELS

Les thermoplastiques sont devenus depuis une cinquantaine d'années des matériaux incontournables, présent dans notre quotidien, à la fois dans des applications à usage courant ou à usage technique [Mao18]. Dans les polymères dits de commodité, nous pouvons citer le polypropylène, le polyéthylène, le polyamide....., de faible coût, facilement transformables et présentant un compromis de propriétés mécaniques, barrière et de surface intéressant. Toutefois, leur usage limité lorsque des propriétés thermomécaniques alliant une rigidité importante avec une tenue en température sont requises. Dans ce cas, on fait appel à un polymère plus technique, mais coûteux. Une autre solution consiste à incorporer dans ces matrices de grande diffusion des renforts qui auront pour but de palier le déficit de propriétés, sans toutefois provoquer une augmentation significative du coût des produits, nous parlons alors de composite thermoplastique. Dans ce cas, le mode de renforcement est spécifique à la propriété désirée.

Afin d'augmenter la rigidité, l'incorporation de renforts tels le talc [Qiu00], la carbonate de calcium [Kuc86] ou le noir de carbone est la solution la plus courante. Une autre voie est l'utilisation de renforts manufacturés tels les fibres de verre [Rod03] et de carbone. Cette liste est non exhaustive et d'autres renforts sont utilisés [She82]. Le gain de rigidité produit par l'incorporation d'une deuxième phase rigide de taille micrométrique ou supérieure est contrebalancé par l'apparition de concentrations aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à la propagation de fissures dans le matériau. Afin de profiter pleinement de l'effet renforçant des charges de fort module, il convient d'augmenter les interactions entre le renfort et la matrice. Cela passe soit par un traitement de surface du renfort, tel l'ensimage des fibres de verre, soit par l'ajout d'un tiers agent, appelé agent compatibilisant, qui va favoriser le couplage fibre/matrice. Un autre défaut de ce mode de renforcement est

l'augmentation de la densité du composite, et lorsque le gain demandé en propriétés est élevé, le taux de renforcement peut atteindre 50% en poids.

A l'opposé, l'incorporation d'un polymère élastomère (de température de transition vitreuse inférieure à la température d'utilisation) va permettre d'améliorer le comportement au choc. La dispersion, par voie fondue, de 5 à 20% d'un élastomère, le plus souvent du polybutadiène, permet l'augmentation des propriétés choc du polystyrène [Mar05]. La encore, les faibles interactions interfaciales (adhésion interfaciales) peuvent limiter les performances mécaniques des mélanges. Afin d'augmenter les interactions aux interfaces ou dans l'interphase, des interactions peuvent être créées en utilisant par exemple des copolymères partiellement miscibles dans chaque phase. Avec ce mode de renforcement, les propriétés choc sont certes améliorées, mais en contrepartie, la rigidité du matériau diminue fortement par rapport à la matrice initiale, ce qui limite le champs d'application de cette méthode.

Une autre propriété recherchée dans de nombreuses applications techniques est la tenue au feu et à haute température des matériaux. Il est en effet essentiel d'utiliser des matériaux capables d'empêcher ou de ralentir la propagation de flammes dans des applications bâtiments ou cas d'incendie. Des agents ignifugeants sont donc utilisés, contenant le plus couramment des molécules halogènes. Ces dernières consomment en effet beaucoup d'énergie lors de leur volatilisation. Mais depuis quelques années, les contraintes environnementales ont favorisé le développement de système ignifugeants sans-halogène. L'usage de charges inorganiques est également une voie remplacement. Le mode d'action est alors différent: les charges présentes dans le matériau forment lors de la combustion du matériau une enveloppe inorganique qui est une barrière à l'oxygène, carburant nécessaire à la propagation des flammes. Afin d'obtenir un système ignifugé efficace nécessaire à la formation de cette couche protectrice, le taux de charge doit être important (environ 40% en masse). Le matériau obtenu présente alors un module mécanique supérieur, au détriment des propriétés de tenue au choc et de la densité.

Généralement, il faut trouver des compromis de renforcement ou réaliser des structures complexes, composées de matériaux différents. Il existe bien sur des contre-exemples, le domaine des mélanges de polymères et des composites thermoplastiques étant l'objet de recherches très innovantes.

II.3.3.LES NANOCOMPOSITES ET LEURS SPECIFICITES

Lors de l'ajout de particules de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres tels que la longueur et le poids moléculaire des chaînes, la taille et la distribution des renforts, ou encore la nature des surfaces de contact et des interactions jouent un rôle sur le comportement local (à l'interface) et global du matériau composite. Pour des inclusions de taille macroscopique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. l'étendue des perturbations locales, dues par exemple à la nature des agents liants, est négligeable devant les autres longueurs caractéristiques, elles n'ont ainsi pas d'influence significative sur le comportement global. Au contraire, pour des inclusions de taille nanométrique, de nouveaux paramètres sont à prendre en considération. La longueur des chaînes, la mobilité locale de ces chaînes au voisinage de la nanoparticules vont alors devenir des éléments dont la prise en compte s'avère nécessaire à la compréhension des phénomènes. De plus, pour une fraction volumique de renforts donnée, plus la taille des particules décroît, plus elles sont nombreuses et proches. Par conséquent, lorsque la taille des particules atteint l'échelle du nanomètre, il peut s'avérer essentiel de considérer les interactions entre particules en plus des interactions particules/ matrice [Mar05].

II.3.4.LES PROBLEMES D'ELABORATION

D'un point de vue expérimental et à l'échelle nanométrique, les scientifiques comme les industriels ont du mal à réaliser des échantillons bien dispersés, avec des nanoparticules de même taille, en conservant les mêmes procédés d'élaboration la confirmation avec la modélisation nécessite donc souvent la formulation d'hypothèses simplificatrices pour la mise au point des modèles. Cependant, compte tenu des nombreuses avancées dans le domaine des procédés d'élaboration, ces différents effets devraient pouvoir être découplés les uns des autres.

II.3.5.FORME DES PARTICULES ET AGREGATION

Pour les très petites tailles de particules, la forme et l'agréation de ces particules peuvent avoir beaucoup d'influence sur le comportement global du composite. Dans ce domaine, on peut citer les travaux de Roynaud et al [Rey01] sur des polyamides **PA6** renforcés de particules de silice nanométriques (d'un diamètre de l'ordre de 2-5 nm). Le **PA6** est un polymère semi-cristallin, néanmoins, contrairement aux résultats observés par Petrovic et al [Pet04] sur du polyuréthane, la présence des

nanoparticules ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure de la phase cristalline. En revanche, même si aucun effet de taille des particules n'est observé, l'ajout des particules de renfort se traduit par une augmentation du module d'Young du composite, augmentation d'autant plus marquée que la fraction volumique d'inclusions croît. Cette étude montre aussi l'importance de la forme des particules sur le comportement mécanique du composite. Une forme complexe du renfort permet d'assurer une meilleure cohésion entre les particules et la matrice et ainsi la rigidité du composite par rapport à des particules sphériques.

De même, les phénomènes de renfort sont plus marqués et les couplages mécaniques plus efficaces s'il y a présence d'agrégats au lieu de particules bien dispersées. La percolation peut posséder un effet bénéfique sur le renforcement, pour un mauvais état de dispersion, la limite d'élasticité est plus élevée que pour des particules parfaitement dispersées. Il est important de noter que la taille des particules jouent un rôle sur la dispersion: plus elles sont petites et plus les phénomènes d'agrégaions sont fréquents, d'où l'importance des effets couplés (effet de taille, de percolation.....) à l'échelle nanométrique [Ste98].

Les travaux de Thomson et al [The03] sur des films de polyamide renforcés par des billes d'oxydes métalliques de 11 à 44 nm de rayon montrent aussi la dispersion des oxydes peut jouer un rôle sur le comportement global du film. Pour les taux de renforts, il n'existe pas de percolation et les films nano-structurés montrent un comportement fragile, plus fragile que celui attendu classiquement pour des films minces polymères. Des essais de traction révèlent que l'ajout de renforts nanométriques rend les films plus rigides que le matériau de base dans la plupart des cas. En revanche, pour des taux de renforts plus élevés, l'augmentation de l'allongement à la rupture laisse penser que la dispersion des oxydes métalliques n'est pas complète.

II.3.6.NATURE DES AGENTS DE COUPLAGE

En ce qui concerne l'influence du liant, on peut par exemple citer les travaux d'Albérola et al [Alb01] sur des effets d'interface sur des élastomères renforcés de nanoparticules de silice. En comparant des matériaux avec différents liants, elles ont montré que tout changement de la réactivité de la surface de silice peut induire des modifications de la mobilité des chaînes de polymère à plus ou moins longues distances de la surface. La nature du liant modifie donc les interactions entre la particule et la matrice, entraînant une perturbation locale de la structure et du

comportement de la matrice. Dans certains cas, il est possible d'observer la formation d'une troisième phase rigide, placée en interphase entre l'inclusion et la matrice, au cours du procédé d'élaboration. Les travaux de **Bergeret et al** [Ber96] sur un copolymère styrène-acide méthacrylique chargé de bille de verre micrométriques (5µm et 20µm) montrent que l'influence du traitement de surface sur la transition vitreuse dépend notamment de la compatibilité chimique entre l'agent et la matrice. La diminution de la mobilité due à l'ajout des particules de renfort résulte principalement de la formation de liens physico-chimiques entre les chaînes de polymère et le renfort. L'étude de **Sepet et al** [Sep16] montre que le traitement apporté aux carbonates de calcium dans une matrice polyéthylène améliore l'adhésion entre les constituants du composite.

UNE ZONE PERTURBEE

De nombreuses études expérimentales mettent en avant l'existence d'une zone spécifique entourant les nanoparticules. Les causes de cette existence peuvent être la nature des liants utilisés lors de l'élaboration (comme précédemment évoqué dans les travaux d'**Albérola et al** [Alb01] ou encore la présence des renforts. L'ajout de nanoparticules de renfort affecte aussi la microstructure de la matrice. Le matériau étudié par **Petrovic et al** [Pet04] consiste en une matrice polymère en polyuréthane par des nanoparticules de silice de 12nm de rayon. L'observation par microscopie à force atomique de la structure de ce composite a révélé une distribution assez homogène des particules. Le **PU** étudié est un polymère semi-cristallin, donc déjà biphasé au départ. Il possède d'un côté des spherulites avec une structure ordonnée et de l'autre des chaînes libres reliant ces phases cristallines. Leur étude montre que l'ajout de nanoparticules lors de l'élaboration joue un rôle sur la microstructure des spherulites, effet d'autant plus grand que la fraction massique de renfort croît. Cette modification de la microstructure, observée par microscopie, est surtout visible au voisinage des inclusions.

II.3.7.RENFORT ET COMPORTEMENT MECANIQUE

La confrontation entre différents nanocomposites à matrice polymère, autre que pour des sollicitations identiques, les propriétés macroscopiques du matériau reflètent l'action combinée:

- des interfaces entre les renforts et la matrice;
- des propriétés des différentes phases;

- de l'effet de taille des renforts;
- de la morphologie et de la microstructure.

Les différentes matrices étudiées sont Polyéthylène (**PE**), du Polypropylène (**PP**) et Polyacrylate (**PA**), renforcées par des nanoparticules métalliques de 10 nm de diamètre environ. La matrice joue ne joue pas seulement un rôle d'environnement, mais elle influence le comportement global du composite car la nature de ses interactions avec les particules de renfort. Les matériaux obtenus montrés de meilleures propriétés mécaniques et une plus haute stabilité thermique que le polymère initial. Dans leurs travaux, **Siegel** [Sie01] et **Schadler** [Sch99], et al, se sont intéressés au cas polymères renforcés par des particules sphériques. **Ash et al** [Ash02] ont pu mettre en évidence de la présence des nanoparticules de renfort sur la transition vitreuse. Le matériau étudié est du polyméthacrylate de méthyle (**PMMA**) chargé de particules d'alumine moyen de 39 nm. Au delà d'une fraction volumique seuil de renfort (dans le cas de 1,7%), une chute importante de la température de transition vitreuse T_g est observée. Cette chute s'explique par des phénomènes de confinement de la matrice, dont la mobilité des chaînes est perturbée, entre les renforts. En revanche, au dessous de ce seuil aucun effet de ce type n'est observé. Une étude antérieure de **Siegel et al** [Sie01] sur les mêmes matériaux avait déjà en évidence un comportement en traction plus ductile et une augmentation importante de la déformation à la rupture pour le matériau chargé par rapport à la matrice pure. Des essais de micro dureté, de traction et de rayure ont été réalisés. Le nanocomposite se révèle plus rigide que le composite classique (avec des renforts micrométriques), lui même plus rigide que la matrice pure. L'étude de micro dureté des polyacrylates renforcés d'oxyde de Titane TiO_2 réalisée par **Schadler et al** [Sch99], montre que la dureté du matériau hybride croît linéairement avec le taux de renfort, et ce jusqu'au seuil de percolation (de l'ordre de 11% en fraction volumique). En ce qui concerne le comportement viscoélastique du nanocomposite, la vitesse du fluage décroît lorsque la fraction volumique de renforts augmente. Une étude complémentaire de **Chabert et al** [Cha02] souligne l'influence particulière de la nature des interactions particules/particules sur le comportement global des nanocomposites. Lorsque les particules deviennent de très petite taille et très nombreuses, la distance inter-particulaire devient de grandeur du rayon de giration des chaînes de polymère. Les interactions entre les particules perturbent donc davantage le comportement de la matrice. **Colombini et al** [Col02] se sont intéressés au comportement viscoélastique de

polymères chargés en introduisant une troisième phase entre le renfort et la matrice. Cette interphase est constituée d'un matériau différent, elle n'est pas due au seuil fait de la présence des renforts. L'étude des évolution de $\tan \delta$ et G'' (représentant respectivement le facteur d'amortissement et le module de perte) en fonction de la température, a mis en évidence une grande influence du comportement de cette troisième phase sur les propriétés viscoélastique . Au cour de cette étude, les résultats expérimentaux et les prédictions de l'approche numérique ont montré un bon accord entre eux. **Cai et al** [Cai17] une nette amélioration du comportement mécanique du nanocomposite étudié a base de CaCO_3 .

II.3.8.NANOPARTICULES ET PROPRIETES THERMIQUES

Le **PP** est un polymère semi-cristallin qui peut contenir plusieurs types de cristaux sphérolitique; Les phases cristallines les plus probables qui apparaissent pendant le refroidissement du polypropylène sont des cristaux de type- α et de type- β . Comparé aux cristaux sphérolitique de type- β , le cristal de type- α peut subir une contrainte de flexion plus élevée, il a une densité plus élevée, de plus grandes rigidité et dureté. Le cristal hexagonal de type- β apparait avec une probabilité inférieure au cristal de type- α , celui-ci possède une bonne résistance à l'impact et une résistance à la traction plus élevée. Il est aussi connu, que la formation de la phase cristalline des polymères semi-cristallins est très sensible à beaucoup de facteurs, tels que l'histoire thermique; les caractéristiques moléculaires; les impuretés etc.....On a montré que les particules nanométriques de nanocharges CaCO_3 sont des agents de nucléation très efficaces et augmenteraient la qualité de cristaux de type- β dans les nano composites, bien que la cristallinité globale de ces composés soit à peine affectée [Cha02]. Il est aussi montré que des taux autour de 4-6% en volume de particules nanométriques favorisent la formation de cristaux de type- β , augmentant ainsi la résistance au choc du **PP**. A un taux de nanocharge CaCO_3 de 4-6% en volume, la résistance mécanique du PP peut être augmentée de façon optimale. Aux alentours d'un taux de nanocharges de CaCO_3 de 4% en volume, l'énergie d'activation et la température maximale du pic de fusion les cristaux de type- α montent respectivement des valeurs minimum et maximum , ces phénomènes peuvent être expliquées par la croissance préférentielle des cristaux de type- β dans le PP à un taux de nanocharge de CaCO_3 de 4 à 6% en volume. A mesure que la fraction de nanoparticules de CaCO_3 augmente, le nombre de nucléons de cristaux de type- β augmente, et la taille des

cristaux de type- β diminue, ce qui causer une diminution de la résistance mécanique des mélanges [Cha02].

II.3.9.VARIATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN PRESENCE DE NANO-CHARGES

Le comportement rhéologique des polymères chargés dépend de nombreux paramètres, comme par exemple la nature des charges (taille, forme), la concentration, les interactions entre les charges et le polymère. Ces phénomènes provoquent non seulement une augmentation de la viscosité, mais aussi des phénomènes particuliers comme, par exemple, l'existence d'un seuil d'écoulement, un comportement thixotrope, rhéoluidifiant ou rhéoépaississant. Cependant, du fait que la taille des charges est extrêmement petite, la surface développée avec la matrice polymère est donc très grande.

II.3.10.LES INTERACTION CHARGES-CHARGES ET CHARGES-POLYMERES

II.3.10.1.INTERACTION CHARGES-CHARGES EN CAS DE CARBONATE DE CALCIUM

Les propriétés et la nature des carbonates de calcium dépendent directement de leur voie de synthèse. Les différentes formes rencontrées sont les suivantes:

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

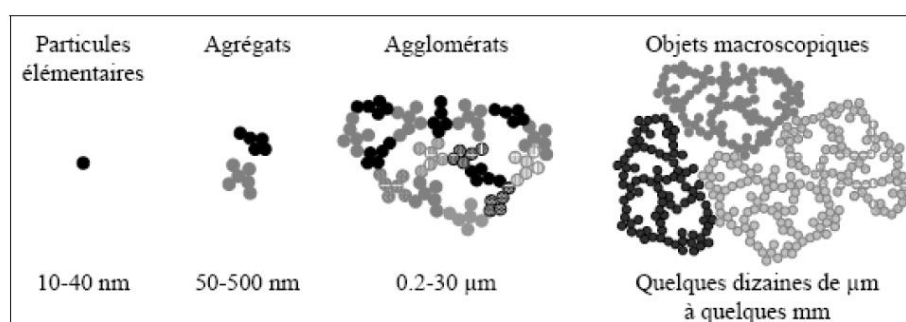


Figure II.4: Les différentes échelles de taille de CaCO_3 [Mar03]

La **Figure II.4** schématise la différence entre un objet fractal que constitue par exemple un agrégat de carbonate de calcium et un objet homogène quelle que soit l'échelle d'analyse.

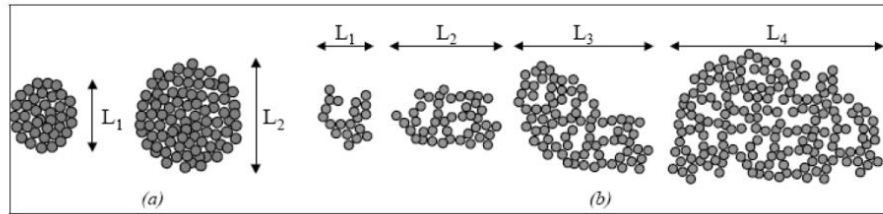


Figure II.5: (a) matériau homogène à toutes les échelles, (b) objet fractal [Mar03]

Pour un pH basique, les particules sont dispersées de manière homogène dans la matrice. Pour un pH acide, les particules de CaCO_3 se sont agrégées et semble former un réseau percolant de charges. Les auteurs attribuent ce phénomène l'agrégation du latex qui a lieu à pH acide. Si la carbonate de calcium ne s'agrège pas, elle vient occuper les espaces vides laissés par les particules de latex pendant le séchage **Figure I.5.**

II.3.10.2.INTERACTIONS CHARGES-POLYMERES

Les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, Van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants et des additifs dans le réacteur. Dans le cas des élastomères renforcés par la silice précipitée présentant certains agents de couplage, il a été montré qu'une couche de polymère, ou immobile, se développait à la surface des charges. Les propriétés finales du composite dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de cette interphase.

- Selon le type d'interactions entre polymère et charge peut obtenir du polymère: Chimiquement lié, ou chimiosorbées: le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant;
- Physiosorbée: bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste soluble.

II.4.ETUDE DU RENFORCEMENT DES POLYMERES PAR LE CARBONATE DE CALCIUM

Le renforcement des polymères avec des particules de carbonate de calcium est fréquemment étudié dans la littérature [Mur95, Zui03]. Une des principales difficultés rencontrées pendant la mise en œuvre est l'obtention d'une dispersion homogène des particules au sein de la matrice: la formation d'agrégats pouvant jouer le rôle de défauts critiques est préjudiciable. Le meilleur moyen actuel de disperser de façon

homogène les charges est d'utiliser un tensio-actif qui joue aussi le rôle d'agent de couplage. La taille des particules utilisées comme renfort joue un rôle non négligeable.

II.4.1.LE CARBONATE DE CALCIUM

II.4.1.1.STRUCTURE ET PROPRIETES DES CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium naturel (**CCN**), de formule chimique CaCO_3 , est l'un des minéraux les plus répandus sur terre. A l'état naturel, il possède deux structures cristallines différentes: la calcite et l'aragonite dont les caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1: Principales caractéristiques de la calcite et de l'aragonite [Mor10]

	Calcite	Aragonite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique
Densité	2,71	2,93
Dureté Mohs	3,0	3,5
Forme	Stable	Transformée en calcite par chauffage

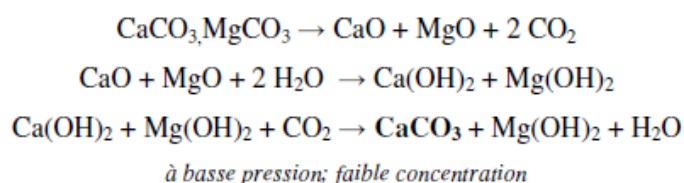
La calcite est la forme prépondérante présente dans la nature. Elle est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires: 99% de la craie, 80 à 90% du calcaire et du marbre. Le carbonate de calcium naturel est issu soit des calcaires, anciens dépôts sédimentaires marins d'origine chimique, soit de craies, anciens dépôts d'origine biologique, ou encore de marbres, calcaires d'origines métamorphiques.

Le carbonate de calcium naturel est généralement utilisé comme charge dans des composites à matrices polymères telles que le polychlorure de vinyle, les polyuréthanes ou les polyoléfines. Le **CCN** ayant un coût de production faible, il est souvent utilisé à des taux de charges élevés (jusqu'à 70 – 80% en masse) au sein des formulations afin d'en réduire les coûts. Il présente aussi des impuretés chimiques et une distribution granulométrique plus importante que le carbonate de calcium de synthèse, dit "**précipité**".

Le carbonate de calcium précipité (**CCP**) est synthétisé à l'échelle industrielle et de nombreux procédés de synthèse permettent la formation de cette charge. L'intérêt de synthétiser ces carbonates de calcium est d'obtenir des composites de très haute pureté chimique mais également, de pouvoir faire varier le faciès et la taille des particules synthétisées. Les procédés de synthèses industriels les plus connus, listés ci-dessous,

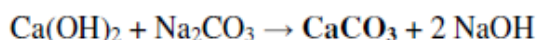
vont être brièvement décrits ci-après: *sélection*, *co-précipitation* ou *double décomposition*, *émulsion* et *recomposition* [Elm01].

Procède par sélection (procédé Pattinson): l'intérêt de ce procédé est de transformer un composant résiduel de la fabrication de produits magnésiens (CaCO_3 , MgCO_3) en carbonate de calcium commercialisable. La synthèse chimique du carbonate de calcium par ce procédé est décrite ci-dessous.



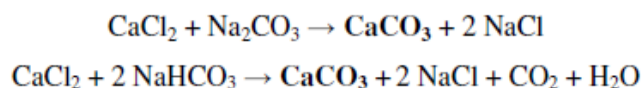
Équation 1 : synthèse de CCP par procédé Pattinson

Procède par co-précipitation: cette technique permet de fabriquer dans le même temps des CCP et de la soude caustique. Ce procédé est intéressant en industrie papetière, grande consommatrice de ces deux produits.



Équation 2 : synthèse de CCP par coprécipitation

Procède par double décomposition: cette technique met en œuvre les effluents résiduels de l'industrie du carbonate de sodium. Elle permet d'obtenir des composés de très grande pureté, utilisés dans le domaine des composants électroniques. Typiquement par ce procédé, la taille des cristaux obtenus est de l'ordre du micromètre, de 5 μm à 150 μm , et les différents polymorphes du carbonate de calcium, variété anhydre ou hydratée peuvent être également synthétisés. Cependant les caractéristiques morphologiques des CCP produits sont difficilement contrôlables.

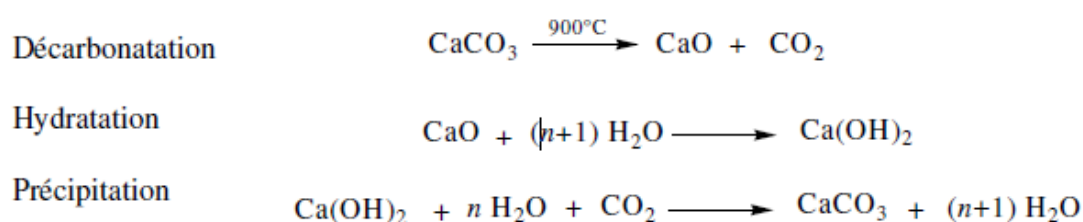


Équation 3 : synthèse de CCP par procédé double décomposition

Procède par émulsion: ce procédé, breveté par l'industrie de la pétrochimie, permet d'obtenir du carbonate de calcium de type calcite ou vaterite (autre polymorphe du carbonate de calcium), amorphe ou non, avec des tailles de particules s'échelonnant de 6 à 200 nm [Rom91, Lef07]. Les systèmes sont constitués d'une phase aqueuse dispersée (gouttelettes d'eau), en présence d'un tensioactif, dans une phase organique huileuse continue. De l'hydroxyde de calcium est préalablement dissous dans la phase

aqueuse, puis du gaz carbonique est introduit pour induire la précipitation et transformer l'hydroxyde de calcium en carbonate de calcium. La réaction a lieu au sein des gouttelettes d'eau, d'une taille de quelques nanomètres.

Procède par recomposition ou reconstitution: Ce procédé sera décrit plus en détails car il s'agit de la technique de synthèse la plus répandue industriellement. Il permet de synthétiser des carbonates de calcium d'une pureté chimique de 99%. Les **CCP** sont obtenus à partir du carbonate de calcium naturel. Les trois étapes qui caractérisent ce procédé de synthèse sont décrites ci-dessous:



Équation 4 : synthèse de CCP par procédé de recomposition

Lors de la troisième étape de synthèse, la variété polymorphique, le facies des particules et leurs tailles peuvent être modifiées en faisant varier les conditions de carbonatation. Ainsi, le contrôle des pressions, débits, concentrations de gaz et d'hydroxyde de calcium est déterminant. Des modificateurs de cristallisation du carbonate de calcium peuvent également être utilisés pour favoriser la synthèse de certaines structures ou de particules avec de grandes surfaces spécifiques et contrôler leur état d'agglomération. Ces modificateurs de cristallisation sont par exemple des additifs de type magnésiens, des additifs organiques de type acide ou encore des polymères anioniques [Ric06 ,Vogl0, Rah14]. Par ce procédé, il est donc possible de synthétiser industriellement des carbonates de calcium de type calcite ou aragonite avec différents facies et mailles cristallines. En exemple, différentes structures de **CCP** sont présentées ci-dessous **Figure II.6:**

- **CCP** calcite rhomboédrique avec un facies pseudo cubique et une taille d'environ 50nm de diamètre;
- **CCP** calcite d'environ 250nm de section;
- **CCP** aragonite orthorhombique sous forme d'aiguilles de 250nm de section.

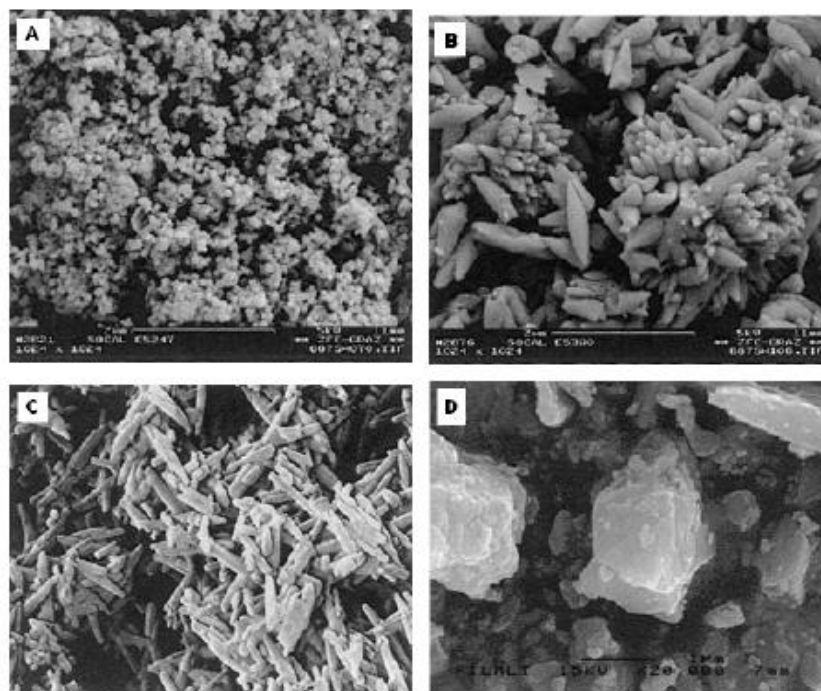


Figure II.6: Différentes variétés de carbonate de calcium: A) CCP calcite rhomboédrique, B) CC calcite scalénoédrique, C) CCP aragonite orthorhombique et D) CCN [Cav10]

Comme beaucoup de particules minérales, le carbonate de calcium possède une très grande énergie de surface (70 m J/m^2), ce qui ne facilite pas la dispersion des charges élémentaires au sein de matrices polymères en général peu polaires. Or cet état de dispersion, ainsi que les interactions charge-polymère, sont des facteurs prépondérants pour l'amélioration des propriétés du composite final.

Il est donc nécessaire de réduire au maximum les interactions particule-particule au profit des interactions particule-polymère afin d'obtenir des nanocomposites aux performances améliorées. Les traitements de surface des charges sont généralement utilisés dans cet objectif. En effet, ces traitements de surface contribuent en général à diminuer l'énergie de surface de la charge minérale tout en la rendant plus Organophile, ce qui permet de renforcer les interactions charge/polymère.

Le paragraphe suivant, présente les traitements de surface les plus couramment appliqués au carbonate de calcium.

II.4.1.2.TRAITEMENT DE SURFACE DE CARBONATE DE CALCIUM

Deux types de traitements de surface peuvent être distingués:

- les traitements de surface non réactifs ayant pour objectif d'améliorer la compatibilité entre la charge et le polymère. Dans cette catégorie de traitements, on peut encore identifier 2 sous catégories selon les interactions

charge/enrobant développées. En effet, l'enrobant peut être simplement déposé à la surface de la charge sans création de liaisons fortes charge/enrobant ou alors il peut être fortement lié à la charge.

- les traitements réactifs qui ont pour but de créer des liaisons covalentes entre la charge et le polymère.

Traitements de surface non réactifs

Ce type de traitement consiste à recouvrir la surface des charges par une substance organique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stéarique (**Figure II.7**), acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stéarique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important [Osm02, Zhai0].

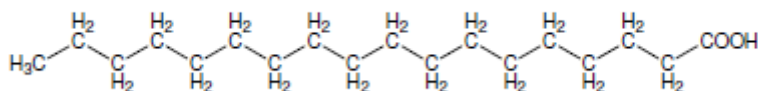


Figure II.7: Formule chimique de l'acide stéarique

Plusieurs techniques d'enrobage ont été décrites dans la littérature. L'enrobage peut s'effectuer par le mélange des acides gras avec le **CCP** en mélangeur interne type **Haake** (120°C, 100 tr/min) [Fek90] ou par traitement en suspension. Osman et al [Osm02], par exemple, réalisent leur traitement de surface sur des charges en suspension dans le toluène. Une étude de Lem et al [Lem09] décrit de façon détaillée la procédure d'enrobage du carbonate de calcium avec du stéarate de sodium, l'étape de traitement est intégrée à la synthèse du **CCP** par procédé de recomposition. Le schéma ci-dessous détaille cette technique **Figure II.8**.

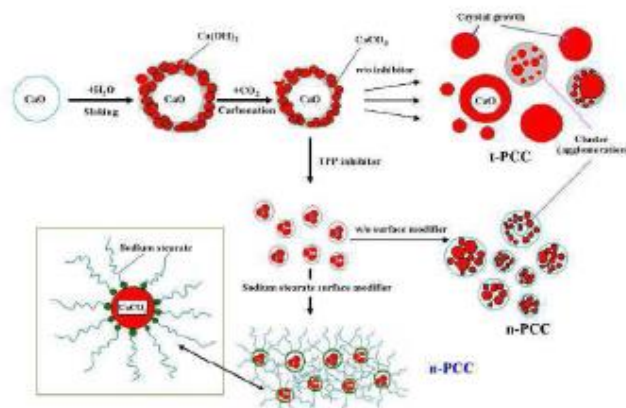


Figure II.8: Schéma de la procédure d'enrobage de CCP par un stéarate de sodium [Lem09]

Diverses études [Fek90, Ahs98, Bus12, Cao16] ont été réalisées afin de connaître plus précisément le type d'interaction créée entre le CCP et les enrobant de type acide gras. Selon différentes études, il a été montré que l'acide gras est soit : simplement chimiosorbé à la surface du carbonate de calcium via des interactions faibles (liaison hydrogène, liaison de Van der Waals), soit l'acide gras réagit et forme une liaison covalente avec le carbonate de calcium pour former une couche de son sel correspondant. La formation de cette liaison covalente est toutefois difficile à mettre en évidence.

Ainsi, Thomas et al [Tho93] ont montré que les acides gras présentent une forte affinité avec la surface du carbonate de calcium. Selon ces auteurs, les groupes carboxyles présents sur l'acide gras, peuvent s'ioniser et se comporter de la même manière que l'anion carbonate (CO_3^{2-}).

L'acide gras est par conséquent adsorbé en surface du carbonate de calcium. Les auteurs précisent que la présence d'une longue chaîne alkyle sur l'acide gras crée autour de la surface du CaCO_3 une couche organique stable qui empêche la dissolution du traitement de surface. Papirer et al [Pap84], ainsi que Fekete et al [Fek90] affirment, quant à eux, qu'une liaison covalente peut se créer par la réaction de l'acide gras avec les ions Ca^{2+} présents en surface du carbonate de calcium et qu'un sel basique du type $\text{Ca}(\text{OH})-(\text{OOCR})$ est créé. Les études menées par Fekete et al [Fek90] ont montré qu'une molécule d'acide stéarique pouvait se lier à chaque Ca^{2+} en surface du carbonate de calcium, et qu'une quantité maximale de 1.95% en masse d'acide gras est liée à la surface du CaCO_3 . Ainsi, selon les auteurs, après réaction d'une molécule d'acide gras avec un ion Ca^{2+} , les chaînes alkyles de l'acide gras peuvent s'orienter verticalement, formant une monocouche organique à la surface de la charge. Ashan et al [Ahs98], ont

montre par des mesures d'angle de contact que l'ajout de cette monocouche conduit à la diminution de l'énergie de surface et des interactions particule-particule. Ils ont également montré que l'ajout en excès d'acide gras crée une adsorption en multicouches de l'enrobant. Seule la première couche d'acide gras est chimiquement liée au carbonate de calcium, les autres couches étant simplement physiosorbées dans une conformation queue-queue des molécules d'acide gras **Figure II.9**.

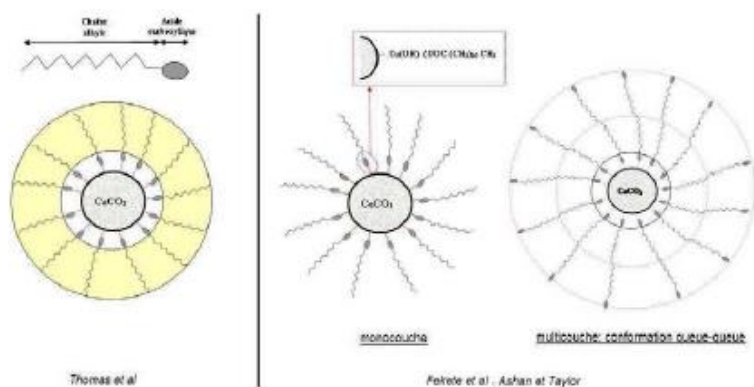


Figure II.9: Schémas illustrant selon Thomas et Fekete, le traitement de surface d'un CaCO_3 par un acide gras [Fek90, Ahs98, Tho93]

II.5.LES PRINCIPES D'ELABORATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE CARBONATE DE CALCIUM

L'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium présentant une dispersion homogène et unitaire des nano charges est complexe en raison des fortes énergies de surface des charges qui poussent les particules à s'agglomérer. Il est donc important d'optimiser les méthodes d'élaboration afin de des agglomérer et de disperser les particules élémentaires de CaCO_3 dans la matrice polymère. Il existe différentes techniques d'élaboration des nanocomposites: la voie fondu, la voie solvant et la polymérisation *in situ*. La littérature décrit plusieurs exemples de synthèse de composite polymère/ CaCO_3 selon ces trois voies. Le choix de l'une ou de l'autre de ces méthodes va essentiellement dépendre de la nature du polymère choisi.

II.5.1.ELABORATION A L'ETET FONDU

Le procédé d'élaboration des nanocomposites par voie fondu consiste à introduire les nano charges dans un outil de mélange thermomécanique (malaxeur ou extrudeuse). Cette voie de mise en œuvre a été appliquée à la préparation de nanocomposites à base de CaCO_3 et des matrices polymères telles que: le polypropylène [Tab99], le polyméthacrylate de méthyle [Ave01], le polystyrène [Yan99], le polyéthylène [Dou08], le

polychlorure de vinyle [Xi04] ou encore le poly lactide [Gu09] et le poly fluorure de vinylidene [Rib07].

Par cette voie de mise en œuvre, le cisaillement appliqué au polymère, ainsi que la viscosité du milieu, vont être des paramètres déterminants pour obtenir une bonne dispersion des particules. Les conditions de mise en œuvre, telles que la température et le mode de cisaillement sont donc des paramètres importants à considérer. Le temps de mélange est aussi un facteur déterminant.

Par exemple, Jiang et al [Jia05] ont élaboré des composites poly acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)/nano- CaCO_3 enrobe acide stéarique, par extrudeuse bi-vis à 170°C et avec une vitesse de 50 tr/min. Pour une quantité de CaCO_3 d'environ 20% en masse, une bonne dispersion des charges est obtenue et très peu d'agglomérats de plus de 20 μm sont observés. L'image EDX de ces matériaux présentée en Figure II.10 montrant peu d'accumulation d'atomes de calcium.

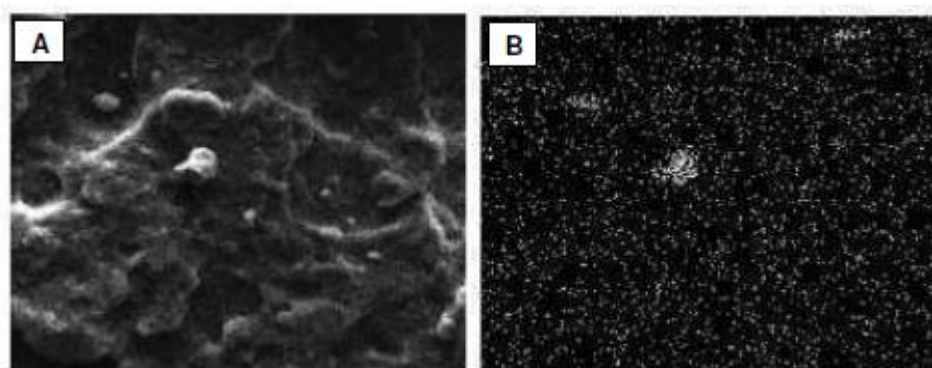


Figure II.10: Nanocomposites ABS/ CaCO_3 (20% en masse): A) cliché MEB et B) carte EDX de l'élément calcium associé au cliché MEB [Jia05]

De nombreuses études traitent des propriétés des nanocomposites PP/ CaCO_3 élaborés par voie fondu. Parmi ces études, Chan et al [Cha02] ont élaboré des nanocomposites PP/ CaCO_3 en mélangeur interne à 180°C et 60 tr/min pour des temps variant de 15 à 45 minutes. Les auteurs ont observé l'influence du temps de mélange sur les propriétés mécaniques du nanocomposite qu'ils ont corrélées à l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. Selon eux, un bon état de dispersion des charges entraîne des propriétés mécaniques du matériau améliorées.

L'intérêt de la méthode d'élaboration en voie fondu des nanocomposites, est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de garder les techniques classiques de mise

en œuvre des polymères. Cette méthode a la préférence du milieu industriel, par sa simplicité et sa rentabilité [Dou06, Ahn16].

II.5.2. ELABORATION EN SOLUTION

L'élaboration de composites en voie solvant par un procédé '**cast**' consiste à solubiliser le polymère dans un solvant et ajouter dans un deuxième temps, les particules de carbonate de calcium. Après avoir dispersé les charges dans la solution de polymère, le solvant est évaporé afin d'obtenir un film nanocomposite. L'intérêt de cette méthode réside dans l'utilisation d'un solvant organique de faible viscosité, qui peut faciliter la dispersion des charges dans le milieu. Cette voie est généralement utilisée pour la préparation de films minces ou de membranes. Cependant l'utilisation de cette technique reste limitée du fait de l'utilisation de solvants souvent toxiques. Un autre inconvénient est parfois, la perte de l'état de dispersion des charges lors de l'évaporation du solvant.

Très peu d'études ont été réalisées sur l'élaboration de composites à base de CaCO_3 par cette voie de mise en œuvre. Quelques exemples de composites destinés à la fabrication d'implants osseux ont cependant été décrits. Les films obtenus par cette voie de mise en œuvre étant poreux, nous n'allons que très peu détailler la littérature existante sur ce sujet. Nous décrirons donc, simplement, deux exemples de composites à base de CaCO_3 élaborés par procédé **Cast**.

Ainsi, **Kampos et al** [Kam07] ont réalisé par procédé **Cast** des films **PVDF/CaCO₃** avec des taux de charges variant de 5% à 30% en masse. Ces composites ont été préparés par mélange d'une solution de **PVDF** dans du N,N-diméthylacétamide (**DMAc**) avec une dispersion de CaCO_3 dans le même solvant. Le mélange est ensuite coulé dans une coupelle en verre et placé en étuve à 110°C pendant 4h afin d'éliminer le **DMAc** et former un film composite **PVDF/CaCO₃**. Du fait des conditions d'évaporation du solvant choisies, les films obtenus sont poreux et les charges de carbonate de calcium sont situées à la périphérie des domaines poreux **Figure II.11**.

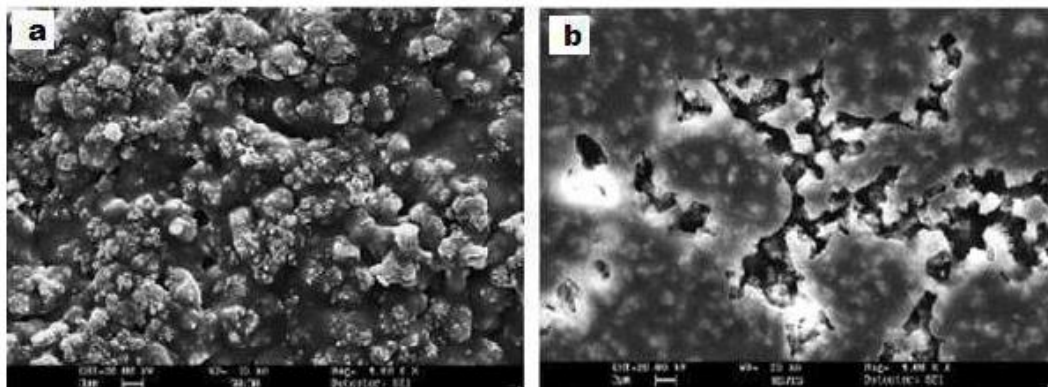


Figure II.11: Clichés de microscopie électronique à balayage de nanocomposites synthétisés par voie solvant avec (a) 15 % en masse de CaCO_3 et (b) 30% en masse [Kam07]

II.5.3.POLYMERISATION IN-SITU

Cette technique d'élaboration de composites, consiste à mélanger initialement la charge inorganique avec le monomère liquide ou d'introduire la charge dans une solution contenant le monomère puis de faire polymériser ce monomère. L'avantage de cette voie d'élaboration est que les chaînes en croissance peuvent casser les agglomérats de charges et ainsi, participer à la dispersion de ces charges dans le polymère **Figure II.12**. Dans cette voie de mise en œuvre, la bonne dispersion des charges est conditionnée par l'affinité entre le monomère et les charges inorganiques.

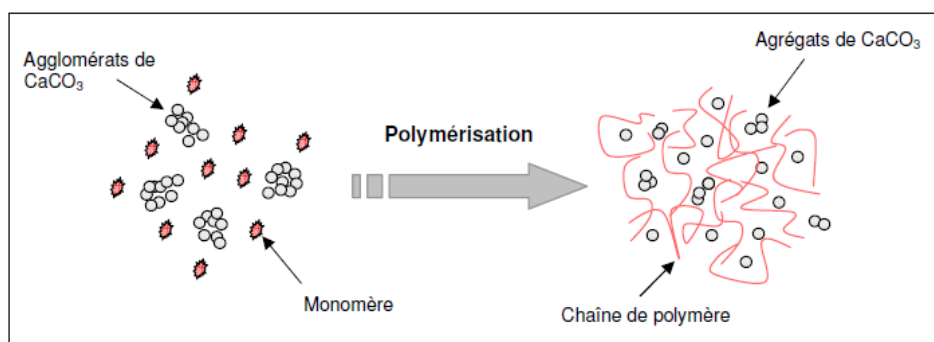


Figure II.12: Schéma de préparation d'un nanocomposite à base de carbonate de calcium par polymérisation *in situ* [Mor10]

Plusieurs études ont été réalisées sur l'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium par la méthode polymérisation *in situ* avec différentes matrices polymères [Yu01]. Nous ne citerons ici que quelques études pour illustrer cette technique d'élaboration des composites. Par exemple, Di Lorenzo et al [Dli02] ont élaboré des nanocomposites poly(éthylène téréphtalate) PET/carbonate de calcium par

polymérisation du **PET** en présence des charges. En effet, la polycondensation du **PET** est réalisée en présence de 2% en masse de **CaCO₃** en utilisant soit une charge non traitée, soit une charge enrobée acide stéarique. Les observations de la morphologie des composites montrent que, quel que soit le type de **CaCO₃** utilisé, une dispersion homogène des charges est obtenue. Cependant selon les auteurs, le carbonate de calcium enrobé d'acide stéarique semble plus lié à la matrice polymère. Ceci serait à associer, toujours selon les auteurs, à une meilleure affinité entre le **PET** et le **CaCO₃** enrobé acide stéarique, qui induirait une amélioration de l'adhésion charge/polymère.

Avella et al [Ave01] ont également élaboré des nanocomposites poly(méthacrylate de méthyle) **PMMA/CaCO₃** par cette voie de mise en œuvre. La polymérisation radicalaire du monomère acrylique **MMA** a été amorcée en présence de 2, 3, 4, ou 6% en masse de nano charges de carbonate de calcium enrobées (enrobant organique non précisé). L'observation de la morphologie des composites **PMMA/CaCO₃**, chargés à 4% et 6% en masse, a permis de mettre en évidence une dispersion homogène des charges **Figure II.13**. Au vu des résultats, cette méthodologie de mise en œuvre permettrait d'obtenir une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère.

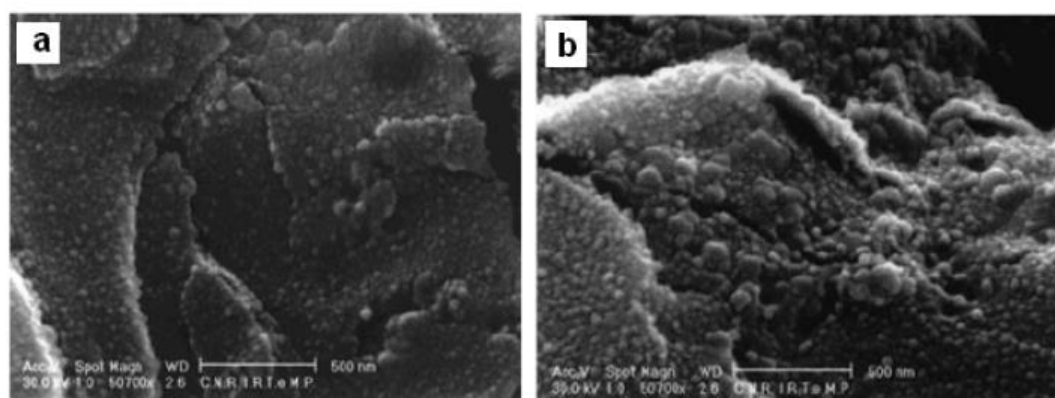


Figure II.13: Clichés MEB des composites **PMMA/CaCO₃** chargés à 4% (a) et 6% en masse (b) **[Ave01]**

Une autre étude, menée par **Yu et al [Yu01]**, décrit l'élaboration de composites polystyrène/**CaCO₃** par polymérisation en émulsion. La polymérisation du styrène est réalisée, en présence de **CaCO₃** non traité ou modifié en surface par un alcoxyasilane (γ - méthacryloxypropyltriméthoxysilane). Des nanoparticules **CaCO₃/PS** ont ainsi pu être élaborées, avec une taille d'environ 50nm. Elles sont constituées d'un cœur de **CaCO₃** et d'une écorce de **PS** **Figure II.14**. Les auteurs ont mis en évidence l'importance du traitement de surface pour obtenir des composites avec une bonne adhésion

charge/matrice. En effet, pour des taux de charges en CaCO_3 de 14.8% et 29.6% en masse, le polystyrène non lié aux charges modifiées est de 4% (ce taux est déterminé par lavage dans le xylène). En présence du CaCO_3 non traité, ce pourcentage de **PS** non lié passe à 82%.

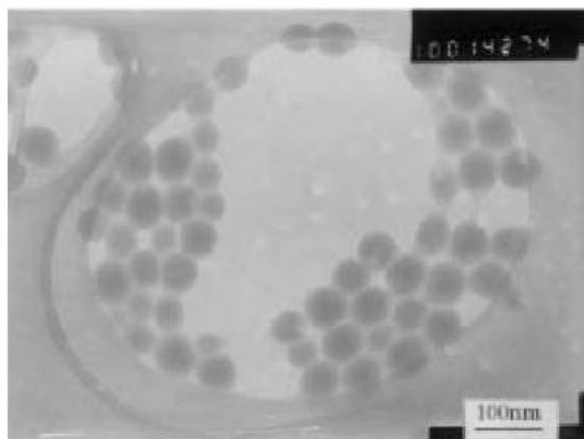


Figure II.14: Cliché TEM des nanoparticules composite de PS/ CaCO_3 [Yu01]

RESUME DU CHAPITRE

Une amélioration des différentes propriétés (mécaniques, morphologiques, thermiques.....) de mélanges de polymères à base de carbonate de calcium thermoplastique peut être atteinte en contrôlant la morphologie notamment au travers des conditions de mise en œuvre et de la formulation. Cependant celles-ci restent inférieures, ou tout du mieux équivalentes, à celles des polymères synthétiques dû à un manque d'adhésion entre les deux phases.

- Une bonne compréhension du rôle de l'interface est nécessaire pour comprendre les relations existant entre la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques.
- Le contrôle de la localisation de nanocharges au sein d'un mélange ternaire (polymère A/polymère B/nanocharge) dépend principalement de l'affinité entre la nanocharge et les phases en présence, de la procédure d'incorporation des nanocharges, et de la viscosité des polymères.
- L'ajout de nanocharges entraîne une diminution de la taille de la phase dispersée. Une stabilisation des nanocharges à l'interface est favorisée en pré-dispersant les nanocharges dans la phase avec laquelle elle a le moins d'affinité.

- Le comportement mécanique dépend de la localisation des nanocharges dans le mélange. Lorsque les nanocharges sont situées à l'interface du mélange un effet compatibilisant généralement associé à une augmentation de l'allongement à la rupture sans perte de rigidité est observé. Situées dans la matrice, elles jouent le rôle de renfort ce qui se traduit par une augmentation du module d'Young et des contraintes accompagnée d'une baisse de la ductilité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Wan10 WANG N., and SHE Q., «Preparation and Characterization of Nano-CaCO₃ Encapsulated with Poly acrylic and Its Application in PVC Toughness». *Journal of Applied Polymer and Science*, 2010, 115, 1336-1346.
- Mil06 MILTNER H., and VAN ASSCHE H., «Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization ». *Polymer*, 2006, 47, 826-835.
- Mor10 MOREL F., «Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de carbonate de calcium précipité». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2010, 13-19.
- Viv12 VIVET A., «Renforcement des matrice polymères et de matériaux composites par des nanoparticules ou à l'aide de radiation gamma». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2012, 12-14.
- Elf14 ELFEL E., «Mise en œuvre de mélange de polyoléfines compatibilisé par l'ajout de copolymère». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2014, 13-19.
- Vanil7 VANMARKE A., «Etude des relations, élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélange et (nano) composite à base d'amidon». *Thèse de Doctorat*: UL1ST-Lille, 2017, 53-65.
- Sin03 SINHA R., «Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing». *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 1539-1541.
- Dub00 DUBOI M., and ALEXANDRE M., «Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials». *Materials Science and Engineering*, 2000, 28, 1-63.
- Amb07 AMBID M., «Evaluation de nanocomposite polypropylene/silicate pour l'isolation thermique». *Thèse de Doctorat*: UPS-Toulouse, 2007, 20-25.
- Lew04 LOWS T., «Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level». *Electric and Dielectric Science*, 2004, 11, 739-753.
- Tsa95 TSAGARAPOUILLOUS L., «Dynamic mechanical study of the factors affected the two glass transition». *Journal of Macromolecules*, 1995, 28, 6067-6077.
- Yan19 YANG G., and PARK S.J., «Effect of Morphology of Calcium Carbonate on Toughness Behavior and Thermal Stability of Epoxy-Based Composites». *Processes*, 2019, 7, 178.
- Mao18 MAO G., HE B., GUO L., HUA H and YANG Q., «Effects of Nano-CaCO₃ Content on the Crystallization, Mechanical Properties, and Cell Structure of PP Nanocomposites in Microcellular Injection Molding». *Journal of Polymer*, 2018, 10, 1160.
- Qui00 QUI W., and MAI K., «Effect of silane-grafted polypropylene on the mechanical properties filled with carbonate calcium». *European Polymer Journal*, 2000, 77, 2974-2977.
- Kuc86 KUCERA J., and KOLARIK J., «Mechanical properties of polyethylene/polypropylene». *Journal of Macromolecules*, 1986, 41, 545-552.
- Rod03 RODRIGUEZPEREZ M., and VALASCO J., «Dynamic mechanical behavior of PP/PET blend filled with glass beads». *Polymer*, 2003, 59, 1173-1188.
- She82 SHELTON R., «Polymeric composite materials». *Journal of Applied Science*, 1982, 27, 66-69.
- Mar05 MARCADON V., «Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2005, 114-123.
- Rey01 REYNAUD M., and JOUEN T., «Nano filler in polymeric matrix: on study in silica reinforced PA6». *Macromolecules*, 2001, 42, 8759-8768.
- Pet04 PETROVIC Z., and CHO Y., « Effects of silica nanoparticles on morphology segmented PU». *Polymer*, 2004, 45, 4285-4295.
- Ste98 STEENBREAK A., and LITVINOV V., «Toughening of san with acrylic core-shell rubber particles ». *Journal of Rheology*, 1998, 39, 4817-4825.
- The03 THOMPSON C., and HERING H., «Preparation and characterization of metal/oxide polyimide nanocomposites». *Journal of composite*, 2003, 63, 1591-1598.

- Alb01** ALBIROLA N., and BERZARTI K., «Interface effect in elastomer reinforced by molded precipitated silica». *Polymer*, 2001, 22, 312-325.
- Ber96** BERGERET A., and ALBEROLA ND., «A study of the interface in styrene-methacrylic acid copolymer/ glass bead composite ». *Polymer*, 1996, 37, 2759-2765.
- Sep16** SEPET H., TARAKCIOGLU N., and MISRA R., «Determination of the mechanical, thermal and physical properties of nano-CaCO₃ filled high-density polyethylene nanocomposites produced in an industrial scale». *Journal of Composite*, 2016, 10, 1–12.
- Sie01** SIEGEL R., and CHANG S., «Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites». *Journal of Materials*, 2001, 44, 2061-2064.
- Sch99** SCHADLER L., and SIEGEL R., «Synthesis and mechanical properties of TiO₂ epoxy nanocomposites». *Journal of Nanostructured Materials*, 1999, 12, 507-510.
- Ash02** ASH B., and SCHADLER L., «Glass transition behavior of alumina/Polymethylmethacrylate nanocomposites». *Polymer*, 2002, 21, 23-30.
- Cha02** CHABERT B., and DENDIEVEL R., «Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice polymère: approche expérimental et modélisation». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2002, 65-78.
- Cai17** CAI H., YANG Z., and Yi W., «Effect of Calcium Carbonate on Preparation and Mechanical Properties of Wood/Plastic Composite». *International Journal of Agricol and Biological Engineering*, 2017, 10 (1), 184-190.
- Col02** COLOMBINI D., and LAURER F., «Origin of additional mechanical transition in multi component polymeric material». *Journal of Macromolecules*, 2002, 35, 5894-5902.
- Mar03** MARCEAU S., «Architecture multi échelle et propriétés mécaniques de nanocomposites». *Thèse de Doctorat*: INSA-Lyon, 2002, 17-19.
- Mur95** MURATOGLI D., and ARGON A., «Toughening mechanism of rubber modified polyamides», *Polymer*, 1995, 36, 921-930.
- Zui93** ZUIDERDUID M., and WASTZAAN C., « Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles ». *Polymer*, 1993, 44, 267-275.
- Elm01** ELMOHAJIR M., HYEMENS N., «Changes in structural and mechanical behavior of PVDF with processing or thermal treatment». *Polymer*, 2001, 42, 7017-7023.
- Rom91** ROMAN JP., and HOORNEART D., « Formation and Structure of Carbonate Particles in Reverse Micro emulsions». *Journal of Colloid Interface Science*, 1991, 144, 324-339.
- Lef07** LEFEVRE B., and LACROIX M., «Use of Barium sulfate or calcium carbonate particles in transparent polymer compositions». *Journal of Silicate Surfaces*, 2007, 45, 7-10.
- Ric06** RICAUD M., and CAVALIER K., «Suspensions comprising calcium carbonate particles exhibiting a controlled state of aggregation». *Polymer*, 2006, 29, 318-320.
- Vog10** VOGELS C., and CAVALIER K., «Procède pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipite structurées a l'échelle nanométrique». *Thèse de Doctorat*: UL-Liège, 2010, 31-36.
- Rah14** RAHMANI M., ASHENAI F., GHASEMI I., and PAYGANEH G., «Effect of surface modification of calcium carbonate nanoparticless on their dispersion in the polypropylene matrix using stearic acid». *Polymer*, 2014, 15, 63-67.
- Cav10** CAVALIER K., «Carbonate de calcium, additif multifonctionnel». *Techniques de l'ingénieur*, 2010, AM322.
- Fek90** FEKETE E., and PUKANSKY B., «Surface Modification and Characterization of Particulate Mineral Fillers». *Journal of Colloid Interface Science*, 1990, 135, 200-208.
- Osm02** OSMAN M., «Surface treatment of calcite with Fatty Acids: Structure and properties of the Organic Monolayer». *Journal of chemistry materials*, 2002, 14, 4408-4416.
- Lem09** LEM T., and HOANG T., «Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites». *Journal of Materials Science and Engineering*, 2009, 501, 87-93.
- Ahs98** AHSEN T., and TAYLOR D., «The influence of surface energetic of calcium carbonate minerals on mineral-polymer interaction in polyolefin composites». *Journal of Adhesion*, 1998, 67, 69-79.

- Tho93** THOMAS M., and CLOUSE J., «Adsorption of Organic-Compounds on Carbonate Minerals .1. Model Compounds and Their Influence on Mineral Wettability». *Journal of Chemistry*, **1993**, 109,201-213.
- Bus12** BUASRI N., CHUIT N., BORVORNCHETTANUWAT N., and THONGLOR K., «Thermal and Mechanical Properties of Modified CaCO₃ /PP Nanocomposites». *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, **2012**, 6,1-3.
- Caol6** CAO Z., DALY M., CLEMENCE L., GEEVER M., IMAJOR I., HIGGINBOTHAM L., and DEVINE M., «Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods». *Journal of Applied Surface Science*, **2016**, 320-329.
- Pap84** PAPIRER E ., and SCHULTZ J., «Surface-Properties of A Calcium-Carbonate Filler Treated with Stearic-Acid». *Journal of European Polymer*, **1984**, **20**, 1155-1158.
- Esp08** ESPOSITO A., «Visualisation de l'écoulement dans un système vis/fourreau. Suivi en ligne du mélange polymère/nanocharges». *Thèse de Doctorat: INSA-Lyon*, **2008**, 74-83.
- Tab99** TABTING A., and VANABLES A., «Effect of co agent in reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene». *Applied Organometallics Chemistry*, **1999**,19, 213-217.
- Ave01** AVELLA M., and ERRICI S., «Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process». *Journal of Macromolecules*, **2001**, 15, 5894-5902 .
- Yan99** YAN K., and KONG C., «Encapsulation of calcium carbonate by styrene polymerization». *Polymer*, **1999**, 10, 54-59.
- Dou08** DOUFNOUNE R., HADDAOUI N., and RIAHI F., « Effects of Coupling Agents on the Tensile Properties of Calcium Carbonate Filled LDPE Compatibilized with Maleic Anhydride-g-LDPE». *International Journal of Polymeric Material*, **2008**, 57, 295-318.
- Xi04** XI Q., and ZHAO F., «The effects of polymer-nanofiller interactions on the dynamical mechanical properties of PMMA/CaCO₃ composites prepared by micro emulsion template». *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 91, 2739-2749.
- Gu09** GU Y., and ZOU Y.,«Structure-Rheology Responses of Poly lactide/Calcium Carbonate Composites». *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 114, 1648-1655.
- Rib07** RIBIERO A., and CARDOSO X., «Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites ». *Journal of Materials Science and Engineering*, **2007**, 136, 123-128.
- Jia05** JIANG L., and LAM S., «Strengthening acrylonitrile butadiene- styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate». *Polymer*, **2005**, 46, 243-252.
- Dou06** DOUFNOUNE R., HADDAOUI N., and RIAHI F., «Elaboration and Characterization of an Organic/Inorganic Hybrid Material: Effect of the Interface on the Mechanical and Thermal Behavior of PP/CaCO₃». *International Journal of Polymeric Material*, **2006**, 55, 815-835.
- Ahn16** AHN J., JEON JH., PARK JH., THENEPALLI T., AHN WJ., and HAN C., «Effects of modified LDPE on physico-mechanical properties of HDPE/CaCO₃ composites ». *Korean Journal of Chemistry and Engineering* ,**2016**, 33(11), 3258-3266.
- Cha02** CHAN C., and WU S., «Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites». *Polymer*, **2002**,43,2981-2992.
- Kam07** KAMISKY W., and SCHARLAS K., «PE/CaCO₃-nanocomposites synthesized by in-situ polymerization». *Polymer*, **2007**, 8, 987-990.
- Yu01** YU J., GUO X., «Preparation of CaCO₃/polystyrene inorganic/organic composite nanoparticles». *Journal of Macromolecule*, **2001**, 22, 1261-1264.
- Dli02** DILORENZO M., and ERRICO M., «Thermal and morphological characterization of poly(ethylene tetra phthalate)/calcium carbonate nanocomposites». *Journal of Materials Science*, **2002**, 37, 2351-2358.

CHAPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1.PREAMBULE

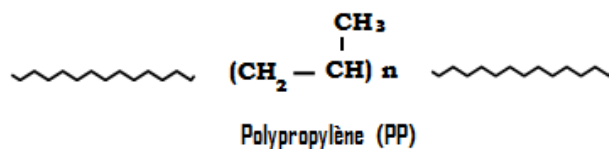
Dans la première partie de ce chapitre, nous discutons du choix des matrices utilisées. Ensuite, nous décrivons les spécificités et les propriétés du compatibilisant et de l'agent de couplage ainsi que les nanoparticules utilisés et leurs choix d'utilisation.

Dans la seconde partie nous décrivons les procédés de mise en œuvre des matériaux en détaillant les spécificités des outils de transformation. Nous porterons une attention particulière à la description des techniques de caractérisation et des conditions d'analyses choisies.

III.2.MATERIAUX

III.2.1.POLYPROPYLENE (PP)

Le polypropylène noté **PP** est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène **Ziegler-Natta** qui produit du polypropylène isotactique.



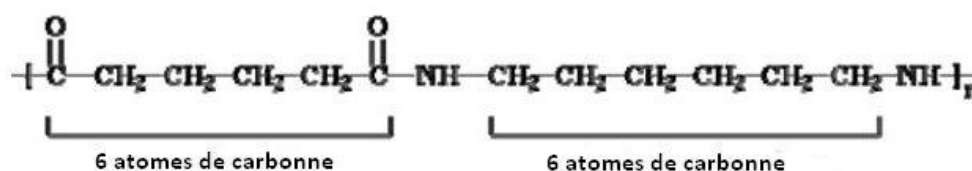
Le polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société «**SABIC-Arabie Saoudite**». Il est commercialisé sous la référence **PP® PP012**. **Tableau III.1** présente les caractéristiques physiques données sur la fiche technique ou à des défauts des valeurs moyennes déterminées expérimentalement. De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au delà permettent une simplicité de transformation.

Tableau III.1: Caractéristiques du polypropylène PP [Sab16]

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (IF), 230°C/2.16 kg	g/10min.	2.00	ASTM D 1238-826
Masse volumique, M_v	g/cm ³	0.902	ASTM D-1505
Masse moléculaire, $\overline{M}_n$	g/mol	32000	Par. SPERATI et FRANTA
Taux de cristallinité, χ	%	49.00	DSC
Température de fusion, T_f	°C	167.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	40	ASTM D-638
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	38	ASTM D-638
Déformation maximale, ϵ_y	%	7	ASTM D-638
Module de Young, E	MPa	1500	ASTM D-790
Dureté Shore D		68	ASTM D-2240
Résistance aux chocs, a_K Eprouvette entaillée à 23°C	KJ/m ²	4.11	ASTM D 25-673

III.2.2.POLYAMIDE 66 (PA66)

Le Polyamide 66 est un thermoplastique. Utilisé pour des applications techniques telle que les caractérisations pour des perceuses et aspirateurs, des vis plastiques, des pièces d'interrupteurs et de prises électriques. Il est le plus utilisé avec des charges ou des renforts.



Polyamide 66 (PA66)

Le **Polyamide 66** utilisé sous forme de granulées est fournie par la société «**XIAMEN KEYUAN-Chine**» sous la référence **Nylon 66®**. Il les caractéristiques sont résumés sur le **Tableau III.2.**

Tableau III.2: Caractéristiques du polyamide PA 66 [Xil6]

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (IF), 275°C/ 5 kg	g/10min.	10.50	ASTM D 1238-826
Masse volumique, M_v	g/cm ³	1.14	ASTM D-792
Masse moléculaire, $\bar{M}_n$	g/mol	18000	Par. SPERATI
Taux de cristallinité, χ	%	51.5	DSC
Température de fusion, T_f	°C	261.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	70	ASTM D-638
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	65	ASTM D-638
Déformation au maximale ϵ_y	%	5	ASTM D-638
Déformation à la rupture ϵ_r	%	36	ASTM D-638
Contrainte à la flexion	MPa	90	ASTM D-790
Module de Young, E	MPa	3200	ASTM D-790
Résistance aux chocs, α_K Eprouvette entaillée à 23°C	KJ/m ²	6.12	ISO 180
Dureté Shore D		68	ASTM D-2240

III.2.3.AGENT COMPATIBILISANT

L'utilisation d'agents compatibilisants est une technique très employée. L'interface dans les mélanges de polymères non miscibles est donc d'une importance capitale vue les interactions physiques et chimiques qui se développent aux limites des phases contrôlant l'ensemble des performances des mélanges. D'une interaction forte résulte une bonne adhésion et un transfert de contrainte efficace de la phase continue à la phase dispersée. Bien que l'adhésion interfaciale contrôle essentiellement les propriétés mécaniques, les caractéristiques rhéologiques et les conditions de transformation sont largement affectées par le mouillage et les phénomènes d'absorption associés à l'adhésion. Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre phases non miscibles, impliquent l'ajout d'un tiers corps qui assure le

contrôle de la morphologie et la stabilité des systèmes bi phasiques. La voie de compatibilisation envisagée dans cette étude nécessite l'utilisation de molécules susceptibles d'engendrer des interactions avec les constituants des mélanges (PP/PA66) et (PP/PA66/CaCO₃) que nous comptons élaborer par la suite.

Le choix de ce compatibilisant est justifié par leur miscibilité dans le mélange binaire (PP/PA66). De plus, la nature polaire de ces polymères favorise les interactions avec le carbonate de calcium et assurent de ce fait une bonne adhésion interfaciale. Si l'intérêt porté aux polyoléfines est si grand, c'est que la fonctionnalisation des chaînes par des groupements polaires permet l'élargissement du domaine d'application de ces matériaux. Pratiquement, la réalisation du greffage s'effectue à l'état fondu en présence d'un peroxyde organique et des molécules insaturées d'anhydride maléique. Dans le cadre de ce travail, la fonctionnalisation des polymères destinés à être utilisés dans la compatibilisation des mélanges et des nanocomposites est réalisée à l'état fondu en présence du dicumyle de peroxyde et l'anhydride maléique [Chil0].

L'une des stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles est l'ajout d'un polymère statistique, de nature et de structure adaptés, susceptibles d'interagir avec chacune des phases en présence.

L'introduction du compatibilisant au sein d'un mélange immiscible peut conduire à une morphologie plus fine:

- ✗ En diminuant la tension interfaciale entre les phases dans le but d'obtenir une plus grande déformation des larges domaines et ainsi favoriser la rupture pour conduire à des particules de plus petite taille.
- ✗ En stabilisant l'interface par la présence du copolymère et inhiber ainsi la coalescence et l'agrégation des particules au cours du mélange. Cependant beaucoup d'auteurs s'accordent à penser que le copolymère réduit la taille des particules en supprimant la coalescence plutôt qu'en promouvant la rupture [Bun00].

Le copolymère sélectionné pour la compatibilisation des mélanges (PP/PA66/CaCO₃) est le copolymère statistique à savoir; le polypropylène greffé anhydride maléique noté "PP-g-MAH".

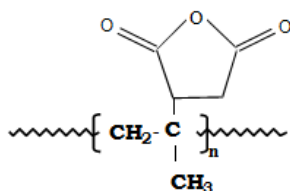


Figure III.1: Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH)

III.2.4.LE PEROXYDE DE DICUMYLE (DCP)

La nature chimique des radicaux générés par la décomposition de l'amorceur joue un rôle essentiel dans la sélectivité des réactions radicalaires. Le choix d'un amorceur qui génère des radicaux alcoxyles est une voie pour minimiser la réaction secondaire d'homo polymérisation du monomère de greffage. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfinés sont préférentiellement des peroxydes.

L'amorceur radicalaire est choisi aussi en fonction des conditions du procédé d'extrusion, où la température est relativement élevée de **140°C à 190°C**.

En effet, plus la température augmente plus la réaction de scission est favorisée. Il est donc souhaitable de travailler aux plus basses températures possibles afin d'orienter la décomposition de l'amorceur principalement vers la formation de radicaux alcoxyles pour l'abstraction d'atome d'hydrogène. C'est donc pour cette raison que notre choix s'est porté sur le peroxyde de dicumyle. Le **DCP** employé est vendu par la société «**BAYER Ltd. de Cologne-Allemagne**». Les différentes caractéristiques de **DCP** sont compilées dans le **Tableau III.3**.

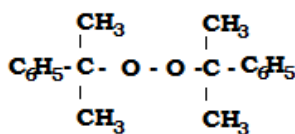


Figure III.2: Peroxyde de dicumyle (DCP)

Sa masse molaire vaut 270 g/mole. C'est une poudre blanche d'un degré de pureté atteignant 99%.

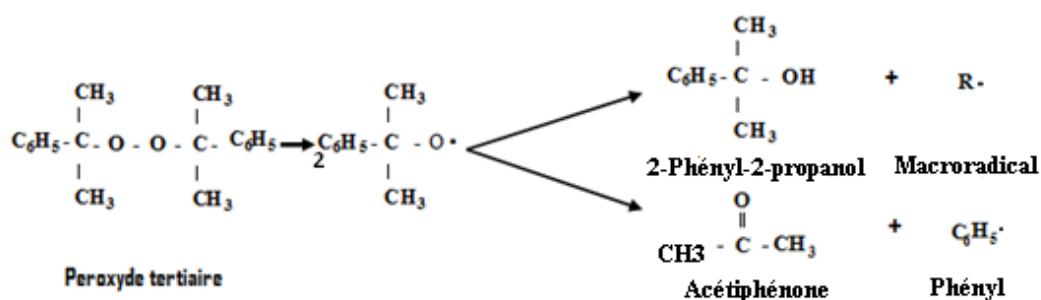


Figure III.3: Principales voies de décomposition du peroxyde de dicumyle [Ryu92]

Tableau III.3: Caractéristiques Principales du Peroxyde de Dicumyl [Ryu92]

Paramètres	
Aspect	Solide Cristallin
Masse Molaire	270g/mol
T _d	178°C
Degré de pureté	99%

III.2.5.ANHYDRIDE MALEIQUE (MAH)

L'anhydride maléique est une molécule qui possède plusieurs propriétés chimiques remarquables dues aux fonctions qu'elle présente. Elle est entre autre utilisée :

- Pour obtenir l'acide maléique par hydratation ;
- Comme diénophile dans la réaction de Diels-Alder.

L'anhydride maléique est principalement destiné à la fabrication des résines polyester insaturées. Il intervient également comme matière première pour la synthèse de divers produits: additifs pour lubrifiants, antioxydants etc.

A température ambiante, l'anhydride maléique est un solide cristallin facilement sublimable, commercialisé sous la forme de pastilles blanches. Il est soluble dans divers solvants organiques, notamment l'acétate d'éthyle et le 1,4-dioxane. Avec l'eau, il s'hydrolyse lentement pour donner une solution acide. L'anhydride maléique peut réagir également avec les amines pour donner des imines cycliques ou encore L'anhydride maléique utilisé dans cette étude est vendu par la compagnie «Aldrich Incorporation-Allemagne», sa masse molaire est de 98,06 g/mole.

C'est une poudre blanche d'un degré de pureté égal à 95%. Ses principales caractéristiques physiques sont rassemblées dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4: Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique [Ald15]

Paramètres	Unités	Valeurs
Aspect	/	Poudre blanche
Densité D ₂₀	/	1.48
Point de fusion	°C	53
Point d'ébullition à 760 mm Hg	°C	202
Point éclair-coupe fermée	°C	102

III.3.FONCTIONNALISATION DU POLYPROPYLENE

Le peroxyde de dicumyle (0,1% en poids) et l'anhydride maléique (2% en poids) sont dispersés et homogénéisés dans un excès d'acétone, la solution obtenue est utilisée pour l'imprégnation des granulés de polypropylène étudié. L'acétone est ensuite évaporée à 60°C dans une étuve sous vide pendant 12 heures. Le greffage est réalisé à l'état fondu dans une extrudeuse monovis, les températures des zones de dosage, d'alimentation et de compression sont consignées dans le **Tableau III.5** respectivement pour le polypropylène greffé anhydride maléique (**PP-g-MAH**). La vitesse de la vis est de 30 tr/min. Les extrudats obtenus sont soumis à un broyage puis conservés dans des sacs en plastique à l'abri de l'humidité.

Tableau III.5: Températures des trois zones de l'extrudeuse sélectionnées pour la fonctionnalisation du polypropylène

Température (°C)	PP-g-MAH
Zone de dosage	160
Zone d'alimentation	180
Zone de compression	190

III.4.DETERMINATION DU TAUX DE GREFFAGE DU POLYMERE FONCTIONALISE

Le dosage chimique des fonctions greffées est réalisé directement et en retour, éventuellement après hydrolyse des cycles. Classiquement, une base minérale (hydroxyde de potassium **KOH**) en solution alcoolique est utilisée, le dosage est réalisé à chaud à une température suffisante pour que le polymère soit solubilisé.

A partir des mélanges réalisés, on suit la procédure suivante [Ahn16]:

Des films ont été préparés et soigneusement séchés dans une étuve à **100°C** pendant **3 heures**. Les différents films ont été par la suite soumis à un lavage répété avec l'acétone afin d'éliminer l'excès d'anhydride maléique. Les échantillons récupérés sont séchés dans une étuve à **80°C**. L'évaluation de la quantité d'anhydride maléique dans le polymère greffé est réalisée par dosage chimique des groupes acides obtenus par hydrolyse des groupes anhydrides. L'extraction et le dosage sont réalisés sur une prise d'essai de **2 grammes** de films obtenus par compression à **190°C** sous une pression de **180 Kg/cm²** découpés en petits morceaux dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et contenant **0,3 ml** d'eau saturée de **150 ml** de xylène. L'ensemble est porté à ébullition pendant **1 heure**, la solution chaude est titrée immédiatement avec de la potasse alcoolique **0,05 N** en suivant l'évolution de la réaction acido-basique en présence de la phénophtaléine (**1 %** dans le **méthanol**). La fin du dosage se manifeste par la disparition de la couleur rose au point d'impact. Le nombre d'acide et le taux massique de greffage sont obtenus à partir des équations suivantes :

$$\text{Nombre d'acide} \left(\frac{\text{mg (KOH)}}{\text{gr (Polymère)}} \right) = \frac{V \text{ (KOH)} \cdot N \text{ (KOH)} \cdot 56.1}{P \text{ (Polymère)} \text{ (g)}} \quad (\text{III.1})$$

$$\%(\text{MAH}) = \frac{\text{Nombre d'acide} \cdot 98}{2.56.1} \quad (\text{III.2})$$

III.5. NANOCARBONATE DE CALCIUM nano-CaCO₃

La charge étudiée est un carbonate de calcium de taille nanométrique (**20-50nm**) fournie par la entreprise «**XIAMEN HAITAIDE-Chine**» vendue sous le désignation **NCC-602**. La phase préliminaire de sa production consiste a un concassage mécanique à sec qui permet la réduction des blocs de carbonate de calcium fragments plus petits, rendant l'opération de séchage plus aisée. Cette opération s'effectue dans un courant d'air

chaud jusqu'à élimination presque totale de l'humidité, le produit ainsi obtenu se présente sous la forme de particules assez grossière et dure, offrant la possibilité d'un broyage très poussé en particules plus divisées.

III.5.1. PROPRIÉTÉS DU CARBONATE DE CALCIUM

Il est important de caractériser minutieusement le carbonate de calcium vu qu'il est appelé être utilisé comme charge dans un mélange polymérique.

Les propriétés physiques et la composition chimique de nano- CaCO_3 sont illustrés dans les **Tableaux III.6** et **III.7**.

Tableau III.6: Propriétés physiques du Carbonate de Calcium nano- CaCO_3 [Xia17]

Paramètres	Valeurs
Surface spécifique (m^2/g)	175
Taille des particules (nm)	20-50
PH	8.0-9.0
Densité apparente (l/g)	
Humidité (%)	< 0.2
Absorption d'huile ($\text{ml}/100\text{g}$)	< 0.25
Forme de particules	Cubique
Blancheur	92

Tableau III.7: Composition chimique du Carbonate de Calcium nano- CaCO_3 [Xia17]

Composition chimique (% en poids)	
CaCO_3	95
MgO (Magnésie)	0.8
Al_2O_3 (Alumine)	0.3
Fe_2O_3 (Oxyde de Fer)	0.3

La structure du solide est déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante **25°C** au moyen d'un diffractomètre Philip, utilisant la raie $\text{CuK}\alpha$. Lors de l'enregistrement, le domaine angulaire 2θ varie de **3** à **60°**. Les résultats obtenus sont tout à faits conformes à ce qui est attendu pour un tel renfort.

L'importance de la détermination de telles caractéristiques chimiques (groupes de surface ou impuretés minérales) réside dans le rôle que peuvent jouer ces éléments constitutifs sur les propriétés de surface et leurs répercussions sur la réactivité chimique proprement dite, étant donné que cette charge est destinée) d'être modifiée par greffage au moyen des agents de couplage.

Par conséquent, cette surface aura des caractéristiques et une capacité d'interaction qui sera fonction de la nature et des taux d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques présents dans le solide.

III.5.2.AGENT DE COUPLAGE: ACIDE STÉARIQUE (AS)

L'agent de traitement de surface utilisé dans le cadre de cette étude est l'acide stéarique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stéarique, acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stéarique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important [Buc94, Muh04]. L'acide stéarique utilisé dans cette étude est fourni par la firme «HENRY FRANC-France», sa formule chimique : $(CH_3(CH_2)_{16}COOH)$. Les caractéristiques principales sont résumées dans le **Tableau III.8**.

Tableau III.8: Caractéristiques principales de l'acide stéarique [Muh04]

Caractéristiques	
Forme	Poudre Blanche
Point de fusion	69,6°C
Température de décomposition	300°C

III.5.3.TREMENT DES NANO- $CaCO_3$ PAR L'ACIDE STÉARIQUE

Les applications des carbonates de calcium sont basées sur ses propriétés telles que son module, sa surface spécifique et la réactivité de sa surface [Cav10]. Ces caractéristiques peuvent être combinées à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques spécifiques par modification chimique de sa surface. L'agent traitant utilisé est l'acide stéarique, étant donné que le toluène est un bon solvant pour l'acide stéarique, le toluène est utilisé pour avoir la dissolution totale, de l'agent

traitant a une température ambiante, le protocole expérimentale de fonctionnalisation est le suivant [Mes15, Her19]:

- L'acide stéarique (1%) et le carbonate de calcium sont mélangés dans un volume de **350 cm³** Toluène;
- Le mélange a été soumis sous une agitation de **50 rpm**, pendant **12 heure** et à température ambiante;
- Après le mélanges est filtré et lavé, étuvé pendant **24 heures** à **60°C** ;
- Le carbonate de calcium traitée est prête a être caractérisés.

Ces étapes sont résumées dans l'organigramme **Figure III.4**.

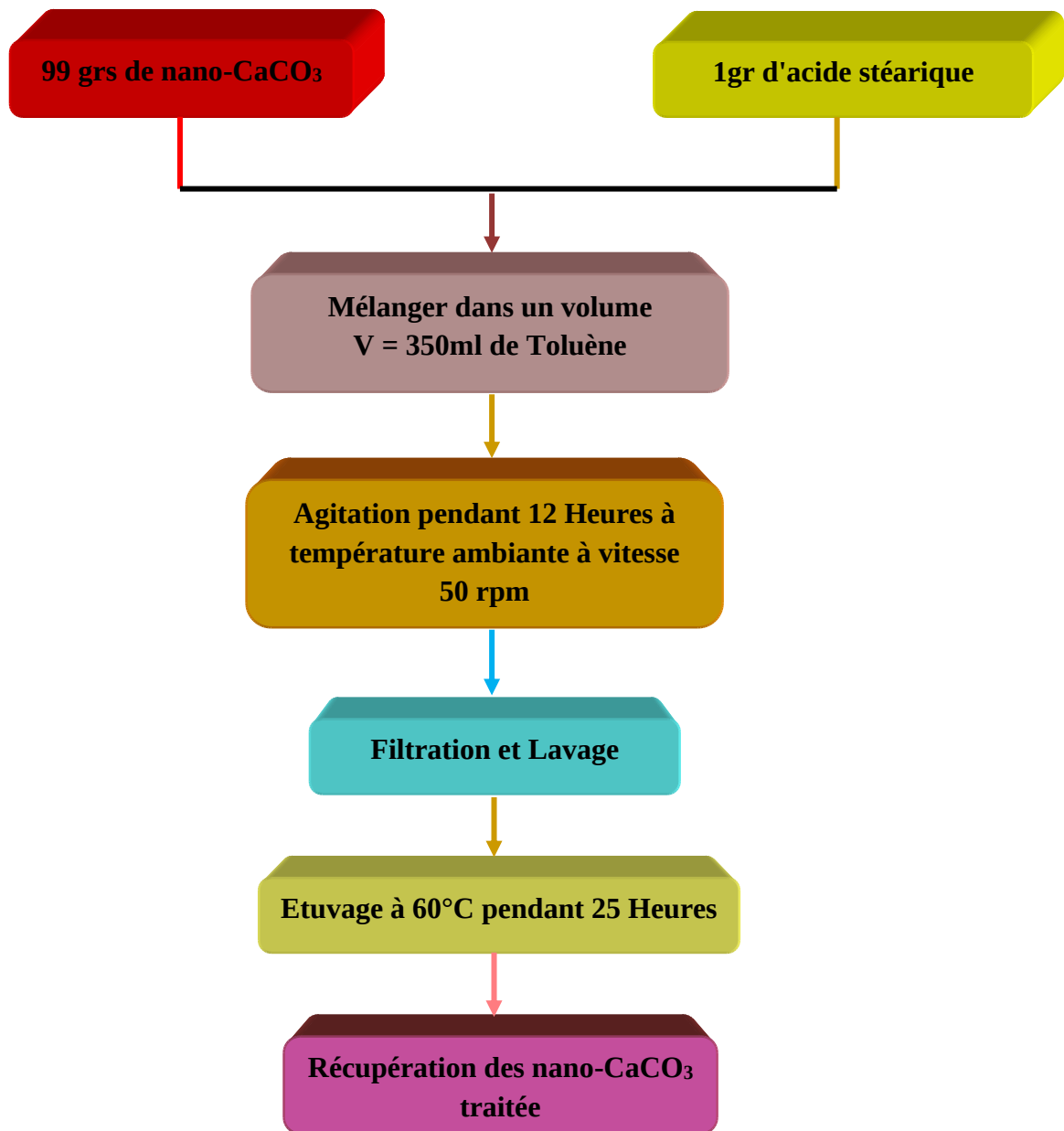


Figure III.4: Organigramme du traitement des nano-CaCO₃ par l'acide stéarique

III.6..MELANGES ETUDIES

Il s'agit de mélanges «non miscible» (PP/PA66) c'est-à-dire des mélanges en phases séparées. De plus, les phases n'interagissent pas chimiquement et ne permettent donc pas de créer des liaisons covalentes renforçant l'adhésion des deux phases. Une alternative serait d'ajouter aux mélanges un agent compatibilisant afin d'améliorer le lien entre les deux constituants.

La façon la plus efficace de modifier la morphologie d'un mélange non miscible est de modifier la quantité relative de chacun des polymères dans le mélange. Un des facteurs dont dépend cette interaction est l'activité chimique à la surface des particules de charges. En effet, cette dernière doit être compatible avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. Ainsi, dans ce travail, les investigations porteront sur la variation des propriétés mécaniques des mélanges (PP/PA66) (70/30) non seulement en fonction du taux de charge mais aussi en fonction de l'utilisation ou non de compatibilisant.

III.7.ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

La procédure est de mélanger dans un plastographe le PP après 2 minutes mélanger le PA66 après 2 autres minutes le PP-g-MAH dans le cas des composites [Gon11]. Pour les nanocomposites c'est la même procédure sauf que après l'ajout du PP-g-MAH on ajoute les nano charges de CaCO_3 traitée ou non traitée dans les 3 minutes qui suivent, et dans les mélanges non compatibilisés les nano charges sont ajoutés après l'ajout du PA66 à une vitesse de 50 rpm.

Les nanocomposites ont été obtenus en dispersant la nano charge dans les résines préalablement fondues dans un Plastographe marque «PLASTI-CORDER BL2100» Figure III.5. Les différents mélanges ont été malaxés et homogénéisés à 265 °C pendant 10 minutes. Enfin, un broyage est nécessaire pour les mesures aussi bien mécaniques que thermiques ou spectroscopiques des matériaux élaborés. Les taux de la nano charge incorporés dans les différents mélanges varient de 1 à 7 % en poids; tandis que le mélange (PP/PA66) choisis est (70/30) en poids, la teneur en PP-g-MAH est 10% en poids [Cho07]. La composition des différents mélanges réalisés sont répertoriées dans le Tableaux III.9, Le protocole expérimentale est montré sur la Figure III.6. Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « Zwick » modèle 7102 à 265°C et sous une pression de 150 kg/cm²

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



Figure III.5: Schéma du plastographe-PLASTI-CORDER et photo des rotors [Kou13]

Tableau III.9: Composition des mélanges à matrice (PP/PA66)

MELANGES	(PP/PA66)	PP-g-MAH	CaCO ₃ Ntr	CaCO ₃ Trt
(PP/PA66)	100	0	0	0
(PP/PA66)/PP-g-MAH	90	10	0	0
(PP/PA66)/ 1 % CaCO ₃ Ntr	99	0	1	0
(PP/PA66)/ 3% CaCO ₃ Ntr	97	0	3	0
(PP/PA66)/ 5 % CaCO ₃ Ntr	95	0	5	0
(PP/PA66)/ 7 % CaCO ₃ Ntr	93	0	7	0
(PP/PA66)/ 1 % CaCO ₃ Trt	99	0	0	1
(PP/PA66)/ 3% CaCO ₃ Trt	97	0	0	3
(PP/PA66)/ 5 % CaCO ₃ Trt	95	0	0	5
(PP/PA66)/7 % CaCO ₃ Trt	93	0	0	7
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/1 % CaCO ₃ Ntr	89	10	1	0
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/3% CaCO ₃ Ntr	87	10	3	0
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/5 % CaCO ₃ Ntr	85	10	5	0
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/7 % CaCO ₃ Ntr	83	10	7	0
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/1 % CaCO ₃ Trt	89	10	0	1
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/3% CaCO ₃ Tr	87	10	0	3
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/5 % CaCO ₃ Tr	85	10	0	5
(PP/PA66)/ PP-g-MAH/7% CaCO ₃ Trt	83	10	0	7

Trt: Traitée, **Ntr:** non traitée

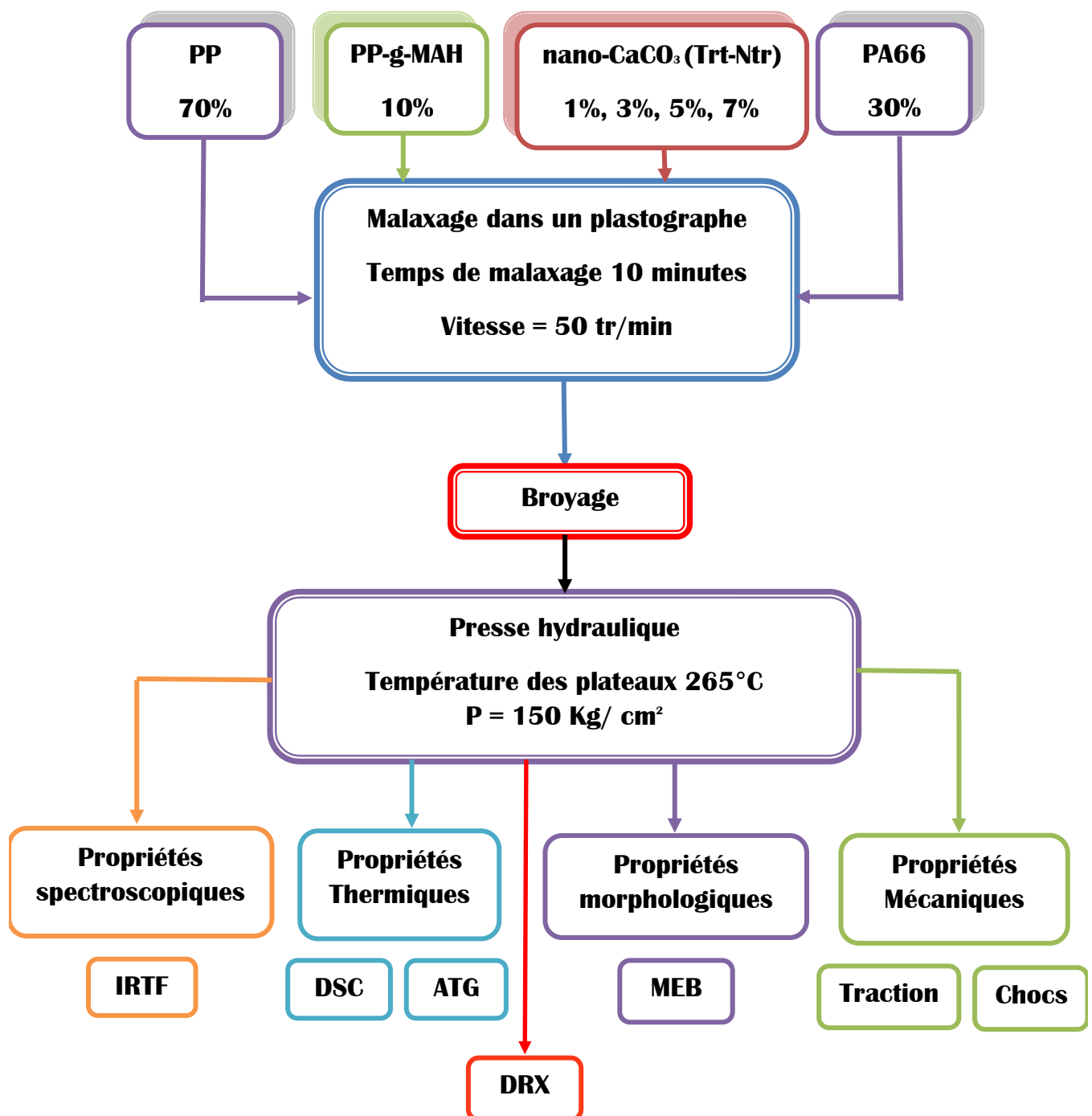


Figure III.6: Description de la méthodologie expérimentale

III.8. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.8.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMER DE FOURIER (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF type "SHIMADZU" modèle **8400 S** travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes. La résolution est de cm^{-1} pour un domaine d'étude de **4000 à 500 cm^{-1}** . Le dépôt de l'agent sur la surface du minéral est analysé en transmission à partir des pastilles **CaCO_3/KBr** . La technique consiste à mélanger intimement l'échantillon avec le bromure de potassium pulvérulent et les pastiller dans un moule convenable sous une pression d'environ **6 tonnes par cm^2** . Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges avec **600** accumulations au minimum. La spectroscopie IRTF a été également utilisée pour doser les polymères greffés. Dans ce cas l'analyse est basée sur l'exploitation des bandes caractéristiques des groupes carbonyles de l'anhydride maléique. Les spectres sont réalisés sur des films de polymères (purs et greffés) de quelques dizaines de microns d'épaisseur obtenus par compression sur une presse manuelle à **200°C** et sous une pression de **180 Kg/cm^2** .

III.8.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

Principe

La **DSC** est basée sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique. Ce changement d'état est initié par le chauffage ou le refroidissement de l'échantillon à vitesse constante. Dans cette technique, l'échantillon et la référence placés dans des enceintes distinctes sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques **Figure III.7**. Lorsqu'une différence de température se produit, une boucle de contrôle ajuste la puissance de chauffe de la référence de manière à réduire cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance. La **DSC** permet de détecter la transition vitreuse (T_g) caractérisé par un changement de pente endothermique, le pic de cristallisation (phénomène exothermique), le pic de fusion (phénomène endothermique) **[Hay82,Don04]** et autres transformations. Elle permet de plus de mesurer la chaleur spécifique C_p d'un matériau donné en fonction de la température.

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre **DSC** marque **NETZSCH STA 449 F3 Jupiter-Allemagne** qui a une sensibilité de **0.1 mcal/s** en pleine échelle. Cette sensibilité permet de réduire considérablement la masse de l'échantillon (typiquement **5 mg**). Cet appareil utilise un gaz de purge à l'azote couplé à un système de refroidissement à l'eau. Il est entièrement contrôlé par un micro-ordinateur, un logiciel permet d'effectuer le traitement des données et la plupart des calculs désirés. Les échantillons ont été conservés à **300°C** pendant **5 min** pour éliminer l'historique thermique et cristaux et écarter les cristaux non fondus qui pourraient provoquer l'auto-nucléation. L'appareil de mesure enregistre les variations de flux de chaleur de l'échantillon sous atmosphère inerte avec un débit de **30 cm³/min** pour une vitesse de balayage de **20°C/min**. toutes les manipulations ont été effectuées sous capsule scellée en aluminium.

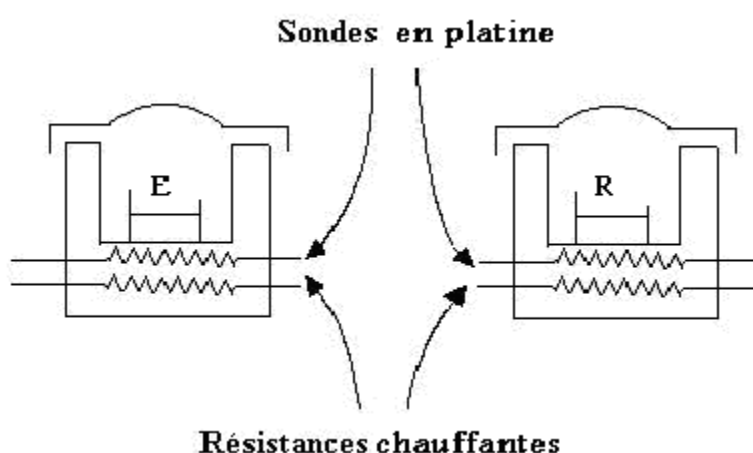


Figure III.7: Schéma d'un four de DSC [Don04]

III.8.3.ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc....

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée dans une atmosphère déterminée. La montée de la température est de **10°C/min**, la masse de l'échantillon est de **10mg**. L'étude était dans un intervalle de température de **20-800°C**.

L'appareil de mesure est la thermo balance. L'instrument doit être capable d'enregistrer les variations de masse avec une précision meilleure de **0.01 %** est les variations de température avec une précision de 1%. Dans nos expérimentations nous utilisons une microbalance électronique **NETZSCH STA 449 F3 Jupiter-Allemagne**. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse.

III.8.4.DIFFRACTION DES RAYONS X (WAXS)

La diffraction des rayons **X** aux petit angles, aussi appelée **WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering)**, permet d'accéder à la structure d'un matériau à l'échelle atomique. L'échantillon étudié est exposé à un faisceau de rayons **X** dont la longueur d'onde est connue. La partie cristalline de l'échantillon va diffracter les rayons à des angles 2θ vérifiant la loi de Bragg:

$$2dhkl \sin\theta = n \lambda \quad (\text{III.3})$$

avec **dhkl**: la distance inter-réticulaire, **θ** : le de mi angle de déviation, **n**: l'ordre de diffraction et **λ** : la longueur d'onde des rayons **X**. Ce principe est schématisé sur la

Figure III.8.

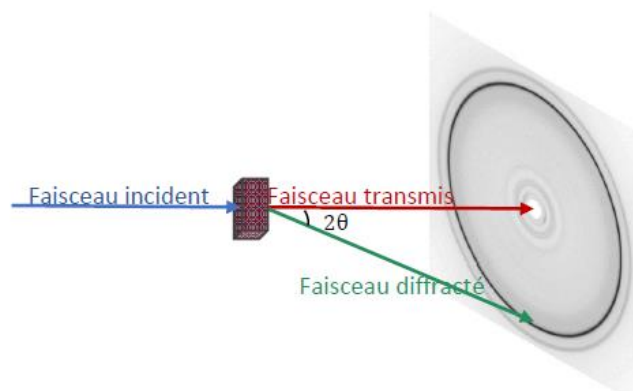


Figure III.8: Schéma du principe de diffraction des rayons X [Vaml7]

Les analyse de diffraction des rayons-X ont été réalisés en utilisant un instrument **Bruker D8 ECO**. Les clichés de diffraction ont été réalisés en transmission sur un diffractomètre équipé d'un tube à anticathode de cuivre. La radiation utilisée est la raie **K_α** du cuivre (**$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$**), la tension d'accélération est de **40 kV** et l'intensité de **2 mA**. Le signal diffracté a été collecté sur une caméra **CCD** Photonique Science.

La distance échantillon-caméra a été fixée à environ 150mm pour obtenir une gamme de 2θ comprise entre **3°** et **60°**. Les échantillons ont été analysés dans le plan du film

et le temps d'exposition a été fixé à cinq minutes. Tous les Diffractogrammes RX ont été traités à l'aide du logiciel EVA.

III.8.5.COMPORTEMENT MECANIQUE DES NANOCOMPOSITES

III.8.5.1.RESISTANCE A LA TRACTION

L'essai de résistance à la traction est réalisé par l'étirement d'un spécimen et la mesure de la force employée pendant l'élongation. La finalité est une courbe de Contrainte-Elongation dont une variété des propriétés peut être extraite de cette dernière **Figure III.9**. Le spécimen universel de test à la forme d'une altère, 170 millimètres de long, avec la section centrale de 10 millimètres de large par 4 millimètres d'épaisseur par 80 millimètres de long **Figure III.10**. Les déterminations suivantes peuvent être effectuées à partir des résultats d'essai de traction.

1. Résistance à la traction (au max et à la rupture).
2. Module de Young.
3. Contrainte.
4. L'élongation et % d'élongation au max
5. L'élongation et % d'élongation à la rupture

Les spécimens sont placés dans les mâchoires de la machine universelle de type **ZWICK Z020** et étirés jusqu'à la rupture totale.

La vitesse d'étirement est de 30 mm/min pour la mesure de la résistance à la traction et l'élongation et de 1 mm/min pour la détermination du module de Young.

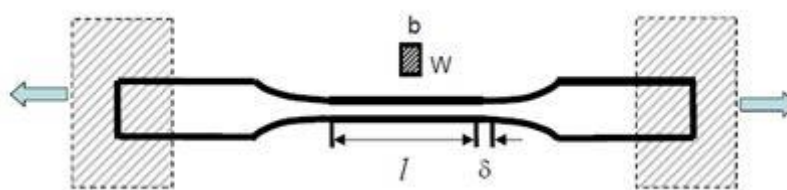


Figure III.9: Illustration de la déformation

i. La contrainte
$$\sigma (Pa) = \frac{F (N)}{S_0 (m^2)} \quad (III.4)$$

ii. La déformation
$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (III.5)$$

iii. Le module d'Young
$$E (MPa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (III.6)$$

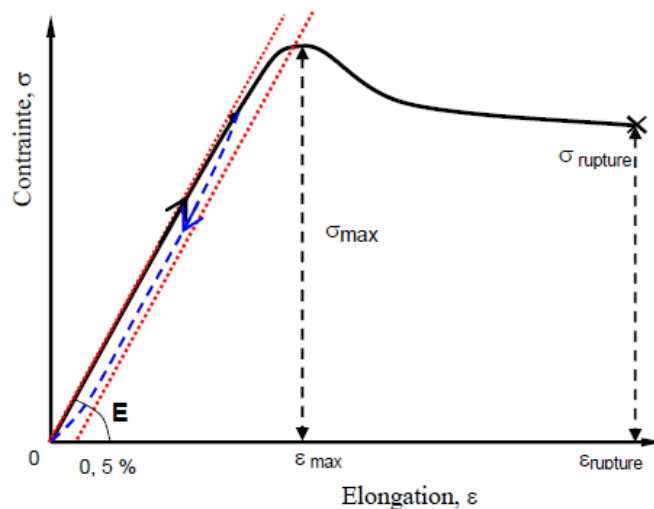


Figure III.10 : Définition de la déformation

III.8.5.2.RESISTANCE A L'IMPACT

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

Les essais ont été réalisés à température ambiante l'aide d'un appareil type **Impactor Ceast 9050** et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette, préparée selon les spécifications de la norme **ASTM D 256-73** est encastrée à l'une de ces extrémités entre deux mâchoires et percutée de l'autre extrémité **Figure III.11**.

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 3,2 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de **7,5 KJ**.

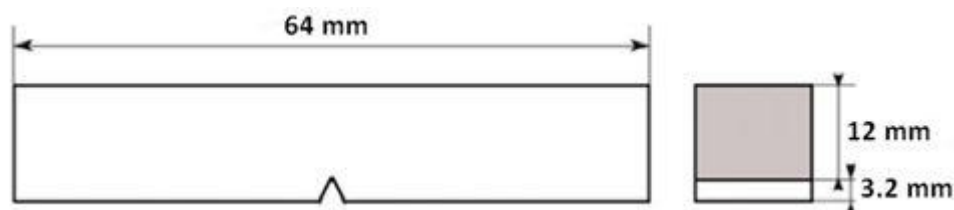


Figure III.11: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée dans les essais chocs [Don04]

L'essai de choc normalisé est exprimé en KJ/m^2 ; la résistance au choc est calculée en divisant l'énergie d'impact en J par la section sous l'entaille. Le résultat d'essai est une moyenne de **10** essais. La profondeur de l'entaille est de **3,2 mm**. L'angle du bout d'entaille est de **0,25 ± 0,05** et la profondeur sous l'entaille du spécimen est de **8** millimètres.

La résilience a_K sur barreau entaillé a pour valeur :

$$a_K = \frac{A_k}{b \cdot h_k} \quad (\text{III.7})$$

Où , A_k : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en joule.

b et h_k sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées suivant l'axe de l'entaille, en cm.

III.8.6.ANALYSE RHEOLOGIQUE

INDICE DE FLUIDITE (MFI)

L'indice de fluidité (**Melt Flow Index**) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de **2,16 Kg**, pendant **10** minutes dans un capillaire de dimensions données, voir **Figure III.12**.

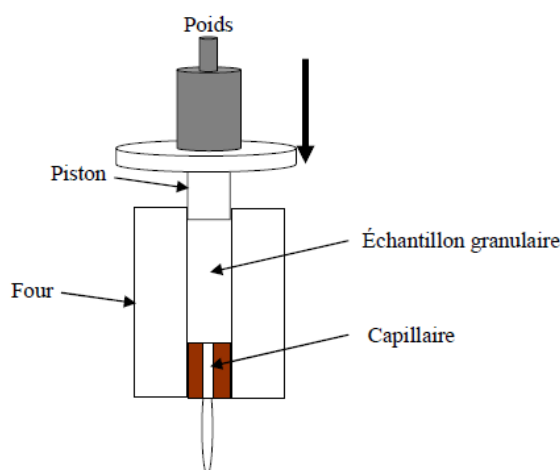


Figure III.12: Appareil de mesure de l'indice de fluidité [Don04]

Les essais ont été réalisés en utilisant l'instrument de mesure du type **Zouick Roell**, le temps requis est égal à 30 secondes, quand le matériel est poussé sous l'effet de la

charge, à l'intérieur du capillaire ayant le diamètre égal à deux (02) millimètres. La formule utilisée pour le calcul de **MFI** est ci-après détaillée;

$$\text{MFI (g/10 minute)} = W_m \times 600/t \text{ (sec)} \quad (\text{III.8})$$

Avec W_m ; est le poids de l'échantillon après extrusion de 30 secondes (trois mesures). Des les résultats sont rapportées en grammes d'extrudât par **10** minutes ou de décagrammes par minute. **ASTM D1238** énumère les charges et les températures spécifiques pour un matériel donné. Par exemple le polypropylène exige une température de **230°C** et une charge de **2,16** kilogrammes, alors que le polyamide 66 exige une température de **275°C** et une charge de **5** kilogrammes.

III.8.7.CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES NANOCOMPOSITES (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de caractériser la surface d'un échantillon au moyen d'un faisceau d'électrons. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation de deux types d'électrons :

- les électrons secondaires qui sont émis par la surface de l'échantillon et donnent des informations relatives à sa topographie ;
- les électrons rétrodiffusés qui sont émis par le noyau des atomes de l'échantillon et donnent des informations quant à la composition chimique locale. Ces derniers étant sensibles au numéro atomique, les éléments les plus lourds réémettront plus d'électrons au contact du faisceau incident se traduisant par un contraste de phase plus brillant sur le cliché.

La morphologie des mélanges a été caractérisée par microscopie électronique à balayage **MEB** en utilisant **QUANTA 200**. Les échantillons ont été fracturés dans de l'azote liquide puis recouverts d'or à l'aide d'une coucheuse à pulvérisation balzers.

La taille de la phase dispersée a été analysée par une technique d'analyse d'image. La tension d'accélération des électrons retenue est de 20 kV afin d'éviter tout risque de dégradation des échantillons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Sab17** Fiche technique du polypropylène fournie par la société internationale «**Sabic**», Al-Jubail (Arabie Saoudite), 2017.
- Xia16** Fiche technique du polyamide 66 fournie par la société internationale «**Xiamen Keyuan Plastics**», Ningbo(Chine), 2016.
- Chi10** **CHIU F., and YEN H.**, «Characterization of PP/HDPE blend based nanocomposites using different maleated polyolefin as compatibilizer ». **Polymer**, 2010, 29, 397-406.
- Bun00** **BUNGING C.**, «Theory of phase equilibriums in systems containing block copolymer blends». **Macromolecules**, 2000, 12, 1083-1088.
- Ryn92** **RYUNAUT S.**, «Viscoelastic properties of amorphous polymers». **Macromolecules**, 1992, 34, 4920-4924
- Ald15** Fiche technique de l'anhydride maléique fournie par la compagnie «**Aldrich Incorporation**», disponible sur le site web <http://www.alco.epg.com>., 2005.
- Ahn16** **AHN Y., JEONJ., PARK JH., THENEPALLI T., AHN J., and HAN C.**, «Effects of modified LDPE on physico-mechanical properties of HDPE/CaCO₃ composites». **Korean Journal Chemistry Engineering**, 2016, 33(11), 2258 2266.
- Xia17** Fiche technique du carbonate de calcium fournie par la société internationale «**XIAMEN HAITAIDE-Chine**», Ningbo (Chine), 2017.
- Buc94** **BUCKLEY W., and GREENBLATT W.**, «The Sol-Gel Preparation of Silica-Gels». **Journal of Chemical Education**, 1994, 71, 599-602.
- Muh04** **MUHTASEB H., AMEMEEN M.**,« Water sorption isotherms of starch powders :mathematical description of experimental data ». **Polymer**, 1994, 34, 3671-3681.
- Cav10** **CAVALIER K.**, «Carbonate de calcium, additif multifonctionnel». **Techniques de l'ingénieur**, 2010, AM322
- Mes15** **MESSAI F.**, « Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique /carbonate de calcium». **Thèse de Magister: UFA-Sétif**, 2015, 61-62.
- Her19** **HERNANDEZ Y., LOZANO T., MORALES-CEPEDA R., NAVARRO-PARDO F., ANGELES M., and F. RODRIGUEZ F.**, «Stearic acid as interface modifier and lubricant agent of the system: Polypropylene/calcium carbonate nanoparticles». **Journal of Polymer Engineering and Science**, 2019, 59: 279-285.
- Gon11** **GONCALVES E.**, «Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances». **Thèse de Doctorat: INSA-Lyon**, 2011, 189.
- Cho07** **CHONGPRAKOBKIT S., OPAPRAKASIT M., and CHUAYJULJIT S.**, «Use of PP-g-MA Prepared by Solution Process as Compatibilizer in Polypropylene/Polyamide 6 blend». **Journal of Material and Mine**, 2007, 17(1), 9-16.
- Kou13** **KOUINI B.**, «Study of composite PP/PA66/nano clay». **Thèse de Doctorat**, 2013: UAB-Béjaia, 74.
- Hay82** **HAY N., and MILLS J.**, « The use of differential scanning calorimetric to study polymer crystallization kinetics». **Polymer**, 1982, 23, 1380-1384.
- Don04** **DONALD N.**, «Understanding plastic testing». **Journal of Physics**, 2004, 102, 1556-1561.
- Vam17** **WANMARK A.**, « Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et nanocomposites à base d'amidon». **Thèse de Doctorat: ULST-Lille1**, 2017, 80-65.
- Spo83** **SPERATI C.**, «The effect of chain branching and molecular weight on physical properties». **Journal of Applied Polymer Science**, 1988, 88, 6127-6133.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1.GREFFAGE DES POLYMERES

IV.1.1 MECANISME DE GREFFAGE DU POLYPROPYLENE PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE

La modification chimique directe de la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine présente un intérêt évident par rapport à la synthèse multi-étapes et délicate d'un macro-amorceur. Cependant, l'absence de fonctions chimiques réactives des polyoléfines limite les potentialités de telles modifications chimiques. La seule possibilité est de rompre la liaison carbone-hydrogène de la chaîne hydrocarbonée, pour former un radical. La voie la plus répandue consiste à faire réagir un amorceur radicalaire (un peroxyde) en présence du monomère et de la polyoléfine. Cependant, malgré un effort académique et industriel considérable, le greffage radicalaire sur polyoléfine pose quelques difficultés pour obtenir des copolymères greffés à architecture contrôlées à cause de réactions secondaires telles que la recombinaison, la réticulation, la coupure de chaîne et l'homopolymérisation.

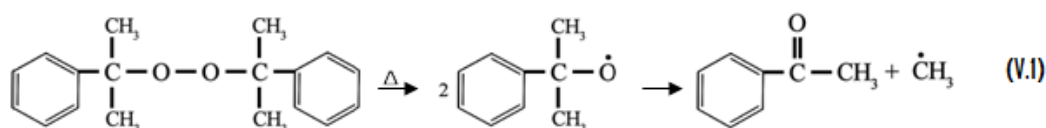
La nécessité pour le polymère d'être au dessus de T_g pour les polymères vitreux et au dessus de T_f pour les polymères semi-cristallins est une raisons pratiques pour l'utilisation de hautes températures. Néanmoins, la compréhension de telles réactions radicalaires provient principalement d'études menées à des pressions et températures modestes ($< 100^\circ\text{C}$) car les données pour les conditions rencontrées en phase fondue ne sont généralement pas disponibles. MOSHEV [Mos98] rapporte ainsi que l'extrapolation des données est sujette à désaccord entre les auteurs concernant certains aspects des mécanismes de greffage, même pour des monomères très étudiés comme l'anhydride maléique. Les données cinétiques disponibles pour ces systèmes nécessitent donc bien souvent des études complémentaires.

Le mécanisme général de greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur les polyoléfines telles que le polypropylène (PP) par le peroxyde de Dicummyl à haute température continu à diviser l'opinion de plusieurs auteurs. Ce désaccord est principalement axé sur la possibilité de plusieurs réactions secondaires pouvant intervenir au cours du greffage. Le mécanisme proposé par Russell [Rus88], semble satisfaire le courant majoritaire.

IV.1.2. LES REACTIONS POSSIBLES

IV.1.2.1. AMORÇAGE

Le greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur les polyoléfines est généralement amorcé par des radicaux alcoyles formés par la décomposition thermique d'un peroxyde. La réaction illustre la décomposition thermique du peroxyde de Dicummyl.



Le radical phényle ainsi formé est particulièrement réactif pour l'abstraction d'atomes d'hydrogène des liaisons **C-H** des chaînes hydrocarbonées des polyoléfines.

Les polyoléfines étudiées sont composés de différents types de carbone: primaire, secondaire et tertiaire. La réactivité des atomes d'hydrogène dépend de la nature de l'atome de carbone auquel sont liés. Cette question, essentielle pour déterminer le site d'attaque du radical phényle, est largement évoquée dans la littérature.

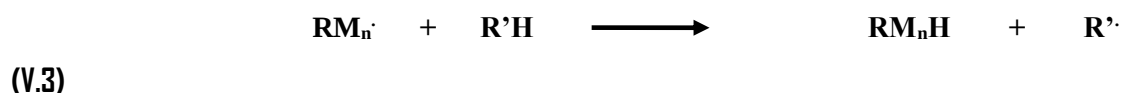
Le macro radical issu de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la polyoléfine s'additionne ensuite la première unité monomère de la future chaîne latérale. Avec la plupart des polyoléfines branchés, la concentration de groupes méthylène (**CH₂**) est telle que les monomères comme l'anhydride maléique se fixe presque exclusivement de propagation. La chaîne en croissance peut également subir des réactions de sur un radical secondaire.

IV.1.2.2. PROPAGATION

Le macro radical, formé par l'addition d'une unité monomère, peut alors additionner d'autres unités monomères (M), augmentant ainsi la masse molaire du greffon.



Cependant, plusieurs réactions peuvent limiter la propagation de la chaîne en croissance. Tout d'abord, la réaction de dé-propagation s'oppose directement à celle transfère avec la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine. Ces réactions arrêtent la croissance du greffon en générant un centre actif sur une autre chaîne hydrocarbonée, capable à son tour d'amorcer un nouveau greffon.



Dans le cas de l'anhydride maléique, il peut alors engendrer une partie de chaînes de hautes densités de greffage, dont les greffons ne sont composés que d'une ou deux unités monomères. L'occurrence de cette réaction peut être attribuée à des différences d'entropie d'activation pour les réactions bi et unimoléculaires, que sont le transfert inter et intramoléculaire.

IV.1.2.3. TERMINAISON

Les étapes précédentes d'amorçage et de propagation conduisant à une large variété de radicaux. En l'absence de monomère, le couplage de radicaux alkyles $\text{R}\cdot$ est une importante réaction de terminaison. La présence de monomère engendre la formation de radicaux branchés $\text{RM}_i\cdot$ qui présentent alors les modes de terminaisons classiques des réactions de polymérisations radicalaires, à savoir la recombinaison et la dismutation.

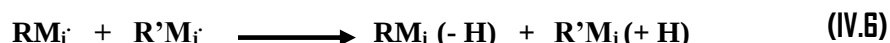
COUPLAGE



RECOMBINAISON



DISMUTATION



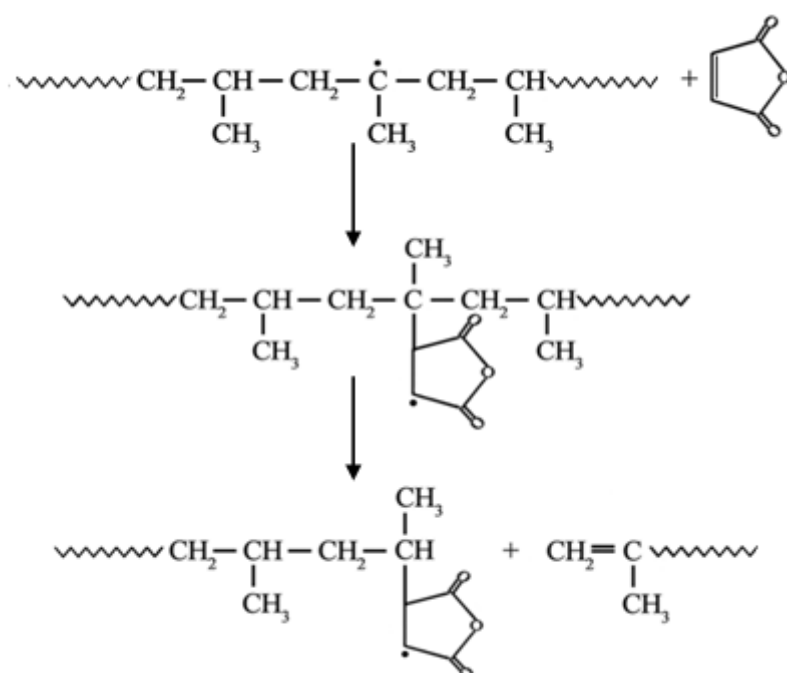
IV.1.3. LES REACTIONS SECONDAIRES

En parallèle aux réactions principales, il existe des réactions secondaires compétitives au greffage. Elles sont liées essentiellement à la nature de l'amorceur et de la polyoléfine.

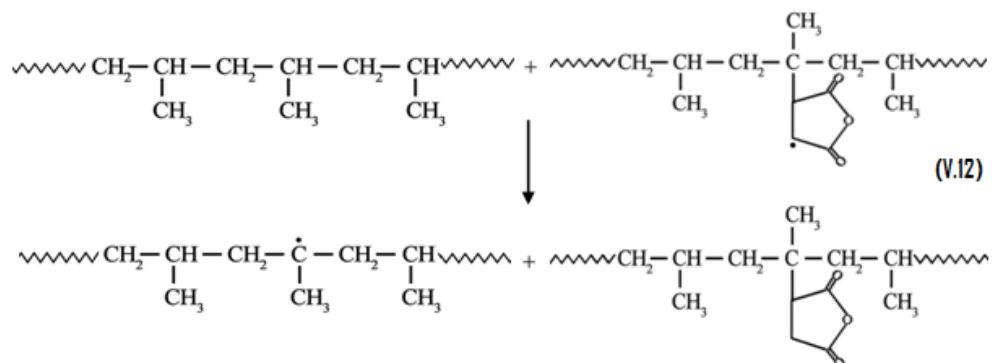
LES REACTIONS SECONDAIRES DUES A L'AMORCEUR

L'étape d'amorçage est fondamentale pour le greffage, car elle conditionne directement la nature greffée ou non de la future chaîne en croissance.

IV.2.3. PROPAGATION

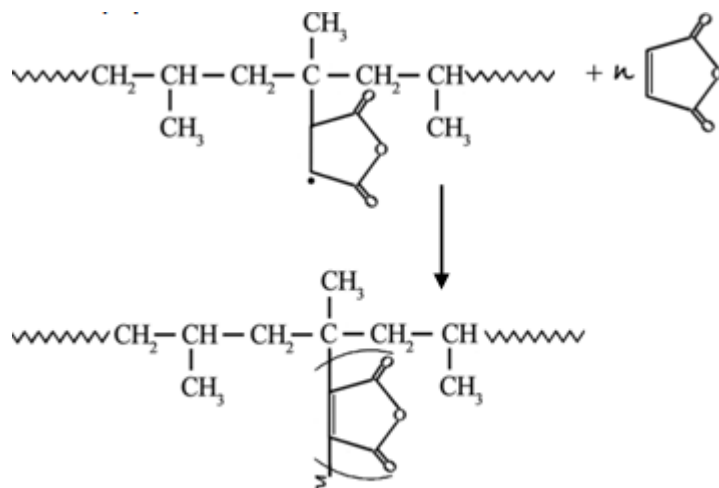


IV.2.4 TRANSFERT DE CHAINES

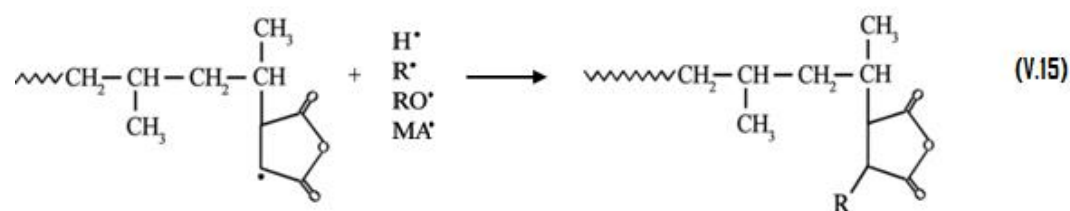
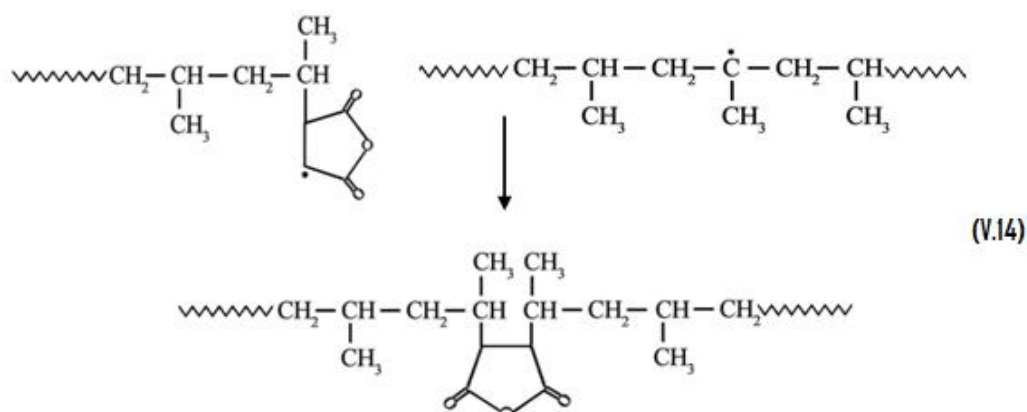


IV.2.5. TEMINAISON

DISMUTATION (homo polymère)



RECOMBINAISON



IV.3. ANALYSE QUALITATIVE DU GREFFAGE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRF)

Pour pouvoir doser le polypropylène greffé des mesures spectroscopiques (**IRTF**) ont été réalisées. Cette méthode est basée sur l'exploitation des bandes de vibrations caractéristiques des carbonyles de l'anhydride maléique.

IV.3.1. ANALYSE IRTF DU POLYPROPYLENE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE (PP-g-MAH)

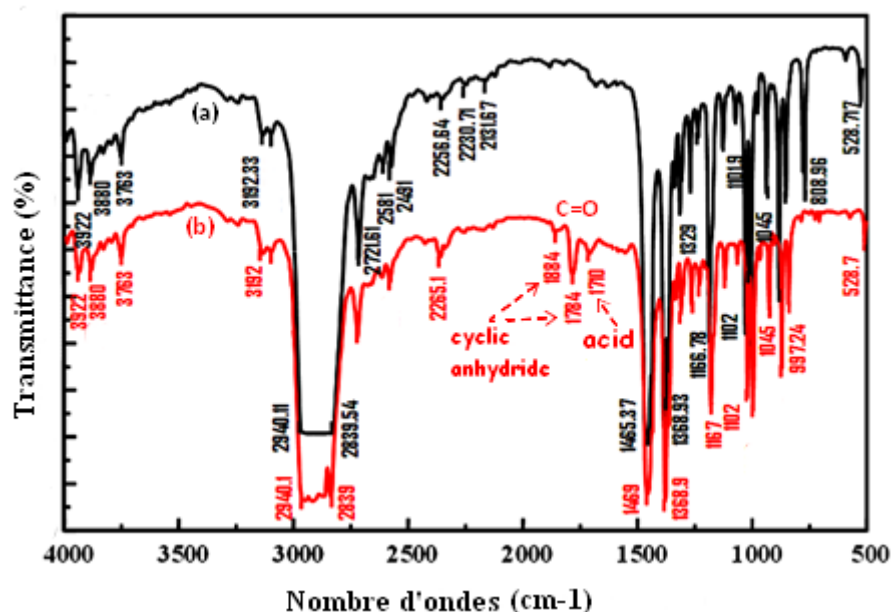


Figure IV.1 : Spectres Infrarouge du (a) Polypropylène et du (b) Polypropylène greffé anhydride maléique

La **Figure IV.1** illustre les spectres infrarouge du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) en comparaison avec celui de la matrice en masse. Trois bandes additionnelles vers 1884, 1784 et 1710 cm^{-1} peuvent être distinguées sur les spectres **V.1 (b)** du polypropylène greffé anhydride maléique. Le spectre de référence **V.1 (a)** du polypropylène en masse ne montre aucune bande dans les régions mentionnées.

IV.3.2. ANALYSE QUANTITATIVE DU GREFFAGE PAR MESURE DE LA MASSE MOLAIRE ET DOSAGE CHIMIQUE

Pour information, il convient de mentionner que le taux de greffage et les masses molaires mentionnés sont moyennés à l'ensemble des macromolécules constituant le polyoléfine greffés qui peut être répartie en deux populations: *i/* les molécules greffées de faibles (moyens) poids moléculaires, *ii/* les molécules non greffées de masses moléculaires plus au moins élevées. Le taux de greffage du **PP-g-MAH** a été estimé égal à 59% de chaînes greffées de fonctions anhydride maléique.

Les données générales concernant les polymères greffés élaborés dans cette étude sont résumées dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Masses molaires moyennes et taux de greffage des polymères greffés

Polymère greffé	IF (g/10 min)	$\overline{M}_n$ (g/mole)	Nombre d'acide (mg KOH/g polymère)	Taux de greffage (%)	Nombre de chaînes greffées par 100 chaînes
PP-g-MAH		28000	25	52	59

IV.3.3.PROPRIETES THERMIQUES ET TAUX DE CRISTALLINITE

Le **Tableau IV.2** regroupe les températures de fusion, de cristallisation, les enthalpies de fusion et les taux de cristallinité du polypropylène greffé étudié comparé aux valeurs obtenues pour le polymère pur.

Aux erreurs expérimentales près, on n'observe pratiquement pas d'évolution des températures de fusion et de cristallisation suite à la réaction de greffage. Parallèlement, le greffage affecte considérablement l'enthalpie de fusion et donc le taux de cristallinité du polypropylène étudié. Ceci tend à montrer la difficulté des chaînes macromoléculaires à venir s'arranger en un réseau cristallin. Cet effet est certainement lié à la modification de l'architecture de la macromolécule suite aux réactions secondaires pouvant intervenir lors du greffage et la présence des greffons. Cette présence entraîne donc une organisation moins régulière des chaînes ainsi que la présence de défauts dans la structure.

Tableau IV.2: Températures de fusion, de cristallisation et taux de cristallinité du polymère greffé en comparaison avec le polymères pur

Matériaux	T _f (°C)	T _c (°C)	H _f (J/g)	X _c
PP	165	107	207.33	45
PP-g-MAH	166	107.8	207.51	43

IV.3.4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Dans des études précédentes [Bah11] nous avons pus constater que le greffage de l'ensemble des polyoléfinés étudiées n'induit aucune modification significative de la stabilité thermique par rapport au polymère pur **Figure IV.2**.

Cette observation est bien illustrée par deux températures caractérisant les thermogrammes enregistrés. La première correspond à la température du début de décomposition s'amorçant vers 280°C et le seconde marquant le début du poids constant et celle de la fin de la réaction vers 400°C annonçant la dégradation totale du polymère.

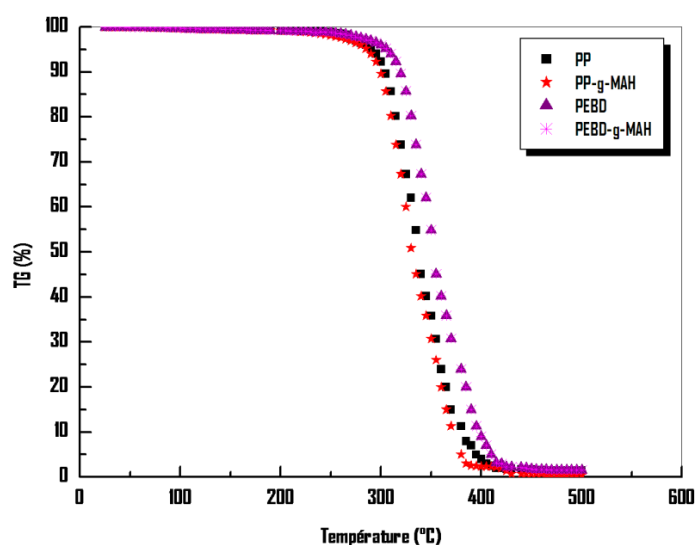


Figure IV.2: Thermogrammes ATG des polyoléfinés purs et des polyoléfinés greffés anhydride maléique [Bah11]

IV.3.5. PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Outre la polarité apportée par le groupement anhydride maléique, deux paramètres doivent être respectés afin d'obtenir l'homogénéité de phase entre la matrice et les agents compatibilisants, à savoir :

- i. La viscosité de la matrice et de l'agent compatibilisant doivent être similaires à l'état fondu lors de la transformation par extrusion, afin de s'affranchir des problèmes liés aux mélanges de fluide de viscosités très différentes;
- ii. Le mélange doit nécessairement co-cristalliser lors du retour à l'ambient afin de favoriser une continuité entre les différentes phases en présence.

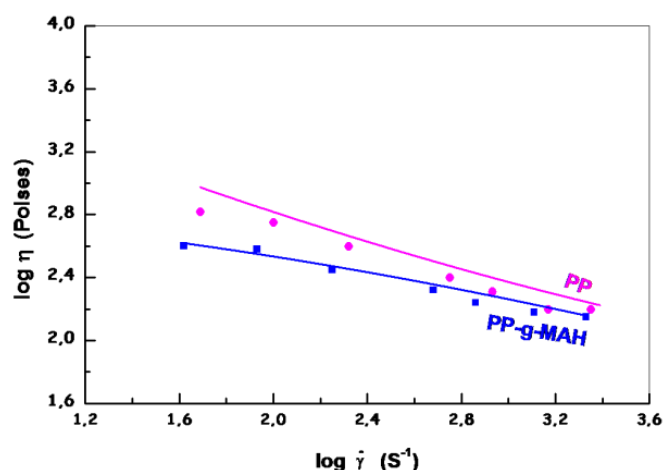


Figure IV.3: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de polypropylène greffé en comparaison avec les polypropylène pur [Bahli]

La **Figure IV.3** rassemble les variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du polypropylène greffé comparé avec le homopolymère pur. L'analyse du comportement rhéologique du polypropylène greffé anhydride maléique (**PP-g-MAH**) comparée à celui de la polyoléfine pure montre comme prévue une diminution de la viscosité avec le greffage des molécules. Ce comportement est représentatif d'une diminution de la masse molaire du polypropylène suite à des coupures de chaînes pouvant se produire lors du greffage.

IV.3.6.TAUX D'INSOLUBLE

Les résultats obtenus montrent que la réaction concurrentielle de réticulation intervient d'une façon importante. Même si la nature exacte de ces insolubles (réseau ou chaînes longues et branchées insolubles dans les conditions d'extraction) n'a pas été élucidée, leur existence permet de mettre en évidence l'efficacité de la réaction de greffage.

IV.3.7 PROPRIETES MECANQUES

IV.3.7.1. PROPRIETES EN TRACTION

L'intérêt de cette étude est de souligner l'effet du greffage sur les propriétés mécaniques élastiques et à la rupture ainsi que les propriétés aux chocs.

Les propriétés élastiques, plastiques et à la rupture du polypropylène greffé d'anhydride maléique et du polymère pur sont répertoriées dans le **Tableau IV.3**. Il ressort des résultats trouvés que les propriétés élastiques sont très peu influencées

par la réaction de greffage. Les propriétés à faible déformation (contrainte et déformation au seuil d'écoulement) ne sont pas influencées par la présence des greffons. De plus, aucun effet prononcé de la réaction de greffage n'est visible sur le module d'élasticité. Parallèlement, le greffage affecte considérablement les propriétés plastiques des polymères étudiés. Ceci est lié probablement à la modification de l'architecture macromoléculaire en raison des réactions secondaires pouvant se produire lors du greffage (scission- β dans le cas du polypropylène).

Tableau IV.3: Propriétés élastiques et plastiques des polymères greffés comparées à celles des mélanges purs

Matériaux	Contrainte au seuil σ_y (MPa)	Contrainte à la rupture, σ_r (MPa)	Déformation au seuil, (%)	Déformation à la rupture, (%)
PP	40	39	7	55
PP-g-MAH	32	29	6	45

IV.3.7.2. PROPRIÉTÉS AUX CHOCs

L'intérêt de cette détermination est de souligner l'effet du greffage sur les propriétés aux chocs. Les résiliences sur barreau entaillé a_K et sur barreau lisse a_N mesurées en KJ/m² des différents matériaux étudiés sont compilées dans le **Tableau IV.4**.

Globalement, il ressort des résultats obtenus que le greffage du polypropylène entraîne une diminution de la résistance aux chocs. La rupture des échantillons se fait d'une façon très fragile par écaillage au centre de l'éprouvette.

En effet, la morphologie des matériaux est des paramètres clés influençant la résistance aux chocs. Le comportement des polyoléfines greffées est lié certainement à des modifications structurales dans la molécule ou de la masse molaire en raison des réactions secondaires (scission- β dans le cas du **PP**).

Tableau IV.4: Propriétés aux chocs des polyoléfines greffées comparées à celles des polyoléfines pures

Matériaux	a_k (KJ/m ²)	a_n (KJ/m ²)
PP	4.11	8.9
PP-g-MAH	3.8	7.8

IV.4. ANALYSE IRTF DU POLYAMIDE-66

L'analyse IRTF confirme la structure chimique du Polyamide 66, la **Figure IV.4** montre des bandes d'absorption caractéristique à la vibration d'élongation du groupe **N-H** à 3300 cm⁻¹, **C-H** à 2900cm⁻¹, **Amide I** à 1650cm⁻¹ et **Amide II** à 1520 cm⁻¹. La bande d'absorption de **N-H** et la bande d'absorption de **C=O** dépend fortement des liaisons hydrogène entre les chaines du **PA66** ce ci est en corrélation avec le littérature [Gha15].

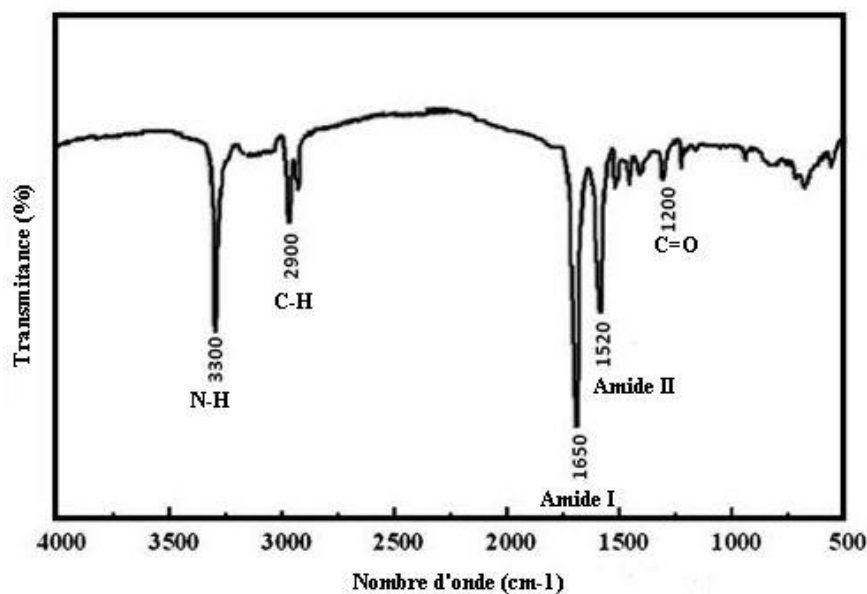


Figure IV.4: Spectre Infrarouge du Polyamide 66

IV.5.ANALYSE IRTF DU POLYPROPYLENE/POLYAMIDE 66

La **Figure IV.5** montre spectre IRTF du mélange incompatible **PP/PA66 (70/30)** avec des bandes d'absorption caractéristiques **PP** à 1460, 1380 and 1170 cm⁻¹ ainsi que les bandes caractéristiques du **PA66** à 3310, 1640 and 1540 cm⁻¹.

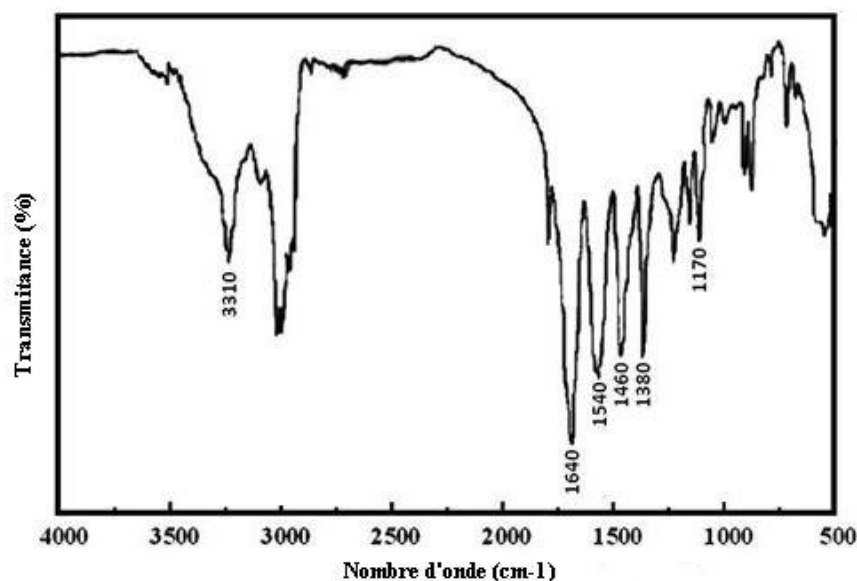


Figure IV.5 : Spectre Infrarouge du (PP/PA 66)

IV.6.ANALYSE IRTF DE POLYPROPYLENE/POLYPROPYLENE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE/POLYAMIDE 66

La **Figure IV.6** montre le spectre **IFTR** du mélange (**PP/PA66**) compatibilisé par 10 % de **PP-g-MAH**, deux bandes supplémentaires à 1770 cm^{-1} et à 1260 cm^{-1} dues à la bande de vibration de la fonction carbonyle C=O et de la fonction N-H respectivement du au réseau imide formé. Le mécanisme explicatif des réactions au niveau de l'interface sont montrés sur la **Figure IV.7**: une polyoléfine greffée avec un groupement hautement électrophile, tel que l'anhydride maléique, peut réagir facilement avec les groupements amines terminaux nucléophiles appartenant aux polyamides pour former un acide amique «amic acid», suivit par une réaction de fermeture d'anneau «ring closure» pour donner finalement une imide thermiquement stable et résistante aux températures élevées nécessaires pour obtenir un mélange à l'état fondu. Le comptabilisant résultant facilite l'interaction de phase avec le polyamide par le biais de multiples liaisons hydrogène et ceci améliore la miscibilité du polypropylène et du polyamide 66. L'anhydride maléique porté sur la chaîne **PP** compatibilisant **PP-g-MAH** subi une hydrolyse est se transforme en diacide, a ce moment il réagit avec la fonction **N-H** du **PA66** après ceci il aura une élimination d'une molécule d'eau et formation du copolymère **PP-co-PA66** à l'interface. L'incorporation du compatibilisant au sein du mélange incompatible (**PP/PA66**) a pour but d'amélioré l'adhésion entre ces deux phases par la formation d'un copolymère **PP-co-PA66** de type imide à l'interface ce qui

permet l'amélioration des caractéristiques mécaniques, entre autre la résistance au choc et à la traction et d'autres propriétés: thermiques et rhéologiques. Ce mécanisme est en corrélation avec les travaux dégagés de la littérature tel-que ceux de Lemany [Lem11], Moffok [Mof06] et Zitouni [Zit08] .

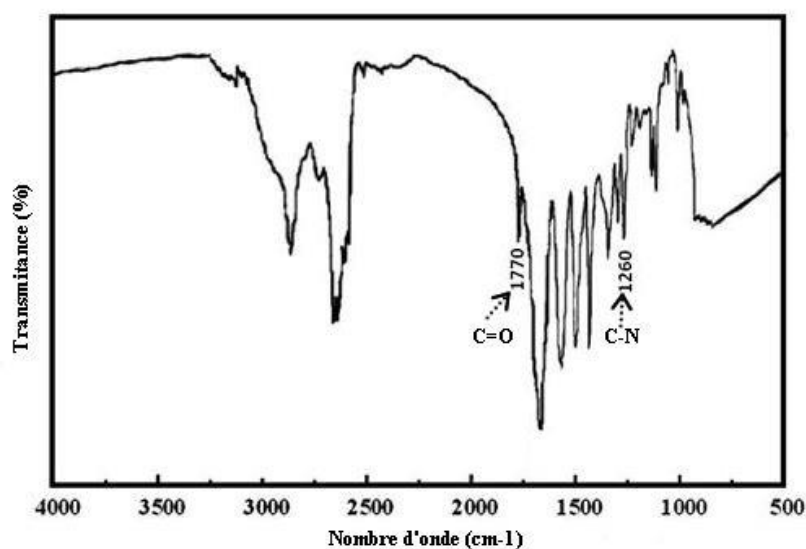


Figure IV.6: Spectre Infrarouge du (PP/PA66/PP-g-MAH)

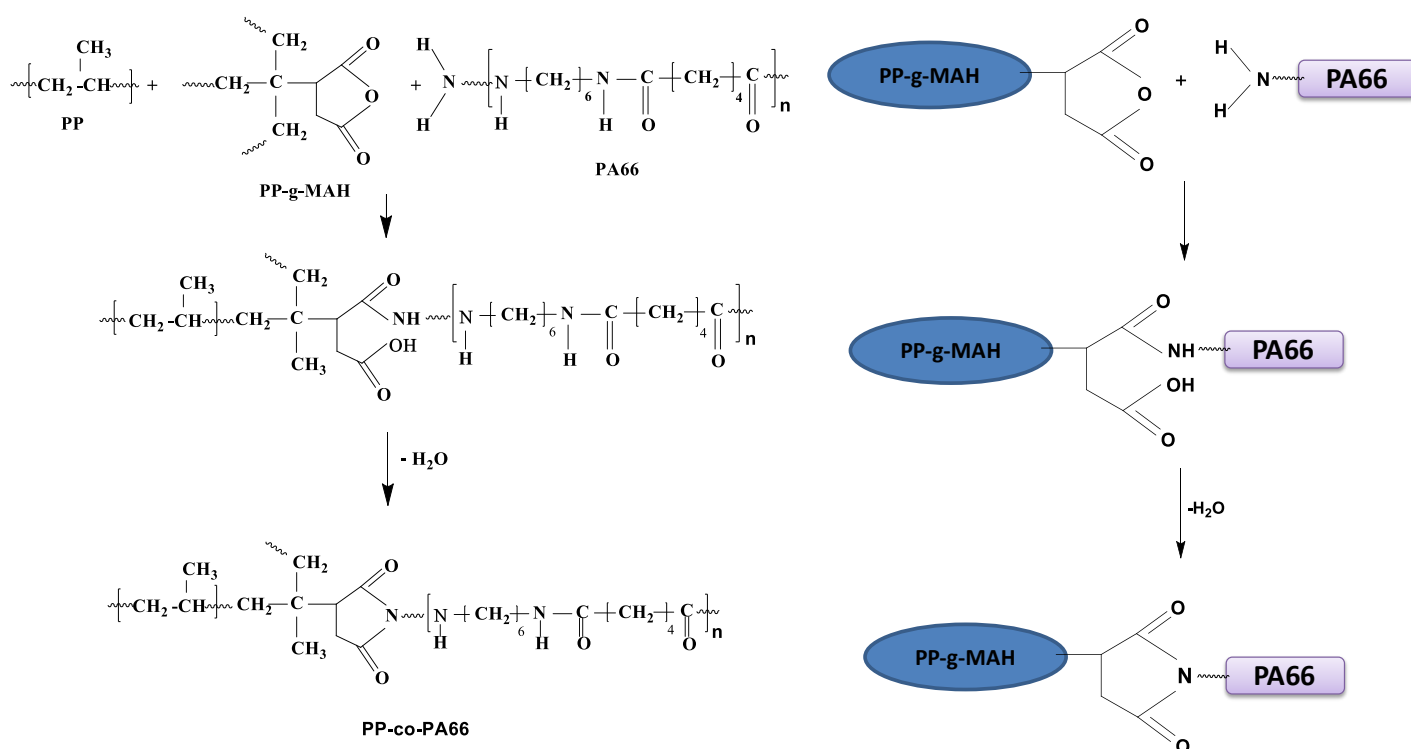


Figure IV.7 : Mécanisme des réactions possibles entre le PP, PA66 et PP-g-MAH

IV.7. MECANISME ET ANALYSE DE GREFFAGE DU CARBONATE DE CALCIUM

La fonctionnalisation de la surface du carbonate de calcium consiste à former un lien covalent entre celle-ci et une molécule, afin de modifier ses propriétés physiques ou chimiques de façon contrôlée. En effet, le carbonate de calcium présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement, il possède une grande énergie de surface et se trouve naturellement fortement agrège. Or il est le plus souvent indispensable d'obtenir un bon état de dispersion des charges ainsi qu'une bonne interaction.

Le carbonate de calcium a l'avantage d'être réactive, cette forte réactivité présente un handicap lors de la dispersion des ces charges et par conséquent au niveau du renforcement du polymère. Pour palier ce problème, il est nécessaire de traiter le carbonate de calcium pour diminuer les interactions charge-charge et augmenter l'affinité charge-polymère.

Le traitement non réactive consiste à recouvrir la surface des charges par une substance organique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stéarique, acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stéarique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important [Osm02, Zhol0].

IV.8.1. ANALYSE IRTF DU CARBONATE DE CALCIUM TRAITEE PAR L'ACIDE STÉARIQUE

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge est d'une importance majeure, elle permet de prédire les différents phénomènes qui se produisent. Les analyses par IRTF ont été réalisées en premier lieu sur le carbonate de calcium non traité et le carbonate de calcium traité par l'acide stéarique. Les pics caractéristiques des différents groupements du CaCO_3 selon leurs types sont représentés sur la Figure IV.8:

- Pour les deux types de charge, l'apparition des pics caractéristiques de la calcite (CaCO_3 pur) à 710 cm^{-1} , 870 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , cette dernière correspond à la vibration ν_{3-3} du groupement CO_3^{2-} et la vibration ν_{3-4} du groupement CO_3^{2-} [Hua07, Don00].
- L'apparition d'une bande au environ de 1740 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle (-C=O) du carbonate de calcium et on constate que l'intensité de cet pic est augmente en présence de l'acide stéarique. Shi et al [Shi10], ont traité le carbonate de calcium précipité par l'acide stéarique et ont trouvé que la fonction -C=O de l'acide apparaît au environ de 1709 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge du CaCO_3 modifié montrent des bandes intenses à **2980 et 2860 cm^{-1}** . celles-ci sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements alkyl ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) asymétriques et symétriques. indique que l'acide a réagi dans le système [Che10].

Thomas et al [Tho93] ont montré que les acides gras présentent une forte affinité avec la surface du carbonate de calcium. Selon ces auteurs, les groupes carboxyles présents sur l'acide gras, peuvent s'ioniser et se comporter de la même manière que l'anion carbonate (CO_3^{2-}).

L'acide gras est par conséquent adsorbé en surface du carbonate de calcium. Les auteurs précisent que la présence d'une longue chaîne alkyle sur l'acide gras crée autour de la surface du CaCO_3 une couche organique stable qui empêche la dissolution du traitement de surface.

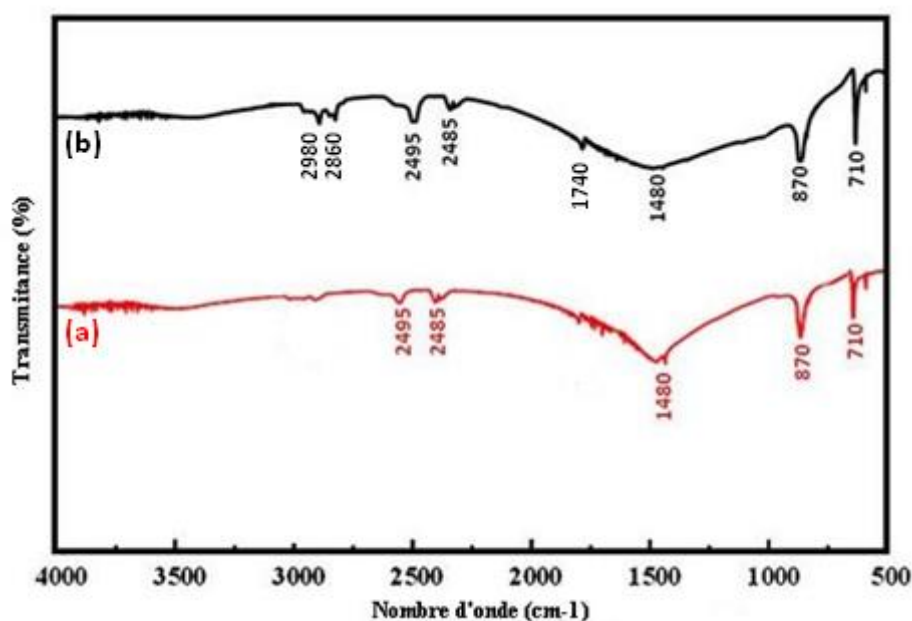


Figure IV.8: Spectres infrarouge (a) CaCO_3 brute, (b) CaCO_3 traitée

IV.9. MECANISME ET ANALYSE DE LA REACTION ENTRE CARBONATE DE CALCIUM TRAITE ET POLYAMIDE 66

Les résultats IRTF **Figure IV.9** ont montré l'apparition d'une bande à **1020 cm^{-1}** caractéristique à la bande de vibration d'élongation de la fonction **C-N** elle est d'intensité moyenne issue de la réaction entre l'acide stéarique porté sur la carbonate de calcium est le polyamide 66 suivant le mécanisme présenté sur la **Figure IV.10**. Les

autres bandes situées à 3300 cm^{-1} (N-H), 2980 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} (C-H), 1650 cm^{-1} (amide I), 1520 cm^{-1} (amide II)

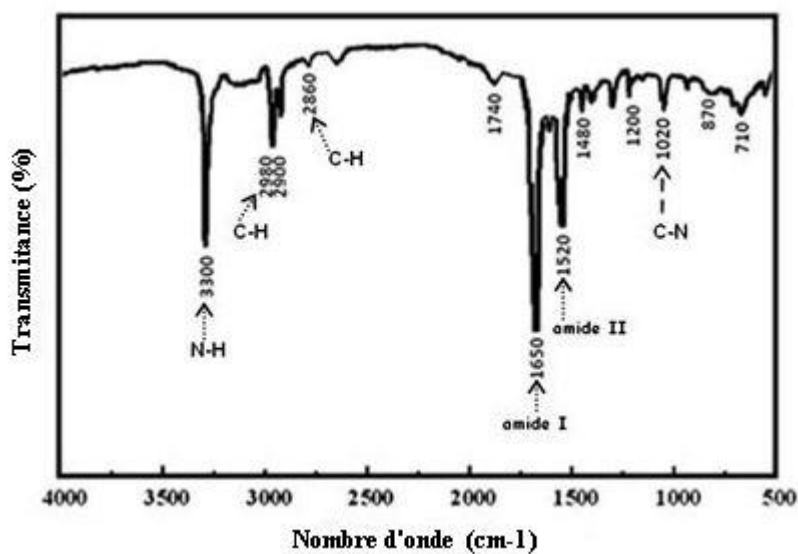


Figure IV.9: Spectre Infrarouge du CaCO_3 traitée avec l'acide stéarique/PA66

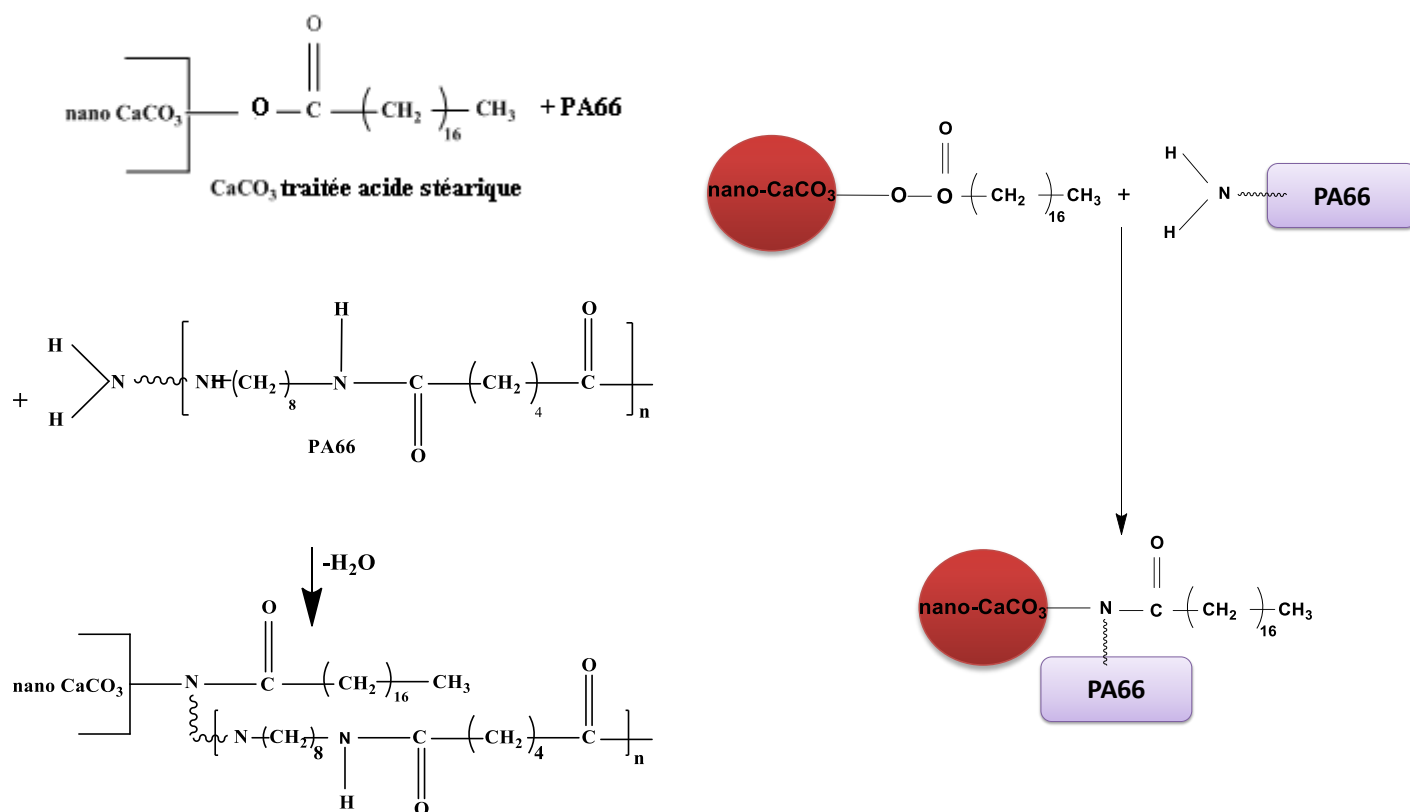


Figure IV.10 : Mécanisme des réactions possibles entre CaCO_3 traitée par l'acide stéarique et PA66

IV.10. ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DES MELANGES

IV.10.1. COMPORTEMENT EN TRACTION

Les propriétés d'un nanocomposite dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des constituants primaires: renfort et matrice. Mais le comportement résultant du matériau ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le choix des constituants sont liés directement à la performance du nanocomposite: le procédé de fabrication de ce composite et les propriétés de l'interface entre la particule et la matrice.

En effet, il est reconnu que le comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère et à renfort particuliers dépend fortement de la liaison charge/matrice qui s'établit entre les constituants lors de l'élaboration du matériau. Cette liaison est constituée d'une ou plusieurs interphases et interfaces.

C'est dans cette zone que s'effectue précisément le transfert de charge de la matrice vers le renfort (ou vice versa) et elle est également le siège de concentration de contraintes résiduelles lors de la préparation du nanocomposite. Pour que le transfert de charge ait lieu, un certain contact ou adhérence à l'interface entre les constituants est nécessaire. Comme caractéristiques de cette adhérence on cite entre autre: la contrainte de décohésion, la microstructure, l'énergie d'adhésion et d'autres grandeurs physico-chimiques. Suivant ces caractéristiques, le comportement du nanocomposite est déterminé.

Parmi les différentes contraintes mécaniques agissant isolément ou en association auxquelles un matériau peut être soumis, l'attention porte souvent sur la traction, du fait que cet essai est applicable à tous types de matériaux souples ou rigides.

Le diagramme de traction est probablement celui dont l'interprétation est la plus simple et la plus caractéristique. Elle l'est particulièrement dans l'état rigide (cas des nanocomposites) puisque la courbe contrainte-déformation est une droite, l'aire du triangle représente l'énergie de rupture statique.

Cependant, même dans le domaine plastique, le diagramme de traction peut sembler fondamental, car il traduit mieux que dans le domaine rigide les différentes propriétés du matériau: élasticité, viscoélasticité, plasticité.

Dans un nanocomposite sollicité, le comportement à la rupture peut être imaginé comme étant constitué des séquences suivantes: d'abord, la matrice subit la déformation, le composite possède donc un comportement linéaire élastique jusqu'à l'apparition d'une première fissure. Cette fissure se propage et s'approche de la particule, ensuite on peut distinguer les cas suivants :

1. **Cas d'une interface très forte :** si l'adhérence entre particule et matrice est très forte, la fissure continue sa propagation comme si elle n'avait rencontré aucun obstacle. Cela entraîne aussi des concentrations de contraintes autour des particules voisines et provoque la rupture catastrophique du matériau. Le comportement du nanocomposite est celui d'un matériau fragile et les particules n'exercent aucun effet de renforcement.
2. **Cas d'une interface très faible:** si l'interface est trop faible, la fissure est bien déviée à l'interface, mais la décohésion des particules s'étend sur une très grande distance sur laquelle la matrice n'intervient donc plus. Là également, la résistance du matériau est très faible.
3. **Cas d'une interface relativement faible et assez forte:** Si l'adhérence entre particule et matrice est relativement faible, la fissure au contact de la particule se dévie dans un plan perpendiculaire en provoquant un décollement de la particule au niveau de l'interface. La fissure continue à se propager en répétant le même scénario avec les autres particules jusqu'à ce qu'elle traverse tout l'échantillon. Si la fraction volumique des particules V_f est suffisamment élevée et l'interface est assez forte, il peut s'opérer un transfert de charge matrice-particules permettant à ces dernières de supporter la surcharge due à la fissuration.

La distribution de contraintes dans un polymère chargé a été abordée par plusieurs auteurs [Puk90, Puk91, Puk92], les résultats montrent qu'en chargement uni axial, le maximum de contraintes principales prend place au sein du polymère, juste au dessus du pôle de la particule. Le calcul pour différents taux de renforts montre que l'intensité de la concentration de contrainte maximale augmente avec la fraction volumique (ce qui peut être lié aux interactions croissantes des champs de contraintes autour d'une particule avec ceux de ses voisines).

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

Il est bien établi que le comportement mécanique aux grandes déformations des polymères chargés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes variés. Au-delà du domaine élastique, se développent dans les polymères purs différents mécanismes de déformation, non réversibles instantanément : une partie de la réponse mesurée est de nature élastique, le reste est défini comme plastique.

L'ajout d'une phase minérale au polymère de nature organique introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire: la décohésion à l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation à partir de cette zone.

Rappel théorique

Approches au seuil d'écoulement

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

Dans l'hypothèse d'une adhésion nulle entre les particules inorganiques et la matrice, la déformation appliquée sur le matériau renforcé sera essentiellement supportée par ce qu'on appelle la section efficace contenue dans le nanocomposite. La relation entre les seuils d'écoulement du nanocomposite σ_{yc} et de la matrice σ_{ym} est donnée par l'expression (V.16)

$$\sigma_{yc} = (1 - \psi) \cdot \sigma_{ym} \quad (V.16)$$

De même Pukanszky et al. [Puk92] ont développé un formalisme pour rendre compte des variations de la contrainte au seuil d'écoulement, ils définissent un paramètre B_y reflet de l'état d'adhésion entre polymère et charge. Les équations semi-empiriques (V.17) et (V.18) ont été proposées.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} \cdot \frac{1-V_f}{1+2.5.V_f} \exp.(B_y \cdot V_f) \quad (V.17)$$

$$B_y = (1 + l \cdot \rho_f \cdot A_f) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \quad (V.18)$$

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

Les évolutions observées du comportement en essai de traction en fonction du taux de charge reflètent sans aucun doute la perte progressive du caractère ductile de la phase organique. L'augmentation des contraintes subies par les matériaux chargés se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice polymère sans manifestation d'une déformation considérable. Il se produit que des microcavités apparaissent et se développent conduisant à la formation des défauts de taille macroscopique menant ainsi à la rupture catastrophique du matériau.

Poursuite de la déformation

Dans l'hypothèse d'une impossibilité de transfert de charges entre la matrice et la particule toute la déformation sera supportée par la section efficace de matrice disponible dans le polymère chargé. Les propriétés ultimes des polymères chargés ont été développées par Nielsen [Nie94], de façon similaire à ce que l'on peut trouver concernant le seuil d'écoulement ; ce sont essentiellement des relations de réduction de section efficace qui ont été mises en équation. Il a fait l'hypothèse que le défaut se propage à travers des décohésions, il établit la dépendance suivante entre la contrainte de rupture et la fraction volumique l'équation (IV.19).

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm} (1 - \beta \cdot V_f^{2/3}) \quad (IV.19)$$

Où σ_{rm} et σ_{rc} sont respectivement les contraintes de rupture de la matrice et du composite. De même, sous l'hypothèse d'une adhésion parfaite entre particule et matrice, l'auteur a proposé la relation (IV.20), rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite (σ_{rc}) en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture (σ_{rm}) de la matrice.

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rm} (1 - 1,21 \cdot V_f^{2/3}) \quad (IV.20)$$

Comportement mécanique en traction

D'une façon générale, les propriétés mécaniques (module de Young, allongement à la rupture,...) des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence et de leurs fractions volumiques, mais aussi d'autres facteurs importants comme l'interaction entre les constituants (compatibilisation et tension interfaciale), la morphologie des phases en présence (dispersion et distribution de taille des particules dispersées), puisque ces propriétés ne suivent pas une loi simple des mélanges en considérant celles des deux constituants seuls.

L'interface serait donc le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du compatibilisant. Ce dernier se concentre préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration des mélanges à l'état fondu pour inter diffuser les blocs le constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique.

De nombreux auteurs ont montrés que les charges minérales dispersées dans une matrice augmentent la rigidité des polymères, mais elle diminuent plus ou moins la ductilité en fonction de la nature de la matrice, les constituants des mélanges et essentiellement du traitement appliqué à la surface des nano particules [Mai92, Mit85].

La dispersion des charges (CaCO_3 , talc, mica.....) dans la matrices thermoplastiques est actuellement une pratique dans les industries plastiques afin de réduire les couts de production de pièces et d'améliorer leurs propriétés. La taille de la charge joue un rôle important dans le renforcement des polymères, et son amélioration est lié directement à la taille des particules de la charge, l'augmentation du module et de la résistance à la traction dépend beaucoup de la taille de ces particules. Des charges de granulométrie plus petite (taille nano) confèrent un renforcement plus important à la matrice que les charges grossières (taille micro), puisque la taille des particules est directement liée à l'inverse de la surface spécifique par gramme de charge phrase importante, une augmentation de la surface spécifique en contact avec la matrice conduit probablement à l'augmentation du renforcement. La réduction de la taille des particules est le résultat d'interactions importantes entre la matrice est la charge, en plus la taille moyenne des particules, la distribution des tailles des particules a également un effet significatif sur le renforcement, les charges particulières à large distribution granulométriques ont meilleur garnissage dans la matrice, ce qui traduit

par une viscosité inférieure à celle fournie par un volume égale de charge avec une distribution granulométriques étroite.

Sadeghi et al [Sad12] ont étudié l'effet de la taille micro et nano des carbonate de calcium ($\mu\text{-CaCO}_3$ et n-CaCO_3) dans la matrice PP par étude des propriétés mécaniques, la contrainte augmente dans le cas des n-CaCO_3 par rapport aux $\mu\text{-CaCO}_3$ (2,4 MPa contre 1,9 MPa) respectivement, cette augmentation est expliquée par une dispersion uniforme des n-CaCO_3 au sein de la matrice comparativement aux $\mu\text{-CaCO}_3$. La déformation au seuil d'écoulement diminue en fonction de l'augmentation de taux de charge cette régression est plus marquée dans les cas des $\mu\text{-CaCO}_3$ que pour les n-CaCO_3 . **Schlickmann et al [Sch19]** ont étudié l'effet d'incorporation de micro et nano- CaCO_3 dans la matrice PVC, les résultats ont montrés une augmentation de la contrainte la rupture et du module de Young, cette augmentation est plus marquée pour les composites à charge nanométrique par rapport aux charges micrométriques. **Ghadami [Gha15]** dans son étude sur le système (PAB6/CaCO_3) de taille micro et nano a montré que la rigidité exprimée par la contrainte et le module de Young du composite augmente par l'introduction de micro et nano- CaCO_3 cette augmentation est plus accentuée dans le cas des nano charges que des micro charges, ce ci a été interprété comme suit: la mobilité des chaines de polymère diminue de plus en plus par l'introduction des nanocharges au sein de la matrice.

Pour améliorer les interfaces entre les constituants, un agent compatibilisant est introduit dans les mélanges. **Maiti et al [Mai92]** en étudiant les mélanges (PP/CaCO_3), on observés des variations significatives de l'ensemble des propriétés mécaniques par l'introduction du compatibilisant dont l'augmentation de 25% de la résistance aux chocs avec des nano- CaCO_3 non traitée.

Le comportement mécanique en traction (contrainte/déformation) de nos matériaux est étudié par des essais de traction uni axial avec une vitesse égale à 30 mm/min à température ambiante sont représentés sur la **Figure IV.II**.

Les résultats expérimentaux montre différents comportements:

On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour le composite que pour la matrice vierge, une telle évolution peut traduire d'une part, la manifestation de la phase inorganique rigide incapable de se déformer et d'autre part

de l'établissement d'une adhésion interfaciale entre les constituants du système composite.

Comme prévu le **PP** présente un comportement thermoplastique ductile caractérisé par une limite élastique de l'ordre de 40 MPa puis un plateau d'appui stable caractéristique d'une déformation plastique jusqu'à rupture sous une contrainte de 39 MPa et un allongement à la rupture d'environ 55%. Le **PA66** pur présente un comportement rigide avec une contrainte et une déformation à la rupture respectivement de 62 MPa et 31%. La nature du comportement du mélange incompatible (**PP/PA66**) est purement rigide, sa contrainte au seuil d'écoulement égale à 45 MPa qui correspond à une déformation égale à 9%, puis les valeurs se stabilisent sur un petit palier. Le composite compatibilisé présente un comportement ductile.

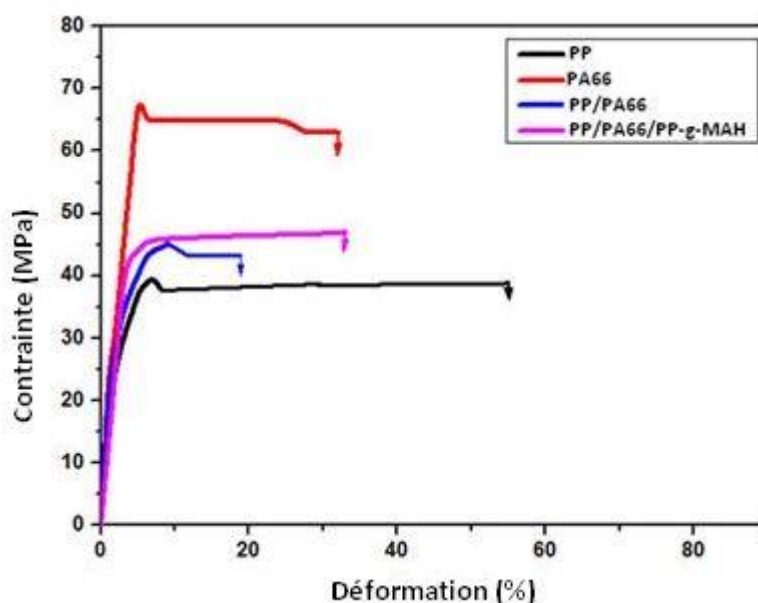


Figure IV.11: Comportement mécaniques en traction des différents matériaux

L'étude des propriétés mécaniques des nano composites nous a permis de compléter les informations issues des analyses morphologiques précédentes. La structuration des nano charges influence le comportement mécanique du composite. Conformément aux résultats obtenus par **Boucard [Bou04]** et **Mao [Mao18]**.

Les **Figures IV.12.....IV.16** montrent les évolutions du module de Young des différents composites et nano composites étudiés et les **Tableaux IV.5 et IV.6** résument les valeurs du module de Young de l'ensemble des matériaux étudiés.

L'introduction des nanocharges à différents taux dans la matrice (PP/PA66), fait augmenter le module de Young d'une manière progressive, ce ci est due au caractère rigide qu'à apporter la charge au sein de la matrice. Il est a noter aussi une augmentation du module de Young en fonction de l'augmentation de taux de charge surtout avec les nano CaCO_3 traitée par l'acide stéarique ce résultat est due a une bonne dispersion des nanocharges modifiées au sein de la matrice (Figure IV.10). Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Wang et al [Wan06] montrent que la présence de charges minérales dans un mélange (PP/EPDM) augmente le module de Young en traction. Une autre étude de Mohsenzadeh et al [Moh16] sur des nanocomposites à base (PA6/PP)/ CaCO_3 montre une augmentation significative de la contrainte à la rupture et du module de Young .

L'incorporation du compatibilisant dans la matrice (PP/PA66) montre une valeur du module de Young plus élevée, elle passe de 1720 MPa à 2030 MPa c'est à dire une augmentation de 18 %, cette dernière est expliquée par le formation d'une interface rigide entre le PP et le PA66.

L'addition des nanocharges dans les composites (PP/PA66/PP-g-MAH), donne des valeurs plus élevées pour la majorité des nanocomposites surtout avec les nano- CaCO_3 modifiées par rapport aux mélanges incompatibles chargés, l'explication de ce résultat est que l'incorporation de la charge dans la matrice conduit à une grande rigidité élastique du polymère chargé dans son ensemble. Ce résultat met en évidence un mécanisme de distribution de la contrainte appliquée entre les différents constituants du matériau: la bonne dispersion de la nanocharge est en relation directe avec sa large surface spécifique et sa taille fine ce qui lui permet un grand contact avec la matrice; des liaisons fortes sont installées en comparaison avec la matrice pure ce ci est confirmer par les observations MEB, contrairement à la charge brute dont des agglomération sont formés en raison de sa forte tension superficielle ce qui réduit le contact entre particules et matrice. Les résultats ainsi trouvés sont en cohérent avec les observations morphologiques. La Figure IV.17 ressemble l'évolution du module de Young des différents nanocomposites.

L'influence de la présence de CaCO_3 se manifeste sur les valeurs de contraintes au seuil l'écoulement. L'incorporation des particules dans la matrice se traduit par une augmentation légère de la contrainte au seuil des différents systèmes composites

étudiés, cette augmentation est d'autant plus importante que le taux de charge est élevée.

Les **Figures IV.18.....IV.22** montrent les évolutions de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des composites **(PP/PA66)** à charge brute et modifiée par l'acide stéarique. Globalement, l'ajout de **CaCO₃** au mélange conduit à une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement surtout avec les nano composites formulés avec la charge modifiée. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice grâce à la grande quantité d'interfaces polymère/charges développées, et éventuellement à une organisation spécifique à différentes échelles des nanoparticules (mécanisme **Figure IV.10**).

Ainsi, **Jiang et al [Jia05]** ont étudié l'effet de la taille des particules de carbonate de calcium sur les propriétés mécaniques. Pour un système **(ABS/CaCO₃)**, l'addition de microcharges de **CaCO₃** (taille d'environ 5 µm) entraîne la diminution de la contrainte à la rupture et de la résistance au choc. L'ajout de charges nanométriques (taille d'environ 40 nm) dans la matrice **ABS**, conduit à une diminution moins importante de la contrainte à la rupture et permet également d'avoir une résistance aux chocs comparable à celle de l'**ABS** seul.

Par ailleurs, à un taux de charge équivalent, l'utilisation de carbonate de calcium de taille nanométrique diminue la taille des agrégats et augmente l'aire interfaciale entre la charge et le polymère en comparaison des charges de taille micrométrique. **Ahn et al [Ahn16]** ont observés une amélioration de la contrainte des composites **(PEBD/CaCO₃)** en fonction de l'augmentation du taux des nanocharges.

Il a été enregistré une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture de la matrice **(PP/PA66)** en présence du compatibilisant les valeurs varient de **45 MPa** et **9 %** aux **47 MPa** et **33 %** respectivement, une répartition meilleure des contraintes qui seront essentiellement supporté par l'interface. **PP-g-MAH** assure une continuité entre les phases en présence **(PP, PA66** et les nano charges) par formation d'un copolymère **PP-Co-PA** l'interface. On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus élevées pour le composite que pour la matrice.

L'étude sur les nano composites **(PP/PA66/CaCO₃)** montre une évolution de la contrainte et de la déformation, ce ci peut traduire d'une part, la manifestation de la phase

inorganique rigide incapable de se déformer et d'autre part l'établissement d'une adhésion interfaciale remarquable entre les différents constituants des systèmes nanocomposites, et qui est le reflet d'un important mécanisme de transfert de charge entre particules et matrice (interface rigide), cette évolution est plus remarquable sur les nano composites à charge modifiée probablement due à une bonne affinité entre les phases en présence, cette amélioration est plus marqué avec 5% en poids de la charge.

La présence des nano charges brute conduit à une diminution du caractère ductile du polymère, l'augmentation des contraintes subies par le mélange chargé se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice, avant tout autre mécanisme de déformation des microcavités apparaissent et se réunissent formant des défauts macroscopiques conduisant ainsi à la rupture du matériau ce ci est confirmé par la microscopie électronique à balayage pour des taux de charge de 5% en poids.

La chute de déformations à la rupture est associée à une variation ductile-fragile dans le comportement du mélange chargé. Les **Figures IV.23** et la **Figure IV.24** résument l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation au seuil d'écoulement des différents nanocomposites.

Dubnicova et al [Dub97] envisagent différentes combinaisons d'évènement possibles suivant les valeurs relatives des contraintes de décohésion, et des seuils d'écoulement théoriques et conduisant au comportement mécanique global.

Kim et al [Kim08] ont mis en évidence des phénomènes locaux de décohésion, démarrant au pole des particules, lieu de concentration des contraintes. La chute brutale de la capacité de déformation est révélatrice d'une forte adhésion interfaciale.

Les **Tableaux IV.7 et IV.8** résument les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture de l'ensemble des matériaux étudiés.

Lam et al [Lam09] ont montré l'influence de la taille des charges ainsi que celle du traitement de surface sur les propriétés mécaniques de composites (**PP/CaCO₃**). Ainsi, ils ont observé que l'incorporation de nano-**CaCO₃** enrobées de stéarate de sodium augmentait la limite d'élasticité et le module d'Young en comparaison des particules de **CaCO₃** de taille micrométrique ou de taille nanométrique non enrobées. De plus, la

diminution de l'allongement à la rupture est moins importante pour les nano- CaCO_3 enrobés stéarate de sodium en comparaison les non traitées.

Yang et al [Yan10] ont en effet observé une augmentation du module d'Young accompagnée d'une baisse de l'allongement à la rupture en présence de nanocharges jouant le rôle de compatibilisant dans un système (PP/PP-g-MAH/PS). De même, des observations similaires ont été réalisées par Tiwari et al [Tiw11] pour un nanocomposite (PP/PP-g-MA/PS/MMT). Dans ce cas, les nano charges de montmorillonite localisées à la fois dans la matrice PP et à l'interface entraînant une augmentation de la rigidité de la phase PP.

Dans le cas de nanocomposites (PVDF/Nylon 6/ CaCO_3), Vo et al [Vo07] ont observé une localisation des nanocharges à la fois à l'interface et dans la matrice de Nylon 6. D'un point de vue mécanique, cette double localisation se traduit à la fois par une augmentation du module d'Young ($2.68 \pm 0.05 \text{ GPa}$ contre $1.90 \pm 0.04 \text{ GPa}$ pour le mélange seul) et de diminution de l'allongement à la rupture (diminution de 60 %). Ces études montrent que le comportement mécanique dépend non seulement de la localisation de la nanocharge dans le mélange mais également des interactions préférentielles qu'elle possède avec l'une ou l'autre phase.

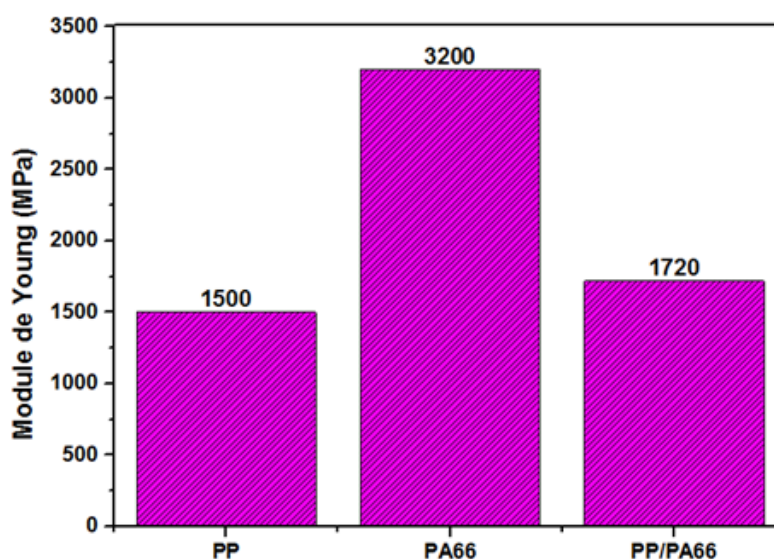


Figure IV.12: Modules de Young du PP, PA66 et (PP/PA66)

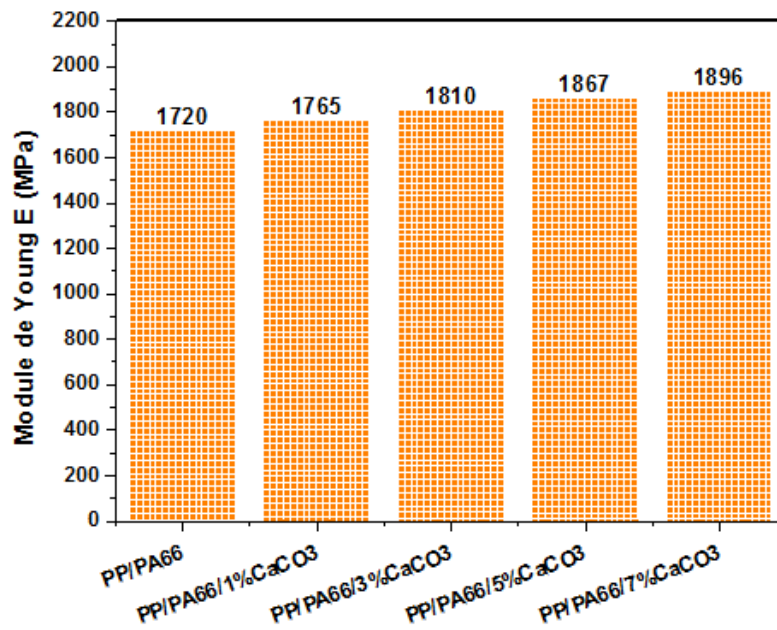


Figure IV.13: Variation du module de Young du mélange (PP/PA66) en fonction de taux de CaCO₃ brute

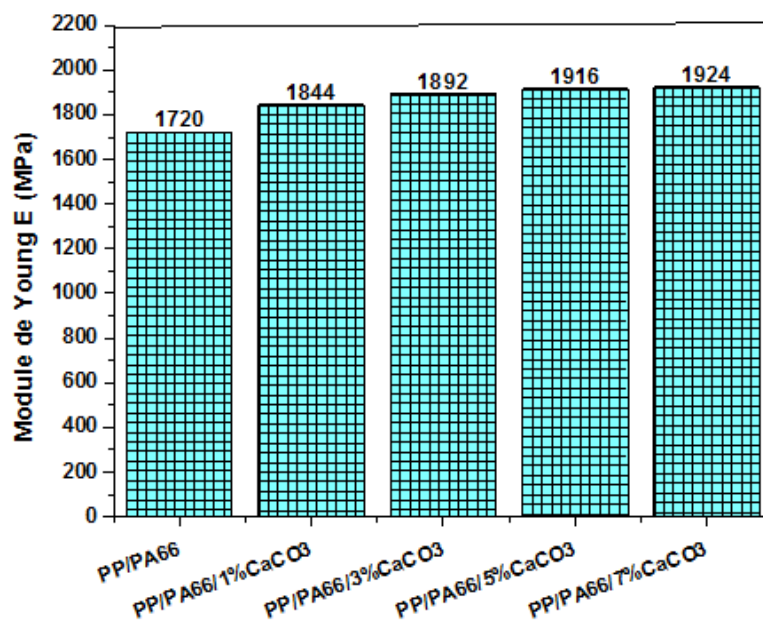


Figure IV.14: Variation du module de Young du mélange (PP/PA66) en fonction de taux de CaCO₃ traitée

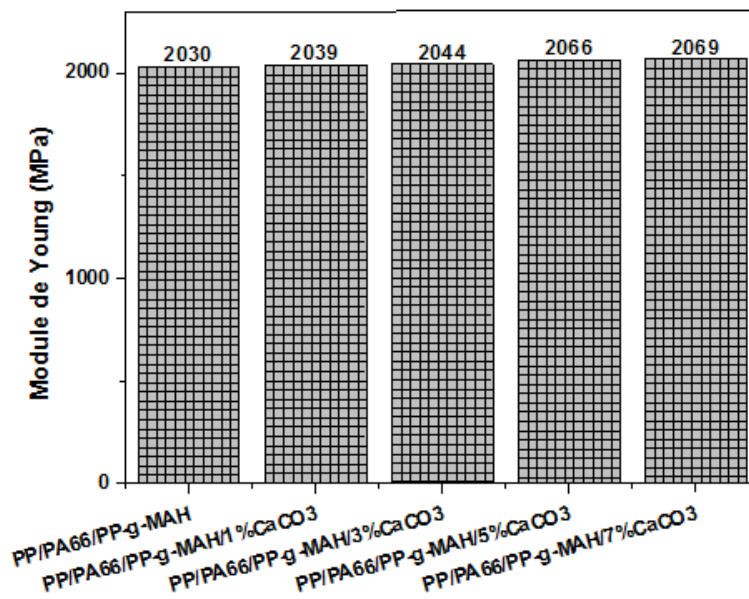


Figure IV.15: Variation du module de Young du mélange (PP/PA66/PP-g-MAH) en fonction de taux de CaCO_3 brute

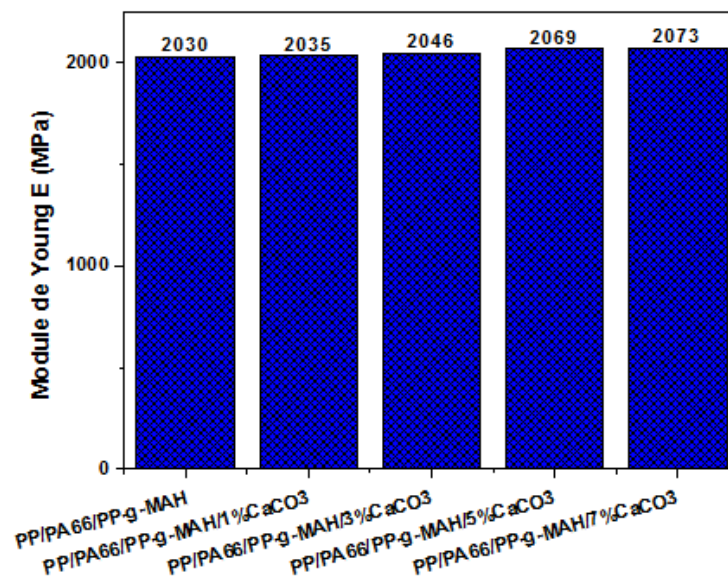


Figure IV.16: Variation du module de Young du mélange (PP/PA66/PP-g-MAH) en fonction de taux de CaCO_3 traitée

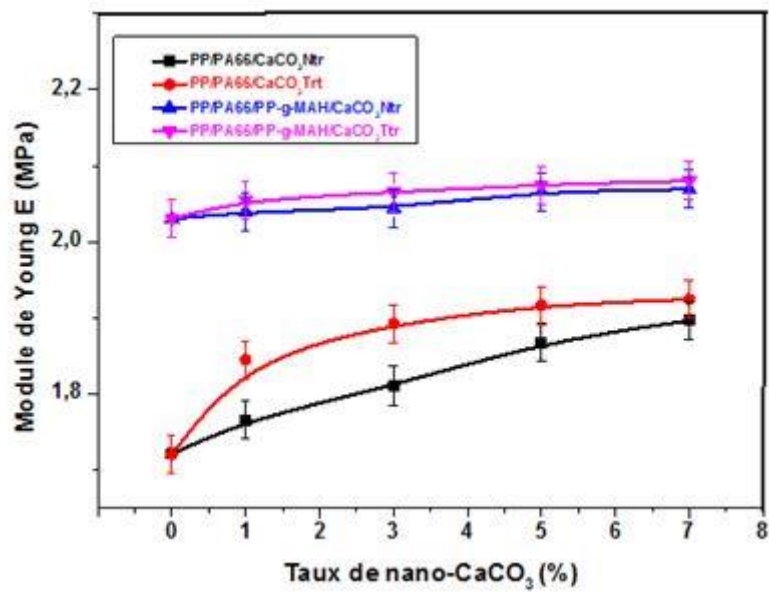


Figure IV.17: Récapitulatif de la variation du module de Young des différents nanocomposites

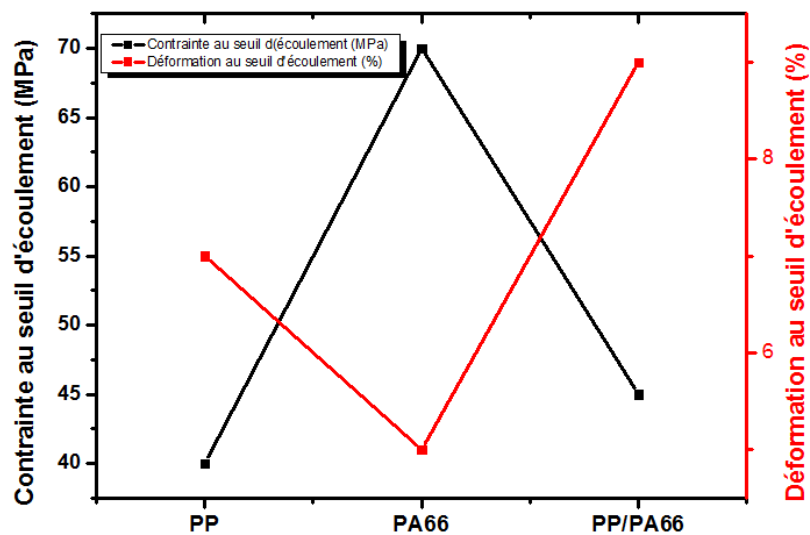


Figure IV.18: Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement en fonction des constituants du mélange (PP, PA66 et PP/PA66)

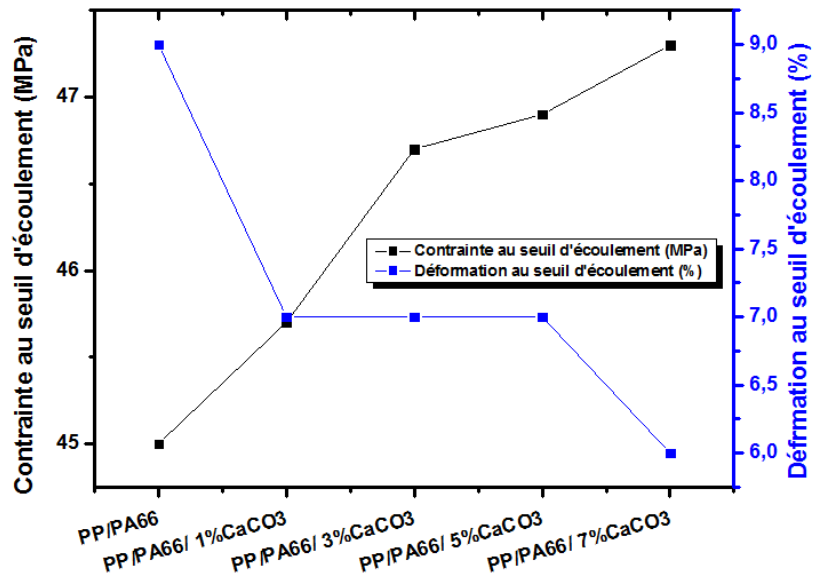


Figure IV.19: Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) (0,1, 3, 5 et 7%) brute

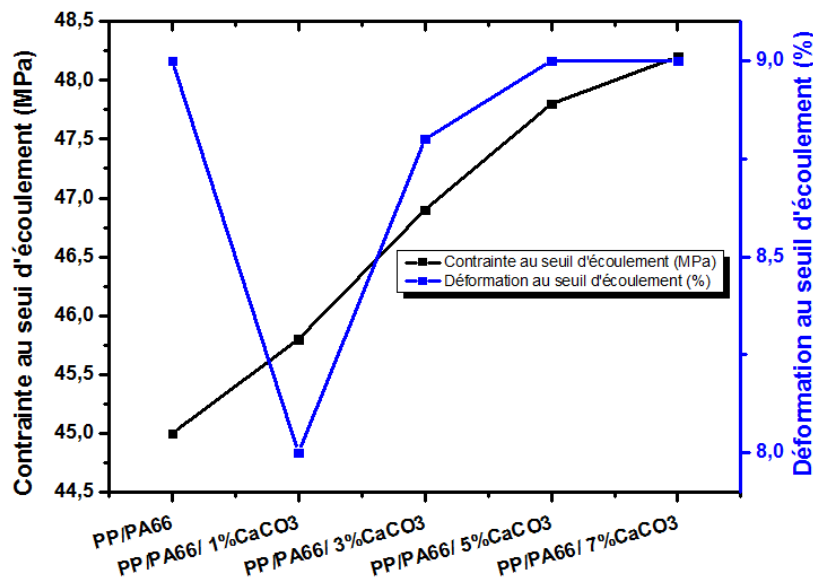


Figure IV.20: Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) (0,1, 3, 5 et 7%) traitée

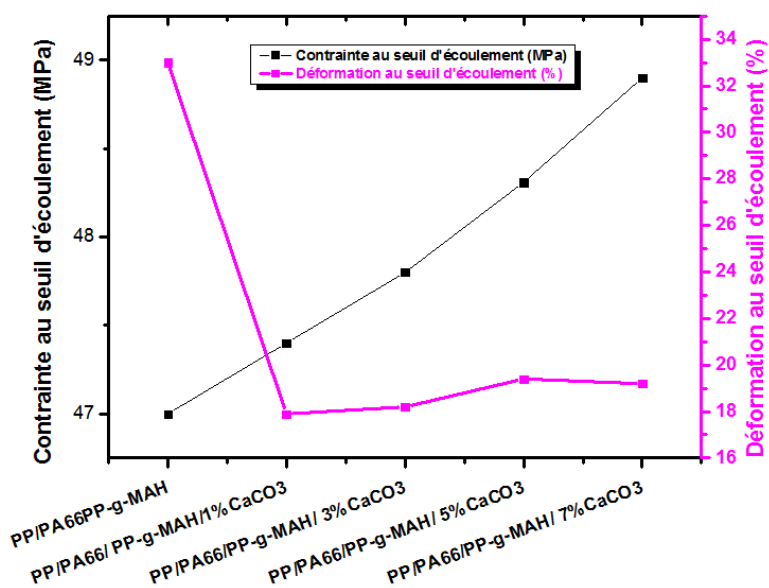


Figure IV.21: Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des nanocomposite (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) (0, 1, 3, 5 et 7%) brute

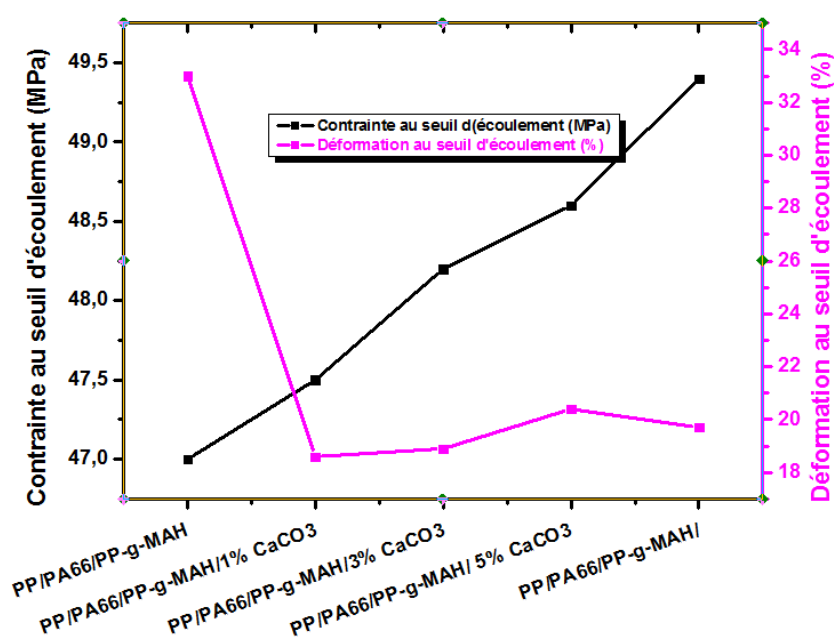


Figure IV.22: Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des nanocomposite (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) (0, 1, 3, 5 et 7%) traitée

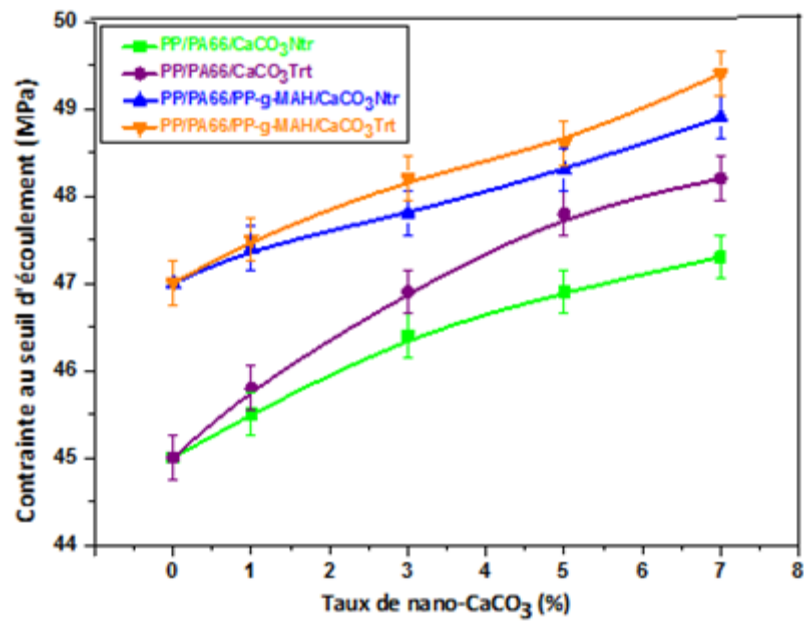


Figure IV.23: Récapitulatif de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents nanocomposites

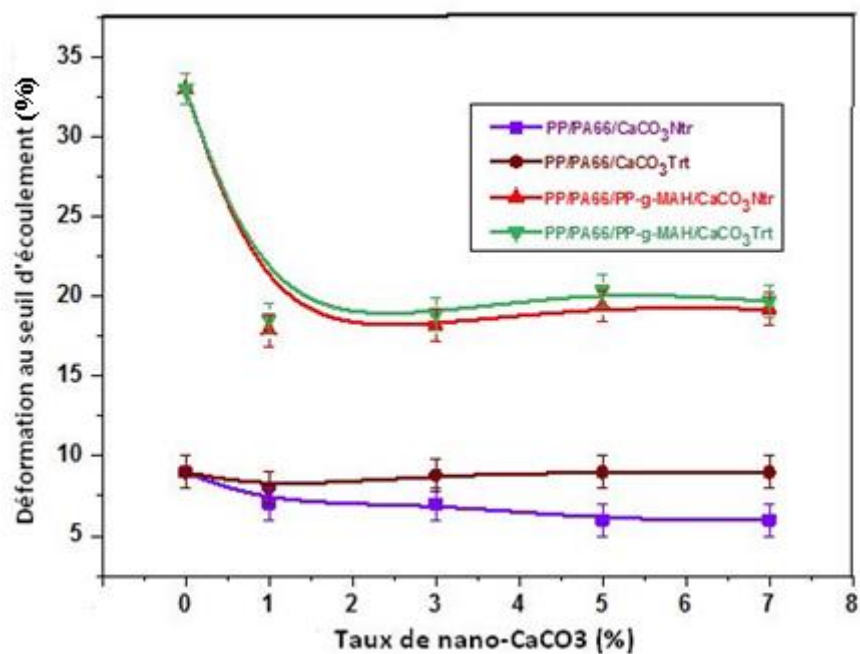


Figure IV.24: Récapitulatif de la variation de la déformation au seuil d'écoulement des différents mélanges

Tableau IV.5: Variation du module de Young E des nanocomposites (PP/PA66)

Mélanges	Module de Yong E (MPa)
PP	1500
PA66	3200
PP/PA66	1720
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	1765
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	1810
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	1867
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	1896
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	1844
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	1892
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	1916
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	1924

Tableau IV.6: Variation du module de Young E des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH)

Mélanges	Module de Yong E (MPa)
PP	1500
PA66	3200
PP/PA66	1720
PP/PA66/PP-g-MAH	2030
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	2039
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	2044
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	2066
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	2059
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	2055
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	2065
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	2075
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	2080

Tableau IV.7: Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des nanocomposites (PP/PA66)

Matériaux	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Déformation au seuil d'écoulement(%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PP	40	7	39	55
PA66	70	5	62	31
PP/PA66	45	9	42	19
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	45.5	7	43	18.4
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	46.4	7	44.1	18
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	46.9	6	45.2	17.7
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	47.3	6	45.7	17.2
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	45.8	8	42.8	19.2
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	46.9	8.8	44.8	18.2
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	47.8	9	46.4	17.3
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	48.2	9	46.8	17.1

Tableau IV.8. Variation de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH)

Matériaux	Contrainte au seuil d'écoulement (MPa)	Déformation au seuil d'écoulement (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PP	40	7	39	55
PA66	70	5	62	31
PP/PA66	45	9	42	19
PP/PA66/PP-g-MAH	47	33	38	55
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	47.4	17.9	37.8	54.6
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	47.8	18.2	38.6	54.2
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	48.3	19.4	39.1	53.7
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	48.9	19.2	39.5	53.5
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	47.5	18.6	38.2	54.2
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	48.2	18.9	38.4	54
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	48.6	20.4	39.7	53.6
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	49.4	19.7	39.8	55.1

IV.10.2.RESISTANCE AUX CHOCs

Les résultats de la résistance aux chocs des mélanges (PP/PA66) et (PP/PP-g-MAH/PA66) en fonction de la teneur en nano carbonate de calcium traitée et non traitée sont

résumés sur les **Figures IV.25.....IV.28**, la présence de **CaCO₃** nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite **(PP/PAGG) (70/30)**, les valeurs de l'énergie d'impact sont inférieures par rapport à celles de la matrice vierge (sans charge). Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance inter particulaire qui reste plus au moins importante lorsque le taux de charge est faible.

Des valeurs très moyennes de la résistance aux chocs sont obtenues avec la charge brute. Cette légère augmentation est due principalement au fait que certaines nano charges moins agglomérées ont la capacité d'occuper des sites dans la matrice et d'absorber l'énergie tandis que d'autres plus regroupées (tendance à l'agglomération) résultant de la tension interfaciale élevée rencontrent un problème de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait le carbonate de calcium nanométrique forme sa propre phase surtout pour les des taux de charge élevés (5% et 7%) dont le choc appliqué sera absorbé par des zones particulières du matériau engendrant un phénomène de concentration de forces localisées menant ainsi à un matériau non homogène du point de vue énergétique. Ces résultats sont confirmés par les observations morphologiques.

Cependant, une diminution accentuée de la résistance à l'impact est observée avec la modification chimique de nano-**CaCO₃** dans le mélange **(PP/PAGG)**, ce ci est attribué à la teneur élevée en **PP** (70 %) qui a pour effet d'accroître la rigidité du matériau. Cette chute de la résistance aux chocs est enregistrée pour les nanocomposite formulés à partir des taux de nano-**CaCO₃** les plus élevés d'une part, et d'autre part au caractère rigide des nanocomposites élaborés à partir de **CaCO₃** traitée par l'acide stéarique conduisant à une zone interfaciale fragile, dont les particules enrobées sont isolées de matrice. **Bourmel [Bou04]** dans son étude sur le mélange **(PP/PEBD)** a enregistré une grande diminution de la résistance aux chocs suite à l'ajout de micro-**CaCO₃**, mêmes résultats sont trouvés par **Boufassa [Bou09]** dans son étude sur le mélange **(PP/PEHD/micro-CaCO₃)**. L'introduction du compatibilisant **PP-g-MAH** dans le système **(PP/PAGG)**, fait augmenté la résistance aux chocs d'une manière remarquable. Cette amélioration est une manifestation d'une meilleure affinité entre l'agent compatibilisant et la matrice vierge. Il paraît également adéquat d'attribuer l'augmentation de la résistance à l'impact du mélange à la formation d'un copolymère

à l'interface capable d'amortir le choc, ce ci a été validé par l'étude de la morphologique dont la formation d'un faciès de rupture ductile continuité entre les deux phases dissemblables .

Une augmentation de la résistance aux chocs a été enregistrée par l'utilisation à la fois du compatibilisant **PP-g-MAH** et de la charge traitée par rapport au mélange compatibilisé à charge vierge (sans traitement), mais d'une façon moindre par rapport au mélange compatibilisé sans charge (**PP/PA66/PP-g-MAH**), ce ci peut être due au caractère rigide qu'à apporté la charge au sein du composite, ce ci a été confirmer par l'étude microscopique. Ce résultat est en cohérence avec les travaux de **Gharehbash [Gha]** qui a enregistré une augmentation de la résistance aux chocs par l'utilisation de **5%** de **PP-g-MAH** dans le système (**PP/PA**) (**50/50**) et diminution par l'ajout de **5%** de montmorionite. **Xia et al [Xia14]** a reporter dans son étude que l'ajout de **10%** de **PP-g-MAH** améliore l'adhésion entre les deux polymères et par conséquent augmenté la résistance aux chocs du système (**PP/PA/MMT**).

Abou El Fettouh [Abo18], **Hernandez [Her19]** and **Yan [Yan20]** ont reporté des similaires résultats de contrainte et de résistance aux chocs du **PP/CaCO₃** nanocomposites lorsqu'ils sont enregistré des meilleurs propriétés avec **6** et **7%** de **CaCO₃** et de notre cas on a trouvé que le taux **5 % CaCO₃** a donner les meilleurs résultats.

Les **Tableaux IV.9 et IV.10** résument les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.

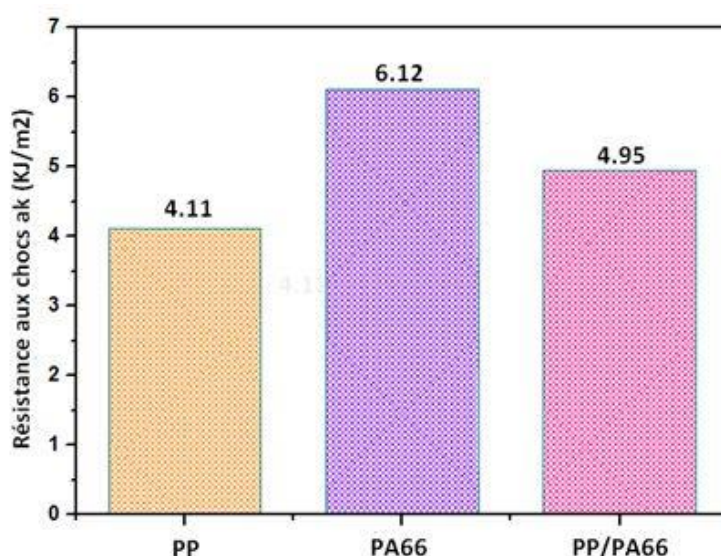


Figure IV.25: Résistance aux chocs du PP , PA66 et (PP/PA66)

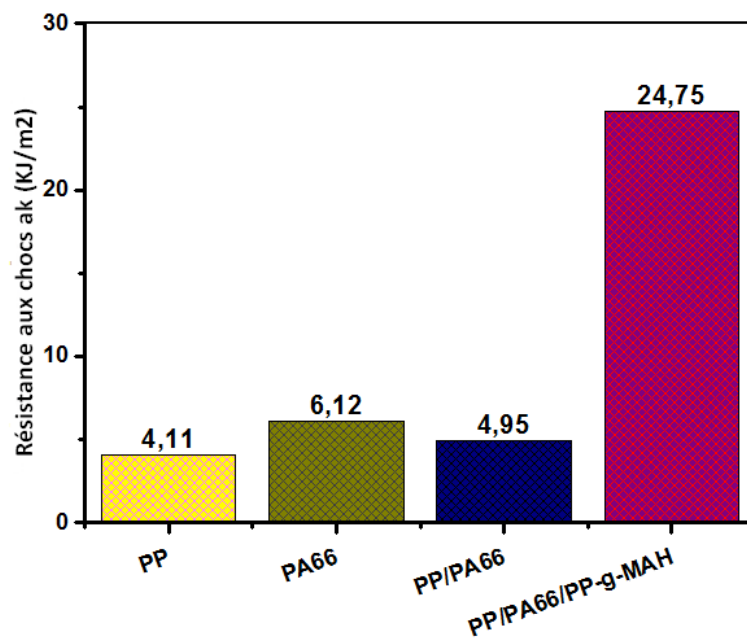


Figure IV.26: Résistance aux chocs du (PP/PA66) et (PP/PA66/PP-g-MAH)

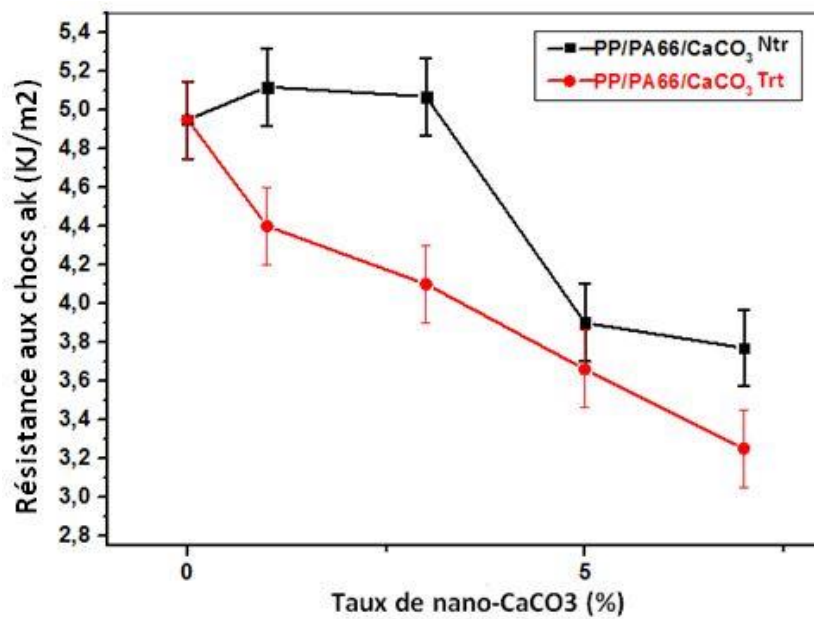


Figure IV.27: Résistance aux chocs des nanocomposite (PP/PA66/CaCO₃) à charge brute et traitée

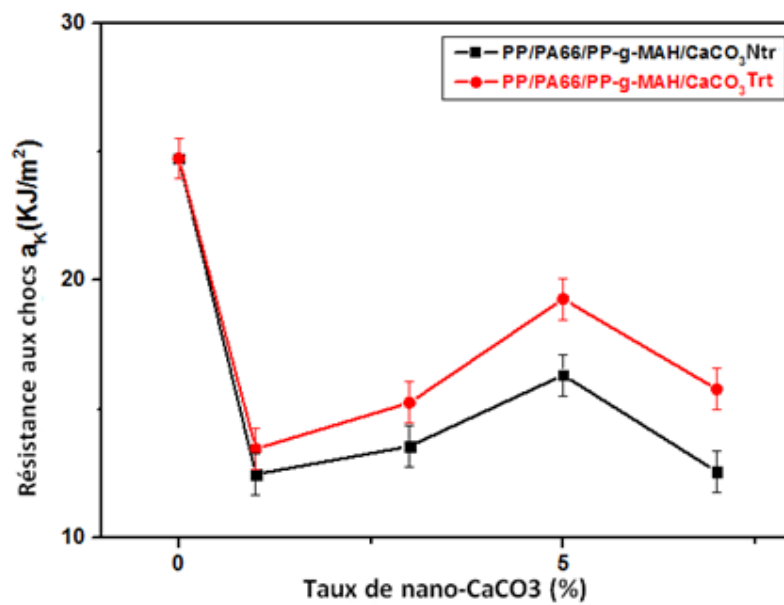


Figure IV.28: Résistance aux chocs des nanocomposite (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) à charge brute et traitée

Tableau VI.9: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites (PP/PA66)

Matériaux	Résistance au chocs a_K (KJ/m ²)
PP	4.11
PA66	6.12
PP/PA66	4.95
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	4.46
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	4.03
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	3.90
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	3.77
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	4.40
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	4.10
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	3.66
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	3.52

Tableau IV.10: Variation de la résistance aux chocs des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH)

Matériaux	Résistance au chocs a_K (KJ/m ²)
PP	4.11
PA66	6.12
PP/PA66/PP-g-MAH	24.75
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	12.46
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	13.55
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	16.32
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	12.57
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	13.45
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	15.25
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	19.28
PP/PA66/ PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	15.77

IV.II-COMPORTEMENT THERMIQUE DU CARBONATE DE CALCIUM ET DES NANOCOMPOSITES

IV.II.1. ANALYSE THERMIQUE THERMOGRAVIMETRIQUE DU CARBONATE DE CALCIUM BRUTE ET TRAITEE (ATG)

L'amélioration de la tenue à haute température ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à base de carbonate de calcium. Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés des matériaux à travers une large gamme de température, c'est-à-dire de la fusion jusqu'à sa dégradation thermique. La perte de masse des différents échantillons est suivie en fonction de l'élévation de température sous atmosphère inerte. La **Figure IV.29** montre les résultats D' ATG du carbonate de calcium brute et traitée. Les résultats empiriques sont résumés dans le **Tableau IV.II**. Les informations tirées d'après cette analyse sont les températures du début (**Onset**) et de fin de dégradation (**Offset**). L'analyse thermique montre que le carbonate de calcium vierge met en évidence une large déflexion endothermique de **100°C** à **200°C** s'expliquant par la décomposition successives des couches physiosorbée et chimiosorbées déposées sur le carbonate de calcium avec un pic assez important s'amorçant vers **700°C** et se termine vers **800°C** caractérisant la décomposition du minéral. Pas de changement dans la température de début et de fin de dégradation de la charge traitée sauf la dégradation d'acide stéarique et de l'eau physiosorbée sur la surface de la charge (**100°C** à **200°C**). La température de décomposition doit permettre également l'identification du

carbonate de calcium, il s'agit de la structure cristalline stable examiné par diffraction des rayons X.

IV.11.2.ANALYSE THERMOGRAVIMETRIE DES NANOCOMPOSITES

Les thermogrammes enregistrés **Figures IV.30** et **IV.31** sont caractérisés par deux températures: la première correspond à la température de début de décomposition et la seconde marquant la fin de la réaction annonçant la dégradation finale de la matrice (les résultats sont résumés dans le **Tableau IV.11**). Une nette amélioration de la température du début de décomposition est enregistrée surtout avec l'ajout de **5%** (un taux optimum) [Yan 20, Mao 18], la température du début de décomposition du composite (**PP/PA66/5% CaCO_3**) est supérieure à celle de la matrice (**PP/PA66**) , elle passe de **236.75°C** à **258.08°C** pour la charge modifiée, ce ci est un signe d'une bonne dispersion de la charge c'est à dire une dispersion uniforme des particules rigides au sein de la matrice polymérique et qui est le résultat de l'amélioration de la résistance aux chocs lors de l'étude des propriétés mécaniques. Cet état de dispersion provoque un effet barrière au départ des gaz de volatilisation lors de la dégradation thermique des composites, ce qui ralentie la décomposition des éléments comme le départ des gaz de volatilisation de la matrice polymérique (**PP/PA66**) c'est à dire que les nano charges augmentent les propriétés barrière en créant un labyrinthe ou un "chemin tortueux" qui ralentit la progression des molécules de gaz à travers la matrice polymère [Sal09]. Tang et al [Tan04] ont montré que l'ajout de micro- **CaCO_3** ou de nano- **CaCO_3** , toutes les deux modifiées par un agent de couplage à base de titane, retardait le début de dégradation du polypropylène (**PP**). En effet, l'ajout de **5%** en masse de micro- **CaCO_3** décale le température de dégradation de **49°C** et de **51°C** tandis que les nano- **CaCO_3** décale de **49°C** à **55°C**. Le travail de recherche de Sadeghi et al [Sad12] sur un système (**SBR/ CaCO_3**) micro et nanométrique a pu montré une amélioration de la stabilité thermique dans le cas du renforcement par les nano charges que celui avec les micro charges par formation d'une couche à la surface qui absorbe la chaleur de combustion. Une étude de Schlikmann [Sch19] sur l'effet micro et nano- **CaCO_3** dans le **PVC**, les résultats ont montré que les composites formulés à partir des nanocharges sont plus stable que ceux formulés avec les microcharges pour le même taux, il avait un déplacement de la température du début et de fin de décomposition; ce déplacement

est plus remarqué dans le cas des nano qu'avec les micro charges. Une autre étude de **Nekhamanurak** [Nek14] sur l'effet de la taille micro et nano- CaCO_3 sur le comportement thermique du polyacide lactique a montré une meilleure stabilité thermique suite à l'utilisation de nanocharges qu'avec les micro charges.

Le mélange compatibilisé sans charge (**PP/PA66/PP-g-MAH**) présente un palier de stabilité intéressant par rapport au mélange brute (**PP/PA66**), ce ci est due probablement à l'établissement de fortes interactions entre le mélange (**PP/PA66**) est le compatibilisant **PP-g-MAH** par la formation d'un copolymère **PP-co-PA66** à l'interface. L'introduction des nanocharges au sein du mélange compatibilisé (**PP/PA66/PP-g-MAH**) améliore la stabilité thermique des nanocomposites surtout avec les nano- CaCO_3 traitée (**248.33 °C**) ce qui montre une bonne dispersion à l'intérieur de la matrice. Ainsi **Bordes** [Bor05] a observé une augmentation de la température de début de dégradation de **17°C** pour des composites (**PP/CaCO₃**) enrobés acide stéarique pour un taux de charges de **20%** en masse. Il a en revanche constaté que l'ajout de **20%** en masse de ces mêmes charges dans une matrice **poly-ε-caprolactone (PCL)** entraîne une chute d'environ **80°C** de la température de début de dégradation. **Kouini et al** [Kou13] dans leurs étude sur le système (**PP/PA6/nano argile**) montrent que l'ajout du **PP-g-MAH** améliore le stabilité thermique. Une étude de **Lam et al** [Lam 14] confirme l'amélioration de la stabilité thermique du **PP** en présence de CaCO_3 . Les auteurs ont également mis en évidence l'influence du traitement de surface du CaCO_3 . En effet, l'incorporation d'une charge de nano- CaCO_3 enrobée de stéarate de sodium entraîne une augmentation de la température de début de dégradation plus importante que pour des charges nano- CaCO_3 non enrobées. Dans le cas de composites a base de **PET**, **Di Lorenzo et al** [Dil02] ont montré que l'ajout de **2%** en masse de CaCO_3 enrobées d'acide stéarique ou de CaCO_3 non traite contribuait dans les deux cas a une augmentation de **15°C** de la température de dégradation en comparaison du **PET** seul. Les auteurs suggèrent que la présence du carbonate de calcium contribue a retarder les mécanismes de dégradation du polymère.

En conclusion, dans la majorité des cas, on a observé une amélioration de la stabilité thermique des polymères suite à l'ajout de carbonate de calcium. L'effet inverse peut être observé pour certaines matrices polymères. Cela dépend essentiellement de la nature chimique du polymère.

Tableau IV.11: Les valeurs des températures du début (onset) et de fin (offset) de dégradation

Echantillons	Onset (degradation)	Offset (degradation)
CaCO ₃ Ntr	621.84	758.64
CaCO ₃ Trt	620.12	757.41
PP pur	225.11	427.52
PA66 pur	354.51	494.96
PP/PA66	236.75	523.80
PP/PA66/5% CaCO ₃ Ntr	254.87	520.61
PP/PA66/5% CaCO ₃ Trt	258.08	531.55
PP/PA66/PP-g-MAH	246.33	512.63
PP/PA66/PP-g-MAH/5%CaCO ₃ Ntr	247.23	516.21
PP/PA66/PP-g-MAH/5%CaCO ₃ Trt	248.33	520.86

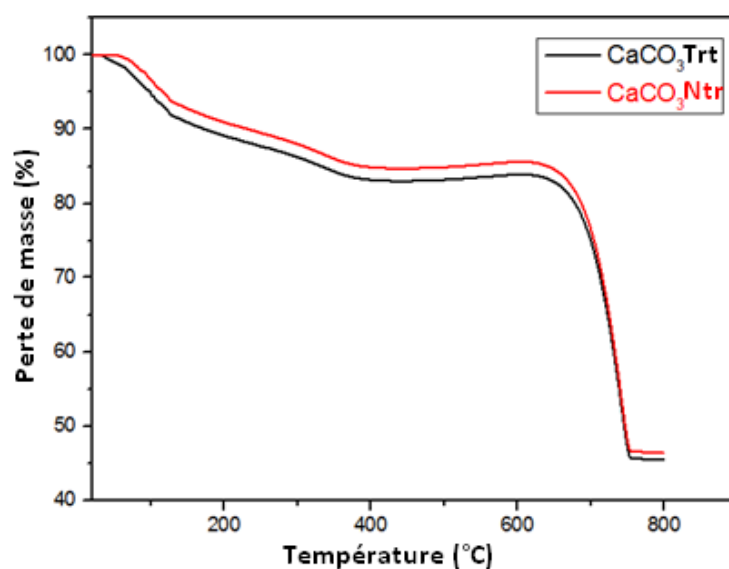


Figure VI.29: Courbe ATG CaCO₃ brute et traitée

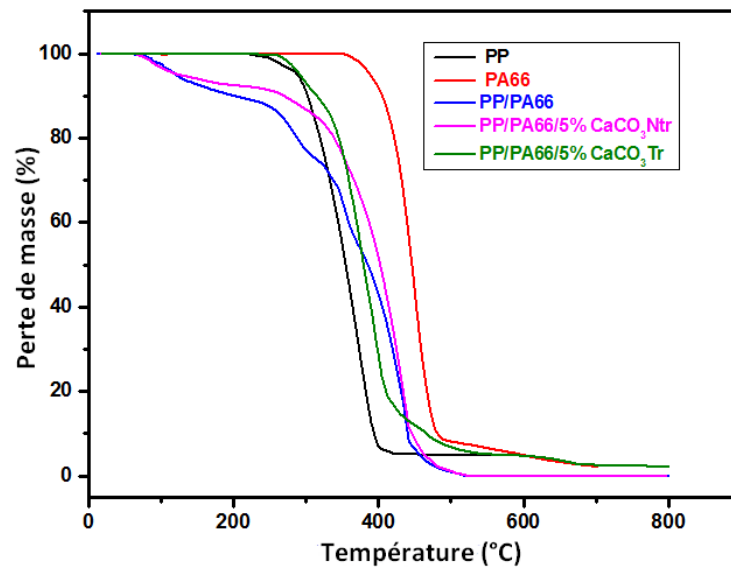


Figure VI.30: Courbes ATG des composite (PP/PA66) et (PP/PA66/CaCO₃)

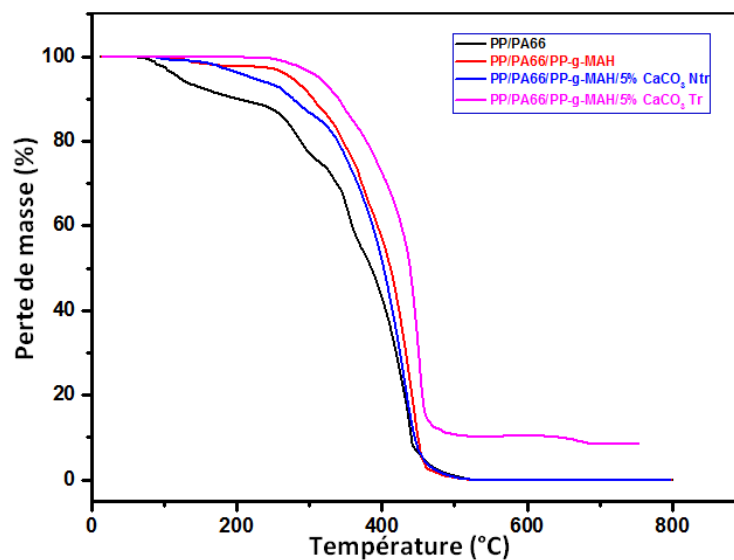


Figure VI.31: Courbe ATG des composites (PP/PA66/PP-g-MAH)
(PP/PA66/PP-g-MAH/5% CaCO₃)

IV.12. CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)

Le carbonate de calcium est connu étant un agent de nucléation. Il a généralement pour effet d'augmenter le taux de cristallinité et la température de cristallisation du système étudié. Par contre pour des mélanges plus complexes, certains auteurs [Zeb04, Kol90, Sou15] ont pu observer d'autres phénomènes liés à la composition et aux propriétés des constituants des mélanges. Les propriétés thermiques de nos mélanges

renforcés par des nano- CaCO_3 à écorce formée d'acide stéarique et brute avec et sans addition d'agent compatibilisant ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage **DSC** afin d'observer l'influence de l'addition de ces charges sur les températures de cristallisation et de fusion et sur les taux de cristallinité du polymère.

Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle sont compilés dans les **Tableaux IV.12, IV.13 et IV.14** et les **Figures IV.32.....VI.39**.

Les données des enthalpies de fusion des différents nanocomposites ont été déterminées à partir des aires correspondant à la fusion et à la cristallisation des échantillons et sont exprimées en J/g. La mesure de ΔH_f doit nous permettre de quantifier le pourcentage de cristallinité en connaissant à priori la chaleur de fusion du polypropylène et du polyamide 66 parfaitement cristallin $\Delta H_{fPA66} = 197 \text{ J/g}$, et $\Delta H_{fPP} = 207.33 \text{ J/g}$ [Flo98].

Les températures de fusion et de cristallisation ont été prises aux sommets des pics et correspondent respectivement à la fusion totale ou quasi-totale, ainsi qu'à la cristallisation du matériau. La distinction de deux pics de fusion indique clairement l'immiscibilité des différents mélanges. Dans la limite de la sensibilité expérimentale, on observe une influence du taux de charge sur les températures de fusion et les taux de cristallinité. De même étant donnée la sensibilité expérimentale, on observe que le taux de charge influe de manière sensible le pourcentage de cristallinité des composites, le **Tableau V.10** illustre le taux de cristallinité calculé à partir de la **DSC** et de **DRX**. Pour le système **(PP/PA66)**, la température de cristallisation (après refroidissement) du composant majoritaire **PP** dans les mélanges est supérieure à celle du **PP** vierge (une différence entre 9 et 11°C), ce ci est une indication de l'effet de nucléation due à la présence de la phase **PA66** qui joue le rôle d'un agent de nucléation à l'interface entre **PP** et **PA66** ce qui augmente la cristallisation du **PP** dans le mélange incompatible, ces résultats sont en accord avec les travaux de Ghadami [Gha15]. Les nanocomposite **(PP/PA66/5%CaCO₃)** traitée et non traitée montrent une augmentation de la température de cristallisation et de la cristallinité ce ci est due à l'effet de nucléant qu'à apporté les nano- CaCO_3 au sein de la matrice ce qui lui donne la capacité d'occuper des sites dans la matrice par de sa taille fine (nano) et sa large surface spécifique qui lui permettra d'accroître de manière considérable les interactions matrice/charge et d'augmenter les nombres de germes cristallins formés.

Cet effet est plus marqué avec les nanocharges traitées. L'ajout de l'agent **PP-g-MAH** dans le mélange (**PP/PA66**), fait augmenté la température de cristallisation, ce ci est le résultat de la formation d'un réseau imide à l'interface entre la fonction **MAH** sur la chaîne du compatibilisant, et d'autre part avec le groupe amine terminal sur le **PA66**. **Kusmono et al [Kus08]** ont montré que l'ajout du compatibilisant fait augmenté la température de cristallisation du mélange (**PP/PA/argile**). La présence de la nano charge de **CaCO₃** modifiée dans les mélanges compatibilisés augmente la température de cristallisation ce ci est due à l'effet de nucléation apporté par les nanocharges à l'intérieur de la matrice. Cette augmentation est plus marquée avec les nanocharges traitées en comparaison avec les non traitées cela s'explique par la bonne dispersion des nano-**CaCO₃** enrobées d'acide stéarique au sein de la matrice en présence du compatibilisant, ce résultat est la cause d'amélioration de la résistance aux chocs par rapport aux nanocomposite sans compatibilisant. **Chans et al [Cha02]** ont étudié l'effet de l'ajout de **CaCO₃** non traitée sur le taux de cristallinité du **PP** pour des échantillons de différents pourcentages de **CaCO₃** (de granulométrie de l'ordre de 40 nm) par analyse calorimétrie différentielle **DSC**. Les résultats ont montré que l'ajout de **CaCO₃** ne modifie pas le taux de cristallinité, par contre il contribue à l'augmentation de la température de cristallinité de 10°C. Ils remarquent aussi qu'il a eu aussi formation d'un nouveau pic révélant la formation d'une nouvelle phase de **PP** qui est la phase β (structure hexagonale) et qui pourra être l'origine d'une augmentation de la déformation et de la contrainte à la rupture.

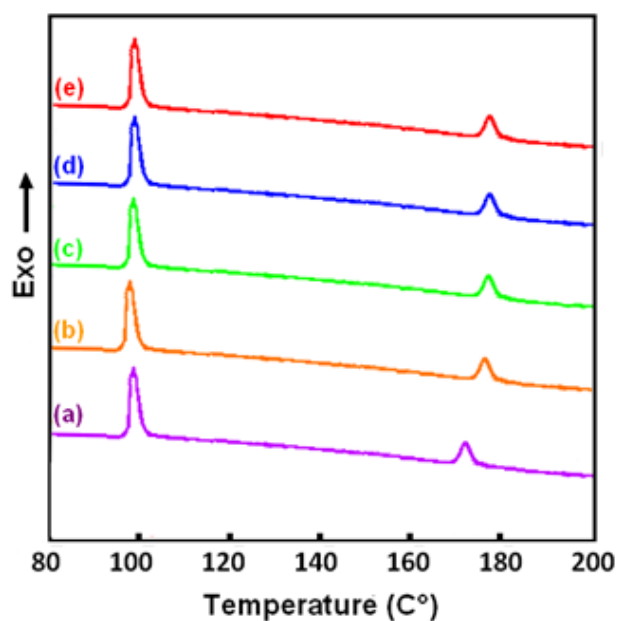


Figure VI.32: Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de PP/PA66 et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) non traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

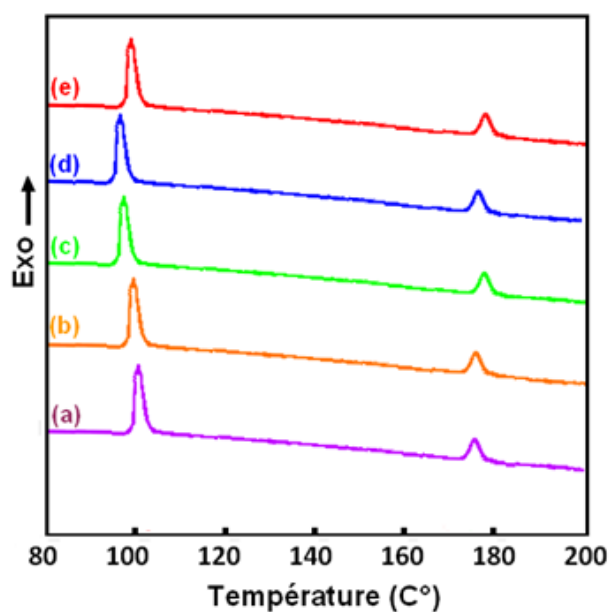


Figure VI.33: Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de (PP/PA66) et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

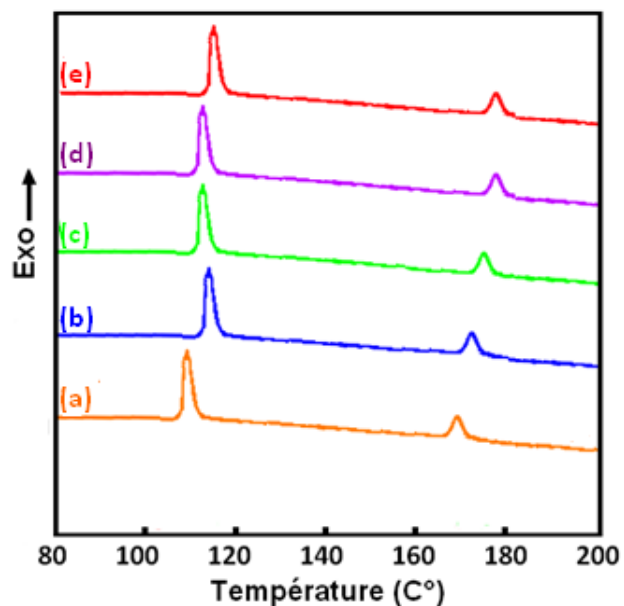


Figure VI.34: Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de (PP/PA66/PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) non traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

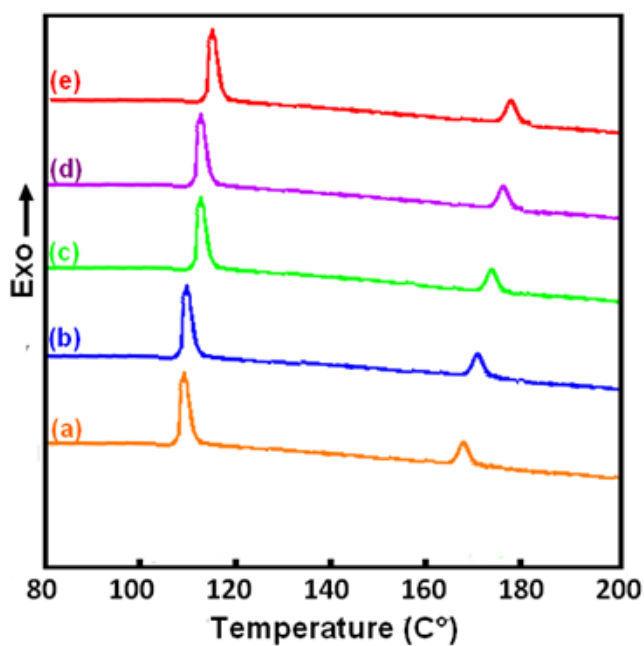


Figure VI.35: Evolution de la température du pic de cristallisation et illustration des thermogrammes de refroidissement de (PP/PA66 /PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

L'effet sur la température de fusion des nano composites est illustré sur les **Figures IV.36.....IV.39**. La température de fusion augmente suite à l'ajout des nano-CaCO₃

brute et modifier par l'acide stéarique, ce résultat est due principalement à l'effet de nucléation qu'apportent les nano- CaCO_3 au sein de la matrice, ce qui nous mène à penser d'une bonne affinité entre les phases en présence principalement entre l'acide stéarique et **PAGG** dans le cas de la charge traitée ce qui favorise la formation des spherulites provoquant l'augmentation de taux de cristallinité ce qui diminue la taille des cristallites (mécanisme **Figure IV.11**). Ces phénomènes sont liés à une germination et à une croissance plus rapide des cristaux en présence de carbonate de calcium enrobée. Ce ci a été confirmé par analyse de diffraction des rayons X. Une étude de **Deshmane et al [Des07]**, a montré que l'incorporation de 5 et 10% en masse de nano- CaCO_3 enrobe d'acide stéarique dans un polyéthylène (**PE**), augmente le taux de cristallinité du **PE**, respectivement, de **7** et **16%** par rapport au micro- CaCO_3 . L'augmentation du taux de cristallinité avec l'augmentation du taux de charge a été attribuée par les auteurs à l'effet nucléant du CaCO_3 . **Mishra et al [Mis05]** ont observés que plus les particules de CaCO_3 sont petites (taille nano), plus les spherulites formés seront de petites tailles et la vitesse de cristallisation sera rapide. **Schlikmann [Sch19]** dans une récente étude sur le nanocomposite (**PVC/CaCO₃**) a pu conclure que le renforcement par ces nanocharges augmente la température de cristallisation et de fusion ainsi que la cristallinité en jouant le rôle d'agent de nucléation plutôt que les charges de grandes tailles. **ZEBARJAD et al [Zeb04]** ont étudié aussi l'influence de nano- CaCO_3 non traitée sur la cristallisation du **PP** par **DSC**. Les résultats montrent une augmentation de la température de cristallisation et une diminution de l'enthalpie de fusion due à la présence de l'agent de nucléation CaCO_3 dans la matrice **PP**. **PRENPHETE et al [Pre99]** montrent que la présence de l'acide stéarique dans (**PP/EOC**) (Ethylen-Octene-Copolymère) diminue l'énergie libre de surface des nanocharges par rapport à ceux non traitées et la variation de la température de cristallisation devient moins significative (**T = 4°C** pour les nano charges traitées par l'acide stéarique et de **T = 22°C** pour les nanocharges non traitées. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les mélanges (**PP/EPDM/CaCO₃**) selon les travaux de **KOLARIC et al [Kol90]**.

L'ajout du compatibilisant fait augmenter la température de fusion par rapport au mélange incompatible (**PP/PAGG**), Ceci est dû d'une part aux interactions de types physiques générées par la présence du **PP-g-MAH**, et d'autre part aux réactions chimiques de formations des copolymères **PP-g-PAGG**. L'addition des nano- CaCO_3

modifiées et non modifiées augmente la température de fusion de l'ensemble des nanocomposites surtout avec la charge modifiée à cause de l'établissement de fortes liaisons sur une large surface entre les phases en présence ce qui traduit l'amélioration des propriétés d'impact. L'augmentation du taux de cristallinité fait augmenter l'enthalpie de fusion. Les mêmes observations sont rapportés par **ZHANG et al [Zha97]**.

On assiste à une augmentation de l'enthalpie de fusion des deux composants (polypropylène et polyamide 66) au sein du mélange en fonction de l'introduction du compatibilisant. **KOUINI [Kou13]** a étudié l'effet du compatibilisant et des nanocharges d'argile sur la température de fusion du mélange (**PP/PA**). Une augmentation de la température de fusion T_f de **PP** atteint 8 °C pour une teneur en nano argile comprise entre 5-6%. Cela peut être attribué au fait que: lorsque l'argile est traitée, une exfoliation partielle et intercalation partielle de **PP**, **PP-g-MAH** et **PA** se produit. **ZOUKRAMI et al [Zou11]** ont travaillé sur le système (**PP/PP-g-MAH/CaCO₃**) ont montrés que l'ajout de 1% de l'acide stéarique et de 1% et 2% de **PP-g-MAH** a fait diminuer le taux de cristallinité pour les composites contenant 30% de la charge traitée. Ceci a été expliqué par le fait que l'agent de couplage forme des ponts entre la charge traitée et la matrice, ses ponts augmentent le volume libre entre la charge et matrice polypropylène en présence de **PP-g-MAH**.

Il ressort de ces travaux que certaines études ont montré que le carbonate de calcium peut jouer dans certains systèmes le rôle d'agent de nucléation et dans d'autres ne le joue pas donc tout dépendra des phases en présence et des types d'interactions vis-à-vis ces phases et de la complexité des phénomènes.

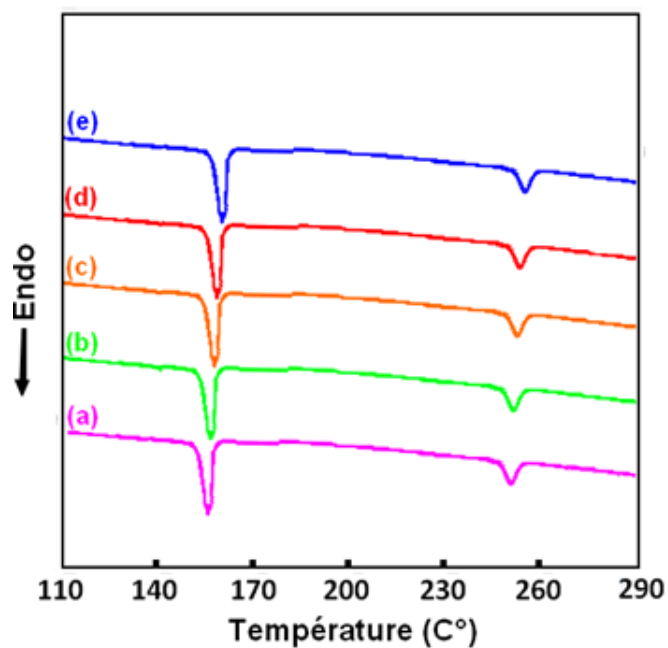


Figure VI.36: Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66) et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) brute
a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

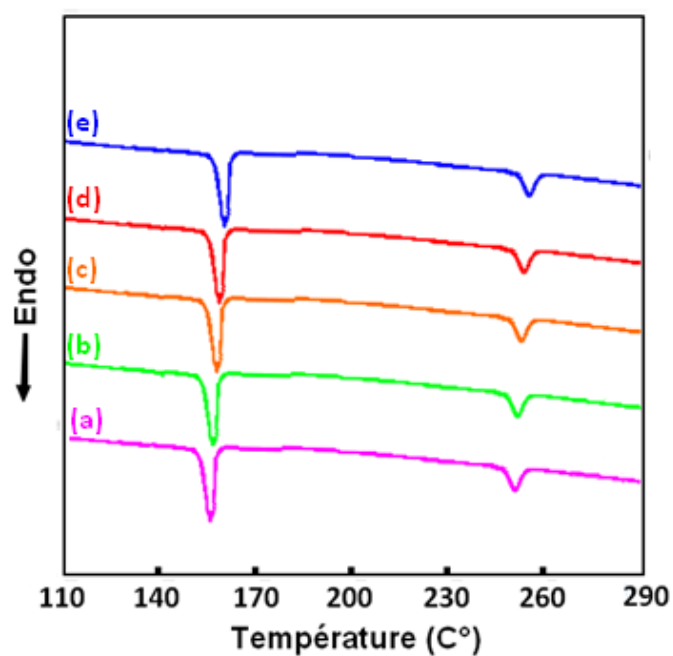


Figure VI.37: Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66) et des nanocomposites (PP/PA66/CaCO₃) traitée,
a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

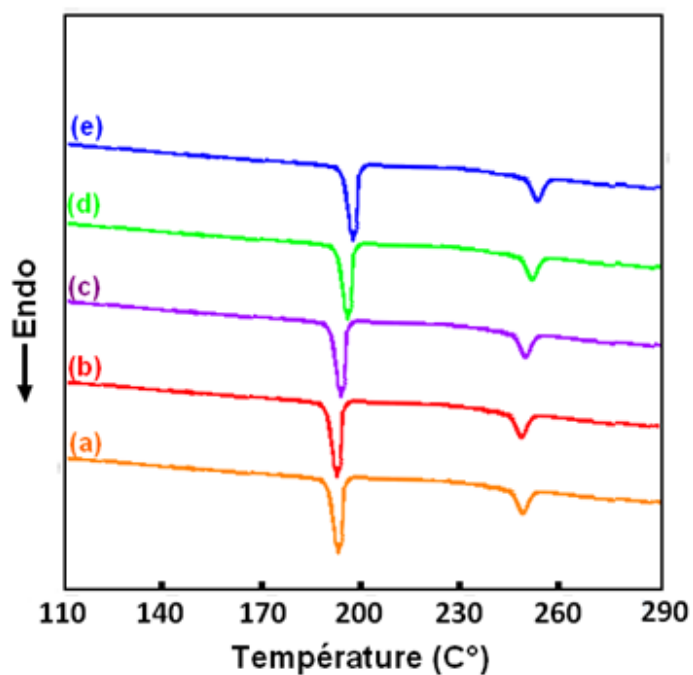


Figure VI.38: Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66/PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) brute, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

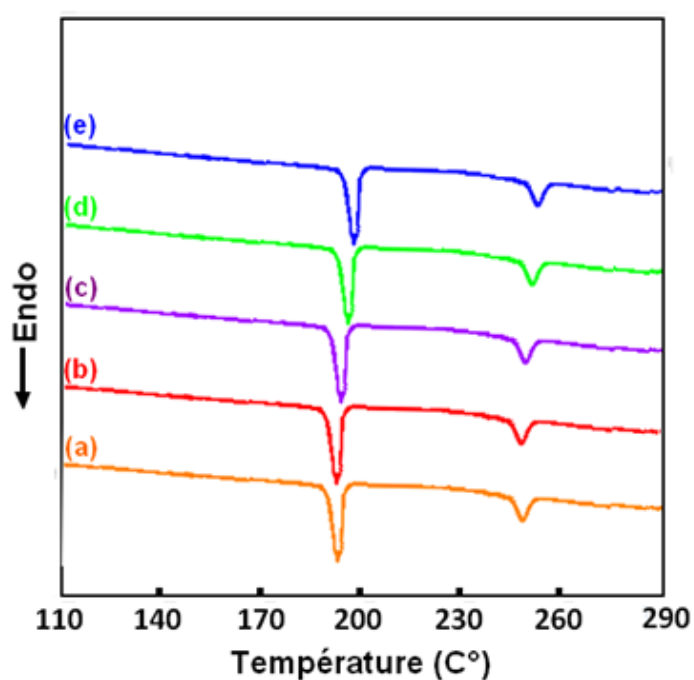


Figure VI.39: Evolution de la température du pic de fusion et illustration des thermogrammes de fusion de (PP/PA66/PP-g-MAH) et des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃) traitée, a) 0%, b) 1%, c) 3%, d) 5% et e) 7%.

Tableau IV.12: Caractéristiques thermiques des nanocomposites (PP/PA66) par DSC

Matériaux	X _{PP} (%)	X _{PA66} (%)	Cristallinité totale X (%)
PP	49.00	-	49.00
PA66	-	51.10	51.10
PP/PA66	32.32	13.58	45.90
PP/PA66/ 1% CaCO₃ Ntr	33.41	12.68	46.09
PP/PA66/ 3% CaCO₃ Ntr	33.50	12.44	45.94
PP/PA66/ 5% CaCO₃ Ntr	33.98	13.32	47.30
PP/PA66/ 7% CaCO₃ Ntr	33.59	12.87	46.46
PP/PA66/ 1% CaCO₃ Trt	33.45	12.90	46.35
PP/PA66/ 3% CaCO₃ Trt	33.41	12.74	46.15
PP/PA66/ 5% CaCO₃ Trt	34.26	13.15	47.41
PP/PA66/ 7% CaCO₃ Trt	33.85	12.98	46.83
PP/PA66/PP-g-MAH	34.80	13.50	48.30
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO₃ Ntr	32.09	13.68	45.77
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO₃ Ntr	32.20	13.65	45.85
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO₃ Ntr	33.01	13.53	46.54
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO₃ Ntr	32.88	13.11	45.99
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO₃ Trt	33.76	12.39	46.15
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO₃ Trt	33.82	12.50	46.32
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO₃ Trt	33.96	13.05	47.01
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO₃ Trt	33.88	13.02	46.90

Tableau IV.13: Valeurs de la température de fusion T_f et température de cristallisation **T_c du PP et PA66 dans les nanocomposites**

Matériaux	T_f PP (°C)	T_f PA66 (°C)	T_c PP (°C)	T_c PA66 (°C)
PP	165	-	107	-
PA66	-	260	-	156
PP/PA66	160	250	111	175
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	155	251	111	178
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	155.5	252	110.5	178
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	157	253.5	111	179
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	158	254	110.7	178
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	155	251	110	175
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	156	251.8	109	178
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	157	254	109	175
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	159	255	110	178
PP/PA66/PP-g-MAH	190	251	115	175
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	190	250	117	176
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	191	251	116.5	176.5
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	192.5	253	117.5	178
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	193	254	118	178
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	191	250	115.5	175.5
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	189	251.5	116.5	176.5
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	190	254	117	179
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	191	254.5	118	179.5

Tableau IV.14: Variation de la l'enthalpie de fusion et du taux de cristallinité
des nanocomposites (PP/PA66) par DSC

Matériaux	ΔH_{fPP} (J/g)	ΔH_{fPA66} (J/g)	Cristallinité totale (%)
PP	207.33	-	49.00
PA66	-	197	51.10
PP/PA66	71.5	20.8	45.90
PP/PA66/ 1% CaCO₃ Ntr	69.4	20	46.09
PP/PA66/ 3% CaCO₃ Ntr	68.7	19.5	45.94
PP/PA66/ 5% CaCO₃ Ntr	68.2	17.9	47.30
PP/PA66/ 7% CaCO₃ Ntr	67.4	15.8	46.46
PP/PA66/ 1% CaCO₃ Trt	68.6	20.2	46.35
PP/PA66/ 3% CaCO₃ Trt	69	17.3	46.15
PP/PA66/ 5% CaCO₃ Trt	68	17.5	47.41
PP/PA66/ 7% CaCO₃ Trt	67.5	15.6	46.83
PP/PA66/PP-g-MAH	73.8	21.6	48.30
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO₃ Ntr	70.7	20.5	45.77
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO₃ Ntr	70.4	19.6	45.85
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO₃ Ntr	68.5	18.1	46.54
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO₃ Ntr	67.6	16.2	45.99
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO₃ Trt	67.2	15.6	46.15
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO₃ Trt	66.5	14.3	46.32
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO₃ Trt	64.5	13.6	47.01
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO₃ Trt	63.8	12.8	46.90

IV.13.CARACTERISATION DU CARBONATE DE CALCIUM ET DES COMPOSITES PAR DIFFRACTION DES RAYONS -X

L'analyse par diffraction des rayons-X confirme les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle. Il faut dire que les deux méthodes ne mettent exactement pas en jeu les mêmes phénomènes, c'est pourquoi les valeurs diffèrent légèrement. Mais de toute façon, l'examen des résultats montrent une variation des taux de cristallinités avec l'incorporation du compatibilisant. Le pic principal constitue la plus grande partie de la diffraction par la phase cristalline. Pour étudier si la forme cristalline de chaque composant dans le mélange est affectée par la cristallisation de l'autre composant ou par la présence du compatibilisant, les matériaux purs et les mélanges ont été analysés par **DRX**.

Le Polypropylène montre les réflexions cristallines à $2\theta = 13,91^\circ - 16,79^\circ - 18,36^\circ - 21,3^\circ - 25,19^\circ - 28,34^\circ$ et $42,5^\circ$, celles du Polyamide 66 sont à $2\theta = 20,10^\circ$ et $23,46^\circ$ (**Figure IV.40**) et celle du carbonate de calcium sont $2\theta = 23^\circ - 29^\circ - 36^\circ - 39,5^\circ - 43^\circ - 47^\circ - 47,5^\circ - 57^\circ$ et $57,5^\circ$ avec les indice de Miller (plans) les suivants (012), (104), (110), (113), (202), (018), (116), (211) and (122) (**Figure IV.41**).

Le **PP** est un polymère semi-cristallin qui peut contenir différents types de cristaux sphérolitique de type- α , de type- β , de type- γ et de type- δ . Le cristal sphérolitique de type- α monoclinique est le plus stable, et certains types de cristaux sphérolitique peuvent être transformés en cristaux de type- α sous certaines conditions comparé aux cristaux sphérolitique de type- β , le cristal type- α peut subir une contrainte de flexion plus élevée il a une densité plus élevée, de plus grandes rigidité et dureté. Le cristal hexagonal de Type- β apparaît avec une probabilité inférieure au cristal de type- α , celui-ci possède une bonne résistance à l'impact et une résistance à la traction plus élevée. Il est aussi connu, que la formation de la phase cristalline des polymères semi-cristallins est très sensible à beaucoup de facteurs, tels que l'histoire thermique, les caractéristiques moléculaires, les impuretésect. De l'autre coté le polyamide est un polymère poly cristallite dans lequel les cristaux sphérolitique de type- α triclinique et hexagonal type- γ sont les phases les plus importantes, la phase α triclinique à température ambiante se transforme en phase γ à des températures plus élevées [**Hed06**]. Liu et al [**Liu07**] ont montré que la structure cristalline la plus stable dans le **PA66** à température ambiante est bien les formes type- α et type- γ qui peuvent coexistés, dont la forme α dépend des conditions de transformation.

Beaucoup d'études ont montré que l'ajout de carbonate de calcium dans une matrice polymère pouvait jouer le rôle d'agent de nucléation, notamment pour les polyoléfines. Ainsi l'incorporation de CaCO_3 peut influencer sur le taux de cristallinité du polymère, la vitesse de cristallisation, le type de phase cristalline du polymère ou encore la taille des cristaux formés.

Les **Figures V.42.....V.45** montrent les profils de diffraction des principaux pics des composites étudiés. Le **Tableau IV.15** et **IV.16** regroupent les taux de cristallinité des différents matériaux élaborés.

L'analyse **DRX** permet de montrer l'effet d'introduction des nanoparticules CaCO_3 sur la structure cristalline du **(PP/PAGE)**. Il a été montré que la structure cristalline du thermoplastique a un effet important sur les propriétés thermiques et mécaniques. Les résultats **DRX** des nanocomposites montrent une augmentation du taux de cristallinité avec l'augmentation de la proportion de CaCO_3 dans le mélange on estime que l'un des facteurs importants de l'augmentation de la cristallinité est la formation des germes responsables de la cristallisation des polymères c'est à dire leur présence dans le polymère et leur bonne dispersion contribuent à l'augmentation du nombre de germes cristallins formés, ce qui entraîne une diminution de la taille des spherulites et une augmentation de la cinétique de cristallisation. L'augmentation du taux de cristallinité en fonction de l'augmentation du taux de charges a été attribuée à l'effet nucléant du CaCO_3 en particulier les modifiées, permettant de créer plusieurs interactions (charge-matrice) surtout entre l'acide stéarique porté sur les nano- CaCO_3 et le **PAGE**. Les charges particulières à large distribution granulométriques ont un meilleur garnissage dans la matrice. Cet effet devient visible pour les cristallites de moins de 1 μm de diamètre **[Pai08]**. Cela peut s'expliquer comme suit: lorsque les cristallites sont dans les conditions de Bragg pour les plans (hkl) c'est à dire $2\theta = 2\theta_{\text{hkl}}$, les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Par conséquent, et en comparaison avec le pic mesuré sur un échantillon avec de grandes cristallites, il y a un agrandissement du pic qui est donné par la formule de **Scherrer (1918)** **[Liu07]**:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{IV.21})$$

D'où: D = taille des cristallites (nm), k = 0.9 (constante de Scherrer), λ = longueur d'onde (0.1541nm for K_α ligne de Copper), β = FWHM (radians), θ = position du pic (radians).

Annirudhha et al [Ann12] ont étudié l'effet de la taille sur les propriétés du composite $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$. Les résultats ont montré l'existence d'interactions favorables entre les nanocharges et la matrice **PMMA** plus qu'avec les micro- CaCO_3 cela est due principalement au fait que les nano- CaCO_3 ont une capacité d'interaction avec **PMMA** plus élevée qu'avec les micro- CaCO_3 . Mishra et al [Mis12] ont observé que plus les particules de CaCO_3 sont petites, plus les spherulites formées seront de petites tailles et la vitesse de cristallisation sera rapide.

La plupart des auteurs [Bar87, Kha96] estiment que les nanocharges de CaCO_3 ne modifient pas la structure des cristallites, cependant les particules non traitées interfèrent dans le processus de cristallisation de la matrice en jouant le rôle d'agent de nucléation. Les particules traitées en surface n'agissent pas tant qu'agent de nucléation dans la matrice puisque la cristallinité n'est pas augmentée.

L'introduction du compatibilisant **PP-g-MAH** dans la matrice (**PP/PAGG**) entraîne une augmentation du taux de cristallinité suite à la formation d'un copolymère **PP-co-PAGG** à l'interface améliorant la compatibilité entre les deux matériaux initialement incompatibles. L'ajout des nano- CaCO_3 non traitées et traitées par l'acide stéarique augmente le taux de cristallinité.

Ces phénomènes sont liés à une germination et à une croissance plus rapide des cristaux en présence de carbonate de calcium enrobée. La réduction de la taille "nano" est le résultat d'interactions importantes entre la charge et la matrice. Le travail de Khan [Kha14] montre que le taux de cristallinité était plus élevé dans le cas des nano- CaCO_3 que celui avec les micro- CaCO_3 dans la matrice à base de caoutchouc naturel.

Les auteurs [Tang04, Xio02] dans leur analyse sur (**PP/PAG/ CaCO_3**) montrent que la séquence de mélangeage a une influence sur la forme cristalline du composite, bien que la masse des échantillons analysés soit la même.

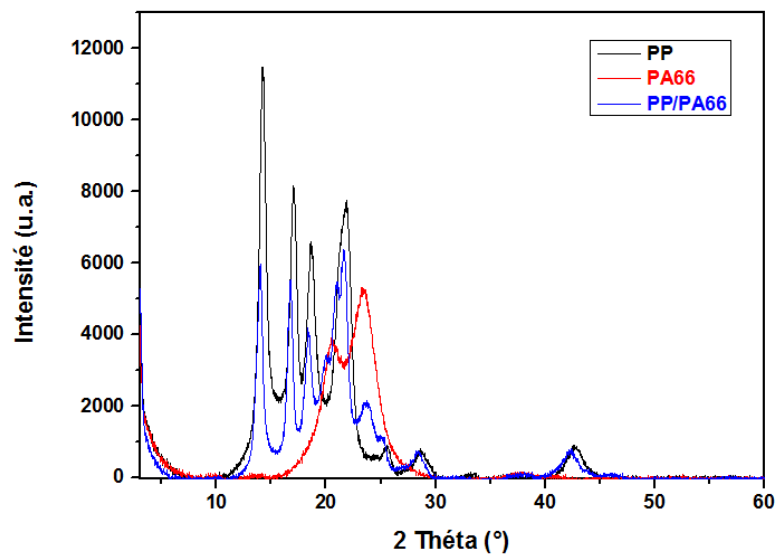


Figure VI.40: Diffractogrammes des matériaux PP, PA66 et (PP/PA66)

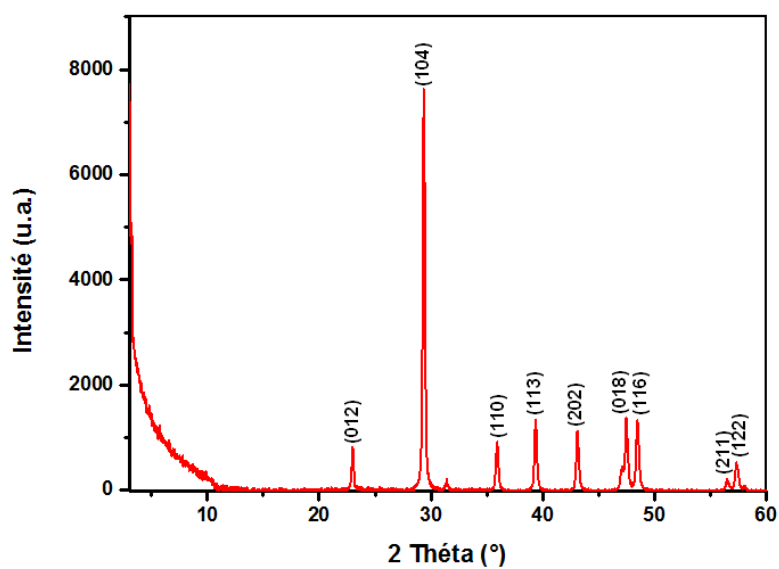


Figure IV.41: DRX CaCO_3 traitée

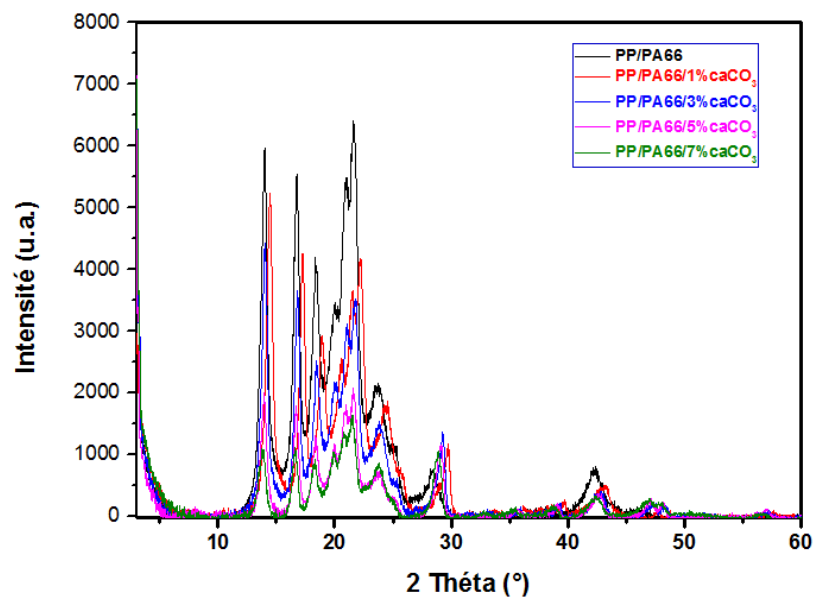


Figure VI.42: Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/nano-CaCO₃) brute

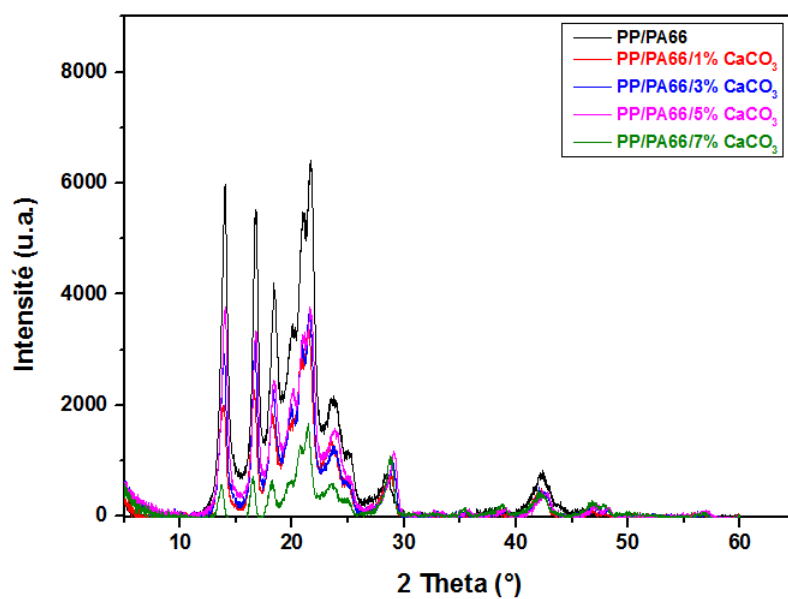


Figure VI.43: Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/nano-CaCO₃) modifiés

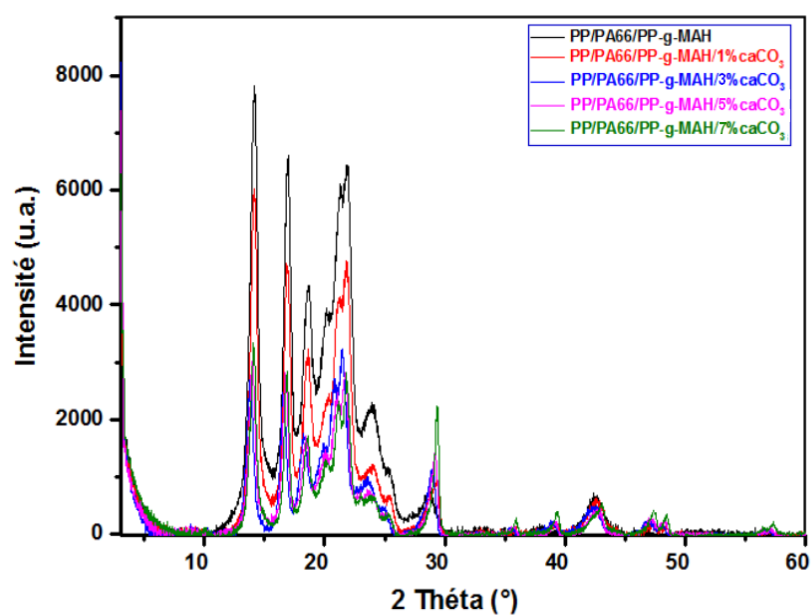


Figure VI.44: Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/nano-CaCO₃) brute

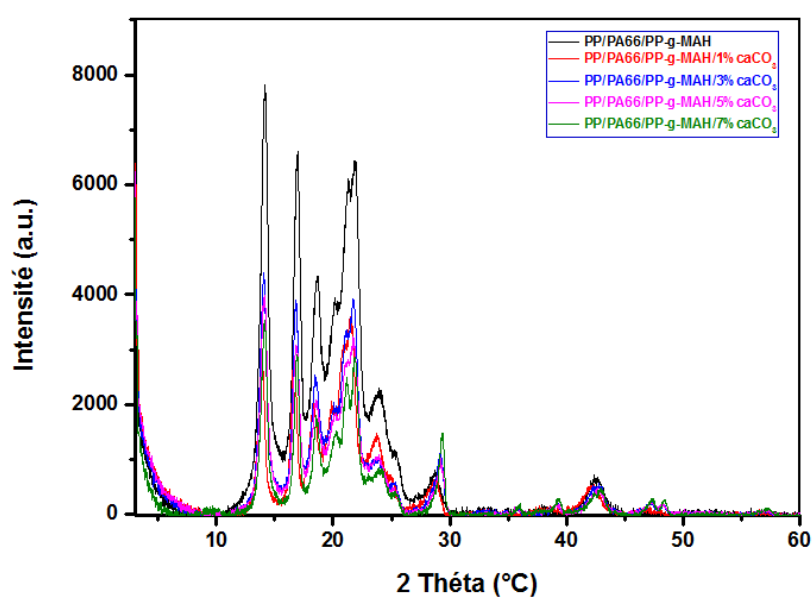


Figure VI.45: Diffractogrammes des nanocomposites (PP/PA66/PP-g-MAH/nano-CaCO₃) modifiés

Tableau IV.15: Variation du taux de cristallinité des différents nanocomposites par DRX

Matériaux	Cristallinité totale X (%)
PP	57.10
PA66	35.10
PP/PA66	18.90
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	48.94
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	54.12
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	70.22
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	69.77
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	60.70
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	57.35
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	46.90
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	79.54
PP/PA66/PP-g-MAH	43.73
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	52.71
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	61.31
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	60.10
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	64.61
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	54.27
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	52.71
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	49.39
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	60.74

Tableau IV.16: Variation de la taille des cristaux des différents nanocomposites par DRX

Matériaux	Taille des cristaux (nm)
PP	0.360
PA66	0.363
PP/PA66	6.415
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	0.314
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	0.336
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	5.006
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	6.461
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	0.541
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	0.447
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	2.448
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	0.442
PP/PA66/PP-g-MAH	5.110
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	0.319
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	0.367
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	0.376
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	0.391
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	0.407
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	0.406
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	0.336
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	0.312

IV.14.ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

INDICE DE FLUIDITE (MFI)

L'indice de fluidité est une mesure de la fluidité des polymères à l'état fondu. Un **MFI** élevé (viscosité faible) indique que les deux homopolymères sont non-miscibles avec l'un à l'autre a été corrélée avec la présence de dislocation réduite et l'adhérence faible. Les **Figures IV.46, IV.47 et IV.48** montrent les représentations graphiques de l'indice de fluidité en fonction des différents composites et les **Tableaux IV.17 et IV.18** récapitules les valeurs calculées.

Le mélange incompatible (**PP/PA66**) présente une fluidité importante a cause de l'absence interactions entre les deux phases. Le mélange compatibilisé montre un **MFI** inférieur (viscosité élevée) par rapport au mélange incompatible (**PP/PA66**), le compatibilisant assure une meilleure continuité entre le **PP** et **PA66** et bonne adhésion interfaciale. L'addition des nanocharges de **CaCO₃** fait diminué l'**MFI** et par conséquence augmentation de la viscosité, cette augmentation est plus remarqué avec la charge

modifiée surtout avec le taux de **5%** ce ci est le résultat d'une bonne dispersion au sein de la matrice (réaction entre l'acide stéarique et **PA66**).

La présence du compatibilisant et de la charge peut causée une baisse significative des valeurs du MFI. Ce résultat est attribué à l'effet du compatibilisant qui développe principalement des interactions entre le **PP** et le **PA66** (groupe amine du **PA66** et la fonction carbonyle du **MAH** sur le **PP**) et peut être aussi avec les nanocharges, dans ce dernier cas, l'explication est plus complexe a cause de la présence de plusieurs constituants dans le système (**PP**, **PA66**, **PP-g-MAH** et **CaCO₃** traitée avec l'acide stéarique), en plus de l'interaction physique, principalement, la liaison d'hydrogène, comme a été rapporté [Duv94, Ver07]. Ce ci va avec la littérature, ainsi dire que la formation et la stabilisation de la phase dispersée dans les mélanges compatibilisés est le résultat d'un équilibre des forces rhéologiques et des forces interfaciales [Fel96, Bao05]. Le copolymère formé in-situ **PP-co-PA66** se concentre à l'interface augmentant ainsi le frottement interfaciale des mélanges compatibilisés par rapport à ceux non-compatibilisés; cela est une autre explication de l'augmentation de la viscosité et par conséquent un **MFI** moindre.

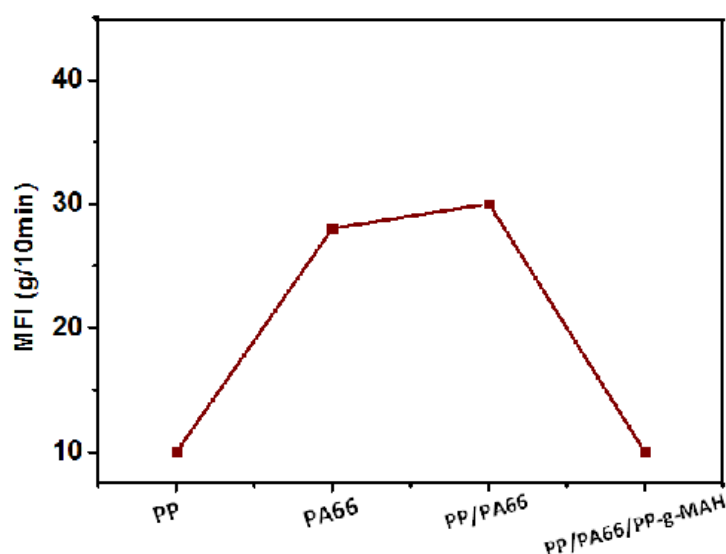


Figure IV.46: Effet d'incorporation du compatibilisant PP-g-MAH sur l'indice de fluidité (PP/PA66)

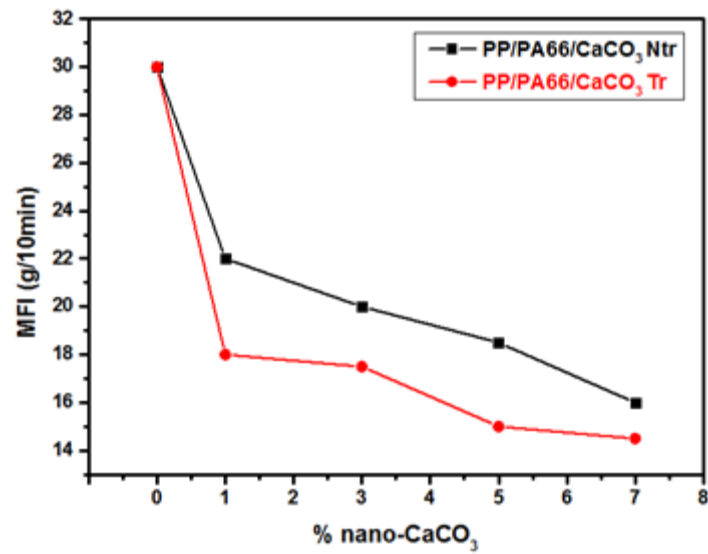


Figure IV.47: Effet d'incorporation des nano-CaCO₃ brute et traitée sur l'indice de fluidité du mélange (PP/PA66)

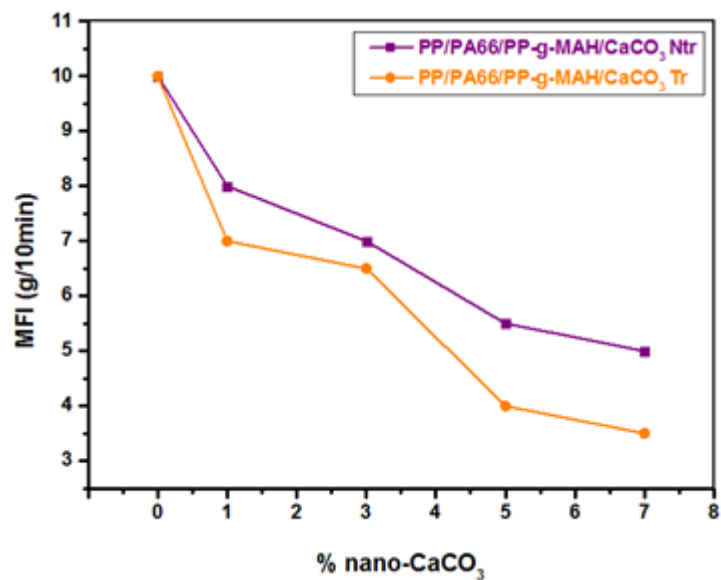


Figure IV.48: Effet d'incorporation des nano-CaCO₃ brute et traitée sur l'indice de fluidité du mélange (PP/PA66/PP-g-MAH)

Tableau VI.17: Variation de l'indice de fluidité des composites (PP/PA66) et (PP/PA66/CaCO₃)

Mélanges	Indice de fluidité (MFI)
PP	10
PA66	28
PP/PA66	30
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Ntr	22
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Ntr	20
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Ntr	18.5
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Ntr	16
PP/PA66/ 1% CaCO ₃ Trt	18
PP/PA66/ 3% CaCO ₃ Trt	17.5
PP/PA66/ 5% CaCO ₃ Trt	15
PP/PA66/ 7% CaCO ₃ Trt	14.5

Tableau IV.18: Variation de l'indice de fluidité des composites (PP/PA66/PP-g-MAH) et (PP/PA66/PP-g-MAH/ CaCO₃)

Mélanges	Indice de fluidité (MFI)
PP	10
PA66	28
PP/PA66	30
PP/PA66/PP-g-MAH	10
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Ntr	8
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Ntr	7
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Ntr	5.5
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Ntr	5
PP/PA66/PP-g-MAH/ 1% CaCO ₃ Trt	7
PP/PA66/PP-g-MAH/ 3% CaCO ₃ Trt	6.5
PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO ₃ Trt	4
PP/PA66/PP-g-MAH/ 7% CaCO ₃ Trt	3.5

IV.15.ETUDE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), et de la nature des interfaces. Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau [Sun92, Lee00, Cha13].

Les types de morphologies souvent rencontrées dans ce genre de mélange, sont des structures nodulaires, fibrillaires ou co-continues. Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir des applications ciblées, par exemple, les structures nodulaires auront principalement des propriétés aux chocs exacerbés, alors que les structures co-continues seront plutôt utilisées pour des propriétés de conduction (une des phases est alors chargée d'un composant conducteur percolant). En réalité, un certain nombre de paramètres doit être pris en compte tel que le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité qui sont eux-mêmes gouvernés par le temps de malaxage ou de résidence dans l'extrudeuse, de l'intensité du malaxage reliée au gradient de cisaillement, de la composition du mélange (fraction volumique) et de la température.

Les principaux effets de la modification de l'interface sur la morphologie d'un mélange non miscible sont la réduction de la taille des particules ainsi que leurs distributions [Sco91]. Cette réduction de la taille des particules est liée aux deux phénomènes: diminution de la tension interfaciale et réduction du phénomène de coalescence. En effet, Willis et al. [Wil90] ont montré que si les interactions à l'interface sont suffisamment fortes, la taille des particules peut être indépendante de la composition.

Lors de la recherche bibliographique, nous avons montré que la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les charges brute et fonctionnalisées de taille nanométrique et la matrice (PP/PAGE) a polaire et la nécessité d'introduire un agent compatibilisant interagissant avec ces deux composés et un niveau plus au moins moyen entre la même matrice et les charges de taille nanométriques vue leurs large surface spécifique causée par leurs très petite taille qui leurs permettent de former une fine et homogène distribution et plus de contact entre les particules et la matrice comparativement au micro charges qui réduisent le contact entre les particules et la matrice ce qui provoque l'initiation de craquelures (défauts). Les nanocharges ont la capacité d'occuper de sites dans la matrice. Généralement, cet agent compatibilisant est le Polypropylène greffé anhydride maléique polaire PP-g-MAH. Les chaines PP-g-MAH polaire peuvent interagir avec celles de la mêmes nature que la matrice par inter diffusion et/ou co-cristallisation.

IV.15.1.MORPHOLOGIES DES MELANGES NON COMPATIBILISES

Les morphologies obtenues pour les mélanges (PP/PA66) en absence de l'agent compatibilisant sont présentés sur la **Figure IV.49**. La morphologie est nodulaire, c'est à dire une dispersion de la phase minoritaire PA66 sous forme de nodules dans la matrice PP, la morphologie est de type matrice/phase dispersée. Cette observation est expliquée par la forte tension superficielle vraisemblablement liée à l'immiscibilité des phases constituant le mélange.

Les nodules de grande taille permettent de minimiser l'énergie interfaciale (produit de la tension interfaciale par l'aire de contact) entre les deux matériaux, bon nombre d'entre elles sont arrachées, laissant à la place des cavités. Les nodules dispersés présentent des vides à l'interface, c'est l'exemple type d'une décohésion interfaciale (mauvaise adhésion ou rupture interfaciale adhésive).

D'autre part, la morphologie obtenue montre que le mélange présente un faciès de rupture plus ou moins fragile.

En absence du compatibilisant, la morphologie du mélange présente deux phases distinctes du fait de la tension interfaciale élevée existant entre les deux phases. La coalescence en l'absence d'interaction favorables entre le polypropylène et le polyamide est favorisée [Roe02].

Les **Figures IV.50** et **IV.51** représentent les morphologies des mélanges (PP/PA66) en présence de 5% de nano- CaCO_3 non traitée et traitée par l'acide stéarique. D'après la littérature, on a constaté qu'il ya une différence de morphologie suite à l'effet de la taille micro et nano- CaCO_3 [Sch19], la majorité des composites formulés à partir des nanocharges ont un effet meilleur que celui formulés avec les micro charges, par absence ou peu de cavités, les nano particules se trouvent noyées dans la matrice, ce ci a été expliquer par la bonne adhésion interfaciale entre les nano particules et la matrice par formation d'une interface rigide.

Dans le cas du mélange formulé à partir de CaCO_3 non traitée, les observations montrent que l'échantillon présente une structure grossière avec un faciès de rupture fragile, l'agrégation des nanoparticules de CaCO_3 brute est due vraisemblablement à l'absence du traitement (absence d'interactions), ce qui provoque de fortes interactions particule/particule. Dans le cas du mélange contenant le CaCO_3 modifiée avec l'acide

stéarique, la micrographie montre des zones moins agglomérées suite au traitement apporté aux nanocharges lui permettra de développer de liaisons avec la matrice et plus précisément avec **PAGG** ce qui conduit à une dispersion meilleure avec formation d'une interface rigide (**mécanisme 2**) responsable de la diminution de la résistance aux chocs, les particules traitées tendent donc à se regrouper et à former des agrégats de tailles moyennes. Ce ci montre que la présence de l'acide stéarique sur la surface des particules diminue la tension interfaciale. Dans le travail de **Ashraf et al** [Ash18], ont montré par des équations empiriques la méthode de calcul de la taille, et des l'agréations.

Dans les cas mélanges renforcés par les particules **CaCO₃**, la dispersion des nano charges dans la matrice (**PP/PAGG**) est fonction de traitement appliqué sur la surface de la charge, du procédé de mise en œuvre et du taux de charge [Wan06].

Zhang et al [Zha05] dans le cas des mélanges (**PP/EOC**) (copolymère-Ethylen-Octen), l'adhésion entre la matrice et les particules est bonne avec les **CaCO₃** à écorce acide stéarique comparativement à des nano-**CaCO₃** non traitées.

En effet, l'énergie libre de la surface est plus importante dans le cas des nanocharges non traitées ce qui minimise les interactions charge/polymère. En effet, avec les fonction **-COOH**, on peut avoir formation de liaisons hydrogène entre les particules acide stéarique en surface des nano-**CaCO₃**.

Mnif [Mni08] dans son étude sur deux nanocharges de **CaCO₃** traitées par l'acide stéarique, la première avec un ration d'enrobage de (1,5 mg/m²), la deuxième avec un ratio de (1,1mg/m²) sur un système (**PP/EPR**)/5% **CaCO₃**, il a trouvé que dans le 1^{er} cas, la taille des agrégats était environ 1 à 2 µm, alors que pour le 2^{ème} cas, la taille des agrégats était comprise entre 3-12 µm.

Bonse et al [Bon16] ont étudié l'effet des micro et nano-**CaCO₃** sur le comportement morphologique du composite **PAG/CaCO₃**, cette étude a dévoilé à partir des micrographies **MEB** des nanocomposites avec des amas de formes sphériques régulières tandis que les micrographies des composites élaborés avec les micro-**CaCO₃** ont montrés des agglomérats de formes aiguilles et flocons et d'autres formes dans certaines conditions.

IV.15.2.MORPHOLOGIES DES MELANGES COMPATIBILISES

L'introduction de la charge traitée dans la matrice a montré une diminution de certaines propriétés mécaniques entre autre la résistance aux chocs, pour cela nous avons penser a améliorer la compatibilisation par l'introduction du compatibilisant **PP-g-MAH** qui réagit d'une part avec le **PP** et d'autre part avec **PA66**.

La plupart des travaux publiés comparant les mélanges non compatibilisés aux mélanges compatibilisés, constatent une réduction de la taille des particules de la phase dispersée ainsi qu'un affinement de la distribution des tailles, ce que les auteurs justifient par la réduction de la tension interfaciale.

Il reste cependant à démontrer lequel de ces deux phénomènes à le plus d'influence sur la stabilisation de la morphologie.

L'introduction des compatibilisants dans les mélanges, à pour objectif:

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

En effet, pour que la compatibilisation soit efficace, l'agent de couplage interfacial doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases afin d'interagir avec les constituants du mélange. Dans ce cas, un phénomène très important doit être pris en considération, celui de la diffusion des agents interfaciaux à l'interface des phases. L'existence d'une telle structure va conduire à une meilleure dispersion de la phase minoritaire mais surtout à la stabilisation de la morphologie du mélange.

Les **Figures IV.52** et **IV.53** présentent les morphologies des mélanges (**PP/PA66/PP-g-MAH/CaCO₃**) non traitée et traitée en surface par l'acide stéarique.

Les résultats montrent clairement, notamment aux magnitudes élevées, des particules de charge plus au moins agglomérées. Nous observons principalement sur les faciès de rupture du mélange élaboré à partir de **CaCO₃** brute des nodules de formes

irrégulières (agglomérats de particules de charge). Cette dispersion est due aux fortes interactions développées entre les particules primaires .

Une explication possible à ce résultat serait la présence de l'anhydride maléique qui est vraisemblablement hydraté en acide. Ce dernier va former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles en surface de la nano charge brute ce qui va entraîner l'agglomération des particules plus importants qu'en absence de **PP-g-MAH**.

L'introduction du compatibilisant **PP-g-MAH** au sein du nanocomposite (**PP/PA66/CaCO₃**) traitée améliore la morphologie après avoir était présentée par un fasciés de rupture fragile dans la nanocomposite sans compatibilisant à un faciès de rupture plus au moins ductile ce qui améliore considérablement la résistance aux chocs.

Néanmoins d'un point de vue qualitatif, la distribution des nodules et des particules de charge en taille et en volume semble plus régulière et mieux dispersés.

[Tab07] a étudié le composite à base de (**PP/PEBD/micro CaCO₃**) traité par un organisilane. L'étude de la MEB montre une fragilisation de l'ensemble de faciès de rupture et mauvaise dispersion des micro charge brute même dans le cas du traitement par l'organosilane en absence du compatibilisant, cette mauvaise dispersion est due aux fortes interactions particules-particules au dépond d'interactions particule-matrice résultant de l'incapacité des micro charge a occuper des site dans la matrice a cause de l'étroitement de la surface spécifique de la charge de taille microscopique.

Les clichés réalisés sur les mélanges (**PP/PA66/PP-g-MAH**) sans charge représentés par la **Figure IV.54**, un affinement de la morphologie est constaté après l'ajout du compatibilisant **PP-g-MAH**, la dispersion sera la plus fine et les domaines séparés peuvent à peine être distingués aux rapports utilisés. **PP-g-MAH** semble également causer l'adhérence accrue: Les domaines sont irréguliers et plus petits que dans le mélange sans compatibilisant. Les particules pseudo-sphériques ne sont plus observables dans les micrographes à cette échelle d'observation, et il est difficile de distinguer les phases continues de celles dispersées ce qui permet d'obtenir un faciès de rupture ductile avec une meilleurs dispersion des différents constituants du mélange qui reflète directement sur l'amélioration de la résistance aux chocs citée lors de l'étude des propriétés mécaniques. Le phénomène de compatibilité peut être induit par un troisième composant, qui agira chimiquement de part et d'autre avec les deux phases.

La présence du compatibilisant **PP-g-MAH** agit comme un émulsifiant, réduit la taille des nodules de la phase minoritaire **PA66**, et renforce l'interface entre les nodules et la matrice (phase majoritaire PP), Cela se traduit au niveau microscopique par une structure plus fine et plus régulière.

Les clichés du **MEB**, montrent que l'adhérence du compatibilisant supprime la coalescence des phases est confirmée d'autres méthodes précédemment accomplies, comme la **DSC** et la spectroscopie **IRTF**, suggérant la formation d'un copolymère à l'interface.

Une meilleure dispersion et une adhérence inter-phasique améliorée suite à la formation du copolymère de type: **PP-co-PA66** par la réaction de l'anhydride maléique avec les groupes amines d'extrémité de **PA66** pendant le mélangeage à l'état fondu c'est à dire que certaines particules de **PA66** avaient adhérentes à la phase continue PP par le billet du compatibilisant.

On a rapporté dans la littérature que le copolymère formé est situé à l'interface entre les deux phases avec la pénétration complète de celles-ci, même avec des faibles taux de greffage d'anhydride maléique sur la chaîne polymérique du **PP** [Zit08]. On a observé des morphologies semblables, notamment par Holsti et al [Hol92] pour des mélanges du polyamide 6 et du polypropylène compatibilisés avec du polypropylène greffé par anhydride. En outre ce comportement est en accord avec les études rapportées ailleurs [Reo02, Tan96, Abd13].

Certains auteurs [Li01] ont montré que l'ajout du compatibilisant permet de diminuer la taille des nodules de la phase **PA66**, et la cohésion entre les nodules et la matrice est largement améliorée. Ce ci se traduit par l'absence de nodules extraits lors de la rupture et par la présence de fibrilles entre les nodules et la matrice. Zeng et al [Zen02] ont noté une très forte adhésion interfaciale entre le **PP** et **PA66** lors de l'ajout du **PP-g-MAH**. Ce ci améliore considérablement la compatibilité du **PP** et **PA66**. Roeder et al [Roe07] ont également étudié l'influence du **PP-g-MAH** et montrent une amélioration de l'adhésion interfaciale résultant de la création de la liaison covalente entre le groupe anhydride du **PP-g-MAH** et le **PA66**.

Vanmarck et al [Van17] ont étudié l'effet des nano charge CaCO_3 sur le comportement (PEHD/PP) compatibilisé par PP-g-MAH, l'introduction de ce dernier a amélioré considérablement la morphologie par une dispersion fine et efficace.

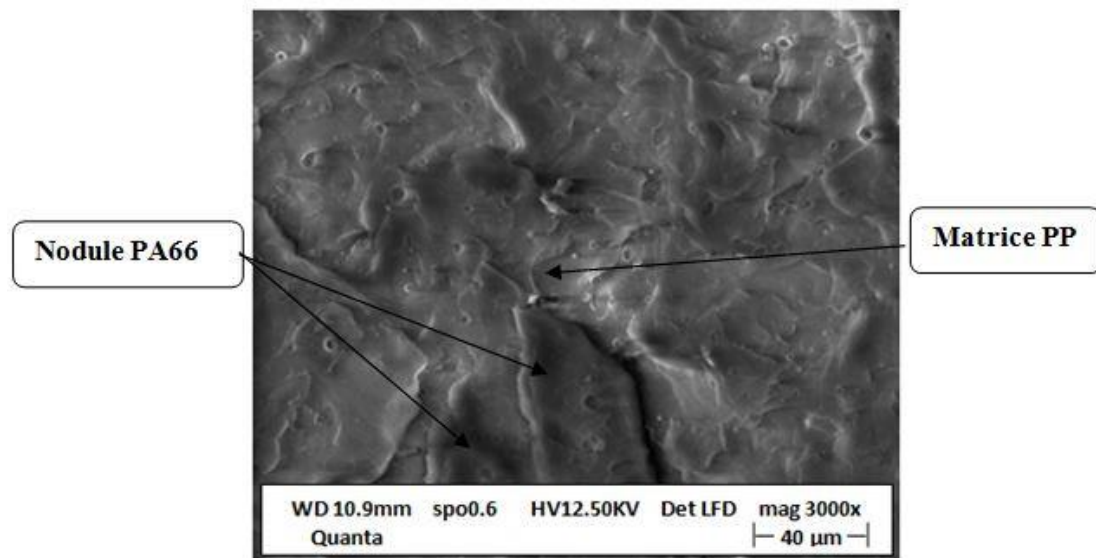


Figure IV.49 : Morphologie des mélanges (PP/PA66) (x3000)

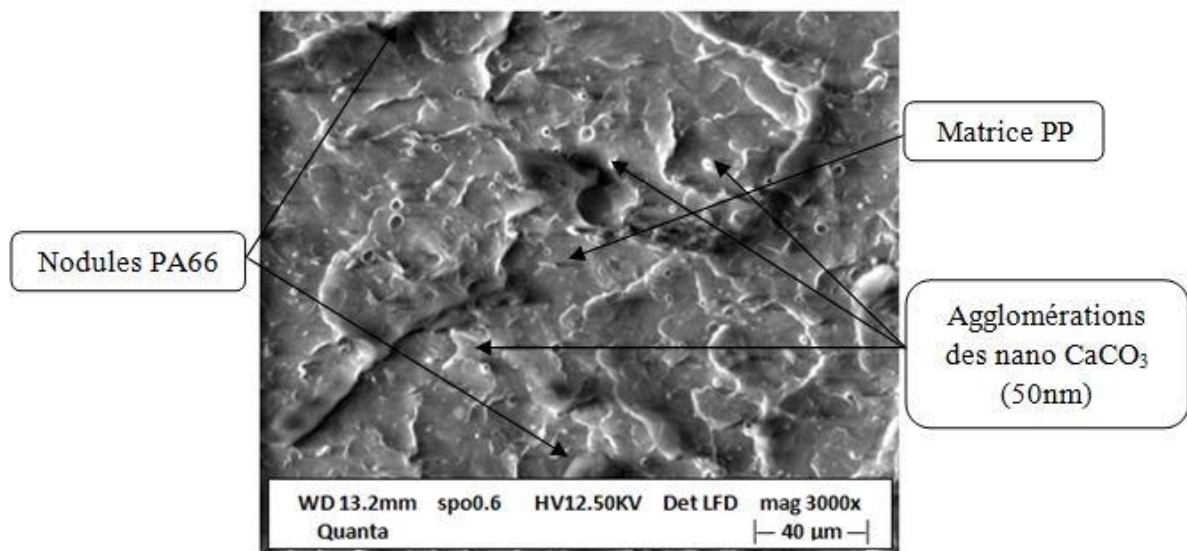


Figure IV.50: Morphologie des mélanges PP/PA66/5% CaCO_3 brute (x3000)

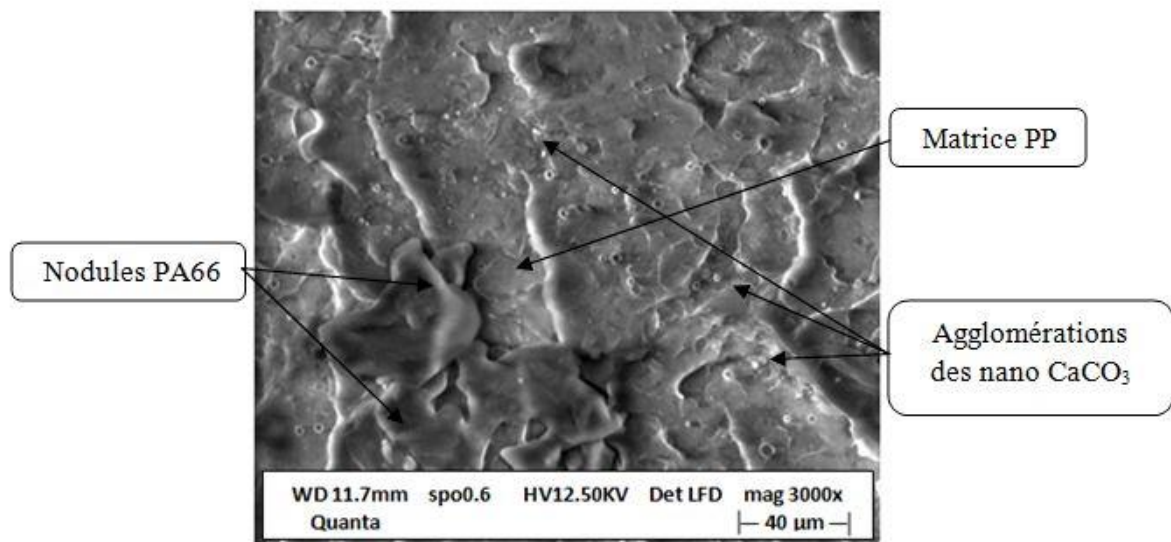


Figure IV.51: Morphologie des mélanges PP/PA66/5% CaCO₃ traitée (x3000)

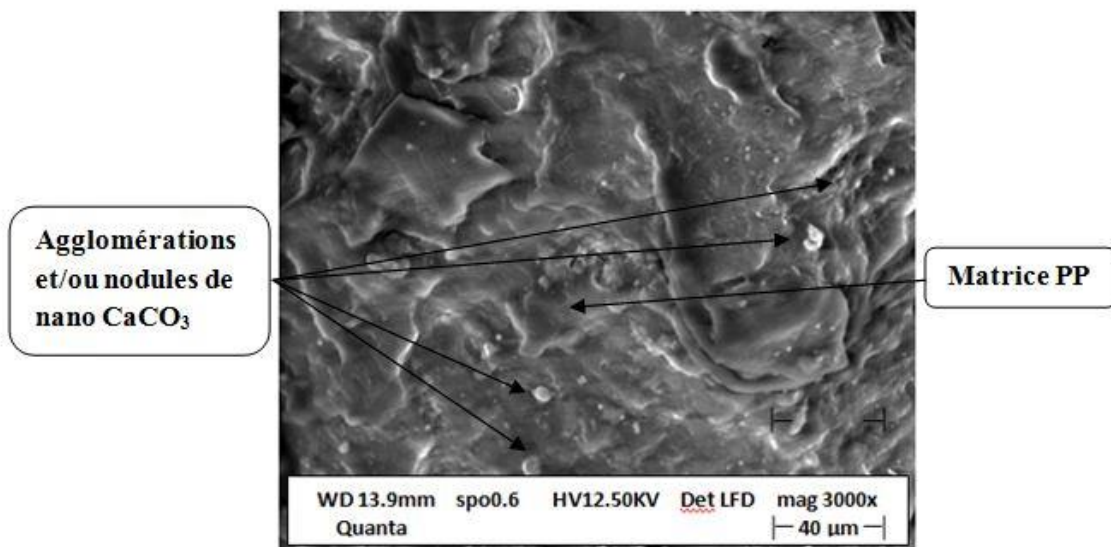


Figure IV.52: Morphologie des mélanges PP/PA66/PP-g-MAH/ 5% CaCO₃ brute (x3000)

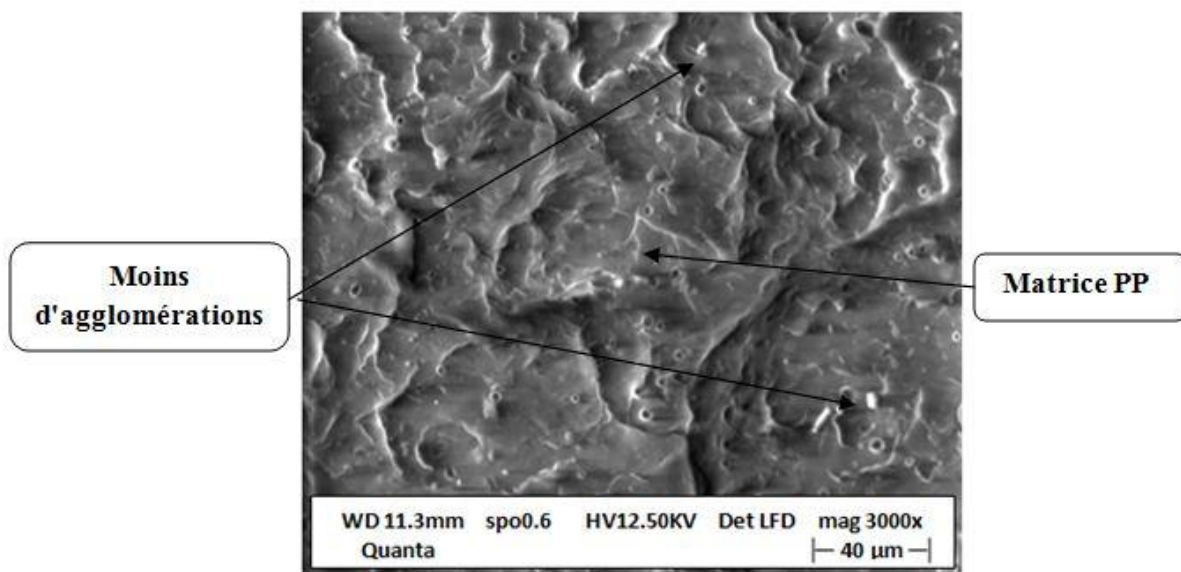


Figure IV.53: Morphologie des mélanges PP/PA66/PP-g-MAH /5% CaCO₃ traitée (x3000)

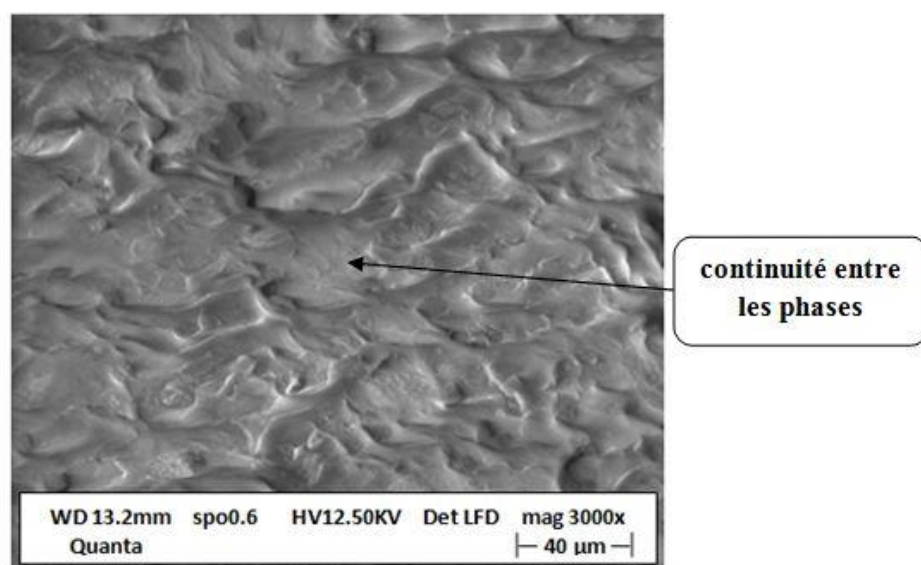


Figure IV.54: Morphologie des mélanges PP/PA66/PP-g-MAH (x3000)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Mos98** MOSHEV R., «General theory and application to particulate composites». **Polymer**, 1998, 29, 5689-5692.
- Rus88** RUSSELL K., « Grafting of maleic anhydride to n-eicosane ». **Journal of Polymer Science**, 1988, 26, 2273-2280.
- Bah11** BAHLOULI S., «Contribution à la compatibilisation des mélanges polyoléfines/charges». **Thèse de Magister**: UFA-SETIF, 2011, 25-35.
- Gha15** GHADAMI A., KARIMI H., «Synthesis and Characterization of Polyamide-66/Calcium Carbonate Composites». **Polymer**, 2015, 49, 63-78.
- Lem11** LEMANY D., and SOULESTIN J., « Nanocomposites based on Polypropylene /Polyamide: effect of nano clay on morphological and mechanical properties». **Thèse de Doctorat**: 2008: UP-Poitier-France, 95-99.
- Mof06** MOFFOK S., «Compatibilisation des mélanges PA/PP par le polypropylene gréffé anhydride maléique PP-g-MAH». **Thèse de Magister**: UMB-Boumerdes, 2006, 75-85.
- Zit08** ZITOUNI S., «Etude des propriétés des mélanges composites a base de polypropylène/PP-g-MAH/ Polyamide 66 renforcé par les fibres de verre, influence de la modification interfaciale». **Thèse de Doctorat**: UFA-Sétif, 2008, 160-165 .
- Osm02** DSM S., «Surface treatment of calcite with Fatty Acids: Structure and properties of the Organic nano layer». **Polymer**, 2002, 14, 4408-4415.
- Zha10** ZHAO F., and LAU R ., «Preparation and characterization of coverage controlled CaCO₃ nanoparticles ». **Journal of Colloids and Interfaces Science**, 2010, 345, 168-173.
- Hua07** HUANG Z., and HE Q., « Template-directed one-step synthesis of flowerlike porous carbonated hydroxyapatite spheres ». **Journal of Applied Polymer Science**, 2007, 33s, 141-143.
- Don00** DOONERS M., and HEYWOOD E ., «Amorphous calcium carbonate stabilized by poly(propylene imide) dendrimers». **Polymer Engineering and Science**, 2000, 18, 1937-1938.
- Shi10** SHI C., and LAZEERI R., «On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium ». **Polymer**, 2010, 26, 8474-8482.
- Chel0** CHEN X., and ZU Y., «Colloids and Surfaces ». **Journal of American Chemistry Society**, 2010, 353, 97-103.
- Tho93** THOMAS M., and MISRA M., «Adsorption of Organic-Compounds on Carbonate Minerals .1. Model Compounds and Their Influence on Mineral Wettability». **Polymer**, 1993,109, 201-213.
- Puk90** PUKANSZKY B., and FEKETE B., «Particle break up and coalescence in heterogeneous PP/EPDM/Blend: effect of particle size on some mechanical properties». **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications**, 1990, 15, 253-262
- Puk91** PUKANSZKY B., «Influence of reaction on the ultimate tensile properties». **Journal of Applied Polymer Science**, 1991, 15, 31-38.
- Puk92** PUKANSZKY B., and TUDES F., «Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/CaCO₃ composites». **Journal of New Polymeric Materials**, 1992, 3, 205-211.
- Nie94** NIELSEN C., «Mechanical Properties of Polymers and Composites». **Polymer**, 1994, 10, 115-120.
- Mai92** MAITI S., «Mechanical Properties of iPP». **Journal of Applied Polymer Science**, 1992, 42, 3101-3110.
- Mit85** MITSUISHI K., and KODAMA S., «Mechanical properties of polypropylene filled by CaCO₃ ». **Journal of Engineering Sciences**, 1985, 25, 1063-1073.
- Sed12** SEDAGHI M., and ESFANDIARI A., «The effects of Micro and Nano CaCO₃ on the Rheological and physico/Mechanical behavior of an SBS/ CaCO₃ composites». **Journal of Materials and technology**, 2012, 46, 695-702.
- Schl9** SCHLICKMANN K., and HOWARTH J., « Effect of The Incorporation of Micro and Nanoparticles of Calcium Carbonate in Poly (Vinyl Chloride) Matrix for Industrial Application». **Journal Materials Research**, 2019, 22, 1590-1598.

- Bou04** BOUKARD S., «Développement des formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nano structuration par la gestion des interactions physico-chimiques par le procédé de mise en œuvre dans le fondu». **Thèse de Doctorat**: INSA-LYON, 2004.
- Man18** MAD G., HE B., GUO W., HUA L., and YANG Q., «Effects of Nano-CaCO₃ Content on the Crystallization, Mechanical Properties, and Cell Structure of PP Nanocomposites in Microcellular Injection Molding». **Journal of Polymer**, 2018, 10, 1160.
- Wan06** WANG ., and SUN J., «Influence of compounding route on the properties of polypropylene/ nano- CaCO₃ - Ethylene-propylene-diene terpolymer tercomponent composite». **Journal of Polymer Science**, 2006, 99, 2268-2272.
- Moh16** MOHSENZADEH R., and NEZHAD K., «Experimental studies on the durability of PA6-PP-CaCO₃ nanocomposite gears ». **Journal of Science and Technology**, 2016, 95, 147-157.
- Jia05** JIANG L., and LAM C., «Strengthening acrylonitrilebutadiene- styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate ». **Journal of Polymer**, 2005, 46, 243-252.
- Ahn16** AHN Y., JEONHENEPALLI T., PARK JH., AHN J and HAN C., «Effects of modified LDPE on physico-mechanical properties of HDPE/CaCO₃ composites». **Korean Journal Chemistry Engineering**, 2016, 33(11), 2258-2266.
- Zhu03** ZHUIDERDUIN W., and WESTZAAN C., «Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles». **Journal of Polymer**, 2003, 44, 261-275.
- Dub97** DUBNIJOVA L., «Interactions Polymer/charge». **Journal of Polymer Engineering and Science**, 1997, 37, 287-304.
- Kim08** KIM H., and PARK B., «Mechanical properties and thermal stability of poly(Lactides)/ calcium carbonate composites». **Journal of Applied Polymer Science**, 2008, 109, 3087-3092.
- Lam09** LAM T., and HUANG D., «Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites». **Journal of Materials Science and Engineering**, 2009, 501, 87-93.
- Yan10** YANG Q., and GUO Z., « The Effect of Oragno-Montmorillonite on the Compatibility and Properties of Nylon 66/Polypropylene Blend». **Journal of applied polymer science**, 2010, 115, 3697-3704.
- Tiw11** TIW L., and PAUL L., «Effect of organoclay on the morphology, phase stability and mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends» **Polymer**, 2011, 52, 1141-1154.
- Vo07** VO L., and GIANNELIS E., « compatibilizing Poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 Blends with Nanoclay » . **Journal of macromolecules**, 2007, 40, 8271-8276.
- Bou04** BOUREMEL C., «Etude du comportement mécanique et morphologique des mélanges à base de PP/PEBD avec une charge minérale». **Thèse de Magister**: UFA-SETIF, 2004, 65-66.
- Bou09** BOUFASSA S., «Etude des relations morphologie-propriétés des composites hybrides polymère-charge minérale: application au renforcement mécanique du mélange PP/PEHD». **Thèse de Magister**, UFA-SETIF, 2009, 45-51.
- Xi14** XIA M., and YAO Z., «Potential bio-filler: The substitution effect of furfural modified clam Shell for carbonate in polypropylene». **Journal of Composite materials**, 2014, 10, 6-7.
- Abol18** ABUELFETTOH AH., ELSAWEY A., MOTAWIE AM., and EID AL., «Study of Some Polypropylene Nanocomposite Properties». **Egyptian Journal of Chemistry**, 2018, 61(5), 825-842.
- Her19** HERNANDEZ Y., LOZANO T., A. MORALES-CEPEDA A., F. NAVARRO-PARDO F., ANGELES M., MORALES-ZAMUDIO M., MELO-BANDA J., SANCHEZ M., MARTINEZ-COLUNGA G., and F., RODRIGUEZ F., «Stearic acid as interface modifier and lubricant agent of the system: Polypropylene/calcium carbonate nanoparticles ». 2019. **Journal of Engineering Sciences**, 59, 279-285.
- Yan20** YAN K., GUO W., MAD H., YANG K., and MENG Z., «Investigation on Foamed PP/Nano-CaCO₃ Composites in a Combined in-Mold Decoration and Microcellular Injection Molding Process». **Polymer**, 2020, 12: 363-378.
- Sal09** SALMA H., «Compatibilisation of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer/kaolin composites: the effect of maleic anhydride grafted-polypropylene». **Journal of Physical Science**, 2009, 20, 99-107.
- Tan04** TANG Y., Hu R., ZHANG R., and WANG Z., «Investigation into poly(propylene)/clay/calcium carbonate nanocomposites». **Macromolecular Materials and Engineering**, 2004, 289, 191-197.

- Sed12** SEDAGHI M., and ESFANDIARI A., «The effects of Micro and Nano CaCO₃ on the Rheological and physico/Mechanical behavior of an SBS/ CaCO₃ composites». *Journal of Materials and technology*, 2012, 46, 702-710.
- Sch19** SCHLICKMANN K., and HOWARTH J., « Effect of The Incorporation of Micro and Nanoparticles of Calcium Carbonate in Poly (Vinyl Chloride) Matrix for Industrial Application». *Journal Materials Research*, 2019, 22, 1598-1600.
- Nek14** NEKHAMANURAK., «The influence of micro-/nano-CaCO₃ on thermal stability and melt rheology behavior of poly (lactic acid)». *Journal of Materials Science and Engineering*. 2014, 56, 118-128.
- Bor05** BORDES M., «Elaboration de composites a base de CaCO₃ precipite». *Journal of polymer engineering science*. 2005, 41, 10-12.
- Kou13** KOUINI B., «Study of composite PP/PA66/nano clay». *Thèse de Doctorat :UAB-Béjaia*, 2013,112-113.
- Lam14** LAM T., HOANG D., and QUANG S., «Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites». *Journal of Materials Science and Engineering*. 2009, 50, 87-93.
- Dil02** DI LORENZO L., ERRICO M., and AVELLA A., «Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites». *Journal of Materials Science*. 2002, 37, 2351-2358.
- Zeb04** ZEBARJAD S., and TAHANI M., «Influence of fillers particle on deformation and fracture mechanism of iPP». *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, 155, 1459-1460.
- Kol96** KOLARIK J., and LEDNICKI F., «Phase structure of ternary composites consisting of PP/elastomer/filler». *Polymer*. 1990, 31, 201-202.
- Sou15** SOUDMAND BH., and SHELESH-NAZHAD K., «Experimental Investigation on the Mechanical Properties of Co-Polypropylene/GF/CaCO₃ Hybrid Nanocomposites». *Journal of Composites*. 2015, 58(3), 454-460
- Flo98** FLORES A., and AURREKOECHEA J., «Micro hardness-structure correlation of IP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content», *Journal of colloid Polymer Science*, 1998, 276, 786-793.
- Gad15** GHADAMI A., and GHADAM., «Influence of CaCO₃ micro- and nano-particles on the structure and properties of Nylon-66 ». *Journal of Bulgarian Chemical*, 2015, 47, 19-34.
- Kus08** KUSMOND Z., ISHAK M., and CHOW W., «Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites», *European Polymer Journal*, 2008, 44 ,1023–1039.
- Cha02** CHANG C., and WU J., « Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites». *Polymer* , 2002, 43,2981–2994.
- Des07** DESHANE C.,YUANG Q., and MISRA L., «On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate Nanocomposite». *Journal of Materials Science and Engineering*, 2007, 41, 452-453.
- Mis05** MISHRA S., and SONAWANE S., «Studies on characterization of nano CaCO₃ prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO₃ composites». *Journal Polymer Science*, 2005, 43, 107-113.
- Zeb04** ZEBARJAD S., and TAHANI M., «Influence of fillers particle on deformation and fracture mechanism of iPP». *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 155, 1459-1460.
- Sch19** SCHLICKMANN K., and HOWARTH J., «Effect of The Incorporation of Micro and Nanoparticles of Calcium Carbonate in Poly (Vinyl Chloride) Matrix for Industrial Application». *Journal Materials Research*, 2019, 22, 1601-1602.
- Kol90** KOLARIK J., and LEDNICKI F., «Phase structure of ternary composites consisting of PP/elastomer/filler». *Polymer*, 1990, 31, 203-204.
- Zha97** ZHANG X., and LI J., «Crystallization behavior of poly (propylene)/Polyamide 1010 blends using poly (propylene- graft glycidyl) methacrylate as compatibilizer». *Journal of macromolecules*, 1997, 2481, 89-100.
- Zou11** ZOUKRAMI F., HADDAOUI N., BAILLY C.,SCLAVONS M., and LEGRAS M., «Elongation and shear flow behavior of calcium carbonate filled low density polyethylene: Effect of filler particle size, content, and surface

- treatment». *Journal of applied polymer science*, 2011, 123: 257-266.
- Hed06 HEDICKE K., WITTICH H., and MEHLER C., «Effect of CaCO₃ in behavior of PP/EPR». *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 571.
- Liu07 LIU Y., CUI F., and GUAN Y., «Study of properties of PP/nanoclay». *Macromolecules*, 2007, 40, 6283.
- Pai08 PAID R., and PILLAI S., « Nanoparticles of amorphous calcium carbonate by mini emulsion: synthesis and mechanism ». *Crystals Engineering*, 2008, 10, 865-875.
- Ann12 ANNIRUDHDHA C., and MISHRA S., « Rheological, Thermal and Mechanical Properties of Nano-Calcium Carbonate (CaCO₃)/ Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Core-Shell Nanoparticles Reinforced Polypropylene (PP) Composites». *Journal of Macromolecules*, 2012, 13, 13233-13234.
- Mis12 MISHRA S., and SHIMPI G., «Ultrasonic-assisted synthesis of nano-BaSO₄ and its effect on thermal and cross-linking density of epoxy nanocomposites». *Macromolecules*, 2012, 20, 44.
- Bar87 BARTOSIEWICZ L., and KELLY C., «Microstructural analysis of homo and copolymer extrusions verified with complimentary techniques». *Advanced in Polymer technologies*, 1987, 7, 21-28.
- Kha96 KHAREH A., and MITRA A., «Effect of CaCO₃ on the crystallization of behavior of PP». *Journal of Materials science*, 1996, 31, 5691-5702.
- Kha14 KHAN I., and AMIR H., « Micro and nano Calcium carbonate filled rubber composites and nanocomposites». *Journal of Composites*, 2014, 8, 468-484.
- Tan04 TANG Y., HU R., and ZHANG A., « Study of ternary composite PP/PA6/nano clay». *Journal of fictionalization of polymer*, 2004, 45, 5317.
- Xia02 XIAO H., and QIU W., « Study of behavior composite PP/PA6/OMT». *Journal of Macromolecule Materials and Engineering*, 2002, 287, 515.
- Duv94 DUVALL J., SELLITTI C., and MYERS A., «Interfacial Effects Produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizer». *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52, 207-216.
- Fel96 FELLAHI S., FAVIS B., and FISA B., «morphological stability in injection-molded high-density polyethylene/polyamide-6 blends», *Polymer*, 1996, 13, 615-2626.
- Ver07 VERMANT J., CECCIA S., DOLGOVSKI M., MAFFETONE P., and MACOSKO C., «Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology », *Journal of Rheology*, 2007, 51, 429-450.
- Bao05 BAOUZ T., and FELLAHI S., «Interfacial Modification of High Density Polyethylene/Glass Fibbers Reinforced and Non Reinforced Polyamide 66 Blends», *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 1748-1756.
- Sun92 SUNDARARAJ U., and MACOSKO C., «Morphology development in polymer blends». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1992, 181, 1814-1823.
- Lee00 LEE J., and HAN C., «Evolution of polymer blend morphology during compounding in a Twin-screw extruder». *Polymer*, 2000, 41, 1799-1815.
- Cha13 CHATTERJEE A., and MISHRA S., «Rheological, thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate (CaCO₃)/poly methyl methacrylate (PMMA) core-shell nanoparticles reinforced polypropylene (PP) composites », *Journal Macromolecules*, 2013, 21(5), 474-483.
- Sco91 SCOTT C., «Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending». *Polymer Bulletin*, 1991, 26, 341-348.
- Wil90 WILLIS J.M., and FAVIS B.D., «Effect of mixing history on phase morphology of a poly alloy and poly blend ». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1990, 30, 1073-1080.
- Sch19 SCHLICKMANN K., and HOWARTH J., «Effect of The Incorporation of Micro and Nanoparticles of Calcium Carbonate in Poly (Vinyl Chloride) Matrix for Industrial Application». *Journal Materials Research*, 2019, 22, 1602-1604.
- Asr18 ASHRAF MA., PENG W., ZARE Y., and RHEE KY., «Effects of Size and Aggregation/ Agglomeration of Nanoparticles on the Interfacial/Interphase Properties and Tensile Strength of Polymer Nanocomposites». *Nano Express*, 2018, 214(13), 3-7.
- Wan06 WANG X., and SUN J., «Influence of the compounding route on properties of PP/CaCO₃ /EPDM composites». *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99, 2268-2272.
- Zha05 ZHANG L., and LI C., «Toughness mechanism of PP/elastomer/filler composite». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 2005, 18, 73-80.

- Mni08** MNIF N., «Elaboration et caractérisation de mélanges complexe à base de polypropylène en vue de son éco conception et de son recyclage dans les véhicule hors usage », **Thèse de Doctorat**: INSA-Lyon, 2008, 45-76.
- Bon16** BONSE B., and MOLINA M., «Effect of Calcium Carbonate Particle Size and Content on Polyamide 6 Processing and Properties». **AIP Processing**, 2016, 30, 1779-1785.
- Tab07** TABET H., «Elaboration et caractérisation d'un matériau hybride organique-inorganique: influence de l'interface sur les performances des composites à matrice thermoplastique». **Thèse de Magister**: UFA-SETIF, 2007, 56-60.
- Zit08** ZITOUNI S., «Etude des propriétés des mélanges composites a base de PP/PA66/fibre de verre, influence de la modification interfaciale». **Thèse de Doctorat**: UFA-SETIF, 2008, 181-185.
- Hol92** HOLSTI R., and SEPPALA J., «Effects of Compatibilizer on the Properties of Polyamide/ Polypropylene Blends». **Journal of Polymer Engineering**, 1992, 32, 868-877.
- Reo02** ROEDER J., «Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains». **Polymer Testing**, 2002, 21, 821-825.
- Tan96** TANG T., LEI A., and HUANG B., «Studies of morphology and crystallization of polypropylene/polyamide 12 Blends». **Journal of Polymer**, 1996, 37, 3219-3226
- Abd13** N.C. ABDUL RAZAK, I.M. NUWA IM., A. HASSAN A., and SAMSUDIN SA., «Effects of compatibilizer on mechanical properties of PET/PP blend». **Journal of Composite Interfaces**, 2013, 20(7), 507-515.
- Li01** Li H., « Polymer blends of sPS-PA6 compatibilized by sulfonated syndiotactique polystyrene ». **European Polymer Journal**, 2001 ,38, 1255-1263.
- Zen02** ZENG N., «Study on the microstructures and mechanical behavior of compatibilizer polypropylene/polyamide-6 blends». **Polymer International**, 2002, 51, 1439-1447.
- Reo02** ROEDER J., «Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains ». **Polymer Testing**, 2002, 21, 825-827.
- Van17** VANDERMARK A., LEROY L., and GAUCHER V., «Influence of Fatty Chain Length and Starch Composition on structure and properties of Fully Substituted Fatty Acid Starch Esters». **Carbohydrate Polymers**, 2017, 12,23-32.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux développés dans le cadre de ce travail de Doctorat, portent sur l'amélioration et la compréhension des différentes propriétés, morphologique, thermiques, structurales, rhéologiques et mécaniques d'une nouvelle classe de matériaux multiphasiques.

Pour cela, nous avons considéré des mélanges de polymères car ils possèdent de meilleurs en jeux de propriétés que les composés pris séparément. De plus, les nanocomposites constituent actuellement une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux. Ceci a été démontré pour ce qui concerne la tenue thermique et mécanique par exemple. De ce seul point de vue, ils représentent donc un intérêt pour leurs utilisation dans des secteurs où des performances mécaniques et de tenue en température sont exigées.

Cependant, l'expérience acquise sur les nanocomposites montre que le gain de rigidité produit par l'incorporation d'une phase rigide de taille nanométrique est contrebalancé par l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à la propagation de fissures dans le matériau.

Afin de profiter pleinement de l'effet renforçant des charges de fort module, il convient d'augmenter les interactions entre le renfort et la matrice. Cela passe, soit par un traitement de surface du renfort, soit par l'ajout d'un tiers corps appelé agent compatibilisant qui va favoriser le couplage matrice/renfort. Mais si les nanocomposites ont les propriétés thermomécaniques désirées, l'ajout d'un renfort s'accompagne en général d'une diminution de la résistance aux chocs. L'incorporation d'un compatibilisant préformé de type **PP-g-MAH** est potentiellement la solution à ce problème car grâce à cette association, de nouveaux matériaux présentant une grande versatilité de caractéristiques peuvent être fabriqués. Cela dépend du choix des composés et principalement de la qualité des interfaces renfort-matrice.

Notre objectif dans ce travail est de contribuer à évaluer l'intérêt que peuvent apporter l'incorporation des nanocharges de carbonate de calcium (de taille **50 nm**)

nanométrique et du compatibilisant **PP-g-MAH** dans les mélanges (**PP/PA66**), c'est à dire mélanger le polypropylène et le polyamide 66 est d'avoir un mélange qui possède, à la fois, une résistance aux températures élevées, conférée par le polyamide 66, et une bonne capacité de traitement, conférée par le polypropylène.

Dans cette optique, une étude bibliographique approfondie à d'abord permis de montrer les différentes techniques déjà développées pour la compatibilisation des systèmes étudiés et d'introduire la méthodologie originale de compatibilisation envisagée dans ce mémoire.

Le premier volet de ce travail a porté sur l'étude et la mise au point de la synthèse d'agent compatibilisants par greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène ainsi que la fonctionnalisation du carbonate de calcium par traitement par un acide gras à savoir l'acide stéarique. La molécule a été choisie dans le but d'assurer le couplage covalent entre les différentes phases en présence. Puis, une dernière partie sera consacrée à la réalisation proprement dite des matériaux multiphasiques et à leur caractérisation.

La deuxième partie de ce travail a été précisément consacré à la mise en évidence de la compatibilisation et du renforcement par analyse des différentes propriétés morphologique, thermiques, structurales, rhéologiques et mécaniques des mélanges élaborés.

Le troisième volet s'articule sur l'effet de la taille de la charge "**nano**" qui se caractérise par une grande surface spécifique et une taille fine lui permettra d'occuper beaucoup de sites dans la matrice polymérique comparativement aux charges microscopiques. Ces avantages influent positivement sur les différentes propriétés.

Dans une première étape de l'étude, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation du polypropylène. La méthode de greffage employée repose sur l'utilisation de l'anhydride maléique comme monomère de greffage en présence d'un amorceur radicalaire tel que le peroxyde de dicumyle. L'étude de la structure par **IRTF** et la détermination de la masse moléculaire ont permis d'établir les mécanismes réactionnels mise en jeu. Les résultats ont été discutés en mettant l'accent sur l'importance de quelques réactions secondaires pouvant intervenir lors du greffage (coupure de chaînes).

La caractérisation de la charge a permis de mettre en évidence les propriétés du traitement de surface appliqué au carbonate de calcium. Le caractère acide de l'acide stéarique combiné aux conditions d'imprégnation choisies ont conduit à des structures complexes en surface des nanoparticules. Les résultats obtenus par **(IRTF)** montrent la formation de structures polymérisées et compactes à la surface des nano carbonate de calcium. Les évolutions observées lors des analyses thermiques **(ATG)** ont permis de mettre en évidence un gradient de structure de plus en plus complexe liée aux particules nanoscopiques.

La formation et les propriétés des zones interfaciales sont décrites en considérant les différentes propriétés entre autre les propriétés mécaniques en traction et aux chocs. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion des nano-**CaCO₃** au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale et la phase organique.

L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation du nan-**CaCO₃** nanoscopique sur les propriétés des mélanges et d'autre part, de mettre en évidence le rôle de la compatibilisation sur les propriétés de la région interfaciale. Il ressort de cette étude que les propriétés mécaniques sont influencées par la morphologie obtenue. La présence de la charge traitée par l'acide stéarique et de la phase polymérique **PAGG** engendre un accroissement de la contrainte et du module et une forte diminution de la déformation et de la résistance aux chocs. Pour corriger ce problème l'agent compatibilisant **PP-g-MAH** est ajouté afin d'accroître la résistance aux chocs.

Les essais de **DSC** et de **DRX** ont montrés l'effet de nucléation des nano-**CaCO₃** par l'augmentation du taux de cristallinité, la température de fusion et de cristallisation.

L'étude microscopique a mis en évidence la complexité de ces mélanges de polymères pour lesquels la morphologie est fortement affectée par un grand nombre de paramètres.

Ce travail, qui n'est une fin en soi, peut s'inscrire dans une étude plus globale pour laquelle quelques perspectives de recherche peuvent être proposées.

Comme travaux futurs, il serait intéressant d'utiliser d'autres agents compatibilisants. Le greffage d'autres groupements polaires sur les polyoléfines tels que le di-éthyle maléate (**DEM**), le glycidyl méthacrylate (**GMA**) et le méthacrylate de méthyle (**MMA**) pourraient permettre l'obtention de bons agents interfaciaux. Dans un autre ordre d'idée, il serait souhaitable de développer la compatibilisation in-situ de nos mélanges par extrusion réactive.

Afin de décrire au mieux les effets liés à l'interface, il pourrait s'avérer intéressant d'envisager une étude rhéologique à l'état fondu ainsi qu'une analyse approfondie des propriétés mécaniques aux faibles déformations dans le but de comprendre les effets synergiques renforts/polymères.

Enfin, nous proposons pour une poursuite potentielle de ce travail d'envisager une étude par résonance magnétique nucléaire (**RMN**). Elle se révèle être une technique de choix pour l'analyse des interfaces dans les systèmes multiphasiques à charges particulières. En effet, les spectres **RMN** sont susceptibles de nous fournir des informations sur la composition chimique de la zone interfaciale et sur la mobilité des espèces qui s'y trouve.

RESUME

Le présent travail porte sur l'effet de l'incorporation d'une charge minérale nanométrique à savoir le carbonate de calcium brute et traitée sur les comportements thermique, mécaniques et morphologiques des systèmes composites. L'objectif est de combiner à la fois les avantages d'une charge renforçante et du compatibilisant PP-g-MAH. Il s'agit d'aboutir à des matériaux ayant des propriétés mécaniques élevées aussi bien en terme de rigidité qu'en terme de ductilité et de résistance aux chocs. La stratégie est d'améliorer la compatibilité en utilisant d'agents interfacial et des particules minérales modifiées en surface et de profiter pleinement des avantages des deux polymères (le Polypropylène et le polyamide 66). Le choix de l'agent de couplage a été fait dans le but de créer des sites actifs superficiels sur les particules minérales capables de former des liaisons intenses avec la matrice polymérique.

L'investigation a porté sur des composites à base de (PP/PA66), initialement incompatibles et de particules de carbonate de calcium (CaCO_3) nanométriques traitées par un l'acide stéarique. Le but étant d'étudier les relations entre la morphologie et les propriétés thermique, structurales et mécaniques des composites. L'étude du dépôt de l'agent de couplage sur la surface du carbonate de calcium a été faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La caractérisation a permis de mettre en évidence le traitement appliqué à la surface du solide, cette même technique nous a permis de tirer des informations concernant la localisation des groupements des différents mélanges étudiés. L'étude des propriétés mécaniques montrent des comportements typiques des matériaux hybrides organique-inorganique, l'introduction de la charge modifiée et non modifiée a permis d'améliorer la rigidité des composites. En outre l'utilisation des compatibilisants ont permis d'améliorer l'adhésion interfaciale des phases en présence en donnant des propriétés mécaniques supérieures à celles des mélanges purs. L'étude par analyse thermogravimétrique (ATG) montre le déplacement des températures du début et de fin de dégradation vers les hautes température améliorant ainsi les propriétés barrières contre le feu. L'analyse (DRX) et (DSC) révèlent au augmentation de la cristallinité provenant de l'effet de nucléation qu'apporter les particules de nano CaCO_3 . L'étude microscopique montre que quelle que soit la nature du mélange la morphologie est toujours grossière, la phase minoritaire est sous forme de nodules dispersée dans la phase continue. Le renforcement de l'interface par les agents compatibilisants et la charge modifiée se traduit au niveau microscopique par une structure plus fine et plus régulière.

Mots clés: Polypropylène, Polyamide 66, nanocomposites, compatibilisant, carbonate de calcium, interface nanocomposites.

ABSTRACT

The present work investigates the effect of the incorporation of a surface treated and without treatment of mineral filler on the mechanical, morphological and thermal behavior of composite systems (PP/PA66). The objective is to combine at the same time the advantages of a reinforcing filler and compatibilizer. It is a question of leading to materials having high mechanical properties as well in terms of rigidity as in terms of ductility and impact resistance. The strategy is to improve compatibility by using interfacial agent on mineral particles modified on the surface (stearic acid). The investigation of the linking coupling agent on the particles of calcium carbonate was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterisation has revealed the effect of the treatment applied to the surface of the solid. The study of mechanical properties such as tensile strength and impact strength show typical as hybrid materials. The introduction of the modified and not modified filler has allowed to improve rigidity of composites. In addition, the use of compatibilisant has allowed to improve interfacial adhesion of the phases in presence by giving mechanical properties higher than those of the pure mixtures. The microscopic study shows that whatever the nature of the mixtures, the morphology is always coarse, the minority phase is in the form of nodules dispersed in the phase continue. the reinforcement of the interface by agents compatibilisants and modified filler results at the microscopic level by a finer and more regular structure.

Key words: Polypropylene, Polyamide 66, nanocomposites, compatibilizer, calcium carbonate, interface.

ملخص:

يركز هذا العمل على تأثير دمج مادة الحشو المعدنية النانومترية (كربونات الكالسيوم الخام والمعالجة) على السلوكيات الحرارية والميكانيكية والصرفية للأنظمة المركبة. والهدف من ذلك هو الجمع بين مزايا مادة الحشو ومتوافق PP-g-MA وذلك لتحقيق مواد ذات خصائص ميكانيكية عالية سواء من حيث الصلابة أو من حيث الليونة ومقاومة الصدمات. تتمثل الإستراتيجية في تحسين التوافق باستخدام عوامل بينية وجزيئات معدنية معدلة سطحية والاستفادة الكاملة من مزايا البولييمرتين (بولي بروبيلين وبولي أميد 66). تم اختيار عامل الاقتران بهدف إنشاء مواقع نشطة سطحية على الجزيئات المعدنية قادرة على تكوين روابط قوية مع مصفوفة البولييمر. ركز البحث على المركبات القائمة على (PP / PA66) ، غير المتوافقة مبدئياً ، والجسيمات النانوية لكربونات الكالسيوم (CaCO_3) المعالجة بكمض دهني. لهدف هو دراسة العلاقات بين الشكل والخواص الحرارية والهيكلية والميكانيكية للمركبات. تم إجراء دراسة ترسب عامل الاقتران على سطح كربونات الكالسيوم بواسطة مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR). سمح التوصيف بإبراز المعالجة المطبقة على سطح المادة الصلبة ، وقد سمحت لنا هذه التقنية نفسها بالحصول على معلومات تتعلق بموقع مجموعات المخاليط المختلفة المدروسة. أظهر دراسة الخصائص الميكانيكية والسلوكيات النموذجية للمواد الهجينة العضوية وغير العضوية. تظهر الدراسة التي أجريت بواسطة التحليل الحراري الوزني (TGA) التحول في درجات الحرارة من بداية ونهاية التدهور إلى درجات حرارة عالية ، وبالتالي تحسين خصائص الحاجز ضد الحريق. كشف التحليل (DRX) و (DSC) عن الزيادة في التبلور الناتج عن تأثير التنوي الذي تجلبه جزيئات كربونات الكالسيوم النانوية. تظهر الدراسة المجهرية أنه مهما كانت طبيعة الخليط ، فإن التشكل دائماً ما يكون خشناً ، ومرحلة الأقلية تكون في شكل عقيدات مشتتة في المرحلة المستمرة.

الكلمات المفتاحية: بولي بروبيلين ، بولي أميد 66 ، المركبات النانوية ، المتوافق ، كربونات الكالسيوم ، الواجهة