REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DE THECNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : **Génie des polymères**

Par
BAHLOULI SAFIEDDINE

THEME

Contribution à la compatibilisation des mélanges polyoléfines/Charge: Contrôle des propriétés par la gestion des interactions physico-chimiques au niveau de l'interface

Soutenu le :08/06/2011

Devant la commission d'examen :

Président :	N. HADDAOUI	**Professeur**, Université Ferhat ABBAS, Sétif
Rapporteur :	R. DOUFNOUNE	**Professeur**, Université Ferhat ABBAS, Sétif
Examinateurs :	B. DJELLOULI	**Professeur**, Université Ferhat ABBAS, Sétif
	M.T. BENANIBA	**Professeur**, Université Ferhat ABBAS, Sétif

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1 : Morphologie des mélanges (a) particulaires de 1 dans 2, (b) bicontinue, (c) particulaires de 2 dans 1

FIGURE I.2 : Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce actives en surface d'un mélange

FIGURE I.3 : Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique

FIGURE I.4 : Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface

FIGURE I.5 : Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence

FIGURE I.6 : Fraction surface de phase dispersée en fonction du volume de (PEHD + élastomère) induit

FIGURE I.7 : Illustration schématique de la morphologie des particules composites PEP-PEHD dans les mélanges ternaires à matrice PP : structure cœur-écorce

FIGURE I.8: Structure chimique (a) du polypropylène et (b) du polyéthylène

FIGURE I.9 : Mécanisme général du greffage radicalaire de cycles anhydride maléique sur du polypropylène.

FIGURE I.10 : Mécanisme de greffage proposé par Heinen

FIGURE I.11 : Mécanisme de greffage proposé par De Roover

FIGURE II.1 : Mécanisme de couplage polymère /charge par l'intermédiaire d'un organosilane

FIGURE II.2 : Réactivité chimique d'un organosilane (1) Hydrolyse et (2) condensation d'un organosilane

FIGURE II.3 : Mécanismes général de l'hydrolyse d'un organosilane

FIGURE II.4 : Catalyse acide de l'hydrolyse

FIGURE II.5 : Catalyse basique de l'hydrolyse

FIGURE II.6 : Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane (1) réaction d'oxolation, (2) d'alcoxolation

FIGURE II.7 : Mécanisme de couplage des molécules de silanes avec la charge

FIGURE III .1 : Micrographes SEM des échantillons fracturés (a,b) PP , (c,d) PP-MOX et (e,f) PP-Col

FIGURE III.2 : Micrographes TEM (a) PE05, (b) PE20, (c) PP20 et (d) PE20M

FIGURE III.3 : Micrographes SEM du composite ternaire PP /EPDM/SiO_2 (a) A-SiO_2, seule étape ; (b) A-SiO_2, deux étapes ; (c) B-SiO_2 seule étape ; (d) B-SiO_2 deux étapes

FIGURE III.4 : Micrographes SEM du composite ternaire PP-g-MAH/EPDM/SiO_2 (a) A-SiO_2, seule étape ; (b) A-SiO_2 deux étapes ; (c) B-SiO_2 seule étape ; (d) B-SiO_2 deux étapes

FIGURE III.5 : La résistance à l'impact des différents composites PP-g-MAH/EPDM/SiO_2 préparés par les deux méthodes de transformation

FIGURE III.6 : Micrographes TEM des composites (A) PEHD-SiO_2, (B) PEHD-SiO_2 -VTES, (C) PEHD-SiO_2 -PTMS et (D) PEHD-SiO_2 -HDTMS

FIGURE III.7 : Courbe force-Déplacement (Essai de traction)

FIGURE III.8 : Courbes 'perte en masse-Température' (ATG) des nanocomposites chargés par 5% en poids de

différentes silices

FIGURE III.9 : Observations par TEM des nanocomposites renforcés par (a) 5.1 %, (b) 10.8 % de silice

FIGURE III.10 : Spectres isochrones du PBMA renforcé par 5.1 %, 10.8 %, 17.2 % en volume de silice

FIGURE III.11 : Observations par (AFM) des composites renforcés par 15 % en volume de silice avec ou sans TEPST

FIGURE III.12 : La morphologie de PP/PEHD (a) sans compatibilisant (b) avec compatibilisant

FIGURE III.13 : Diminution du rayon de volume moyen des mélanges PP/PEHD (80/20) avec l'ajout de différents compatibilisants (EPDM, EVA et SEBS)

FIGURE III .14 : Spectre de relaxation de PP/PEHD (80/20) compatibilisé avec 10% d'EPDM

FIGURE III.15 : Micrographes de PP/PEHD avec $CaCO_3$ (a) non traité, (b) traité avec le Lica 12

FIGURE III.16 : Micrographes optiques du composite PP/SiO_2 préparé (a) mélangeur interne, (b) extrusion suivi par injection

FIGURE IV.1 : Principales voies de décomposition du peroxyde de dicumyle

FIGURE IV.2 : Modification chimique de la surface de la silice par la Silquest A-174

FIGURE IV.3 : Description de la méthodologie expérimentale

FIGURE IV.4: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction

FIGURE IV.5 : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs

FIGURE V.1 : Spectres Infrarouge du (a) Polypropylène et du (b) Polypropylène greffé anhydride maléique

FIGURE V.2 : Spectres Infrarouge du (a) Polyéthylène basse densité et du (b) Polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique

FIGURE V.3 : Thermogrammes ATG des polyoléfines pures et des polyoléfines greffées anhydride maléique

FIGURE V.4 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de polyoléfines greffées en comparaison avec les polyoléfines pures

FIGURE V.5 : Exploitation de la courbe d'évolution du couple résistant dans le temps lors de la réaction PEBD-g-MAH/A-174 lors des essais en malaxeur

FIGURE V.6 : Courbes de variation du couple dans le temps lors des réactions en malaxeur du Silquest A-174 avec les polyoléfines greffées anhydride maléique

FIGURE V.7 : Possibilité de réaction polyoléfine greffée anhydride maléique-Silquest A-174

FIGURE V.8 : Spectres infrarouge du mélange PP-g-MAH/Silquest A-174 (a) Silquest A-174 (b) PP-g-MAH (c) PP-g-MAH/Silquest A-174 malaxage pendant 10 min. (d) 15 min. et (e) 20 min

FIGURE V.9 : Spectres infrarouge du mélange PEBD-g-MAH/Silquest A-174 (a) Silquest A-174 (b) PEBD-g-MAH (c) PEBD-g-MAH/Silquest A-174 malaxage pendant 10 min. (d) 15 min. et (e) 20 min

FIGURE V.10 : Spectres infrarouge (a) Silquest A-174 pur, (b) Silice non modifiée et (c) Silice modifiée

FIGURE V.11 : Courbes ATD et ATG de la silice brute

FIGURE V.12 : Courbes ATD et ATG de la silice traitée avec le Silquest A-174

FIGURE V.13 : Evolution de la contrainte et de la déformation à la rupture des mélanges compatibilisés PEBD/EPDM

FIGURE V.14 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PEBD/EPDM/Silice non traitée

FIGURE V.15 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PEBD/EPDM/Silice traitée

FIGURE V.16 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PEBD/EPDM/Silice

FIGURE V.17 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges PP/EPDM compatibilisés

FIGURE V.18 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PP/EPDM/Silice non traitée

FIGURE V.19 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PP/EPDM/Silice traitée

FIGURE V.20 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/EPDM/Silice

FIGURE V.21 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/PEBD

FIGURE V.22 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice non traitée

FIGURE V.23 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice traitée

FIGURE V.24: Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés

FIGURE V.25 : Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés PEBD/EPDM/Silice

FIGURE V.26 : Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés PP/EPDM/Silice

FIGURE V.27 : Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice

FIGURE V.28 : Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges PEBD/EPDM/Silice

FIGURE V.29 : Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges PP/EPDM/Silice

FIGURE V.30 Positionnement d'un copolymère à l'interface du mélange en fonction de sa microstructure (a) copolymère à bloc ; (b) copolymère statistique

FIGURE V.31 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges PEBD/EPDM/Silice.

FIGURE V.32 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges compatibilisés PEBD/EPDM/Silice.

FIGURE V.33 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges PP/EPDM/Silice

FIGURE V.34 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges compatibilisés PP/EPDM/Silice

FIGURE V.35 : Variation de la résistance aux chocs des mélanges PP/PEBD/Silice

FIGURE V.36 : Morphologie des mélanges (a) PEBD/EPDM, (b) PP/EPDM et (c) PP/PEBD

FIGURE V.37 : Morphologie des mélanges (d) PEBD/EPDM/PEBD-g-MAH et (e) PEBD/EPDM/PEP (x800 et x3000)

FIGURE V.38 Morphologie des mélanges (f) (PP/PEBD) et (g) (PP/PEBD)/EPDM (x800 et x3000)

FIGURE V.39 : Morphologie des mélanges (h) (PP/PEBD)/PEP et (i) (PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH (x800 et x3000)

FIGURE V.40 : Morphologie des Mélanges (j) PEBD/EPDM, (k) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 non traité et (l) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 traité (x800 et x3000)

FIGURE V.41 : Morphologie des Mélanges (m) PEBD/EPDM/PEBD-g-MAH, (n) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 non traité/ PEBD-g-MAH et (o) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 traité/PEBD-g-MAH (x800 et x3000)

FIGURE V.42 : Morphologie des Mélanges (p) PEBD/EPDM/PEP, **(q)** PEBD/EPDM/3 % SiO_2 non traité/PEP et (r) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 traité/PEP (x800 et x3000)

FIGURE V.43 : Morphologie des Mélanges (s) (PP/PEBD), (t) (PP/PEBD)/3% SiO_2 non traité et (u) (PP/PEBD)/3% SiO_2 traité (x800 et x3000)

FIGURE V.44 : Morphologie des Mélanges (v) (PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH (w) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 non traité/ PP-g-MAH/PEBD-g-MAH et (x) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 traité/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH (x800 et x3000)

FIGURE V.45 : Morphologie des Mélanges (γ) (PP/PEBD)/EPDM, (z) (PP/PEBD)/3 % SiO2 non traité/EPDM et (α) (PP/PEBD)/3 % SiO2 traité/EPDM (x800 et x3000)

FIGURE V.46 : Morphologie des Mélanges (β) (PP/PEBD)/PEP, (γ) (PP/PEBD)/3 % SiO2 non traité/PEP et (θ) (PP/PEBD)/3 % SiO2 traité/PEP (x800 et x3000)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Exemples de réactions chimiques classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères immiscibles

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

Tableau II.1 : Données caractéristiques en RMN ^{29}Si et IR de différents types de silanols de surface et des ponts siloxanes

Tableau III.1 : Données DSC des échantillons

Tableau III.2 : Propriétés mécanique des échantillons

Tableau III.3 : Données obtenues lors de l'analyse calorimétrique différentielle des nanocomposites

Tableau III.4 : Les propriétés mécaniques des polyoléfines et des composites polyoléfines/silice

Tableau III.5 : Références et formulation des échantillons étudiés

Tableau III.6 : Propriétés mécaniques de PP/PEHD/nf-EPR/$CaCO_3$

Tableau IV.1 : Les caractéristiques physiques du polypropylène.

Tableau IV.2 : Les caractéristiques physiques du polyéthylène basse densité

Tableau IV.3 : Les caractéristiques physiques de l'éthylène-propylène

Tableau IV.4 : Les caractéristiques physiques du copolymère éthylène-propylène

Tableau IV.5 : Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique

Tableau IV.6 : Les principales caractéristiques physico-chimique de la silice

Tableau IV.7 : Les caractéristiques physiques types du Silquest A-174

Tableau IV.8 : Les températures des trois zones de l'extrudeuse sélectionnées pour la fonctionnalisation des polymères

Tableau IV.9 : Les caractéristiques du mélangeur à deux cylindres et les conditions opératoires de préparation des mélanges maîtres

Tableau IV.10 : Les caractéristiques de l'extrudeuse monovis et les conditions opératoires de préparation des nanocomposites

Tableau IV.11 : Composition des mélanges à matrice PP/EPDM

Tableau IV.12 : Composition des mélanges à matrice PEBD/EPDM

Tableau IV.13 : Composition des mélanges à matrice PEBD/PP

Tableau IV.14 : Les conditions de mélangeage utilisées pour l'étude de la réaction agents de couplage/polymères greffés anhydride maléique

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

Tableau V.2 : Températures de fusion, de cristallisation et taux de cristallinité des polymères greffés en comparaison avec les polymères purs

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

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

Tableau V.5 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PEBD/EPDM

Tableau V.6 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PEBD/EPDM renforcés par la silice

Tableau V.7 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/EPDM

Tableau V.8 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/EPDM renforcés par la silice

Tableau V.9 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PEBD

Tableau V.10 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PEBD renforcés par la silice

Tableau V.11 : Propriétés aux chocs des mélanges PEBD/EPDM

Tableau V.12 : Propriétés aux chocs des mélanges PP/EPDM

Tableau V.13 : Propriétés aux chocs des mélanges PP/PEBD

Tableau V.14 : Propriétés aux chocs des mélanges PEBD/EPDM renforcés par la silice

Tableau V.15 : Propriétés aux chocs des mélanges PP/EPDM renforcés par la silice

Tableau V.16 : Propriétés aux chocs des mélanges PP/PEBD renforcés par la silice

SOMMAIRE

DEDICACES i

REMERCIEMENTS ii

LISTE DES FIGURES iv

LISTE DES TABLEAUX x

SOMMAIRE xii

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I. LES MELANGES DE POLYMERES 5

I.1. Introduction 5

I.2. Mélanges de polymères - Rappel Théorique 5

I.2.1.Généralités 5

I.2.2. Etat de miscibilité 6

I.2.3. Morphologies des mélanges de polymères 7

I.4.2. Composition d'un mélange de polymère 8

I.3. Objectifs de la compatibilisation 8

I.4. Les différentes méthodes de compatibilisation 9

I.4.1. Utilisation d'un copolymère préformé 9

I.4.2. Compatibilisation réactive in-situ 12

I.4.3. Comparaison des deux méthodes de compatibilisation 13

I.4.4. Illustration de l'effet de la compatibilisation 14

I.5. Exemples de mélanges commerciaux compatibilisés 15

I.5.1. Les mélanges PP/élastomères 16

I.5.2. Les divers systèmes de polypropylène renforcé «chocs» 16

I.5.3. Les mélanges mécaniques binaires PP+EPR 17

I.6. Morphologie d'un élastomère introduit dans une matrice PP 17

I.6.1. Influence de la composition et des propriétés des composants 17

I.6.2. Influence des conditions de mise en œuvre 19

I.7. Morphologie du PP en présence d'un élastomère 19

I.7.1. Influence de la composition et des propriétés des composants 19

I.7.2. Influence des conditions de mise en œuvre 20

I.8. Les mélanges ternaires (PP+élastomère+PE) 20

I.8.1. Morphologie des systèmes ternaires 20

I.8.1.1. Influence des proportions et des propriétés des composants 21

I.8.1.2. Influence des conditions de mise en œuvre 21

I.9. Les polypropylène-chocs de synthèse 22

I.9.1. Les copolymères de synthèse monophasés 22

I.9.2. Les matériaux polyphasés 22

I.10. Les mélanges polypropylènes/polyéthylène 23

I.10.1. Introduction 23

I.10.2. Origine de l'incompatibilité PP/PE 23

I.10.3. Les mélanges non-compatibilisés 22

I.11. Greffage des polyoléfines (polypropylène/polyéthylène) par l'anhydride maléique 28

I.11.1.Mécanisme radicalaire du greffage 28

I.11.2. Technique du greffage 31

I.11.3. Caractérisation des polyoléfine greffées 33

CHAPITRE II. COMPOSITES A CHARGE PARTICULAIRE 34

II.1. Introduction 34

II.2. Matériaux hybrides 35

II.2.1.Les nanocomposites 37

II.2.2. Les charges 37

II.2.3. Le polymère 38

II.3. Synthèse de particules de silice, généralités et historiques 39

II.4. Surface de silice 42

II.4.1. Introduction 42

II.4.2. Préparation des silices amorphes 42

II.4.3.Chimie de surface 43

II.5. Les organosilanes 46

II.5.1.Définition d'un organosilane 46

II.5.2.Réactivité chimique d'un organosilane :hydrolyse/condensation 47

II.5.2.1.Mécanisme d'hydrolyse d'un organosilane 48

II.5.2.2.Mécanisme de condensation d'un organoalcoxysilane 50

II.5.3. Autres facteurs 50

II.5.3.1. Concentration du catalyseur 51

II.5.3.2. Nature et concentration du silane 51

II.5.3.3. Composition du solvant 51

II.6. Modification chimique de la surface de la silice par greffage d'organosilane 51

CHAPITRE III. EFFETS DE L'INCORPORATION DES COMPATIBILISANTS DES CHARGES SUR LE COMPORTEMENT GLOBALE DES MELANGES PP/PE 53

CHAPITRE IV. PRESENTATION DES MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 73

IV.1.1. Polypropylène 73

IV.1.2. Polyéthylène basse densité 74

IV.1.3.Ethylène-propylène-diène monomère 75

IV.2. Agents compatibilisants 77

IV.3. peroxyde de dicumyle (amorceur radicalaire) 80

IV.4. ANHYDRIDE MALEIQUE (MONOMERE DE GREFFAG 82
IV.5. Silice (renfort) 83
IV.6. Agents de couplage 84
IV.7. Modification chimique de la surface de la silice 86
IV.8. Fonctionnalisation des polyoléfines 89
IV.9.Mélanges étudiés 89
IV.10. Elaboration des nanocomposites 90
IV.11.Techniques d'analyse 94
IV.11.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (IRTF) 94
IV.11.2.Détermination des propriétés rhéologiques 95
IV.11.3.Détermination du taux de greffage des polymères fonctionnalisés 96
IV.11.4. Détermination des propriétés thermiques 97
IV.11.5.Détermination des taux d'insoluble du polyéthylène basse densité greffé 98
IV.11.6.Détermination de la réactivité des agents de couplage vis-à-vis des espèces greffés sur le mélangeur interne 99
IV.11.7.Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 99
IV.11.8.Détermination des propriétés mécaniques 100
CHAPITRE V. RESULTATS ET DISCUSSION 103
V.1.Mécanisme du greffage des polyoléfines par l'anhydride maléique 103
V.1.1. Les réactions possibles 104
V.1.2. Les réactions secondaires 105
V.1.2.1.Les réactions secondaires dues à l'amorceur 105
V.1.2.2.Les réactions secondaires dues à la polyoléfine 105
V.1.3. Le schéma général du mécanisme de greffage du polypropylène 106
V.1.3.1.Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle 106
V.1.3.2. Formation des radicaux libres 106
V.1.3.3. Propagation 107
V.1.3.4. Transfert de chaine 107
V.1.3.5. Terminaison 107
V.1.4. Le schéma général du mécanisme de greffage du polyéthylène basse densité 108
V.1.4.1. Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle 108
V.1.4.2. Formation des radicaux libres 109
V.1.4.3. Propagation 109
V.1.4.4.Transfert de chaine 109

V.1.5. Analyse qualitative du greffage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 111

V.1.5.1. Analyse IRTF du greffage du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) 111

V.1.5.2. Analyse IRTF du greffage du polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique (PEBD-g-MAH) 111

V.1.6. Analyse quantitative du greffage par mesure des masses molaires et dosage chimique 112

V.1.7. Propriétés thermiques et taux de cristallinité 113

V.1.8. Analyse thermogravimétrique 114

V.1.9. Propriétés rhéologiques 114

V.1.10. Taux d'insoluble 115

V.1.11. Propriétés mécaniques 116

V.1.11.1. Propriétés en traction 116

V.1.11.2. Propriétés aux chocs 116

V.1.12. Etude de la réactivité des agents de couplage vis-à-vis des espèces greffées 117

V.1.13. Etude de la réaction de couplage par mesure du couple résistant en fonction du temps 118

V.1.14. Etude de la réaction de couplage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF) 118

V.2.Mécanisme du greffage de la silice par le 3-méthacryloxy propyl triméthoxysilane 122

V.3. Analyse spectroscopique infrarouge de la silice modifiée avec le silquest A-174 126

V.4. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique infrarouge de la silice 127

V.5. Etude des Propriétés mécaniques des mélanges 129

V.5.1. Comportement en traction 129

V.5.2.Comportement aux chocs 149

V.6.Etude morphologique par microscopie électronique à balayage 159

V.6.1.Morphologie des mélanges 159

V.6.2. Morphologie des mélanges chargés 162

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 176

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 179

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères qui dominent actuellement le marché des matières plastiques ne permettent pas de satisfaire toutes les applications et les attentes des utilisateurs potentiels. Cependant, si la synthèse de nouvelles macromolécules est assez rare et parfois trop coûteuse, un grand intérêt scientifique et industriel est aujourd'hui porté à la modification et au mélange de polymères existants. Le but ultime est d'obtenir des matériaux innovants présentant des propriétés nouvelles ou améliorées.

En effet, une mise en œuvre assez simple comparée à une synthèse chimique parfois coûteuse, moins flexible et moins accessible, rend ces mélanges très intéressants. On peut aussi penser qu'un mélange de polymères connu sera plus facilement accepté par le transformateur et l'utilisateur qu'un matériau totalement nouveau. Enfin, le principal avantage des mélanges est d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur une même molécule avec possibilité de fabriquer un matériau **« sur mesure »**. Dans certain cas, il est possible de faire varier les propriétés du matériau de façon continue avec la composition ; dans d'autres cas, on observe des synergies.

Or, si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas évidente : la réalisation de mélanges est un processus complexe. En effet, la non miscibilité des polymères entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Heureusement, on sait aujourd'hui qu'il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité pour obtenir d'excellentes propriétés ; au contraire une démixtion et une morphologie biphasique contrôlées peuvent être à l'origine de synergies surprenantes *[Pau00, Mey03].*

Comme dans le domaine des polymères chargés, les propriétés du matériau seront conditionnées par la qualité et la nature de l'interface entre les constituants. On parle alors non plus de miscibilité, mais de compatibilité. La réalisation de mélanges de polymères présentant un intérêt industriel, nécessite donc un effort de recherche important dans le domaine de compatibilisation des composés macromoléculaires, susceptibles d'assurer le lien entre les différentes phases du mélange.

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, comme par exemple la résistance au choc (cas du polypropylène/élastomères). Actuellement, de nouveaux enjeux se développent tels que la réduction des coûts, la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût, la facilité de transformation et la

diminution des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (proccessabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique).

L'utilisation des mélanges couvre un large domaine d'application. Cela s'explique par les propriétés mécaniques intermédiaires et parfois même supérieures à celles de leurs constituants. Les nombreuses formulations possibles offrent la possibilité de mettre en œuvre des matériaux très spécifiques en fonction de l'application désirée et l'obtention des formes les plus complexes. Dans ces formulations interviennent des charges qui pour leur majorité améliorent considérablement les propriétés d'usage et plus particulièrement les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture). Néanmoins, l'interprétation du renforcement engendré par la présence de ces charges demeure complexe. L'abondante littérature sur le sujet attribue ce renforcement à un effet hydrodynamique, à la présence d'un réseau de charge dont la rigidité dépendrait des interactions charge-charge et à des phénomènes à l'échelle moléculaire qui impliquerait les interactions entre la matrice et la surface de la charge. Ces derniers sont à considérer tout particulièrement en raison des dimensions nanoscopiques des charges utilisées, qui conduisent à une surface d'interface très importante *[Mon03]*.

Les récentes innovations dans ce type de matériaux concernent principalement les propriétés intrinsèques de la charge (taille, structure et activité de surface). A ce titre, plusieurs types de charges sont utilisés ; au premier rang desquels on trouve le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone ou bien encore la silice. Actuellement la silice nanoscopique présente un intérêt industriel et scientifique incontestable, elle se caractérise par sa nature chimique et la présence de silanols de surface (caractère polaire) qui engendrent de très fortes interactions charge-charge. Cette forte réactivité surfacique peut donc se présenter comme un handicap pour la dispersion.

Néanmoins, depuis quelques années sont apparues des silices dites hautement dispersibles. Elles se caractérisent par une grande structure beaucoup plus fragile que celles de silices traditionnelles. Cette innovation rend la rupture des agglomérats plus facile et une meilleure dispersion lors de la mise en œuvre. De plus, la silice offre la possibilité de traitements de surface par le biais de molécules silanes. Ces molécules greffées à la surface permettent de modifier les interactions charge-charge et charge-matrice *[Zhu00]*.

De façon assez générale, les mécanismes régissant le renforcement des polymères par des charges de taille nanoscopique restent encore assez méconnus et nécessitent quelques approfondissements. Mais, il est de plus en plus considéré que le renforcement est du à deux

contributions : l'arrangement spatial des charges dans la matrice et la nature de l'interaction à l'interface. Ces deux contributions sont en générale en compétition et par conséquent délicates à décorréler l'une de l'autre.

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]*.

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

De ce fait notre contribution à pour objectif d'améliorer les propriétés de trois mélanges binaires à savoir : **PP/EPDM**, **PEBD/EPDM** et **PP/PEBD**. Cependant, les études bibliographiques ont montré que ces mélanges sont quasiment insolubles l'un par rapport à l'autre à température ambiante et demeurent incompatibles à l'état fondu. Dans ce contexte, des agents compatibilisants ont été choisis dans le but d'assurer la continuité entre les différentes phases en présence. Il s'agit d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène **(PEP)**, de polypropylène greffé anhydride maléique **(PP-g-MAH)** et de polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique **(PEBD-g-MAH)**.

Ce mémoire est constitué de cinq 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 polyoléfines ainsi que sur les paramètres susceptibles d'influencer leur tenue aux chocs. Notons que si la littérature est très abondante sur les mélanges classiques de polymères immiscibles, elle l'est beaucoup moins dans le cadre des mélanges polyoléfines/élastomères. 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 méthodes de fonctionnalisation des polyoléfines notamment par des cycles anhydride maléique.

Le **deuxième** chapitre portera sur les composites à charges particulaires. 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 la silice, 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 les organosilanes.

Le **troisième** chapitre sera consacré aux travaux de recherche en relation avec la compatibilisation des mélanges et les propriétés apportées par l'incorporation des particules de taille nanoscopique modifiées en surface par des agents de couplage.

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

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

CHAPITRE I
LES MELANGES DE POLYMERES

I.1. INTRODUCTION

L'intérêt porté depuis *ces* ***vingt dernières*** années aux mélanges de polymères provient du fait qu'ils constituent un moyen peu onéreux de nouveaux matériaux offrant des propriétés intermédiaires et parfois même supérieurs à celles de leurs constituants, en partant de monomères et de polymères facilement accessibles. Une autre justification réside dans la nécessité de plus en plus pressante de recycler les déchets industriels et ménagers, recyclage qui est d'autant plus délicat que les polymères sont le plus souvent triés de façon imparfaite à cause de contraintes économiques. En effet, plus la matière triée sera pure, plus la quantité récupérée sera faible *[Utr98].*

I.2. MELANGES DE POLYMERES - RAPPEL THEORIQUE

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des mélanges de polymères aux propriétés intéressantes, est la non miscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Il est donc essentiel de cerner le phénomène de démixtion.

D'un point de vue fondamental, les théories les mieux établies concernent les mélanges composés de deux polymères. Le but poursuivi est d'établir leurs diagrammes de phases *[Pau00].*

I.2.1. GENERALITES

INTERET DES MELANGES DE POLYMERES

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

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

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

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

3 - Mélange de deux polymères ou plus :

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

I.2.2. ETAT DE MISCIBILITE

Les espèces chimiques en général, et les espèces polymères en particulier, sont le plus souvent non miscibles **« spontanément »**. D'après le second principe de la thermodynamique, l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'enthalpie libre de mélange ΔG qui s'exprime par :

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

Où ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du mélange. La condition nécessaire, mais pas suffisante, pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG soit négative. A l'inverse, le mélange se sépare en deux phases dés lors que ΔG est positive.

L'approche thermodynamique la plus largement utilisée exprimer par ΔG est la théorie de réseau de **Flory-Huggins** (I.1) selon laquelle l'enthalpie libre ΔG par site, dans le cas d'un mélange binaire de constituants isomoléculaires, est donnée par :

$$\Delta G_m = kT\,(\theta_A/N_A \ln \theta A + \theta B / N_B \ln \theta_B + X_{AB}\,\theta_A\,\theta_B) \qquad (I.2)$$

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

Toute étude de la miscibilité d'un mélange de polymères va finalement permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes *[Jaz92]* :

1. les polymères sont ***non miscibles***, quelles que soit leurs proportions relatives et la température considérée
2. les polymères sont ***miscibles*** en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables,
3. les polymères sont ***partiellement miscibles*** : selon les conditions (température, composition), l'état thermodynamique stable correspond soit à l'existance d'une phase

unique homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

I.2.3. MORPHOLOGIES DES MELANGES DE POLYMERES

L'optimisation des possibilités d'application des mélanges de polymères passe nécessairement par le contrôle de leur morphologie finale. Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont finalement assez bien résumées sur les illustrations de la *Figure I.1*. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères **1** et **2** pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- une morphologie particulaire ou le polymère **1** est dispersé au sein du polymère **2**,
- une morphologie bicontinue où les phases **1** et **2** sont interconnectées,
- une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère **2** dans le polymère **1**.

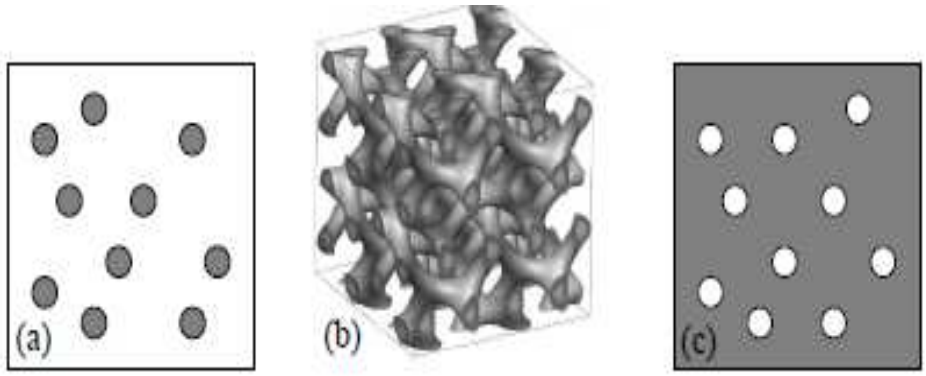


Figure I.1 : **Morphologie des mélanges (a) particulaire de 1 dans 2, (b) bicontinue et (c) particulaire de 2 dans 1** *[Mey03]*

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

Dans le cas particulier des copolymères à blocs qui peuvent, à l'extrême, être considérés comme des 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 diblocs **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 à une dispersion de particules sphériques de **B** dans une matrice **A** selon un arrangement correspondant à 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 bicontinue 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.

I.2.4. COMPOSITION D'UN MELANGE DE POLYMERE

Les mélanges miscibles ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés. Leur intérêt principal est qu'ils permettent d'étendre la fenêtre d'utilisation des homopolymères qui les compensent. Les mélanges de polymères non miscibles sont beaucoup plus fréquents ; ils se caractérisent par une structure multiphasique. Ces mélanges sont généralement incompatibles, du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes de polymères constitutifs *[Col01].*

Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre les phases, impliquent l'ajout d'un tiers-corps qui assure le contrôle et la stabilisation de la morphologie par réactions ou interactions entre fonctions ou sites actifs sur chacune des phases en présence.

I.3. OBJECTIFS DE LA COMPATIBILISATION

Les trois effets principaux recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont :

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 afin de 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 atteint.

I.4. LES DIFFERENTES METHODES DE COMPATIBILISATION

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

1. L'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structures 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.

I.4.1. UTILISATION D'UN COPOLYMERE PREFORME

A) PRINCIPE

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide comme illustré dans la *Figure I.2*. Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases afin d'interagir avec les constituants du mélange. Dans cette voie de compatibilisation, un phénomène important doit être pris en compte : celui de la diffusion du copolymère à l'interface liquide/liquide ; en effet, la mobilité de ce dernier, dans le milieu fondu, est beaucoup plus réduite.

Le choix du copolymère comme compatibilisant est basé sur la miscibilité de ses segments, avec au moins un des composants du mélange. Les copolymères sont considérés comme agents interfaciaux vrais, puisqu'ils tendent à se concentrer et à agir à l'interface comme émulsifiants.

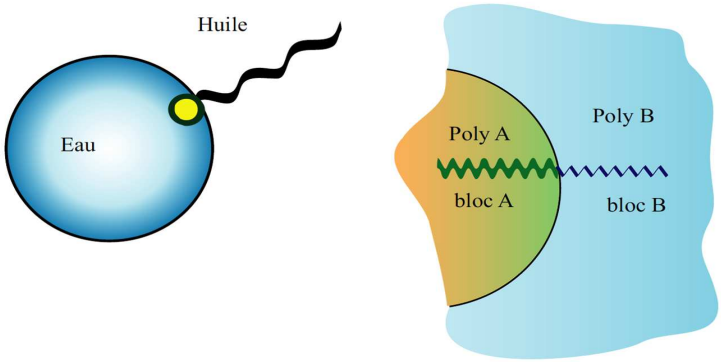


Figure I.2: **Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèce actives en surface d'un mélange** *[Col01]*

B) INFLUENCE DE LA NATURE DU COPOLYMERE

Pour les mélanges à comptabiliser, le choix du comptabilisant est basé sur la miscibilité des séquences de ce dernier avec les composants du mélange. De même, la faible masse molaire des chaînes de cet agent compatibilisant va faciliter leur diffusion dans le milieu fondu (viscosité élevée) et va privilégier leur accessibilité et leur concentration dans les zones d'interaction c'est-à-dire l'interface entre les deux phases du mélange *[Utr98]*. La solubilité des séquences du compatibilisant dans les homopolymères, est un facteur clef *[Whi85, Tuc88]*; elle contrôle la morphologie du mélange, sa stabilité ainsi que l'adhésion à l'interface.

Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface *Figure I.3*. Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les chaînes de copolymère statistiques se positionnent de façon désordonnée. De ce fait, la couche de copolymère à l'interface a tendance à s'épaissir quand les taux de copolymère statiques dans le mélange augmente.

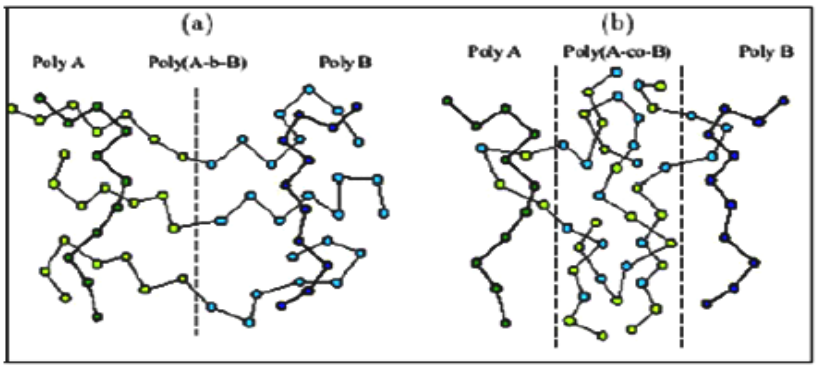


Figure I.3 : **Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique** *[Col01]*

En comparant les effets des copolymères dibloc et tribloc, il a été mis en évidence qu'un copolymère dibloc était plus efficace sur la dispersion de la phase minoritaire. Par contre, l'utilisation d'un copolymère tribloc donne de meilleurs résultats sur les propriétés mécaniques *[Guo98]* et 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.4*.

Tous les copolymères dibloc n'ont pas forcement le même effet compatibilisant. Un copolymère symétrique (même longueur de blocs) semble plus efficace qu'un copolymère dissymétrique *[Cig96]*.

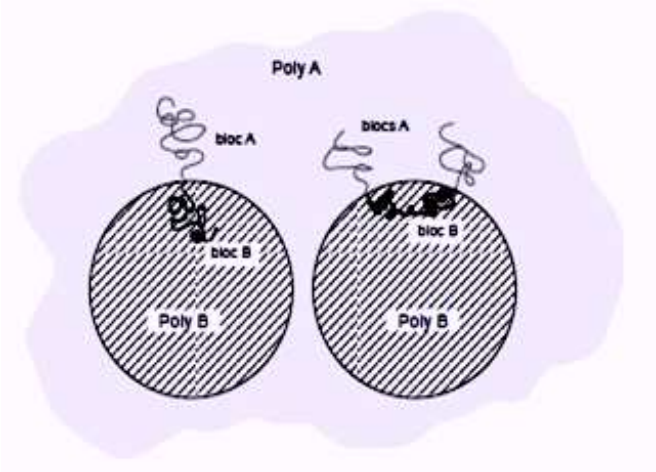


Figure I.4 : **Positionnement d'un copolymère dibloc ou tribloc à l'interface** *[Col01]*

C) EFFET DU TAUX DE COPOLYMERE

Théoriquement, quelques pourcents de copolymère dibloc symétrique suffisent pour comptabiliser un mélange de polymères immiscibles *[Wei00]*.

Expérimentalement, la taille des particules de phase dispersée a tendance à diminuer quand le taux de copolymère ajouté dans le milieu augmente, puis se stabilise ou augmente en fonction de la nature du copolymère *[Hel00]*. Cependant, quelques pourcents en poids de copolymère diblocs symétrique sont suffisants pour diminuer fortement la taille moyenne des domaines de phase dispersée *[Mac96, Fay86]*, 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 recouverte pour limiter la coalencence *[Mac96, Tan94]*.

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

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

D) INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE DU COPOLYMERE

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 *[Hel00].* Par contre, cette taille minimale semble indépendante de la longueur du copolymère.

A taux égal de compatibilisant dans le milieu, la morphologie du mélange est d'autant plus stable que la masse molaire du copolymère est élevée. 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 *[Wei00]*

I.4.2. COMPATIBILISATION REACTIVE IN-SITU

A) PRINCIPE

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

B) ARCHITECTURE DES COMPATIBILISANTS FORMES

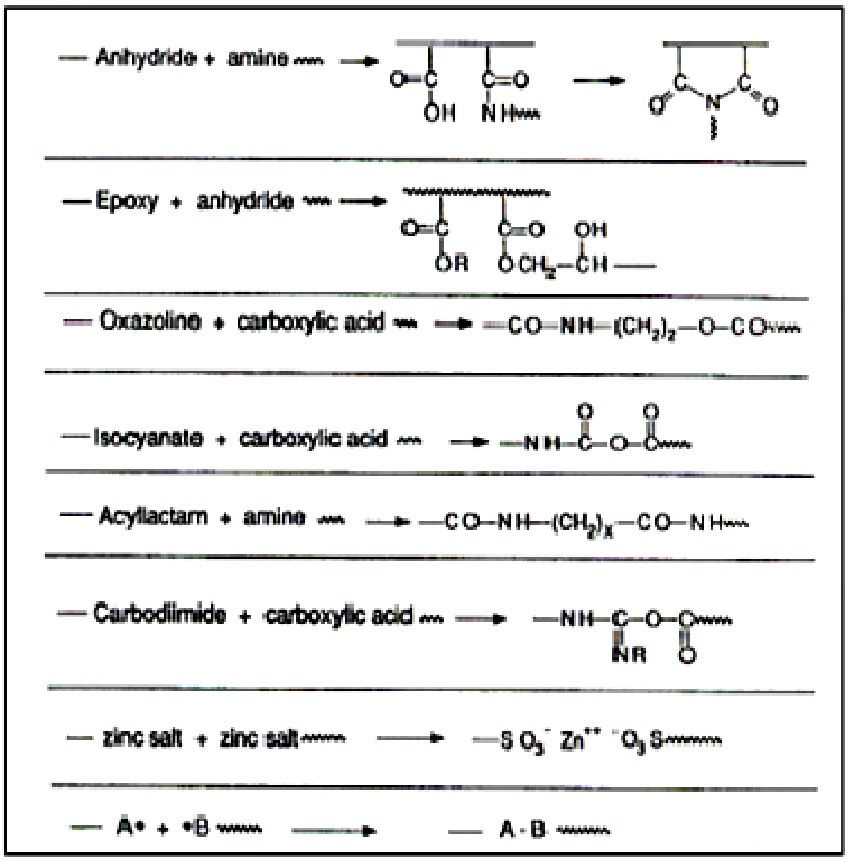
Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisants qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation.

Les principales réactions utilisées pour la compatibilisation réactive des mélanges de polymères sont présentées sur la *Tableau I.1 [Xan91]* . Les deux caractéristiques principales de ces réactions sont les suivantes :

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

Le rôle du procédé de mise en œuvre (généralement en extrudeuse bi-vis) dans la compatibilisation réactive in-situ des mélanges de polymères non miscibles est de tout premier ordre *[Hu96, Ang96].*

Tableau I.1 : Exemples de réactions chimiques classiques utilisées pour la compatibilisation in-situ des mélanges de polymères immiscibles *[Xan91]*



I.4.3. COMPARAISON DES DEUX METHODES DE COMPATIBILISATION

Les avantages et les inconvénients de deux méthodes de compatibilisation les plus rencontrés sont donnés dans le *Tableau I.2.*

Tableau I.2 : **Comparaison de la compatibilisation par l'ajout et formation in – situ du copolymère compatibilisant** *[Mil96]*

	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	- Contrôle du taux ajouté dans le milieu - Maitrise da 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 conversion de la réaction faible - Présence d'un excès de réactifs

Pour ces deux méthodes de compatibilisation, les paramètres associés à la phase d'élaboration (cisaillement, température, temps ….) sont essentiels ; ceci afin d'obtenir une bonne dispersion ainsi qu'une compatibilisation efficace.

I.4.4. ILLUSTRATION DE L'EFFET DE LA COMPATIBILISATION

A) DIMINUTION DE LA TENSION INTERFACIALE

En se positionnant a l'interface, le copolymère comptabilisant 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 polymère constituant la phase dispersée et un mélange matrice/comptabilisant *[Lep99].* La diminution de la tension interfaciale mesurée dépend de la nature et de la structure du copolymère comptabilisant.

B) STABILISATION DE LA MORPHOLOGIE

La suppression de la coalescence est expliquée par la *Figure I.5 [Mil96, Sun95]*:

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

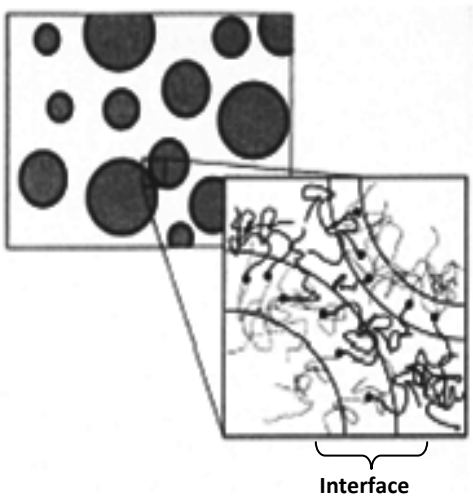


Figure I.5: Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence [Sun95]

C) DIMINUTION DE LA TAILLE DE LA PHASE DISPERSEE

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 comptabilisant. Son effet est superposé à la suppression de la coalescence. Certains auteurs ont cherchés 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** comptabilisés par différents copolymère *[Lep99].* L'effet de la suppression de la coalescence est au moins égal à celui lié à la diminution de la tension interfaciale.

I.5. EXEMPLES DE MELANGES COMMERCIAUX COMPATIBILISES

De nombreux mélanges commerciaux à matrices polyamide existent *[Maj00].* Lorsque l'objectif principal est une amélioration des propriétés aux chocs du polyamide, un élastomère est ajouté dans le système **(EPR, EPDM, SEBS ...)**, pour améliorer la comptabilité des composants du système, des chaînes, d'élastomères greffées anhydride maléique ou fonctionnalisées acide carboxylique sont ajoutées. Les applications des ces matériaux sont nombreuses : chaussures de ski, composants électriques, équipements de vélo ou de voiture ...

Des mélanges polyamides/polyoléfines sont également commercialisés. En diluant le polyamide avec un polymère hydrophobe, l'absorption d'eau totale du système diminue. Pour améliorer les propriétés à rupture du mélange, des chaînes de polyoléfines greffées anhydride maléique sont additionnées.

Les mélanges **PC/ABS** sont également des matériaux commerciaux importants pour différentes raisons dont l'amélioration de la proccessabilité et de la résistance du **PC** par ajout d'**ABS**. Des interactions favorables entre les groupements amine portés par les chaînes d'**ABS** et les fonctionnalités portées par les chaînes de polycarbonate permettent la comptabilisation réactive in-situ du mélange.

I.5.1. LES MELANGES PP/ELASTOMERES

Les mélanges de polypropylène **(PP)** et d'élastomères [**EPR** (**E**thylène **P**ropylène **R**ubber) ou **EDPM** (**E**thylène **P**ropylène **D**iène **M**onomère)…] : composants principalement destinés à améliorer les propriétés aux chocs) sont très utilisés dans plusieurs domaines en particulier la fabrication des accessoires d'automobiles (exemples : les pare-chocs, les tableaux de bords,…).

I.5.2. LES DIVERS SYSTEMES DE POLYPROPYLENE RENFORCE « CHOCS »

Historiquement, le pare-choc tout plastique est apparu en 1975-76 sur le Fiat 127 ; chez RENAULT, les pièces extérieures des R4, R5, R11 étaient des copolymères dits **« in situ »**, alors que le **PP** mêlé à l'**EPDM** équipait la Visa de CITROËN ou les modèles de FIAT ; Enfin, les planches de bord et les volants étaient faits en mélangeant le **PP** et les caoutchoucs (**EPDM** ou **EPR**) tandis qu'en réalité, ils sont formés généralement de copolymères.

Signalons par ailleurs que le terme de polypropylène **« copolymère choc »** est souvent abusivement employé pour désigner tout propylène renforcé choc, qu'il s'agisse d'un véritable copolymère à blocs (par exemple des copolymères d'éthylène et de propylène) ou d'un simple mélange mécanique (exemples : **PP/EPDM**,…), ou encore d'un système **PP-choc** de synthèse (obtenu directement par synthèse d'une phase élastomère dans une matrice **PP**).

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques à partir d'un mélange de composants chimiquement incompatibles, tels que les systèmes **PP-élastomères** thermoplastiques (**EPR**, **EPDM**), il est nécessaire de créer une émulsion stable de nodules d'élastomères noyés dans la matrice **PP** semi-cristalline et rigide. Cette condition indispensable implique la présence du composant minoritaire en quantité suffisante dans le mélange, ainsi que la formation d'interactions physiques et/ou de liaisons chimiques assurant la continuité à l'interface entre les deux phases. De plus, une bonne homogénéité et une granulométrie contrôlée et appropriée seront recherchées.

I.5.3. LES MELANGES MECANIQUES BINAIRES PP + EPR

Les mélanges de polypropylène et d'élastomères **EPR** (copolymère d'éthylène et de propylène) sont parmi les premiers systèmes qui ont fait leur apparition sur le marché. Ils sont été depuis longtemps abusivement appelés **« copolymères »**, alors qu'ils sont en fait des mélanges de polymères incompatibles et ayant une morphologie bi-phasique.

La morphologie des mélanges de polymères non miscibles, influence considérablement les propriétés finales du matériau. Il serait donc intéressant d'étudier de prés cette morphologie et de suivre ses évolutions possibles en fonction des caractéristiques moléculaire des composants du mélange et des paramètres de mise en œuvre.

I.6. MORPHOLOGIE D'UN ELASTOMERE INTRODUIT DANS UNE MATRICE PP

La morphologie du mélange composé d'un élastomère introduit mécaniquement dans une matrice **PP** est la résultante de plusieurs facteurs.

Parmi les plus influents, on trouve le comportement à l'écoulement lors de la transformation à l'état fondu, les propriétés interfaciales, les propriétés volumiques dans le mélange de chaque composant et les conditions de mise en œuvre.

I.6.1. INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES DES COMPOSANTS

Daneesi et al. *[Dan78]* estiment que la phase dispersée est constituée par le composant quantitativement minoritaire. Selon que sa viscosité limite newtonienne à l'état fondu η_0 est inférieure ou supérieur à celle de la matrice, la dispersion sera respectivement fine et homogène ou bien grossière.

Parallèlement, **D'Orazio** et al. *[Dor93, Dor91]* ainsi que d'autres *[Kar87]* observent que la matrice d'un système binaire **PP + EPR** est formée par le composant de faible viscosité η_0. Tous s'accordent à dire que la taille et la distribution de taille des nodules de la phase dispersée varient comme pour la viscosité relative **μ**, en fonction du rapport des viscosités Newtoniennes des deux entités à l'état fondu.

$$\mu = \frac{\eta_{0\,dispersée}}{\eta_{0\,matrice}} \qquad \text{(I.3)}$$

D'autres auteurs *[Der98]* montrent que le diamètre moyen des nodules et leur dispersion augmentent quand la viscosité limite Newtonienne de l'**EPR** (phase minoritaire) dans le mélange **PP/EPR** augmente.

Pukanszky et al. *[Puk89]* notent des différences morphologiques pour les mélanges **PP/EPDM** selon que l'élastomère est statistique ou séquencé. Dans le premier cas, le système est formé de nodules de petits diamètres (entre 0,5 et 1 µm) alors que pour les copolymères séquencés, les nodules sont plus gros (diamètre entre 8 et 10 µm). Par contre, la stabilité dans le temps de ces derniers est plus forte que les petits nodules des copolymères statistiques qui coalescent en quelques mois.

En ce qui concerne les nodules d'**EPR**, **D'Orazio** et al. *[Dor93, Dor91]* montrent qu'une augmentation jusqu'à 43 % de leur teneur en polypropylène conduit à une augmentation de la taille des nodules de la phase élastomère mais que des proportions supérieures entrainent une réduction de leurs dimensions.

Martuscelli et al. *[Mar82]* notent, en observant un film microscopique optique, que les phases élastomères de forme nodulaire, sont rejetées à la surface du film pendant la cristallisation, et qu'ils s'orientent le long des lignes de flux induites par la cristallisation de l'**iPP**.

Fortenly *[For90],* **Yang** et al. *[Yan93]* montrent que la taille des particules varie comme le pourcentage d'**EPR** présent dans le mélange, ce qui ne prévoit pas la théorie générale de **Wu** *[Wu00]* qui estime la taille des nodules seulement fonction des conditions de malaxage et de la viscosité relative.

Fortenly *[For90],* estiment que ce rayon est indépendant de la proportion de la phase dispersée. Enfin, **Jancar** *[Jan93]* aboutit à ce résultat : dans un mélange **PP/EPR** statistique, le **PP** demeure la phase continue du système même lorsqu'il devient le composant minoritaire.

D'Orazio *[Dor94]* relève le même phénomène d'inversion de phase dans le cas d'un mélange **PP/EPR** vulcanisé. Pour des proportions d'élastomères de 40 % à 60 % et un rapport µ proche de 1, **Danesi** et al. *[Dan78]* observent la coexistence de deux phases continues.

D'Orazio et al. *[Dor93, Dor91]* notent que la distribution de la taille des particules ainsi que la valeur de la viscosité limite Newtonienne de la phase dispersée augmente avec la masse molaire et l'indice de polymolécularité de l'**EPR**.

Yang et al. *[Yan93]* mesurent une taille d'environ 0,2 à 0,5 µm pour des nodules d'**EPDM** présents à raison de 5 à 20 % dans du **PP**.

I.6.2. INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE

Dans la majorité des cas, la morphologie d'une pièce injectée à partir d'un mélange **PP/élastomère** est évolutive depuis l'intérieur vers l'extérieur de la pièce; elle est dite de type cœur – peau (Core-Shell). En effet, elle comprend à l'intérieur un cœur constitué de nodules sphériques de phase dispersée **(EPR)** noyés dans la matrice **PP** et à l'extérieur une peau formée d'une couche de **PP** d'épaisseur comprise entre 15 et 20 µm ; entre les deux, on distingue une zone intermédiaire de structure proche de celle de cœur. La morphologie de l'ensemble est caractérisée par une concentration en nodules d'élastomère décroissante depuis le cœur vers l'extérieur et par une déformation elliptique de ces particules décroissante au fur et à mesure que l'on se rapproche du cœur.

En s'intéressant à la morphologie des mélanges **PP/EPDM**, **Pukanszky** et al. *[Puk89]* ont constaté que l'évolution de la taille des nodules de la phase dispersée **EPDM** lors du cycle thermomécanique de malaxage et de plastification en extrudeuse était principalement liée aux paramètres de mise en œuvre (vitesse, température …). De ce fait, ils ont pu noter que la taille des nodules évolue en permanence lors du processus de mélangeage.

I.7. MORPHOLOGIE DU PP EN PRESENCE D'UN ELASTOMERE

I.7.1. INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES DES COMPOSANTS

Certaines influences de l'**EPR** sur la morphologie du mélange final **PP/EPR** sont largement admises, notamment son effet nucléant sur le **PP** favorisant ainsi la formation des cristallites. Beaucoup d'auteurs *[Jan93]* observent en effet un accroissement du nombre de sphérolites couplé à une diminution de leur taille quand le taux d'**EPR** s'élève. Pour exemple chiffrés, le diamètre des sphérolites passe de 100 µm à 40 µm lorsqu'on introduit 10 % d'**EPR** dans le **PP** homopolymère. **Jang** et al. *[Jan85]* constatent qu'en introduisant 15 % d'**EPDM**, la taille des sphérolites est divisée par deux et passe de 50 µm à 20 µm. Ces observations visuelles sont couplés à des mesures micro-calorimétriques mettant en évidence une diminution de la température de fusion et une augmentation de la température de cristallisation du système.

D'Orazio *[Dor93, Dor91]* pour un **EPR** ainsi que **Pukanszky** *[Puk89]* pour **EPDM**, ont remarqué une évolution croissante de l'épaisseur de la couche amorphe inter-lamellaire de **PP** accompagnée d'une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines de **PP** quand le taux d'élastomère augmente. Ils ont alors conclu que la présence d'élastomère inhibe la croissance cristalline du **PP**.

I.7.2. INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE

Comme le mettent en évidence **Cunha** et al. *[Cun92],* une température de moule assez élevée ainsi qu'une forte vitesse d'injection favorisent la croissance des sphérolites de **PP** diminuent l'effet de peau. Ils n'ajoutent qu'une forte vitesse d'injection va dans le sens d'une augmentation de la proportion de phase hexagonale *b* des sphérolites de **PP**.

I.8. LES MELANGES TERNAIRES (PP + ELASTOMERE + PE)

Les mélanges ternaires **« PP-chocs »** sont issus d'un mélange mécanique, comme les systèmes ternaires précédemment étudiés. Un des intérêts de ces mélanges ternaires **PP/PEHD/EPR** est qu'ils possèdent à la fois une bonne résistance au choc à froid (grâce à l'élastomère et au PEHD).

I.8.1. MORPHOLOGIE DES SYSTEMES TERNAIRES

Des expériences ont montré que le **PP**, le **PEHD** et l'**EPR** sont quasiment insolubles les uns par rapport aux autres à températures ambiante et demeurent incompatibles à l'état fondus. Pourtant **Stehling** et al. *[Ste81]* ont observé en microscopie électronique que l'**EPR** et le **PEHD** présentaient une certaines affinité l'un pour l'autre et tendaient à s'associer pour former une structure cœur-écorce avec pour écorce l'**EPR** et pour cœur le **PEHD** *[Sha82]*. En effet la fraction surfacique de phase dispersée est proportionnelle à la somme des volumes de PEHD et d'élastomères induits comme illustrée par la *Figure I.6*.

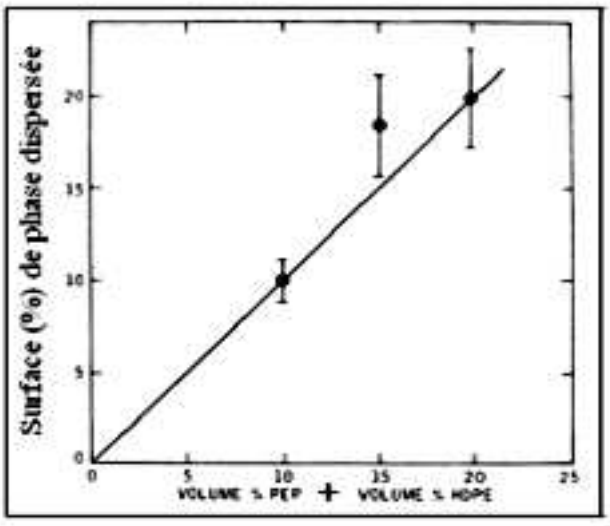


Figure I.6: **Fraction surface de phase dispersée en fonction du volume de (PEHD + élastomère) induit** *[Hal71]*

L'**EPR** tend à envelopper le **PEHD** plutôt que l'inverse. Ceci peut être justifié par des considérations d'énergie interfaciales. En effet pour qu'il y ait inclusion du **PEHD**, il faut que

l'énergie interfaciale entre le **PP** et l'**EPR** soit inférieure à l'énergie interfaciale entre le **PP** et le **PEHD**, ce qui est démontré par les théories **d'Hhelfand** *[Hal71]* et de **Krause** *[Kra72].*

Ainsi l'**EPR** ajouté à un système **PP/PEHD** se comporte non seulement comme une charge de renfort pour choc, mais également un rôle important d'agent comptabilisant en se positionnant à l'interface du **PP** et du **PEHD** *[Yan84, Bin00].* **D'Orazio** et al. *[Dor93]* font l'hypothèse d'une solubilité partielle mais mutuelle des nodules d'**EPR** avec celles de **PEHD** ou de **PP** qui présentent des masses molaires et des degrés de cristallinité assez faibles.

I.8.1.1. INFLUENCE DES PROPORTIONS ET DES PROPRIETES DES COMPOSANTS

Le **PEHD** n'est que partiellement enveloppé par l'**EPDM** si ce dernier ne se trouve pas en quantité suffisante dans le système, auquel cas le **PEHD** se retrouve lié à la matrice par certains points d'attache. A teneur en phase dispersée **(PEHD+EPDM)** constante et égale à 20 %, une augmentation de la teneur des nodules en **EPDM** entraine un accroissement du nombre et la taille des sphérolites **PP** *[Yan84].*

I.8.1.2. INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE

Une morphologie cœur-écorce se développe également quand on prépare des prémélanges **PP-EPR** et **PEHD-PP** avant de réaliser le mélange ternaire correspondant *[Ste81]* *Figure I.7*. Dans le cas ou le prémélange est composé de **PEHD-EPR**, celui-ci présente une morphologie de réseaux interpénétrés. Dés ajouts du **PP**, les particules les plus grosses participeront à la sauvegarde de ce réseau tandis que les plus petites adopteront une structure cœur-écorce.

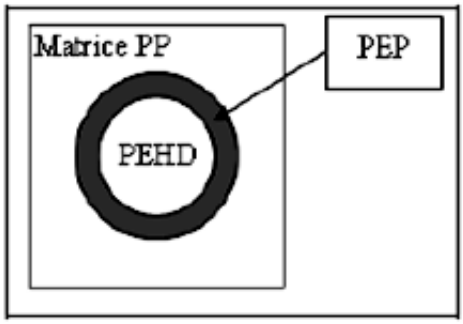


Figure I.7: **Illustration schématique de la morphologie des particules composites PEP-PEHD dans les mélanges ternaires à matrice PP : structure cœur –écorce** *[Ste81]*

Cependant, cette solution présente l'inconvénient de nécessiter une étape onéreuse de malaxage *[Wan91].* C'est pourquoi les producteur de **PP** ont cherché à mettre au point des copolymères dits séquencés **PP-PE**, le but étant d'incorporer des séquences de **PE** linéaires qui apportent, contrairement au **PP**, une bonne résistance au choc à froid grâce à sa transition

vitreuse basse. Ces matériaux seront présentés dans la partie consacrée aux **PP-chocs** de synthèse.

I.9. LES POLYPROPYLENE-CHOCS DE SYNTHESE

Il s'agit de matériaux polymérisés par une méthode assez récente dite **« in situ »** qui permet d'obtenir divers types de matériaux :

- des copolymères séquencés **PP-PE** (compatibles monophasés),
- des copolymères statistiques Ethylène-Propylène (compatibles monophasés),
- des systèmes compatibles polyphasés comprenant une phase élastomère **EPR**, la matrice est le polypropylène homopolymère et des copolymères **PP-EPR** et **PP** ou l'**EPR** possède une certaine cristallinité.

I.9.1. LES COPOLYMERES DE SYNTHESE MONOPHASES

Ce sont les seuls véritables copolymères au sens chimique du terme. Les quatre sortes de copolymères de synthèse monophasés :

- La première classe est celle des copolymères statistiques : Elle comprend en premier lieu des caoutchoucs de composition 50 % éthylène donnant des **EPR** ou des **EPDM** qui, introduits en tant qu'élastomères dans du **PP** homopolymère, forment des mélanges mécaniques *[Wan91]* ;
- Une deuxième catégorie comprend les copolymères dibloc ou tribloc composés de polypropylène et d'**EPR** synthétisés par polymérisation séquencé avec le $TiCl_3$-Et_2AlCl dans l'hexane *[Wan91]* ;
- La troisième catégorie est celle des copolymères blocs constituée des matériaux majoritairement éthyléniques (5 % de propylène). Leurs propriétés ressemblent à celles de l'éthylène-1-butène ;
- Les plus performants vis-à-vis de la résistance au choc sont ceux qui contiennent 5 à 15 % d'éthylène, on les appelle parfois les pollyallomers.

I.9.2. LES MATERIAUX POLYPHASES

Ils sont considérés de type bloc, mais la présence simultanée de polyéthylène et de propylène produit une phase caoutchoutique relativement importante. Comme pour les premiers **« copolymères blocs » PP-PEHD**, le lien chimique entre chaque phase n'a pas été prouvé, mais certains pensent qu'ils contiennent une certaine fraction de chaîne

PP-EPR ou **PP-EPR-PP**. Cette particularité leur confère des propriétés typiques dues à l'effet comptabilisant des blocs vis-à-vis de la matrice et de l'élastomère.

I.10. LES MELANGES POLYPROPYLENE/POLYETHYLENE

I.10.1. INTRODUCTION

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

Malgré des structures chimiques très similaires, le polypropylène et le polyéthylène sont immiscibles dans la majorité des cas. Leurs mélanges présentent des propriétés mécaniques souvent peu intéressantes et imprévisibles, du fait de l'influence sur celles-ci de nombreux paramètres tels que la morphologie et la cristallinité. Afin d'améliorer les propriétés des mélanges, des méthodes de compatibilisation ont été développées *[Utr98].*

I.10.2. ORIGINE DE L'INCOMPATIBILITE PP/PE

a) LE POLYPROPYLENE ET LE POLYETHYLENE

Le polypropylène et le polyéthylène sont deux polymères de la famille des polyoléfines. Ils sont donc constitués de chaînes hydrocarbonées. Les structures chimiques de ces deux polymères sont données sur la *Figure I.8*.



Figure I.8: **Structure chimique (a) du polypropylène et (b) du polyéthylène** *[Col01]*

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

- Le ***polypropylène isotactique*** **(iPP)**, dans lequel, les groupements méthyle sont tous orientés du même coté de la chaine. La cristallinité du polypropylène dépend, entre autre, de sa stéréorégularité et de la longueur de ces chaines.

- Le ***polyéthylène haute densité*** **(PEHD)** est généralement obtenu par catalyse Ziegler-Natta, il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements.
- Le ***polyéthylène basses densité linéaire*** **(PEBDL)** est le produit de la copolymérisation de l'éthylène avec une autre oléfine, ses chaînes sont linéaires avec des branchements courts uniquement.

B) MISCIBILITE ET COMPATIBILITE

Malgré la similarité chimique de leurs chaines et des paramètres de miscibilité très proches (16,8 et 17 $(J/cm^3)^{1/2}$ pour le **PP** et le **PE** respectivement), le polypropylène et le polyéthylène sont immiscibles. **Wignall** et al. *[Wig82]* ont été les premiers à mettre en évidence la séparation de phase à l'état fondu dans un mélange **PP/PE**, par des mesures de diffraction des neutrons aux petits angles. Cependant, même si ces mélanges sont immiscibles au repos, il a été montré plus récemment que sous des conditions de température élevée et de gradient de cisaillements important, **PP** et **PEHD** pouvaient être miscible l'un dans l'autre *[San98].* Il semblerait que cette miscibilité, tout au moins partielle, dépende en partie de la structure du polyéthylène mélangé au polypropylène *[Sha00].*

Une séparation de phase est de toute façon toujours observée lors du refroidissement du mélange *[San98, Sha00],* quelle que soit la composition de celui-ci *[Hil94].* Celle-ci est liée à la cristallisation séparée des deux polymères.

Certains auteurs *[The94]* ont cependant mis en évidence l'existence de mélanges **« techniquement compatibles »**, c'est-à-dire qui présentent une propriété mécanique intéressante, même si c'est aux dépens d'une autre :

- L'ajout d'une faible quantité de **PE** dans le **PP** permet d'obtenir une augmentation de la résistance aux chocs du **PP** à basse température *[Fla92, Tai00]* ;
- L'incorporation d'un faible pourcentage de **PP** dans le **PE** donne un **PE** plus transparent, mais moins résistant à la fissuration sous contraintes environnementales.

I.10.3. LES MELANGES NON-COMPATIBILISES

A) GENERALITES

Une littérature très abondante existe sur les mélanges **PP/PE**. Les résultats présentés sont très variables et parfois même contradictoires.

Du fait de l'incompatibilité de ses composants, les propriétés d'un mélange **PP/PE** dépendent non seulement des caractéristiques propres à chaque phase et de la composition du système,

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

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

Tous ces paramètres ne sont bien sur indépendants. Il est délicat d'en modifier un sans en faire varier d'autres simultanément.

B) CRISTALLISATION DES MELANGES

Les propriétés des matériaux semi- cristallins sont fortement influencées par leur structure cristalline et leur cristallinité. Par exemple, dans du polypropylène, une augmentation de cristallinité entraine généralement une augmentation du module d'Young.

Les mélanges **PP/PE** sont extrêmement complexes d'un point de vue de la cristallisation. Il existe au moins deux phases cristallines et deux phases amorphes.

Même s'il peut être mis en évidence qu'aucune cocristallisation n'a lieu dans les mélanges polypropylène/ polyéthylène haute densité *[Gre80],* il ressort de façon évidente de la littérature que la cristallinité de chaque phase en mélange est différente de celle du polymère pur pris isolément. En mélange, la cristallisation est également perturbée par la dispersion d'une phase dans l'autre *[Zho93].*

La présence de polyéthylène dans le polypropylène entraine une diminution de la taille des sphérolites de polypropylène (réduction de 100 à 30 µm de diamètre, par exemple) *[Dar98, Sch98].* Cet effet est peut être lié au rôle d'agent énucléant joué par les chaînes de polyéthylène *[Wil88].*

Aucune autre grande tendance ne peut être tirée concernant les températures de cristallisation et de fusion de chaque phase, ainsi que les taux de cristallinité de celles-ci *[Gre96, Lee91].*

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

Les effets d'une post-cristallisation ou du vieillissement *[Blo95]* et de la vitesse de refroidissement sont également très importants. Un refroidissement rapide peut par exemple piéger des macromolécules aux interfaces et ainsi créer des interconnections entre phases *[Zho93].*

C) MORPHOLOGIES

La morphologie du mélange dépend du rapport de viscosité entre chacune des phases *[Lee91].* Une taille minimale de phase dispersée est obtenue pour un rapport de viscosité proche de 1 dans le cas d'un mélange à matrice polypropylène ; alors que dans le cas d'une matrice polyéthylène, la morphologie la plus fine est observée pour le polypropylène de plus faible viscosité *[Fuj91].*

Généralement, la phase minoritaire est dispersée sous forme de particules sphériques dans la matrice. La composition à l'inversion de phases dépend de la viscosité et de la nature de chacune des constituants du mélange. Pour des compositions proche de 50/50 des morphologies complexes de type fibrillaires *[Liu96]* ou interpénétré *[Fuj91]* ont parfois été observées.

Les mélanges **PP/PE** ont des morphologies instables. Une morphologie fine peut être figée lors du refroidissement, mais aura tendance à relaxer et à grossir si le mélange est de nouveau porté à l'état fondu *[Cha00].* L'étude du recuit de mélanges **PP/LLDPE** *[Liu96]* montre que la stabilité de ceux-ci dépend de leur composition.

D) PROPRIETES MECANIQUES

Généralement, les propriétés mécaniques des mélanges polypropylène/polyéthylène présentent une déviation négative par rapport à une simple loi d'additivité. La courbe d'évolution d'une propriété mécanique en fonction de la composition passe par une valeur minimale *[Zho93, Lee91]*. Ceci a été constaté pour les propriétés à faible déformation, mais l'effet négative est surtout visible pour les propriétés ultimes en traction (élongation à rupture par exemple) et sur la résistance aux chocs *[Gre80].* Les propriétés à grande déformation (propriétés à rupture ou résistance aux chocs), plus sensibles à l'incompatibilité du système, constituent donc un paramètre d'étude de l'incompatibilité plus efficace.

Certains mélanges présentent des comportements singuliers, pour des composants particuliers ou une composition donnée .Ici quelques exemples tirés de la littérature :

- En fonction de la composition, un maximum peut être observé en plus du minimum sur la courbe d'évolution d'une de la composition pour une composition particulière (40% de PP) *[Var80]* ;
- Une augmentation de 50 % du module et de la contrainte au seuil par rapport à une simple loi d'additivité a été rencontrée dans le cas d'un mélange **PP/PEBDL** à composition 40/60 avec un rapport de viscosité entre les deux phases proche de 1 *[Bai94]* ;
- Un mélange de 70/30 de **PP/PE** présente une élongation à rupture très supérieure à celles de ces composants à basses températures. Parallèlement, les valeurs de module et des propriétés au seuil sont similaires à celles calculée par une loi des mélanges *[San98]* ;
- Les propriétés aux chocs d'un mélange **PP/PEHD**, quelle qu'en soit la composition sont supérieurs à celles calculées par la loi des mélanges. L'effet est surtout remarquable pour une composition 40/60 de **PP/PEHD** *[Sch84, Nie99].*

Les propriétés singulières des ces mélanges peuvent s'expliquer par :

- Le développement d'une morphologie particulière (co-continue ou fibrillaire),
- La bonne dispersion d'une phase dans l'autre de fait du procédé de mise en œuvre *[Bai94]* et /ou une excellente dispersion des centres de nucléation *[Sch84].*
- La présence de chaines enchevêtrées à l'interface ou l'existence de points d'ancrage directement dans la structure cristalline du fait de l'architecture spécifique des chaînes mises en jeu *[Cha00].*

Les propriétés des mélanges dépendent aussi de la nature du polyéthylène utilisé, un mélange **PP/PEBD** est par exemple plus résistant aux chocs qu'un mélange **PP/PEHD** *[Tai00].*

La morphologie et le procédé de mise en œuvre influencent également fortement les propriétés du mélange *[Gre80].* En général, la résistance au choc augmente lorsque la taille des particules de phase dispersée diminue *[Do96].*

I.11. GREFFAGE DES POLYOLEFINES (POLYETHYLENE-POLYPROPYLENE) PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Si l'intérêt porté aux polyoléfines greffées est si grand, c'est que la fonctionnalisation des chaines par des groupements polaires permet l'élargissement du domaine d'application de ces matériaux. Le polyéthylène et le polypropylène présentent de multiples utilisations, du fait de leurs nombreux avantages (faibles cout, densité basse, bonne propriétés mécaniques et physiques…). Cependant, leur faible niveau d'interaction avec des composés plus polaires, liée à leur polarité basse et à leur forte cristallinité, limite parfois les applications. L'ajout d'une petite proportion de polyoléfines greffées dans une phase pure est l'une des voies les plus efficaces d'amélioration des propriétés d'adhésion *[Jar96].*

La fonctionnalisation des chaînes apolaires par les cycles anhydride maléique s'effectue principalement par voie radicalaire. A première vue la procédure semble simple il suffit de mettre en contact des chaines macromoléculaires, avec un amorceur radicalaire et des molécules insaturées d'anhydride maléique. Pratiquement, la réalisation du greffage est complexe, car elle nécessite une bonne compréhension des phénomènes mis en œuvre ainsi qu'un contrôle strict du procédé et des conditions expérimentales, de sorte à obtenir un produit final aux caractéristiques voulues.

I.11.1. MECANISME DU GREFFAGE RADICALAIRE

Le mécanisme général de greffage de l'anhydride maléique sur du polypropylène est détaillé sur la *Figure I.9*. De point de vue purement théorique, les fonctions anhydride maléique peuvent être greffées le long des chaînes, en fin de chaîne ou encore introduites dans l'ossature hydrocarbonée.

Parallèlement à la réaction principale de greffage, des réactions secondaires peuvent avoir lieu. Les plus fréquentes sont :

- La dégradation de chaines par *B*-scission ;
- Le branchement des chaines par recombinaison de macroradicaux ;
- L'homopolymérisation de l'anhydride maléique, qui entraîne la formation d'oligomères de poly(anhydride maléique) libres ou greffés sur les chaînes.

L'importance des deux premiers types de réactions secondaires dépend de la nature et de la stabilité des macroradicaux intermédiaires formés au cours de la réaction de greffage. La β-scission est surtout rencontrée dans le cas du polypropylène, alors que la recombinaison est favorisée lors du greffage sur des chaînes de polyéthylène.

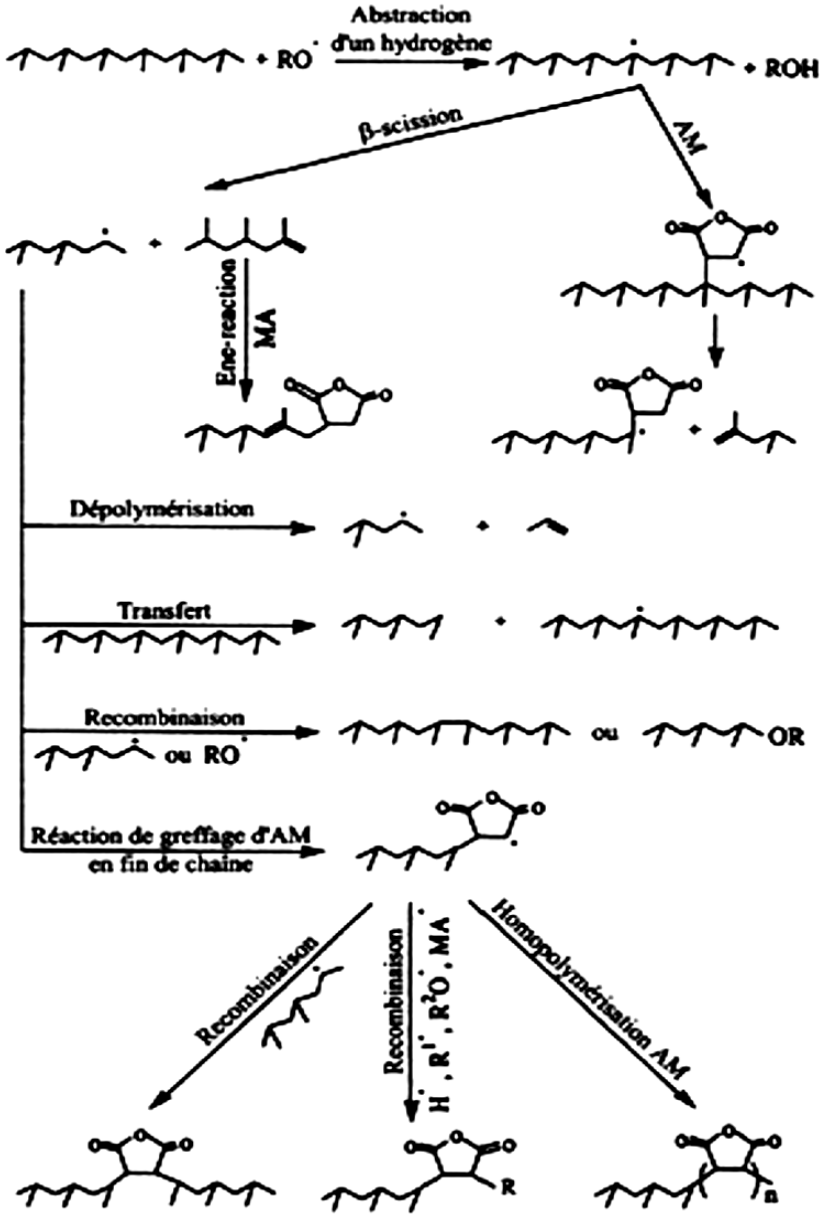


Figure I.9: **Mécanisme général du greffage radicalaire de cycles anhydride maléique sur du polypropylène** *[Roo95]*

De nombreux auteurs ont étudié le mécanisme de greffage des polyoléfines par voie radicalaire. Les principaux sont **Gaylord** *[Gay82]* et **Russel** *[Rus88, Liu90]* ont présenté de nouveaux travaux. Ces auteurs ne sont pas tous d'accord sur le positionnement des greffons anhydride maléique sur la chaine et la possibilité d'oligomérisation ou non de l'anhydride maléique au cours de la réaction de greffage. Sur les *Figure I.10* et *Figure I.11* sont détaillés les mécanismes de greffage sur le polyéthylène et le polypropylène établis par **Heinen**, ainsi que le modèle de **De Roover** pour le polypropylène. Les conditions de greffage (température, procédé, additifs…)

semble fortement influencer la réaction et le produit de celle-ci, d'où les légères différences entre ces deux modèles.

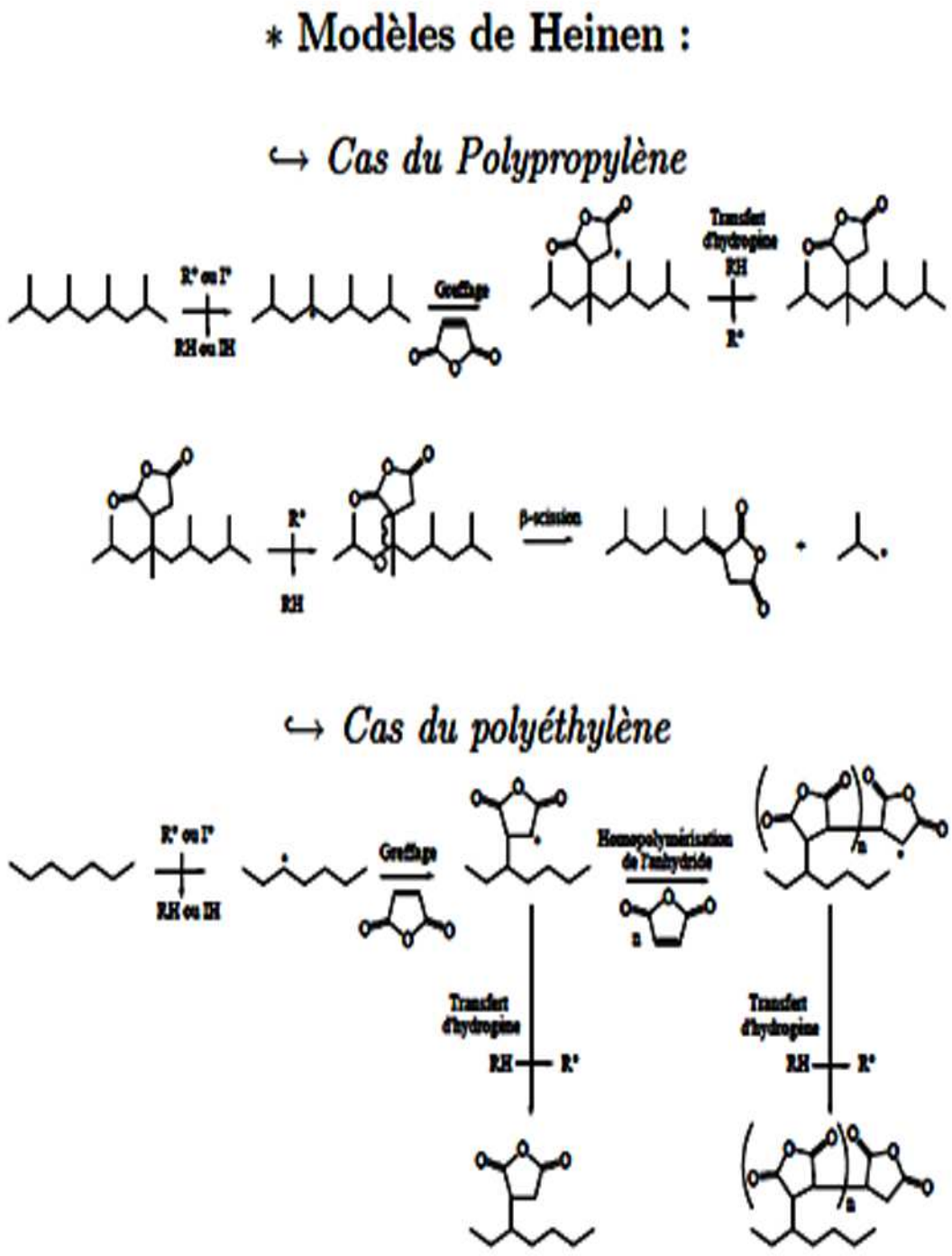


Figure I.10: Mécanisme de greffage proposé par Heinen *[Hei96]*

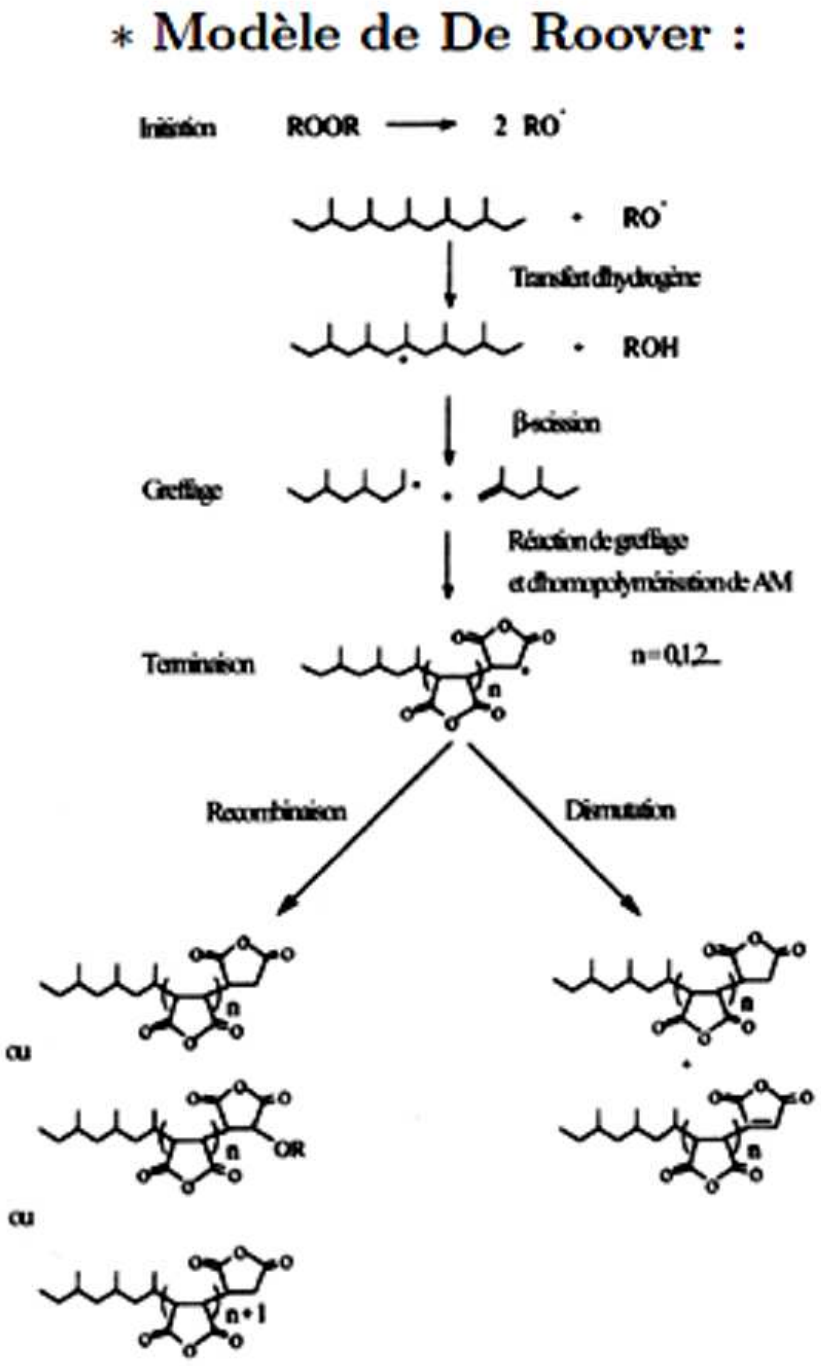


Figure I.11: **Mécanisme de greffage proposé par De Roover** *[Roo95]*

I.11.2.TECHNIQUES DE GREFFAGE

Les trois principaux procédés de mise en œuvre utilisés pour réaliser le greffage d'anhydride maléique par voie radicalaire sont :

- Procédé en solution *[Liu90],* c'est le procédé le plus ancien,
- Procédé en masse à ***l'état fondu*** *[Roo95, Ho93, Car98, Bet99]* **;** industriellement, le greffage est réalisé en continu en extrudeuse,

- Procédé en masse ***à l'état solide*** *[Ren90],* la température de travail est alors inférieure à la température de fusion du polymère, cette technique est surtout citée dans le cas du polypropylène.

Certaines études proposent une comparaison des procédés en masse à l'état fondu et en solution *[Hei96].*

Le procédé de greffage par voie solide *[Ren90]* permet d'obtenir des polypropylènes greffés avec des taux d'anhydride maléique élevés (jusqu'à 8-9 % en poids), sans que la dégradation des chaines soit trop importante La température basse favorise en effet la recombinaison des macromolécules et, ainsi, limite la dégradation des chaînes.

Un contrôle strict des conditions du procédé permet d'optimiser le greffage et de limiter les réactions secondaires *[Bet99].* De nombreux paramètres peuvent influencer la réaction : par exemple, la nature du peroxyde (temps de demi-vie, miscibilité…), la concentration initiale en anhydride maléique et en amorceur radicalaire, la nature du milieu réactionnel, le temps de réaction, la température de mise en œuvre, la vitesse de cisaillement, la nature de process, l'ordre d'addition des réactifs ou encore la présence ou non de stabilisants.

L'ajout de certains additifs dans le milieu réactionnel peut permettre de diminuer l'importance des réactions secondaires et/ou d'améliorer le taux de greffage. Il peut s'agir :

- d'un ***monomère électrodonneur*** dont la présence dans le milieu provoque une augmentation de la vitesse de greffage et diminue la dégradation du polypropylène. En effet, ce réactif forme un complexe de transfert de charge avec l'anhydride maléique et active la double liaison de celui-ci. Le styrène peut être utilisé *[Sun95, Hu93].* Cependant, il a été observé qu'une partie de l'anhydride maléique a été consommée dans la réaction d'oligomérisation du styrène et de l'anhydride maléique.
- du ***diméthylformamide*** *ou* ***diméthylacetamide*** (DMF ou DMAC) *[Gay82, Gay83]***;** ces composés stabilisent les intermédiaires ioniques qui participent à la réaction d'homopolymèrisation l'anhydride maléique. Ils limitent ainsi la possibilité de formation d'oligomères. Ils semblent aussi diminue l'importance des autres réactions secondaires.

I.11.3. CARACTERISATION DES POLYOLEFINES GREFFEES

Les propriétés des polyoléfines se distinguent de celle des produits purs sur deux points :

- La ***polarité*** : les chaînes hydrocarbonées portent des groupements anhydride maléique polaires qui confèrent une composante non dispersive à la tension interfaciale ;
- ***L'architecture macromoléculaire*** et les ***masses molaires moyennes*** des chaînes sont modifiées sous l'effet des radicaux (dégradation par β-scission et/ou branchement par recombinaison).

Ces deux paramètres ont un effet sur :

- Le taux de cristallinité et les propriétés thermiques : après greffage, les températures de fusion et de cristallisation sont modifiées, du fait des changements observés au niveau de l'architecture moléculaire et des masses molaires *[Ros99]* ; les greffons peuvent jouer le rôle d'agent nucléant ou de défauts *[Seo00].* La modification structurale des chaînes peut également induire la diminution du taux de cristallinité du matériau *[Jar96].*
- Le comportement rhéologique à basse fréquence est influencé par la modification architecturale (branchement ou coupure de chaînes) *[Ros99].*

CHAPITRE II

LES COMPOSITES A CHARGES PARTCULAIRES

II.1. INTRODUCTION

L'amélioration des propriétés physique des matériaux polymères est un enjeu permanent tant d'un point de vue fondamental que technologique. Dans le cas où ils sont à l'état liquide, polymères fondus ou élastomères, il s'agit d'incorporer dans la matrice de polymère des petites particules dures (des charges), lorsqu'elles sont de tailles nanométriques, pour former des nanocomposites. Un exemple classique est le pneumatique où l'on utilise des particules de noir de carbone pour renforcer à la fois le module élastique et la résistance à la rupture. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il faut donc pouvoir relier une propriété macroscopique telle que le renforcement avec les propriétés structurales du mélange à l'échelle de la taille élémentaire (le nanomètre) et avec les propriétés dynamiques du polymère. L'influence des charges, qui augmentent la capacité du polymère à dissiper l'énergie fournie, est observée dans tous les domaines de déformations : des petites déformations où le module élastique des nanocomposites devient important dans l'état caoutchoutique, aux grandes déformations où le nanocomposite présente une grande résistance à l'étirement.

L'incorporation de charge dans les polymères est une pratique industrielle courante. Ces composés sont souvent indispensables afin de conférer au matériau des propriétés optiques (opacité, couleur), mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion) ou encore chimique (propriétés de barrière : anti-feu, anti-corrosion, anti-UV. etc.) Cependant, la plupart des pigments et charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères. Ainsi, l'adjonction de composés inorganiques dans des matrices organiques requiert en générale des opérations de mise en œuvre coûteuses en énergie et parfois préjudiciables aux propriétés finales du matériau. C'est pourquoi depuis de nombreuses années, les chimistes s'intéressent à la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques, afin d'en moduler les propriétés physiques et/ou chimiques de façon contrôlée *[Bou98]*.

Les agents de modification de surface les plus couramment employés dans l'industrie des composites sont les silanes. Nous appellerons ceux-ci indifféremment greffons, agents de couplage ou organosilanes. L'hydrolyse de ces derniers conduit à la formation de groupe silanols qui réagissent avec les surfaces minérales de type oxyde, tandis que leur fonctionnalité est choisie en fonction de leur compatibilité et de leur réactivité vis-à-vis de la phase organique. Ainsi, les silanes agissent comme des ponts moléculaires à l'interface

entre la matrice polymère et les particules de renfort et confèrent aux matériaux composites des performances accrues (adhésion, renforcement mécanique…).

Avec un marché global estimé en 1999 à 1,7 milliard de dollars et un volume de production annuelle de 1,03 millions de tonnes, la silice est un matériau incontournable dans de nombreux domaines industriels. Elle est traditionnellement utilisée dans une large gamme de produits et rentre notamment dans la composition des pneus, des revêtements anti-rayures, des pâtes dentifrices, des médicaments ou encore des composants pour la microélectronique. Elle est également utilisée comme abrasif, mais aussi comme substrat en catalyse ou en chromatographie *[Bit04].*La silice est donc le support le plus utilisé pour réaliser de la modification de surface.

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

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.

II.2. MATERIAUX HYBRIDES

QU'EST CE QU'UN MATERIAU HYBRIDE ?

De nos jours, les polymères occupent une part très importante de notre quotidien. Toutefois avec le développement des matériaux polymères dans des domaines à fortes valeurs ajoutées comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux, les polymères généralement disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre (souvent apportée par la composante polymère). Pour arriver à concilier tous ces aspects, il est courant, pour arriver au produit voulu, de combiner les propriétés de différents matériaux, qu'ils soient organiques ou inorganiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. En effet, la synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules

inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique, les systèmes catalytiques, le domaine médical ou pharmaceutique.

La notion de **« nanomatériaux hybrides »** est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir.

Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère **« inorganique »** et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (méso et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particule ou surfaces inorganiques par des molécules organiques. Les nanocomposites sont des matériaux constitués d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des particules inorganiques appelées charges. Ces charges de nature et de forme variées, vont jouer le rôle de renfort et vont permettre d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice dans laquelle elles sont incorporées. Depuis plusieurs années, les méthodes de synthèse de nanoparticules se sont multipliées. Leur introduction dans des matrices polymères s'est alors développée et des effets de renforcements mécaniques ont été observés sur le module de Young, la limite élastique, le comportement à la rupture dans des nanocomposites, ce qui en fait des matériaux intéressants dont quelques uns sont déjà étudiés voire utilisés pour diverses applications industrielles comme le pneumatique ou les plastiques dont l'amélioration des propriétés mécaniques est capitale *[Jou09]*

Au-delà de la pure recherche de matériaux aux propriétés intéressantes, extrêmement développée, d'un point de vue plus fondamental les mécanismes régissant ces phénomènes de renforcement restent encore assez méconnus et nécessitent quelques approfondissements. Néanmoins, il est de plus en plus considéré que le renforcement est du à deux contributions : l'arrangement spatial des charges dans la matrice (la qualité de la dispersion) et la nature de l'interaction à l'interface chargé/polymère. Ces deux contributions sont en général en compétition et par conséquent délicates à décorréler l'une de l'autre. La nature de l'interaction charge/polymère va conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice. Une interaction faible va conduire à former des agglomérats de charges alors qu'une forte interaction va soit former des agrégats mixtes soit disperser de manière individuelle les particules primaires. Ces interactions vont moduler les phénomènes d'agrégation qui peuvent aboutir dans certains à des structures plus complexes comme des réseaux de charges.

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 prédominant sur le comportement mécanique 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 groupes ont proposé une dynamique des chaînes dans cette zone différente de celles du polymère en masse *[Mon03]*

II.2.1. LES NANOCOMPOSITES

Un nanocomposite est constitué de deux éléments : des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites *[Leb02]*. Le point commun à tous ces systèmes est l'effet ***nano***, qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, électriques et mécaniques *[Jou09]*.

Dans cette partie, nous présenterons les différents éléments constituant un nanocomposite.

II.2.2. LES CHARGES

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone…) sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très empirique car leurs influences sur le renforcement ne sont pas encore très claires *[Bug07]*

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

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

objectifs de taille plus grande : finalement, il se forme des agglomérats dus à des liaisons souvent fragiles.

- **La surface spécifique** correspond à la surface développée par unité de masse. Elle s'exprime en m^2/g et est variable suivant le type de charge utilisé. Cette surface spécifique est, en moyenne, d'environ 150 m^2 /g pour les silices et peut atteindre 400 m^2 /g dans certains cas. Beaucoup d'études ont montré que la surface d'échange entre la charge et le polymère est un facteur important du renforcement mécanique. Les valeurs importantes du rapport surface/volume de ces charges permettent alors d'espérer des augmentations considérables de l'intensité des interactions entre les constituants.

- **La nature de l'interaction** entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) *[Ram07]* ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la charge et le polymère. D'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage peut permettre d'améliorer l'état de dispersion des charges *[Ber07]*

Ces trois paramètres importants sont à prendre en compte lorsque l'on synthétise des nanocomposites.

II.2.3. LE POLYMERE

Un polymère pur, très performant à température ambiante, verra souvent ses propriétés chuter lorsque la température augmente. Dans un nanocomposite, le polymère va jouer le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées. L'idée de ce mélange est de conjuguer les avantages des polymères aux propriétés modifiées et améliorées.

- GENERALITES

Les polymères sont des assemblages de chaînes macromoléculaires constituées de parties linéaires plus ou moins longues qui contiennent plusieurs milliers de motifs monomères assemblés les uns aux autres par des liaisons covalentes *[Com05]* . Nous considérons ici seulement le cas d'une chaîne sans branchement ; le nombre de motifs (appelé le degré de polymérisation) va définir sa masse molaire qui contrôle beaucoup de propriétés.

On distingue trois catégories : les homopolymères constitués par l'association d'un seul motif, les copolymères issus de deux ou plusieurs monomètres différents, et les polymères réticulés où les macromolécules linéaires sont connectées dans les trois directions de l'espace. La structure d'un polymère peut ainsi se définir sur plusieurs niveaux :

- **La structure primaire** : enchaînement de plusieurs motifs monomères ;
- **La structure secondaire** : conformation d'une chaîne (pelote statistique ou semi-rigide) ;
- **La structure tertiaire** : liée à l'organisation des chaînes au sein du matériau : mélange simple, cristallisation, phases organisées de copolymères…

Une autre grande classification des polymères est reliée à leur comportement thermique. On distingue les polymères thermoplastiques qui voient leur déformabilité augmentée avec la température, les polymères thermodurcissables qui durcissent et deviennent rigides à hautes températures et enfin les élastomères fréquemment utilisés pour fabriquer des nanocomposites. De plus, si l'arrangement des macromolécules est totalement désordonné le polymère est dit amorphe, s'il est partiellement ordonné en domaine cristallin le polymère est dit semi-cristallin. La présence de zones amorphes est à l'origine de propriétés physiques particulières comme la transition vitreuse. En effet, la température de transition vitreuse est un paramètre important à prendre en compte dans la réalisation de nanocomposites.

II.3. SYNTHESE DE PARTICULES DE SILICE, GENERALITES ET HISTORIQUE

La silice colloïdale est définie comme une dispersion stable, également appelée ***sol***, de petites particules de silice amorphe dans un milieu liquide (eau, alcool, solvant organique). Ces particules de silice nano ou micrométriques trouvent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que le renforcement, la catalyse, les peintures (pigments) ou la pharmacie. Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir ces sols de particules de silice. Cependant, nous n'allons pas revenir en détails sur l'ensemble de ces différentes méthodes mais présenter brièvement un historique de la synthèse de particules de silice.

Les particules de silice sont principalement obtenues par un procédé sol-gel hydrolytique, qui correspond a une polycondensation/hydrolytique dans laquelle le groupe partant attaché au métal subit une substitution nucléophile en présence d'eau, suivie par son élimination sous la forme d'un hydroxyde métallique.

Dans les années 50, les travaux **d'Iler** *[Ile79]* ont permis à la société **Du Pont** de commercialiser des particules de silice, connues sous le nom commercial de **Ludox**. En s'appuyant sur les travaux **d'Iler, Stöber** et al. *[Ile79]* ont été les premiers en 1968 à décrire une voie permettant

de contrôler non seulement la morphologie mais aussi la taille des particules de silice. Les particules ainsi obtenues sont de formes sphériques et relativement mono-dispersées. Cette méthode, basée sur l'hydrolyse et la condensation d'alcoxysilanes dans des solutions alcooliques, utilise l'ammoniaque comme catalyseur morphologique. La taille des particules en suspension ainsi obtenue varie de 0,05 µm à 2 µm selon les conditions de synthèse mises en œuvre.

$$\text{Hydrolyse :} \quad Si(OR)_4 + H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 + 4ROH$$

$$\text{Condensation :} \quad n\,Si(OH)_4 \longrightarrow n(Si\text{-}O\text{-}Si) + 2n\,H_2O \qquad \text{(II.2)}$$

Stöber et al. *[Sto90]* ont ainsi montré que la taille des particules ainsi obtenues dépend, entre autres, du type d'alcoxysilane et de l'alcool utilisés. Ainsi, la taille des particules croit avec la longueur de la chaîne alkyle de l'alcoxysilane utilisé (méthyle, éthyle, pentyle, esters…), ce qui s'accompagne d'un ralentissement de la cinétique. La taille des particules augmente également avec la taille de la chaîne carbonée de l'alcool. De même, la température à laquelle est conduite la réaction est un paramètre important dans la réussite de la synthèse ; la taille des particules diminue lorsque la température de réaction augmente. Depuis ces premiers travaux, de nombreuses équipes se sont attachées à comprendre la mécanisme de formation des particules de silice de manière à en améliorer le procédé de synthèse afin de produire des particule de tailles mieux définies et plus fines en distribution. **Lindberg** et al. *[Lin00]* ont ainsi étudié l'influence de la concentration de la température ou du temps de réaction sur la taille et la polydispersité des particules synthétisées par **sol-gel**. Il est néanmoins important de noter que le mécanisme de condensation reste complexe, tant la nature et le degré d'influence de tous les paramètres contrôlant chaque étape restent inconnus.

Une autre façon d'améliorer le procédé de synthèse est non plus de conduire la synthèse en batch, mais via un procédé en continu. Cette technique a permis de préparer des particules de silice couvrant une plus large gamme de taille tout en conservant une très faible polydispersité, contrairement à la technique originale de Stöber.

La littérature présente une méthode de synthèse de particules de silice *via* un procédé **sol-gel** mais non hydrolytique. Alors que la méthode sol-gel hydrolytique a été étudiée de manière intensive depuis les années 80, le processus non hydrolytique n'a été identifié comme une voie intéressante pour la synthèse d'oxyde inorganique qu'au cours des années 90. Le problème principal du procédé sol-gel hydrolytique est le contrôle des vitesses de réactions qui sont généralement trop rapides. La solution apportée par le procédé non-hydrolytique est

d'utiliser des additifs organiques (acides carboxyliques, β-dicétones), qui agissent comme agent de chélation et modifient la réactivité des précurseurs.

Une autre méthode de préparation de nanoparticules de silice consiste en une acidification/ condensation de silicates alcalins. Dans un premier temps, le monomère **$Si(OH)_4$** est formé par acidification de la solution de silicate. Lorsque la concentration en monomère augmente, il se produit la dimérisation, puis la polymérisation (ou condensation) des monomères. La condensation se fait dans les trois dimensions de l'espace, ce qui permet la formation des particules de forme sphérique.

Les caractéristiques (forme, porosité, taille…) des particules de silice ainsi formées résultent d'un équilibre entre croissance (polymérisation ou condensation) et agrégation, équilibre qui est contrôlé par de nombreux paramètres tels que le pH de la solution, la température, la force ionique ou la concentration. C'est sur ce modèle que se base la méthode de synthèse de particules de silice, développée en 2000 par **Persello** et al. ***[Per00].*** Dans ce cas, l'acidification n'est pas réalisée par ajout d'acide sulfurique mais contrôlé par l'ajout de résines échangeuses d'ions. A la fin de la synthèse le ***sol*** est filtré sur papier filtre et on récupère ainsi un *sol* de particules de silice exempt d'impuretés issues de la synthèse.

LA FONCTIONNALISATION

La fonctionnalisation de surface d'un solide consiste à former un lien covalent entre cette-ci et une molécule, afin de modifier ses propriétés physiques ou chimiques de façon contrôlée. De nombreux oxydes métalliques tels que l'alumine, l'oxyde de titane, la magnésie, etc… peuvent servir de support de fonctionnalisation. Toutefois, le plus largement utilisé de par ses nombreuses applications (catalyse, chromatographie,…), est sans doute, l'oxyde de silicium. En effet, la silice présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement ; elle a une bonne tenue mécanique et est peu chère. Il existe de nombreuses silices commerciales ayant des caractéristiques variées (taille de pore, diamètre des particules…).

La surface des matériaux siliciques est couverte de ponts siloxanes et de groupements silanols. La condensation entre deux groupements **≡ Si-OH** étant une réaction relativement facile, les principales molécules utilisées pour modifier les surfaces de silice sont généralement les organosilanes.

II.4. SURFACE DE LA SILICE

II.4.1. INTRODUCTION

La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute **SiO_2**, constitué de tétraèdres **$[SiO_4]$** liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe. C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (ex : quartz-sable) et dans les plantes (ex : bambou). Mai pour son usage industriel, la silice a une origine synthétique et est amorphe.

La connaissance des structures cristallines est une aide précieuse dans la compréhension de la structure de volume et de surface de la silice amorphe. La silice cristalline peut présenter des structures différentes suivant la température et la pression. Le polymorphisme de la silice provient des différentes architectures à base de tétraèdres **$[SiO_4]$**. Mais toutes les formes de silice contiennent des liaisons **Si-O-Si** qui sont les plus stables de toutes les liaisons **Si-X**. Dans le cas de la silice amorphe, la structure de volume, à l'opposé de la silice cristalline, est un enchaînement aléatoire des unités **[SiO]**.

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

II.4.2. PREPARATION DES SILICES AMORPHE

Il existe un large éventail de silices amorphes de synthèse *[Van95, Ile79]*, dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication utilisé.

Les ***silices d'hydro-pyrogénation***, très pures, sont fabriquées à haute température à partir du tétrachlorure de silicium, dans un arc, un plasma ou plus communément une flamme, selon la réaction suivante :

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 4HCl \qquad \text{(II.3)}$$

Les ***silices*** synthétisées par ***voie sol-gel*** restent les plus étudiées *[Leg90, Ung79]*. L'une des voies de synthèse les plus usuelles consiste à faire l'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (**TEOS**). On obtient des sols de silice, c'est-à-dire des suspensions aqueuses stables de particules. Des gels de silice, dont la caractéristique physico-chimique essentielle est de présenter une surface spécifique élevée (de 300 à 1000 m^2/g), sont alors formés.

Les ***silices de précipitation*** sont obtenues par acidification d'une solution de silicates de sodium. Ces silices sont caractérisées par une porosité importante et sont les plus répandues (40% de la production mondiale des silices amorphes).

Enfin, les ***fumées de silice*** sont obtenues comme sous produits de différents procédés, tels que la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages *[Vig98]* dans aucune purification ultérieure. Elles sont utilisées principalement pour le renfort des semelles de chaussures.

II.4.3. LA CHIMIE DE SURFACE

La surface du solide **SiO_2** est constituée de deux types d'atomes silicium : les ponts siloxanes **Si-O-Si** et les groupements silanols **Si-OH**. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques (greffage) entre les particules de silice et des chaînes de polymères déjà formées, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être **« activités »**, ce qui leur confère alors une certaine réactivité.

De plus, en contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de silice se recouvre de plusieurs couches d'eau. Selon **Tripp** et **Hair** *[Tri92],* la quantité d'eau absorbée serait de 2,5 à 4 molécules d'eau/nm^2. Mais cette valeur varie en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C, les groupements silanols se condensent pour former des liaisons siloxanes en libérant une molécule d'eau : c'est la déshydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale *[Zhu00]*.

a) GROUPEMENTS CHIMIQUES PRESENTS EN SURFACE

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

Hormis les ponts siloxanes **Si-O-Si**, on distingue trois types de groupements silanols de surface qui possèderont des réactivités différentes *[Ile79, Zhu00]* :

- les groupements **silanols isolés ou libres**, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- les groupements **silanols vicinaux ou pontant**, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.
- les groupements **silanols géminés**, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires *[Mar90]*.

En spectroscopie **RMN ^{29}Si**, les différents atomes de silicium de la silice sont désignés par la terminologie **Q^n** où **n** représente le nombre d'oxygène portants liés à l'atome central de silicium *[Gla89]*.

A.1. IDENTIFICATION DES GROUPEMENTS DE SURFACE

Afin de caractériser la surface de la silice, deux technique spectroscopiques sont principalement utilisées : la spectroscopie infrarouge *[Bli87, Zet77]* qui a permis de mettre en évidence l'existence de silanols libre ou géminés, et la RMN *[Mac80, Sin82]* à l'état solide, qui a permis d'identifier, non seulement les silanols géminés, mais également les silanols libres et vicinaux. De plus, il semble possible de différencier les silanols qui possèdent ou non des liaisons hydrogènes par une mesure de montée de polarisation en **RMN ^{29}Si**, *[Mac80, Sin83]* (deux temps de relaxation croisés T_{SiH} différents sont alors mis en évidence).

La spectroscopie infrarouge fournit de nombreuses informations sur la surface de la silice. La région 3660 - 3750 cm^{-1} est la plus souvent étudiée car elle contient les vibrations d'élongation des silanols. Celles-ci sont différentes, non seulement selon la nature du site (isolé, géminé), mais le nombre d'onde de la vibration d'élongation d'un hydroxyle est aussi particulièrement sensible à son environnement *[Mig00, Gar99]*. Notamment, la présence de liaisons hydrogène entre silanols voisins implique deux types de groupes hydroxyles :

- ceux capables de former une liaison H- supplémentaire (terminaux 3720 cm^{-1} ou géminés sans interaction par liaison H- 3747 cm^{-1})
- ceux impliqués dans au moins une liaison hydrogène : ceux-ci ont une absorption très large dont le maximum est vers 3660 cm^{-1}. Un silanol, donneur de proton dans une liaison hydrogène, voit sa distance moyenne **d (O-H)** augmenter et ν_{OH} décroitre. Grace à

l'effet coopératif, les hydroxyles à la fois donneur et accepteur de protons ont un nombre d'onde encore inférieur.

La région du proche IR *[Zet77]* permet de différencier les silanols libres et vicinaux. En dessous de 1200 cm^{-1} sont situées les différentes vibrations des ponts siloxanes.

Le *Tableau II.1* récapitule les déplacements chimiques en **RMN^{29}Si**, *[Gon96, Xu03]* et les bandes IR caractéristiques des différents types de silanols et des ponts siloxane *[Bli87, Zho98, Van97]*

Tableau II.1: **Données caractéristiques en RMN ^{29}Si et IR de différents types de silanols de surface et des ponts siloxanes** *[Van97]*

Silanol	Géminé	Isolé	Vicinal	Siloxane
RMN ^{29}Si	**Q^2** ≈ -90 ppm	**Q^3** ≈ -100 ppm	**Q^3** ≈ -100 ppm	**Q^4** ≈ -110 ppm
IR	ν_{OH} ≈ 3747 cm^{-1} (sans liaison H)	ν_{OH} ≈ 3747 cm^{-1}	ν_{OH} ≈ 3660 cm^{-1}	δ_{Si-O} ≈ 470 cm^{-1}
	ν_{OH} ≈ 3740 cm^{-1} (une liaison H)		ν_{OH} ≈ 3720cm^{-1} terminaux	ν_{Si-O} ≈ 810 cm^{-1}
				ν_{Si-O} ≈ 1110 cm^{-1}
Proche IR	ν_{OH} ≈ 7330 cm^{-1}	ν_{OH} ≈ 7330 cm^{-1}	ν_{OH} ≈ 7246 cm^{-1} $2\nu_{OH}$ ≈ 7290 cm^{-1}	ν_{Si-O} ≈ 1050-1085cm^{-1}

On remarque que l'infrarouge permet de différencier les silanols isolés et vicinaux qui ont, environ, le même déplacement chimique en **RMN^{29}Si** . Toutefois, ces résultats ne doivent pas être considérés comme définitifs et exhaustifs car la différentiation par IR des silanols libres et géminés n'est pas acquise, de même que la distinction entre silanols de surface **« internes »** (c'est-à-dire qui ne s'échangent pas en Si-O-D en présence d'eau lourde) et **« externes »**. En particulier, dans la zone 3690 - 3750cm^{-1}, l'interprétation des spectres n'est pas complète.

A.2. QUANTIFICATION DES SILANOLS

L'interaction entre les composés organiques et la surface de la silice se fait par l'intermédiaire des silanols de surface. Il est donc important de pouvoir les quantifier. Les différentes techniques utilisées peuvent être classées en trois grandes catégories : calculs théoriques, méthodes physiques et méthodes chimiques. Chacune présente certaines difficultés, ce qui implique que les résultats doivent être considérés avec précaution.

La méthode physique la plus utilisée est la spectroscopie **Infrarouge par transformée de Fourier** *[Hai96].* La zone du proche infrarouge (4000 - 8000 cm^{-1}), est la plus adaptée à des fins de quantification des silanols adsorbés.

La spectroscopie **Raman** *[Hum95, Czu02]* est aussi une technique qui permet de caractériser les silices amorphes. Les silanols sont détectés par les vibrations d'élongation O-H et Si-OH situées respectivement dans la zone des 3400 - 3800 cm^{-1} et 960 - 990 cm^{4}.

L'analyse **thermogravimétrique** *[Ung79, Mue03]* est également très utilisée pour estimer la densité de silanols, même s'il est parfois difficile de distinguer la déshydratation de la déshydroxylation.

Les **méthodes chimiques** *[Van97]* consistent à faire réagir les silanols de surface avec des composés chimiques, puis à doser la quantité fixée à la surface. De très nombreux composés chimiques ont été utilisés, tels que le trichlorure de bore, le tétrachlorure de titane, le diazométhane, $LiAlH_4$ *[Mue03]* ou différents organosilanes. Une variante de cette méthode est le dosage chimique de l'éthane libéré lors de la réaction avec $AlEt_3$ *[Der98].*

A.3. REACTIVITE DE SURFACE

La réactivité de la silice s'explique principalement par la présence et la nature des silanols de surface, les ponts siloxanes étant très peu réactifs chimiquement à température ambiante *[Mig00, Pri00].* Les silanols de surface présentent en effet un pKa de 7,0 ± 0,2 *[Ile79, Eti03]* et le point isoélectrique **(PIE)** de la silice se situe vers pH = 2 ; le pH du milieu va donc modifier l'état de protonation des groupements hydroxyles et la charge de la surface et, par conséquent, influencer sa réactivité.

De plus, vis-à-vis des composés fonctionnels, la réactivité des sites de surface est différente selon le type d'hydroxyle de surface *[Zhu87, Mar90].* L'activité chimique de la surface dépend donc de la concentration et de la distribution des différents types de groupements hydroxyles qui doivent être bien répartis et accessibles *[Zhu00].*

II.5. LES ORGANOSILANES

II.5.1. DEFINITION D'UN ORGANOSILANE

Un organosilane est un composé fonctionnel de formule générale **R Si X $_{(4-n)}$** (n = 1, 2, 3) ou **X** désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate) *[Ros93]* et **R** un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de

« **fonctionnalité »** de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. La *Figure II.1* montre le mécanisme de couplage polymère/charge par l'intermédiaire d'un organosilane.

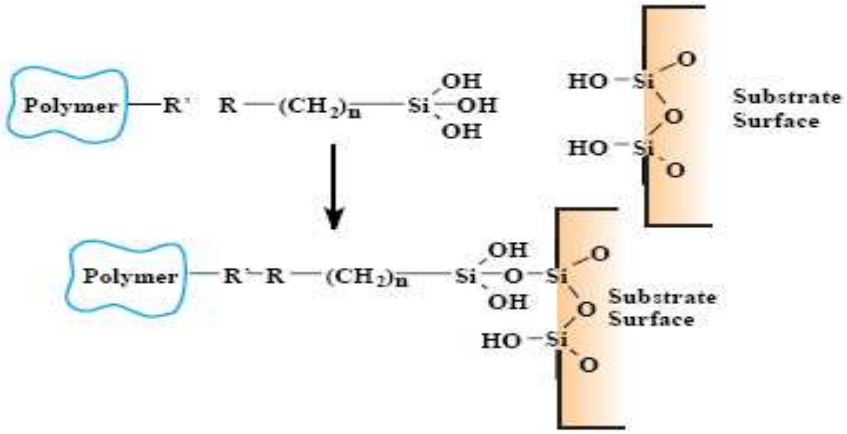


Figure II.1: **Mécanisme de couplage polymère/charge par l'intermédiaire d'un organosilane** *[Ros93]*

II.5.2. REACTIVITE CHIMIQUE D'UN ORGANOSILANE : HYDROLYSE/CONDENSATION

La réactivité des organosilanes a largement été décrite dans la littérature *[Kes91]*. L'orsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui a lieu est l'hydrolyse représentée par la *Figure II.2.1* des groupements alcoxy en silanols ; dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser *Figure II.2.2* sur lui-même (homocondensation) pour former des oligomères, ou sur une surface d'oxyde (greffage) afin d'en modifier les propriétés.

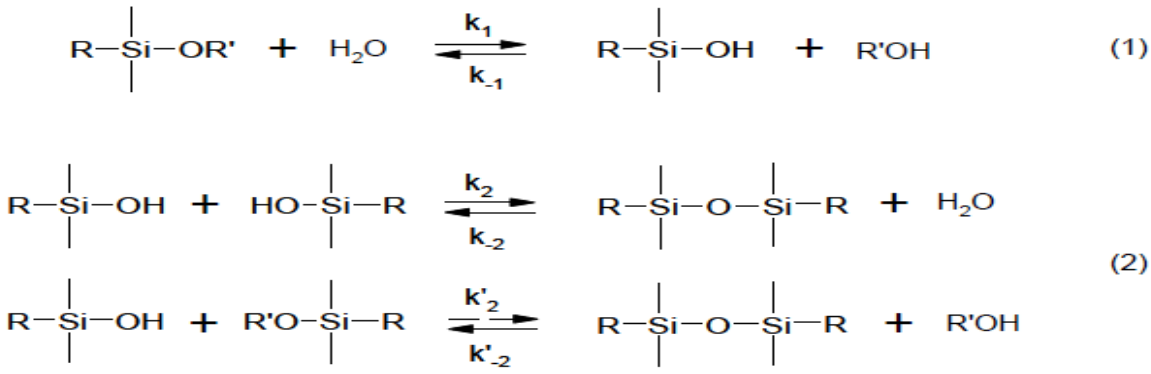


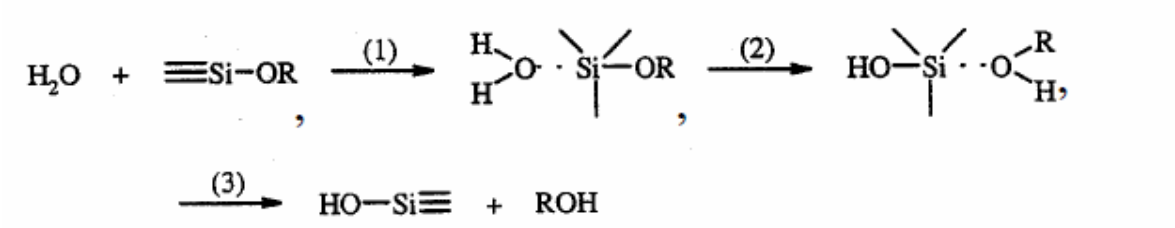
Figure II.2: **Réactivité chimique d'un organosilane(1) Hydrolyse et (2) condensation d'un organosilane** *[Ros93]*

Dans le cas de silanes multifonctionnels, l'obtention d'un réseau tridimensionnel va être fonction des vitesses relatives **(K_i)**. L'étape d'hydrolyse génère des molécules d'alcool ; elle est donc gênante d'un point de vue industriel, selon les nouvelles normes écologiques.

Afin d'utiliser au mieux les silanes comme agent de couplage, il est nécessaire de pouvoir contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation.

II.5.2.1. MECANISMES D'HYDROLYSE D'UN ORGANOSILANE

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile **(SN_2)** d'un ligand **OR'** par un ligand **OH** et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent dans l'état de transition *Figure II.3*.



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

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

(3) élimination de la molécule d'alcool.

Figure II.3: **Mécanismes général de l'hydrolyse d'un organosilane** *[Ost92]*

Un certain nombre de paramètres influencent ce mécanisme et, par conséquent, la cinétique de cette réaction d'hydrolyse ; le plus important est le type de catalyse utilisé qui joue sur la première étape d'induction. En effet, l'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique *[Pop86].* Elle est minimisée autour de pH=7 est favorisée en milieu acide. En revanche, en milieu basique, l'hydrolyse est en compétition avec la condensation et constitue, dans ce cas, l'étape limitante *[Ran99].* Les *Figures II.4* et *II.5* présentent respectivement les mécanismes couramment proposés lors de l'hydrolyse du silane en milieu acide et basique *[Pri00].*

A) CATALYSE ACIDE DE L'HYDROLYSE

La première étape de la réaction d'hydrolyse consiste en un équilibre de protonation rapide de groupe **OR'** du silane *Figure II.4-1*, qui va favoriser l'addition nucléophile de la molécule d'eau par l'augmentation de la charge positive de l'atome de silicium *[Ost92].*

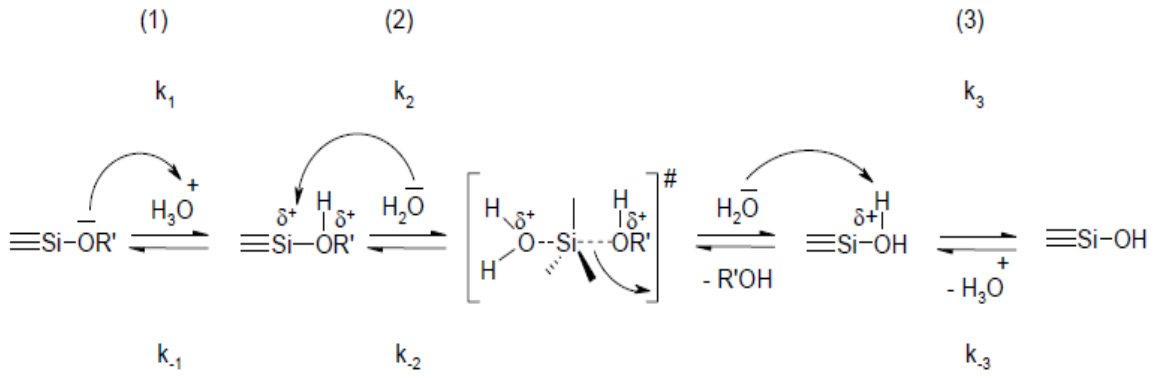


Figure II.4 : **Catalyse acide de l'hydrolyse** *[Ost92]*

La cinétique de l'hydrolyse est ensuite gouvernée par la nature des différents groupements du silane. La présence d'un groupement électro-attracteur (exp ; aryle) sur la fonction alcoxy du silane diminue l'électronégativité de l'oxygène, ce qui ralentit l'étape de protonation *[Ark77, Che86].* En revanche, le caractère électro-attracteur de ces groupements rend la forme protonée du groupement partant plus réactive ; la seconde étape de l'hydrolyse sera alors plus rapide. Par ailleurs, la présence de groupements non hydrolysables permet de stabiliser la charge positive du silicium, ce qui accélère les réactions électrophiles *[Sug97, Sch84, Dev90].* De plus, l'encombrement stérique de l'état de transition diminue la vitesse d'hydrolyse, c'est pourquoi, la substitution d'un groupement alcoxy par un phényl a peu d'effet sur l'hydrolyse, probablement à cause de la combinaison des deux effets (stérique et inducteur) *[Sug97].* En revanche, la substitution du radical méthyle du **$MeSi(OMe)_3$** par un vinyle ralentit l'étape d'hydrolyse *[Ost92].*

B) CATALYSE BASIQUE DE L'HYDROLYSE

La catalyse de la réaction d'hydrolyse procède par un mécanisme nucléophile bimoléculaire avec un intermédiaire pentacoordiné *Figure II.5-1*. Le mécanisme proposé suggère une charge négative importante développée par l'atome de silicium dans l'état de transition. Ainsi, à l'opposé de la catalyse acide, tout groupement qui stabilise la charge négative développée dans l'état de transition, diminue l'énergie de cet état et accélère la cinétique de réaction *[Sil97].*

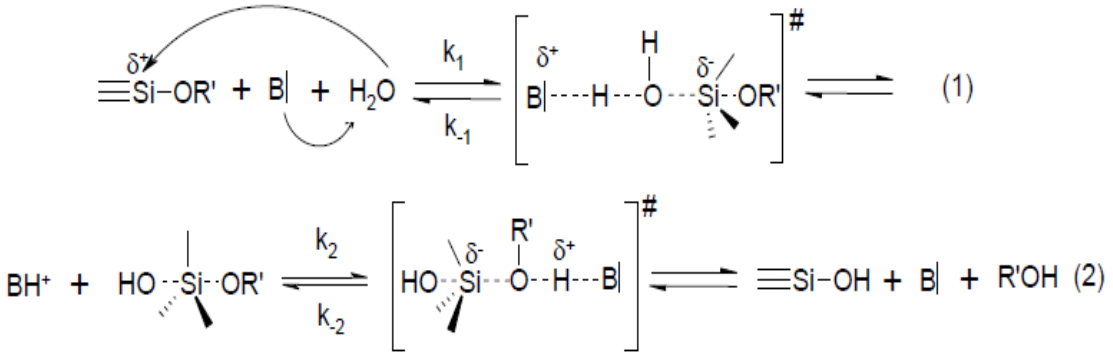


Figure II.5: **Catalyse basique de l'hydrolyse** *[Sil97]*

Ainsi, une augmentation importante de la cinétique d'hydrolyse des organosilanes est observée pour les systèmes possédant des groupements électro-attracteurs. De même, les réactions nucléophiles sont défavorisées par la présence de groupements non hydrolysables (exp ; méthyle, vinyle) qui augmentent la charge négative du silicium *[Sch84, Dev90].* Ainsi, à pH=10 l'hydrolyse de MTES (méthyltriéthoxysilane) est presque complètement inhibée *[Dev90].*

II.5.2.2. MECANISMES DE CONDENSATION D'UN ORGANOALCOXYSILANE

Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxanes **Si-O-Si**. Deux types de réactions peuvent se produire ; soit une réaction d'oxolation, soit une réaction d'alcoxolation *Figure II-6*

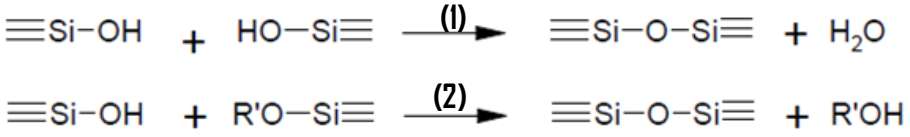


Figure II-6: **Mécanismes de condensation d'un organoalcoxysilane**

(1) Réaction d'oxolation, (2) d'alcoxolation *[Bri89]*

Il s'agit de réactions de substitutions nucléophiles selon des mécanismes similaires à ceux de l'hydrolyse (attaque nucléophile suivi d'un transfert de proton) et qui s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau **(oxolation)** ou d'alcool **(alcoxolation).**

II.5.3. AUTRES FACTEURS

L'hydrolyse et la condensation sont deux réactions compétitives qu'il est difficile de caractériser séparément *[Pop86].* C'est pourquoi la plupart des études de la littérature traitent les deux simultanément

II.5.3.1. CONCENTRATION DU CATALYSEUR

Il faut aussi préciser que le pH n'est pas le seul paramètre influençant les réactions d'hydrolyse et de condensation. En milieu basique, il apparaît que la nature de la base peut influer sur les cinétiques de condensation *[Ost92]* (celles-ci étant régies par la condensation en ions hydroxyles). En revanche, en milieu acide, la nature de l'acide (acide acétique) peut jouer un rôle significatif *[Pop86].* Ainsi, l'acide acétique forme un ester avec l'alcool généré pendant la réaction d'hydrolyse. L'ester formé permet de déplacer l'équilibre de la réaction et d'accélérer de façon significative la cinétique d'hydrolyse du silane à pH constant. De plus, il a été montré que l'augmentation de la concentration de catalyseur accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation *[Cho98, Sug94].*

II.5.3.2. NATURE ET CONCENTRATION DU SILANE

Plusieurs études reportent une accélération de l'hydrolyse et du début de la condensation lorsque la concentration en silane augmente (**[silane]** = 0.1 à 1.5 M) *[Cho98, Jeo01].*

II.5.3.3. COMPOSITION DU SOLVANT

La très grande majorité des études a été réalisée en milieu purement organique, dans des solvants de type hydrocarbures car l'on croyait que les intermédiaires réactionnels étaient différents en milieu alcoolique ou aqueux *[Sch84]*. Cependant, depuis quelques années, des études en milieu mixte (eau/alcool) *[Nis84, Sug94],* voire totalement aqueux *[Cho98]*, ont été publiées.

II.6. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE SILICE PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANES

Il existe différentes méthodes pour modifier chimiquement la surface de la silice par une fonction organique *[Tsu95, Ste00]*. Les principales sont :

- La réaction entre un organosilane ou une molécule organique et les fonctions de surface de silice.
- La chloration d'une surface de silice, suivi de la modification de la liaison **Si-Cl** par un réactif fonctionnel approprié.

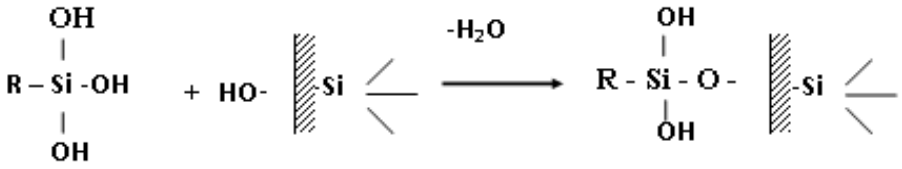
Un grand nombre de molécules silanols se condense simultanément sur la surface de la silice pour former un enduit irrégulier de multicouches. Cependant, les groupements silanols sont liés à la surface du minéral par des liaisons hydrogène du groupement hydroxyle ou des molécules d'eau. Ces liaisons jouent un rôle mineur dans le couplage entre la charge et le polymère. Ceci est principalement le résultat de la liaison éther entre le silane et la surface

de la charge par traitement à haute température. Le schéma réactionnel est illustré par la *Figure II-7 [Ste88]*.

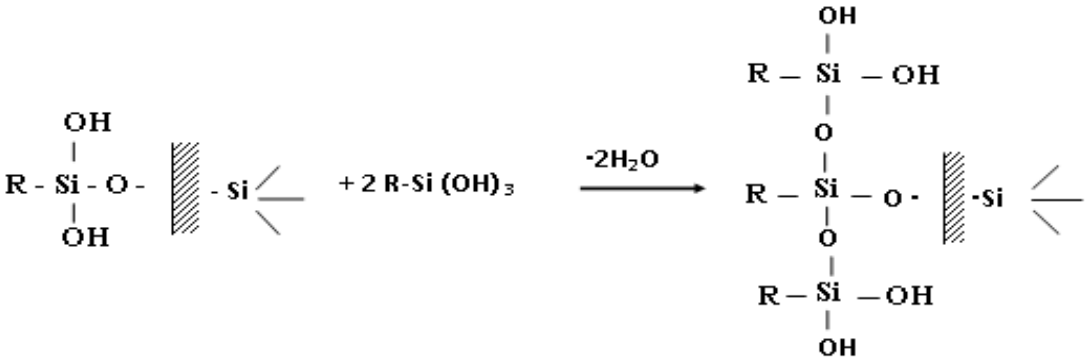
A / Formation des silanols



B / Formation de liaison siloxane entre silanols et surface de la charge



C/ Formation de liaisons siloxane par condensation des molécules à la surface de la charge



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

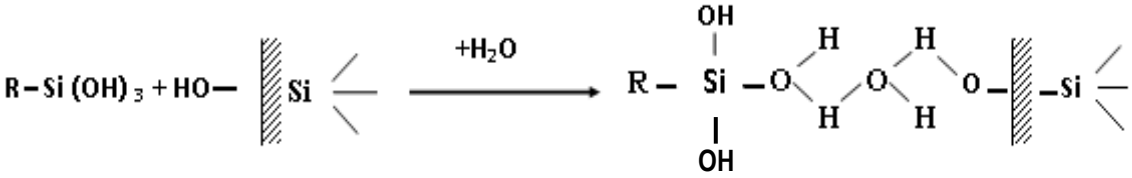


Figure II.7: **Mécanisme de couplage des molécules de silanes avec la charge** *[Ste88]*

CHAPITRE III

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

Garcia et al. *[Gar04]* ont étudié les propriétés mécaniques des composites **PP/SiO_2**. Deux types de silices ont été utilisés, une sous forme de poudre **(SiO_2-MOX)**, et l'autre colloïdale **(SiO_2-Col)**. Ces composites ont été préparés par l'utilisation d'une extrudeuse double vis. L'incorporation des nanoparticules de silice a conduit à différentes microstructures en comparaison avec le polymère pur. La morphologie de la matrice pure **(PP)**, et des différents composites **(PP-MOX)**, et **(PP-Col)** par microscopie électronique à balayage est donnée par la *Figure III.1*. Les micrographes révèlent la présence de quelques agrégats de silice de faibles tailles (micro) dans la matrice.

A cette échelle d'agrandissement aucun agrégat n'a été observé dans le composite contenant la silice colloïdale. Ceci a été pris comme une indication que la silice reste à l'état de particules individuelles dans le domaine nano < 30 nm.

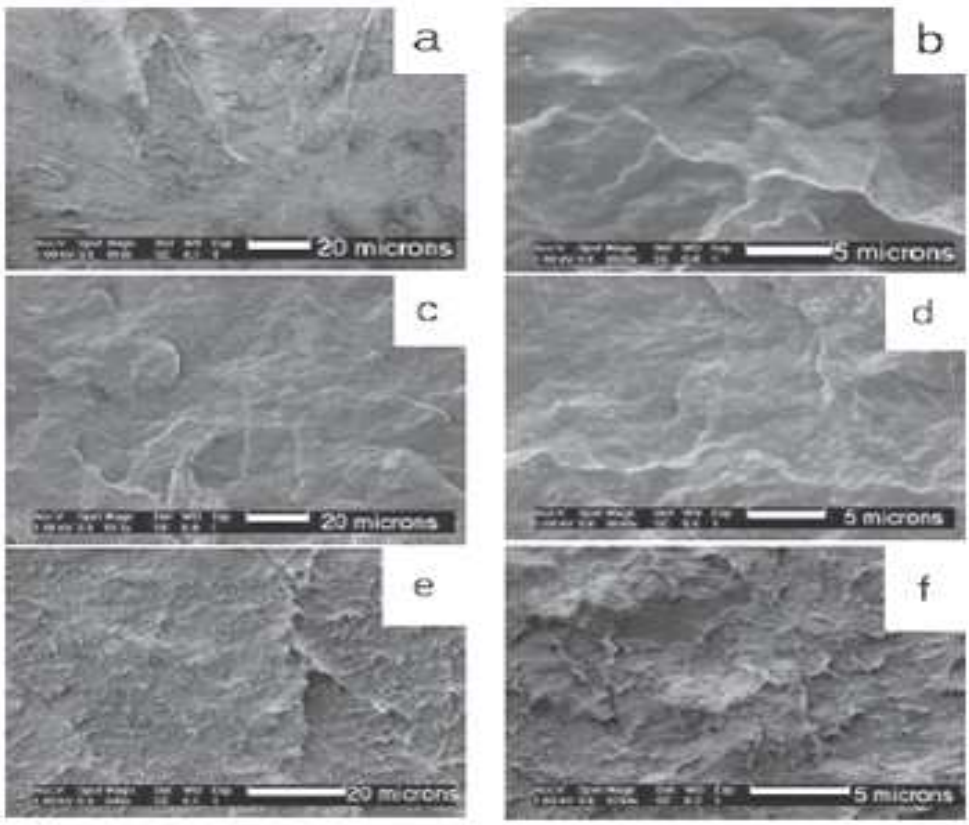


Figure III.1 : **Micrographes SEM des échantillons fracturés (a,b) PP, (c,d) PP-MOX et (e,f) PP-Col** *[Gar04]*

Les auteurs ont déterminé le degré de cristallinité des composites à partir des thermogrammes **DSC**, le *Tableau III.1* regroupe les différents résultats trouvés. Il en résulte que le point de fusion des échantillons a été affecté notablement par la présence des particules de silice. Le déplacement de T_f vers les basses températures par l'incorporation de la silice est attribué à la diminution de l'épaisseur lamellaire du polymère (cristaux de polymère), en outre, le nanocomposite **(PP-Col)** montre un pic étroit et net, indiquant ainsi la possibilité d'une meilleure formation de cristaux.

Le point de cristallisation du polypropylène pur est de **117°C**, le taux de cristallinité vaut **48 %**, le composite **PP-MOX** montre un pic à **119°C** avec un taux de cristallinité de **50 %.** L'addition de la silice colloïdale fait augmenter le point de cristallinité à **121°C**, avec un taux de cristallinité de **45 %.**

Tableau III.1: **Données DSC des échantillons** *[Gar04]*

Echantillons	Enthalpie de fusion (J/g)	Wc(%)
PP pur	100.5	48
PP-MOX	100.9	50
PP-Col	90.5	45

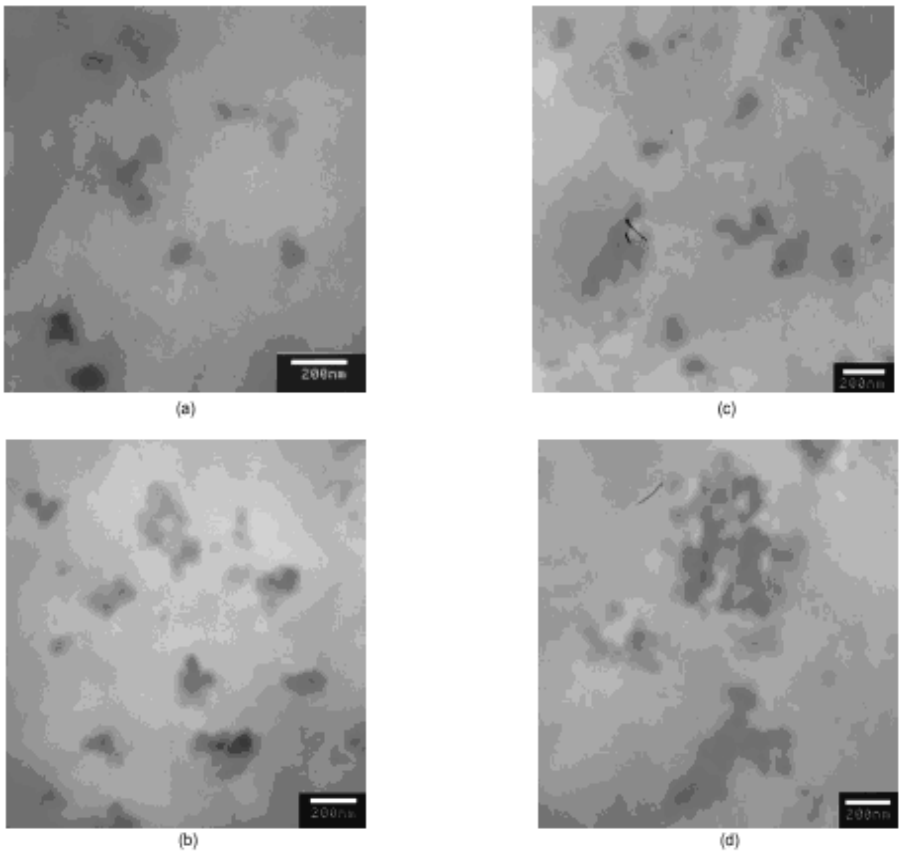
Les auteurs montrent aussi que l'incorporation de la silice colloïdale conduit à une augmentation de **68 %** de la résistance aux chocs par rapport au polymère pur *Tableau III.2*, La région interfaciale est capable de résister à la propagation de la fissure plus efficacement que le polymère pur.

Tableau III.2: **Propriétés mécaniques des échantillons** *[Gar04]*

Echantillons	Module E (GPa)	Résistance à la traction	Résistance à l'impact
PP pur	1.2	33.1	3.44
PP-MOX	1.5	34.4	4.17
PP-Col	1.6	31.4	5.77

Cheng et al. *[Che09]* se sont intéressés au mode d'élaboration de nanocomposites à base de silice et de polyoléfines (polypropylène et polyéthylène). Les auteurs ont employé deux méthodes de préparations différentes. La première dite **« méthode à deux étapes »**, elle consiste en une polymérisation in-situ de l'éthylène monomère en polyéthylène sur les particules de silice. Les différents mélanges sont réalisés à des taux de silice de 0.5, 1 et 2 % en poids. La seconde méthode dite à **« étape unique »** consiste à introduire directement 20 % en poids de silice dans les deux polyoléfines.

La morphologie étudiée par Microscopie Electronique à Transmission **(MET)** des nanocomposites à base de **PE** formulés à partir de 0.5 et 2 % en poids de silice est donnée par la *Figure III.2*. Les micrographes obtenus montrent que les particules de silice sont dispersées uniformément dans la matrice polymère.



.

Figure III.2: **Micrographes TEM (a) PE05, (b) PE20, (c) PP20 et (d) PE20M** *[Che09]*

L'étude des propriétés thermiques des différents nanocomposites élaborés sont reportées dans le *Tableau III.3*. Les résultats montrent que l'ajout de la silice dans les polyoléfines a une faible influence sur la température de fusion. En contre partie une augmentation du taux de cristallinité est enregistrée pour l'ensemble des composites étudiés. De ce fait la silice joue

le rôle d'agent de nucléation favorisant la croissance des cristallites depuis les particules vers le polymère en masse.

Dans le cas des nanomatériaux contenant 2 % en poids de silice, les valeurs des taux de cristallinités différent notablement en fonction du mode d'élaboration. Les échantillons préparés en une seule étape donnent des taux de cristallinités inférieurs par rapport à ceux élaborés en deux étapes. L'explication proposée réside dans la mauvaise dispersion des particules de silice au sein des polymères. Ce qui montre l'avantage de la méthode à deux étapes dans la production des nanocomposites avec des taux de cristallinités élevés.

Tableau III.3: **Données obtenues lors de l'analyse calorimétrique différentielle des nanocomposites** *[Che09]*

Echantillon	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	Cristallinité (%)	Echantillon	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	Cristallinité (%)
PE	132	188	63.1	**PP**	167	83.4	40.3
PE05	134	202	67.6	**PP05**	169	96.9	46.6
PE10	134	209	69.3	**PP10**	170	95.8	45.8
PE20	135	208	68.3	**PP20**	170	97.6	46.2
PE20M	134	202	66.3	**PP20M**	170	93.4	44.2

L'étude de la stabilité thermique des nanocomposites par l'Analyse Thermogravimétrique **(ATG)**, montrent que l'incorporation de la silice dans le **PE** affecte la température de décomposition du polymère. Néanmoins, la stabilité thermique des nanocomposites préparés en une seule étape est inférieure par rapport à ceux élaborés en deux étapes.

Les auteurs ont également étudié les propriétés mécaniques en traction des différents échantillons *Tableau III.4*. Les résultats montrent un meilleur comportement des nanocomposites par rapport aux polymères purs. De plus, les propriétés augmentent avec le taux d'incorporation de la silice et ceux quelle que soit le mode d'élaboration.

Tableau III.4 : **Les propriétés mécaniques des polyoléfines et des composites polyoléfines/silice** *[Che09]*

Echantillon	Contrainte (MPa)	Module (MPa)	Elongation (%)	Echantillon	Contrainte (MPa)	Module (MPa)	Elongation (%)
PE	24.3	282	900	**PP**	33.1	581	46.4
PE05	25.9	297	930	**PP05**	34.2	596	48.2
PE10	26.5	303	960	**PP10**	34.7	602	48.9
PE20	28.3	317	1030	**PP20**	35.5	623	49.9
PE20M	26.3	299	925	**PP20M**	34.3	592	48.3

Yang et al. *[Yan07]* ont étudié les propriétés mécaniques ainsi que la morphologie des composites ternaires **(PP/EPDM/SiO_2)**. Deux méthodes de préparation ont été utilisées : **1/** la méthode en une seule étape : dans ce cas l'élastomère et la charge sont directement mélangés à l'état fondu avec la matrice **PP**, **2/** la deuxième méthode en deux étapes : où l'élastomère et la charge sont mélangés en premier lieu, puis ajoutés à la matrice **PP**. Deux grades de PP ont été utilisés (PP greffé d'anhydride maléique noté **PP-g-MAH** et le **PP** pur). La silice utilisée dans ce travail est une charge fonctionnalisée avec un organosilane désignée dans ce travail par **A-SiO_2**, la silice brute (sans traitement) notée **B-SiO_2** est sélectionnée dans le but d'avoir une base de comparaison.

L'étude de la structure par Microscopie Electronique à Balayage **(MEB)** a montré trois formes morphologiques. *Figure III.3* montre que le composite **PP/EPDM/A-SiO_2** a une structure **« cœur-écorce »** qui est largement formée depuis les particules **A-SiO_2** vers la matrice **PP** pour la méthode en deux étapes. Le composite **PP/EPDM/B-SiO_2** préparé par la méthode en une seule étape, montre plutôt une morphologie grossière avec la présence de larges agrégats de particules **B-SiO_2**, indiquant une mauvaise dispersion des particules au sein de la matrice. De plus les auteurs remarquent une similitude de morphologie pour le composite préparé par la méthode en deux étapes. La *Figure III.4* montre les micrographes enregistrés pour les composites **PP-g-MAH/EPDM/SiO_2**.

Une structure **« cœur-écorce »** a été notée dans le cas du composite **PP-g-MAH/EPDM/A-SiO_2** préparée par les deux méthodes. Les résultats montrent que la structure des composites ternaires est influencée par le type de particules de **SiO_2** utilisé, et par le procédé de

transformation, la méthode à deux étapes favorise la formation d'une structure réseau-charge dans les composite **PP/EPDM/SiO_2** et **PP-g-MAH/EPDM/SiO_2**.

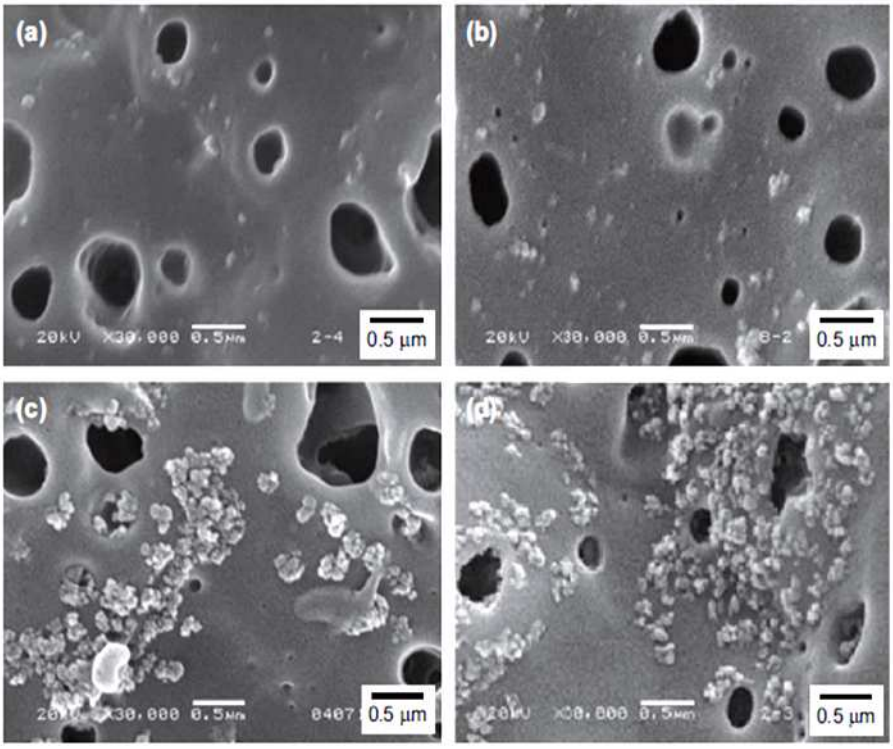


Figure III.3: Micrographes SEM du composite ternaire PP/EPDM/SiO_2
(a) A-SiO_2 seule étape ;(b) A-SiO_2 deux étapes ;
(c) B-SiO_2 seule étape ;(d) B-SiO_2 deux étapes *[Yan07]*

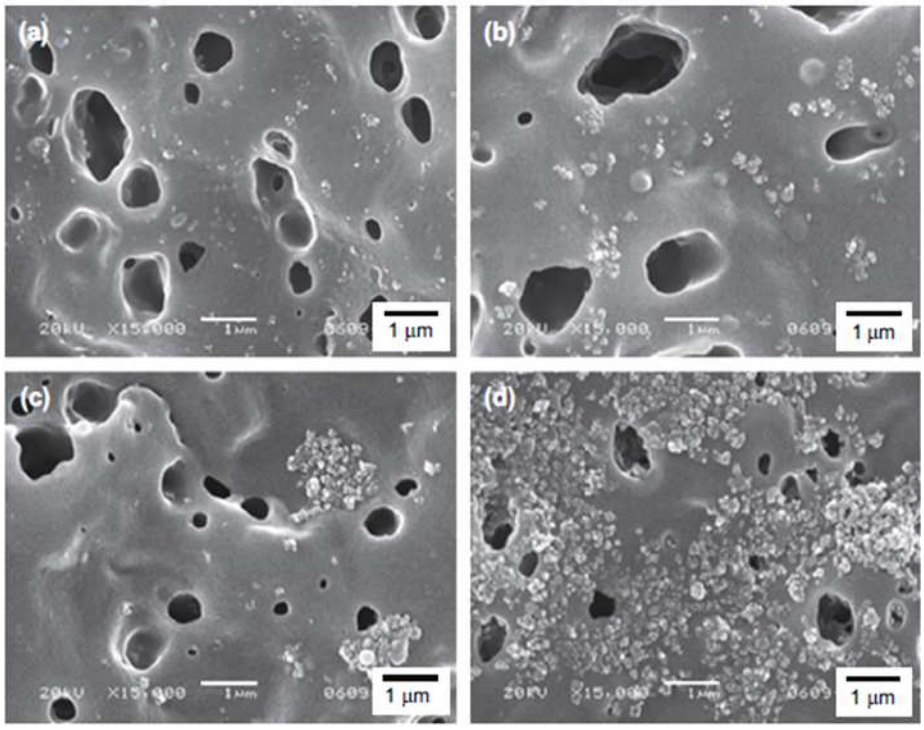


Figure III-4: Micrographes SEM du composite ternaire PP-g-MAH/EPDM/SiO_2 *[Yan07]*

(a) A-SiO_2 seule étape ;(b) A-SiO_2 deux étapes ;(c) B-SiO_2 seule étape ;(d) B-SiO_2 deux étapes *[Yan07]*

De plus, l'étude de la résistance à l'impact des composites ternaires **PP-g-MAH/EPDM/SiO_2** préparés en « **deux étapes »** est remarquablement améliorée même en présence de la silice non traitée. La résistance du système **PP-g-MAH/EPDM/B-SiO_2** est 2 à 3 fois plus grande que celle du mélange binaire **PP-g-MAH/EPDM**, et atteint 15 à 20 fois la valeur de la résistance à l'impact du **PP** pur *Figure III.5*.

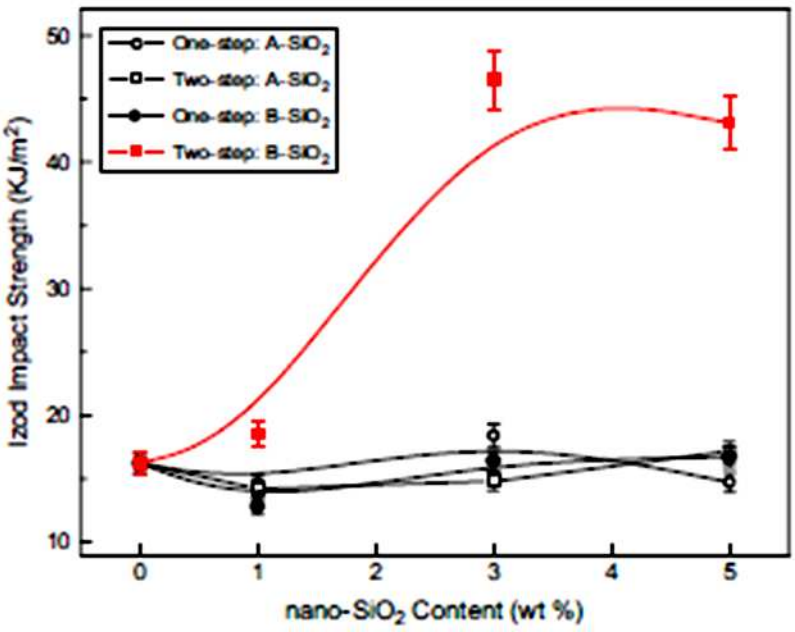


Figure III.5: **La résistance à l'impact des différents composites PP-g-MAH/EPDM/SiO_2 préparés par les deux méthodes de transformation** *[Yan07]*

Barus et al. *[Bar09]* ont réalisé des nanocomposites basés sur la dispersion à l'état fondu de particules de silice dans le polyéthylène **(PE)**. Différents agents de couplage ont été sélectionnés pour améliorer les interactions entre la silice et le PE à savoir : le Vinyltriéthoxysilane **(VTES)**, l'Hexadecyltriméthoxysilane **(HDTMS)** et le Propyltriméthoxysilane **(PTMS)**. L'étude de la structure par Microscopie Electronique à Transmission **(MET)**, montre une morphologie typique des nanocomposites. Des agrégats de silice dont la taille est d'environ 500 nm sont observés dans le cas des mélanges **PE-SiO_2** *Figure III.6.(A)*. Par contre, les micrographes des mélanges contenant la silice modifiée par les différents agents de couplage *Figure III.6(.B.C.D)* montrent des agrégats de faible taille avec un diamètre d'environ 100 à 200 nm. Ainsi donc les agents de couplage favorise la dispersion

des particules de silice dans la matrice polymère et améliore la compatibilité entre les deux phases.

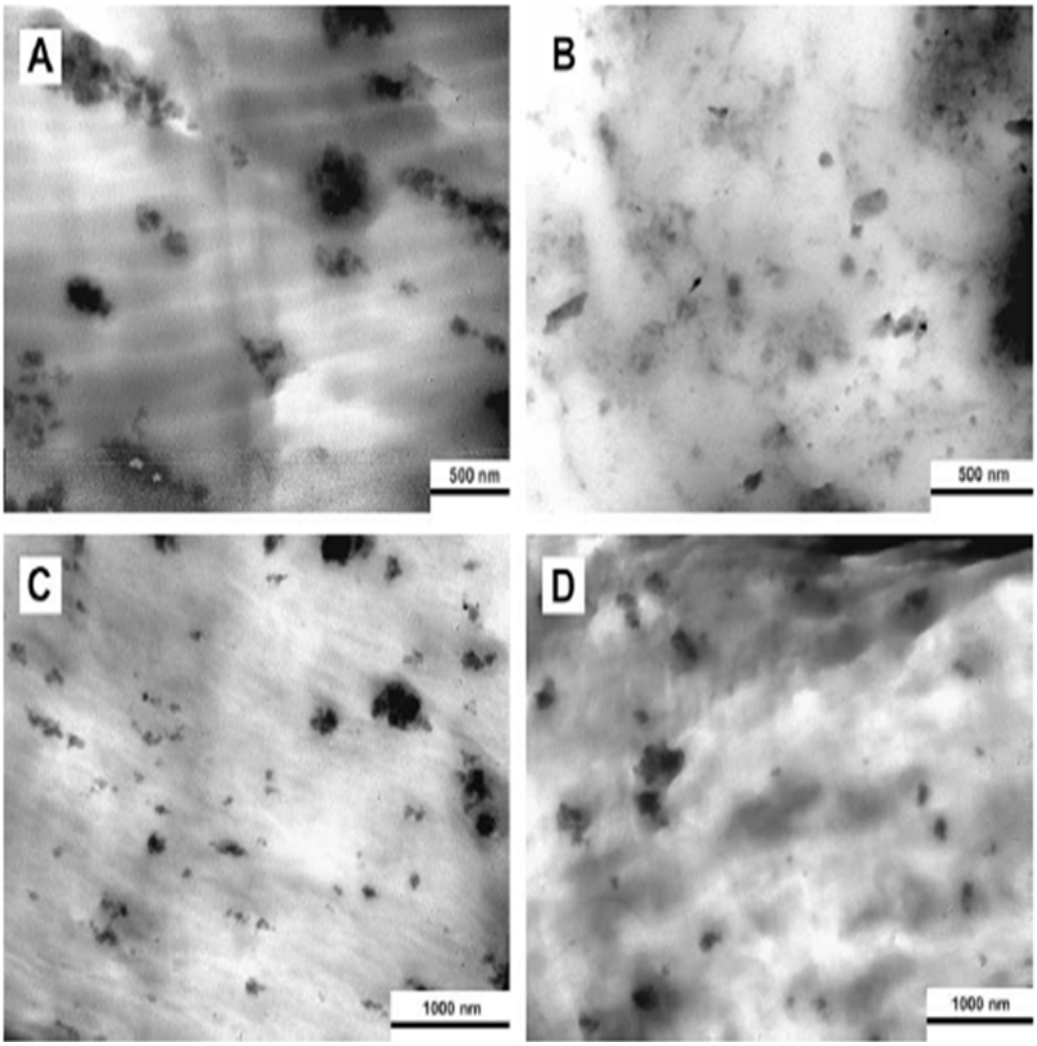


Figure III.6: **Micrographes TEM des composites**
(A) PEHD-SiO_2, (B) PEHD-SiO_2-VTES, (C) PEHD-SiO_2-PTMS et (D) PEHD-SiO_2-HDTMS *[Bar09]*

Les auteurs ont également étudié les propriétés mécaniques des nanocomposites **PEHD-SiO_2**. La courbe Force-Déplacement est montrée par la *Figure III-7*, il est observé que la rigidité et l'allongement à la rupture augmentent avec l'augmentation du taux de charge dans le polymère. La stabilité thermique des différents nanocomposites déterminée par Analyse thermogravimétriques **(ATG)** *Figure III-8*. montre une amélioration similaire a celles reportées dans la littérature pour les composites à base d'argile. De plus, la stabilité des matériaux étudiés dépend de l'organosilane utilisé et de la nature de l'atmosphère dans laquelle est réalisée la dégradation. Dans une atmosphère d'azote, les échantillons contenant le **VTES** sont

plus stables qu'en atmosphère oxydante. Les nanocomposites exhibent un effet de stabilisation comparé au polymère pur.

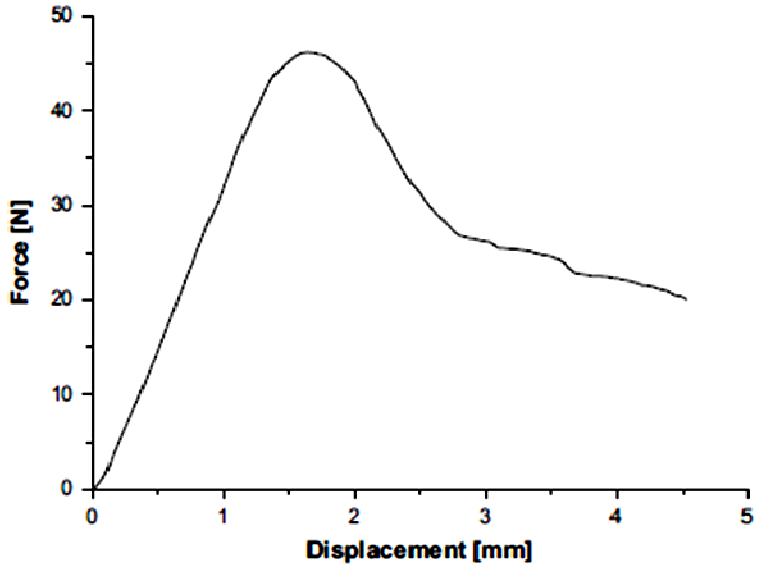


Figure III.7: Courbe Force-Déplacement (Essai de traction) *[Bar09]*

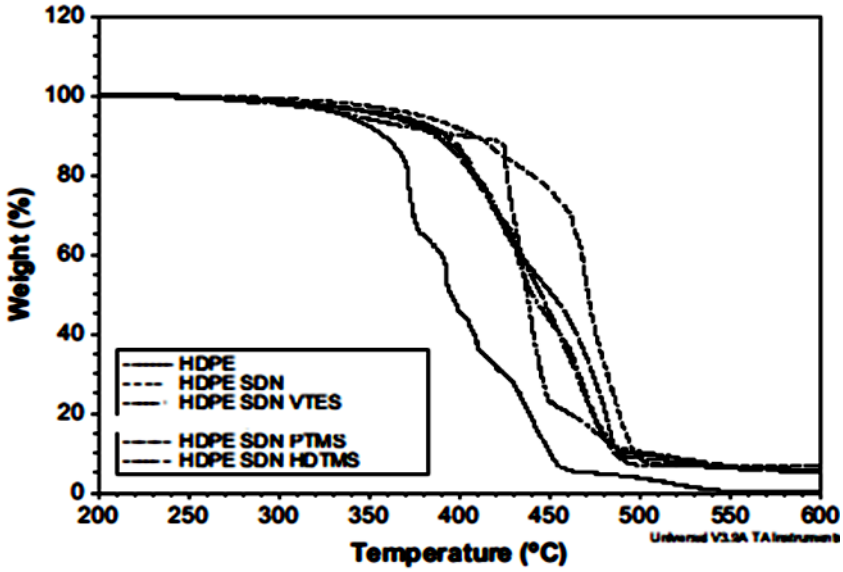


Figure III.8: Courbes 'Perte en masse-Température' (ATG)
des nanocomposites chargés par 5% en poids de différentes silices *[Bar09]*

Salmah et al. *[Sal09]* ont étudié le comportement mécanique du composite **PP/EPDM/Kaolin**, en présence du polypropylène greffé d'anhydride maléique comme compatibilisant **(MAPP)**. L'étude montre, que la résistance à la traction des composites **PP/EPDM** diminue avec l'augmentation du taux de charge. Le minéral est alors incapable de supporter le transfert de la contrainte. Lors d'un renforcement similaire, le composite ternaire **PP/EPDM/Kaolin** en présence de **MAPP** à une résistance en traction plus élevée que le composite sans agent

compatibilisant. Ainsi, la présence du polypropylène greffé anhydride maléique dans les nanocomposites favorise une bonne dispersion des particules de kaolin au sein du mélange ainsi qu'une meilleure adhésion entre les différentes phases.

Marceau et al. *[Mar02]* ont corrélé la morphologie aux propriétés mécaniques du système hétérophasées sur des nanocomposites à matrice renforcée par des particules de silice colloïdale, un latex de polyméthacrylate de butyle a été synthétisé par polymérisation en émulsion, le diamètre des particules du latex a été évalué à 45 nm environ, la silice choisie est une silice colloïdale non fonctionnalisée.

L'analyse morphologique des nanocomposites a été effectuée à partir d'observations par Microscopie Electronique à Transmission **(MET)** sur des coupes microtomes de 72 nm d'épaisseur, les observations des différents nanocomposites a permis de mètre en évidence qu'à de faibles taux de charge 5.1 %, des agrégats primaires peuvent se recombiner entre eux pour former des agrégats secondaires ou agglomérats, comprenant plusieurs centaines de particules élémentaires *Figure III.9.(a)*. Pour des fractions volumiques de charge supérieures au seuil de percolation, un réseau percolant continue de charge se développe dans toutes les directions entre les deux surfaces de l'échantillon *Figure III.9.(b)*.

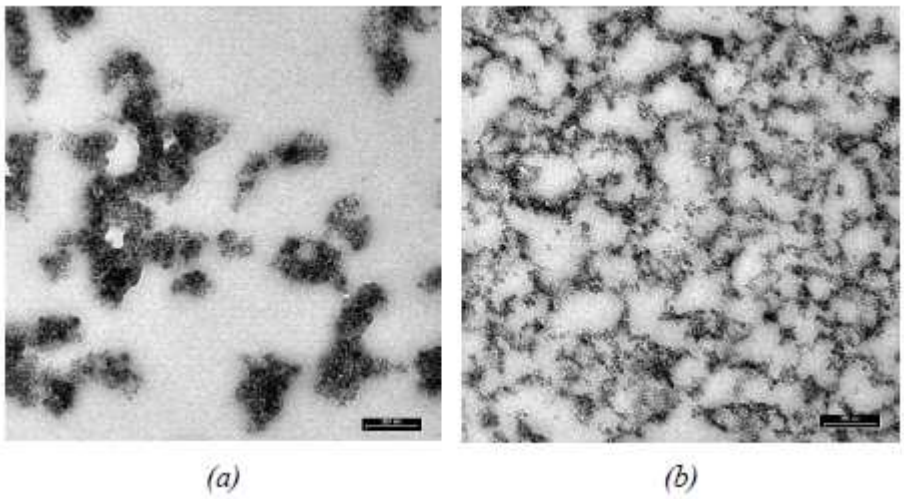


Figure III.9 : **Observations par TEM des nanocomposites renforcés par (a) 5.1%, (b) 10.8% de silice** *[Mar02]*

Les mesures des propriétés dynamiques ont été effectuées sur un spectromètre. Les échantillons, de formes parallélépipédiques, ont été sollicités en traction uniaxiale entre 120°C et 180°C à 10 Hz. Les spectres isochrones des nanocomposites renforcés par 5.1/10.8/17.2% en volume de silice sont présentés sur la *Figure III.10*. Le comportement viscoélastique linéaire du polymère non renforcé a été rapporté à titre de comparaison, l'augmentation de la fraction volumique de silice entraine une augmentation de la partie réelle

du module de Young sur toute la gamme de température analysée, ainsi, qu'une diminution de l'amplitude de la relaxation principale **Tg**. Les auteurs notent également, que les propriétés mécaniques dynamiques des composites renforcées par Vf >5.1% ont pu être mesurées sur tout l'intervalle de température considéré, contrairement aux échelles faiblement chargés qui avaient tendance à fluer à partir de 70°C. De plus un décalage de la relaxation principale **Tα** vers les basses températures a été observé pour des taux de charge supérieurs à 8 % en volume et pourrait être attribué approximativement, à un effet de **« plastification »** du polymère par la silice.

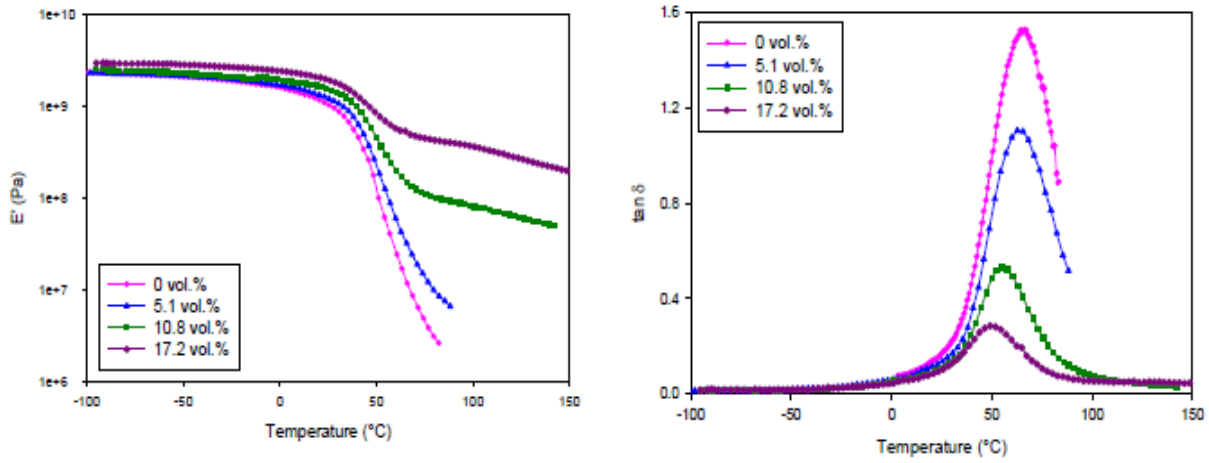


Figure III.10: **Spectres isochrones du PBMA renforcé par 5.1 %, 10.8 %, 17.2 % en volume de silice** *[Mar02]*

Mélé et al. *[Mel02]* ont étudié l'architecture et le comportement viscoélastique des élastomères renforcés par des nanocharges. Les systèmes analysés sont constitués d'une matrice élastomère « Styrène-Butadiène-Rubber » **(SBR)** renforcé par différents taux de silice associés ou non à un agent de couplage *Tableau III.5*.

Tableau III.5: **Références et formulation des échantillons étudiés** *[Mel02]*

Réf	SBR	SBR5	SBR5C	SBR10	SBR10C	SBR15	SBR15C
V_f(%)	0	5.7	5.7	10	10	15	15
C.A.	/	N	O	N	O	N	O

Les observations ont été réalisées par microscopie à force atomique **(AFM)**. La *Figure III.11* présente la distribution 2D des charges pour les composites renforcés par 15 % en volume de

silice en présence d'agent de couplage **(b)**, et sans agent de couplage **(a)**. Les observations montrent la présence d'agglomérats des particules de silice non modifiée, tandis qu'une bonne dispersion de charge au sein de la matrice SBR est notée lorsqu'il y a présence de l'agent de couplage.

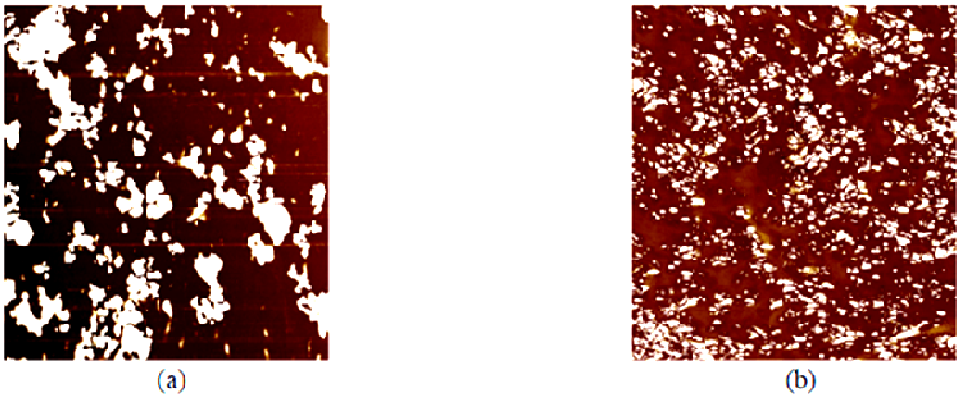


Figure III-11 : **Observations par (AFM) des composites renforcés par 15 % en volume de silice avec ou sans TEPST** *[Mel02]*

Les auteurs confirment qu'il y a une inversion de phase macroscopique, celle-ci intervenait dans les composites renforcés par 10 à 15 % en volume de silice. La phase renforçante constituée de silice agrégée et du polymère lié, jouerait le rôle de phase continue dans ces matériaux. La prédiction du comportement viscoélastique a permis d'extraire les propriétés dynamiques de l'interface sur l'intervalle de température analysée. Ils constatent que les propriétés viscoélastique linéaires du polymère lié sont significativement supérieures à celles présentées par le copolymère non renforcé, et l'introduction de l'agent de couplage **(TESPT)** dans le mélange semblerait selon les auteurs accroitre les propriétés dynamiques de l'interphase en particulier pour des températures > Tg confirmant ainsi un accroissement de la dureté entre nœuds de réticulation en présence du **(TEPST). L**'analyse des propriétés mécaniques non-linéaires a confirmé le développement d'un réseau percolant de la phase renforçante au sein de la matrice élastomérique pour les composites renforcés par un taux de charge supérieur à 5.7 % en volume de silice.

Souza et al. *[Sou02]* ont étudié l'influence de la tension interfaciale sur la morphologie des mélanges **PP/PEHD** compatibilisés par trois types de compatibilisants à savoir l'Ethylène Propylène Diène Monomère **(EPDM)**, l'Ethylène Vinyle Acétate **(EVA)** et le Styrène Ethylène Butène-Styrène **(SEBS)**.Trois différentes composition ont été préparés pour le mélange **PP/PEHD** : 80/20, 90/10, 99/1 avec des concentrations de compatibilisant qui varient entre 0 et 20 % en poids. Les mélanges ont été préparés dans une extrudeuse bi-vis en deux étapes,

la première étape consiste à mélanger le compatibilisant avec la phase minoritaire **(PEHD)**, puis s'ajoute à la phase continue **PP**.

L'effet des compatibilisation sur la morphologie des mélanges a été étudié par Microscopie Electronique à Balayage **(MEB)** en mesurant le rayon volumique moyen. Les micrographes donnés par la *Figure III.12* montre clairement la morphologie du mélange **PP/PEHD (80/20)** sans et avec l'ajout d'un compatibilisant. Il ressort que la diminution du diamètre de la phase dispersée est clairement observée avec l'incorporation de **l'EPDM** et que la morphologie est moins grossière. Ils ont trouvé aussi que le rayon volumique moyen de la phase diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration du compatibilisant *Figure III.13*..

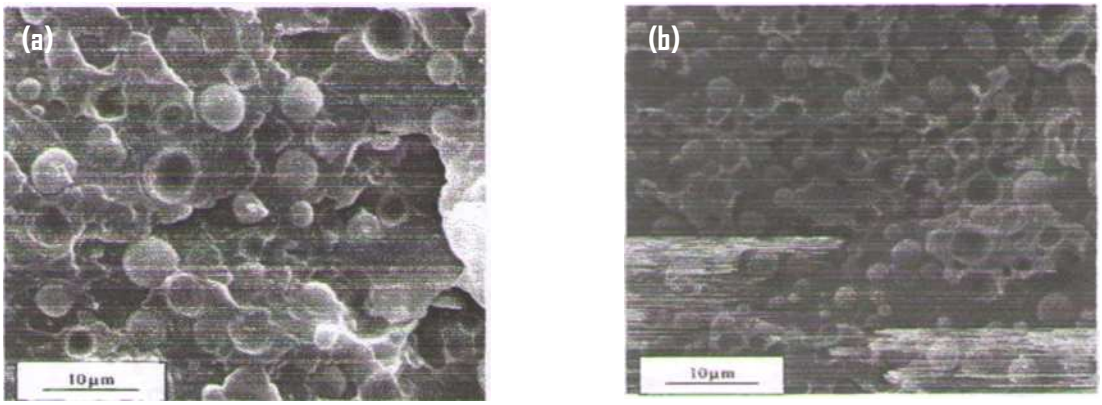


Figure III.12: La morphologie de PP/PEHD (a) sans compatibilisant (b) avec compatibilisant *[Sou02]*

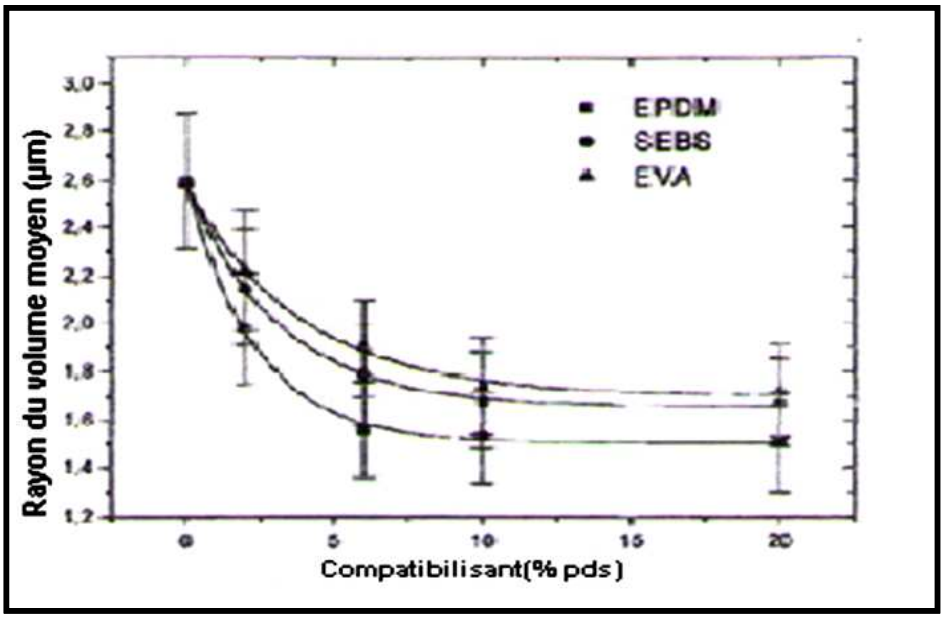


Figure III.13: Diminution du rayon de volume moyen des mélanges PP/PEHD (80/20) avec l'ajout de différents compatibilisants (EPDM, EVA et SEBS) *[Sou02]*

L'effet de l'addition du compatibilisant sur la tension interfaciale entre **PP** et le **PEHD** est étudié par la spectroscopie à relaxation moléculaire. Il apparaît d'après la *Figure III.14* que les spectres des mélanges **PP/PEHD/EPDM** à 10 % d'élastomère représente trois pics, deux pics correspondent aux relaxations des phases **PP** et **PEHD** et le troisième pic correspond au temps de relaxation des gouttelettes en dispersion. Ils ont aussi conclu que l'**EPDM** contribue énormément à la diminution de la tension interfaciale.

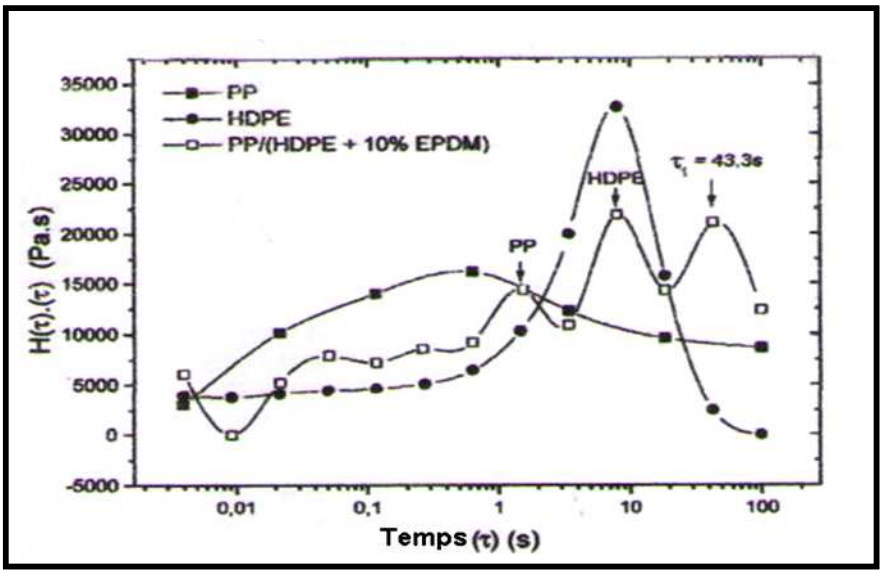


Figure III.14: **Spectre de relaxation de PP/PEHD (80/20) compatibilisé avec 10% d'EPDM** *[Sou02]*

Albano et al. *[Alb00]* ont étudié le comportement morphologique et mécanique des mélanges de polyoléfines en présence de $CaCO_3$, ils ont employé le **PP** avec le **PEHD** vierge et recyclé (80/20) compatibilisé avec l'**EPR** (5%) fonctionnalisé ou non en présence de $CaCO_3$ (30%) traité avec 1% de titanate. D'après leurs résultats, une légère augmentation du module de Young E est obtenue avec les mélanges **PP/PEHD** et **PP/rPEHD** comparé à la valeur du module du PP seul.

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

Dans le *Tableau III.6* sont reportées les propriétés mécaniques comme le module de Young et la contrainte à la rupture pour le même mélange avec $CaCO_3$ traité avec de **Lica 12** et non traité,

l'ajout de l'**EPR** non fonctionnalisé aux mélanges diminue la taille de la phase mineure conduisant à une augmentation de la contrainte ainsi que le module comparé au module du **PP** seul.

Tableau III.6 : **Propriétés mécaniques de PP/PEHD/nf-EPR/$CaCO_3$** *[Alb00]*

Composites	E (MPa)	Contrainte, σ (MPa)	Allongement, ε (%)
PP/$CaCO_3$ traité	1592 ± 130	23.1 ± 0.6	38 ± 2
PP/$CaCO_3$ non traité	1613 ± 156	21.9 ± 0.4	83 ± 7
PP/r-PEHD non traité	1558 ± 156	29.3 ± 0.6	15 ± 2
PP/r-PEHD/rrf-EPR/$CaCO_3$ traité	1629 ± 106	26.9 ± 0.5	24 ± 1

La *Figure III.15* montre les morphologies obtenues par **(TEM)** montrent clairement une séparation de phases, une morphologie moins grossière est obtenue avec les composites formulés à partir de $CaCO_3$ traité avec le **Lica 12** .

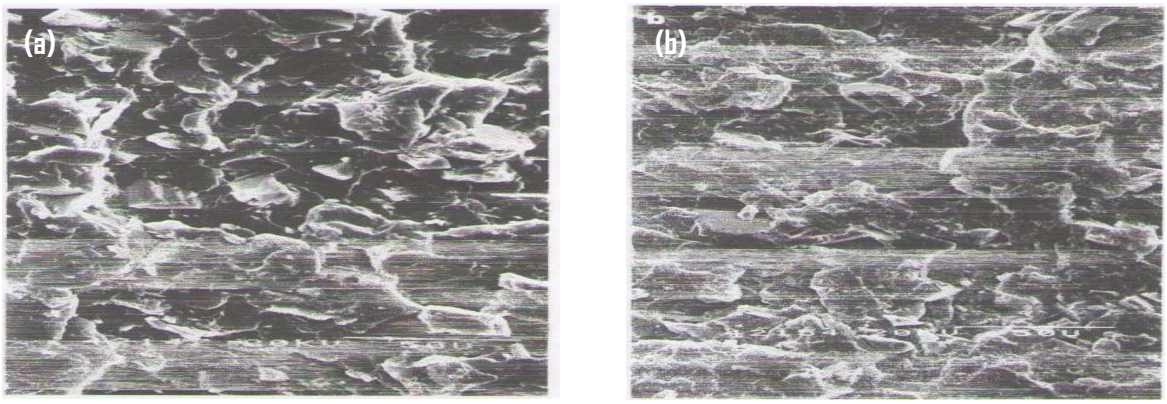


Figure III.15: **Micrographes de PP/PEHD avec $CaCO_3$ (a) non traité, (b) traité avec le Lica 12** *[Alb00]*

Bouremel *[Bou04]* a étudié le comportement mécanique et morphologique des composites particulaires à matrice **PP/PEBD** chargée par le carbonate de calcium modifié en surface par le N-(3-aminoéthyl)-aminopropyltriméthoxysilane **(Dow Corning Z-6020)**. Elle a ainsi montré que la composition des mélanges influence d'une façon notable l'ensemble des propriétés mécaniques.

La résistance au choc augmente avec l'augmentation de la teneur en **PEBD**. L'amélioration traduirait selon l'auteur, la tendance de cette phase à absorbée le choc subi par le matériau

étant donnée le caractère ductile du **PEBD**. Dans ce cas il adopte le comportement d'une phase caoutchoutique dispersée dans la matrice polymérique. Tandis que les évolutions de la résistance au choc en fonction de l'incorporation de la charge et de l'agent de couplage a conduit clairement aux observations suivantes :

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

❖ Le traitement de la charge a permis d'avoir une certaine amélioration de la résistance au choc ceci est due à une réactivité chimique accrue entre les deux substrats qui conduit à l'établissement de liaisons intenses entre les deux matériaux initialement incompatibles. Aussi elle a conclu qu'une modification chimique de la charge facilite la dispersion des particules de $CaCO_3$ dans la matrice et améliore le mouillage du minéral par le polymère diminuant sa tension superficielle.

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

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

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

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

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

Tabet *[Tab07]* a étudié les comportements rhéologiques, mécaniques et thermiques des systèmes composites particulaires **PEBD/$CaCO_3$** en présence du **PEBD-g-MAH**. La charge a été modifiée par le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane **(Silquest A-187)**. Les essais de traction déterminés à la fois au seuil d'écoulement et à la rupture ainsi que le module de Young ont permis d'observé des améliorations importantes notamment de la contrainte et du module d'élasticité, ce qui traduit un important couplage entre la charge et la résine favorisé par la présence de l'agent compatibilisant.

Zoukrami et al. *[Zou08]* ont étudié une méthode de préparation d'un composite **PP/silice** de précipitation non-traitée, basé sur l'incorporation d'une deuxième phase de polymère de polyamide-6 **(PA6)** a été présentée et comparée a une série de compatibilisants classiques tels que : glycérol monostéarate (**GMS)**, l'ionomère d'acide acrylique et d'éthylène **(IAAZE)** et le polypropylène greffé d'anhydride maléique **(PP-g-MAH)**. Les effets des méthodes de transformation et des conditions sur la microstructure des composites **PP/SiO_2** préparée par mélange à l'état fondu sont recherchés dans le but de réduire la taille des agrégats du micromètre au nanomètre et d'améliorer le lien entre la charge et le matrice.

Les auteurs montrent par des analyses microscopiques, les mécanismes de dispersion par deux voies à savoir l'usage d'un mélangeur interne, et d'autre part par l'extrusion suivie de moulage par injection. La *Figure III.16* montre les micrographes optiques du composite **PP/SiO_2** (5% en poids de SiO_2) préparés par les deux voies. Les échantillons ont été extrudés à des vitesses de cisaillement de 1200 tr/min, dans le but d'induire la dispersion de la charge par le processus de rupture, la réduction de la taille des agglomérats est connue lorsque la vitesse de cisaillement développe dans le polymère des valeurs critiques. Aucune influence n'a été notée du procédé d'élaboration des composites sur la taille des particules.

Les auteurs enregistrent des micrographes **(TEM)**, pour montrer le mécanisme du processus de dispersion durant l'extrusion et le moulage par injection. En absence du compatibilisant et de la phase PA6, des agglomérats de large taille des particules de silice sont observés *(Figure III.16.a).* La présence de **GMS** ou de la phase **PA6**, améliore le processus de dispersion des particules de silice au sein du mélange.

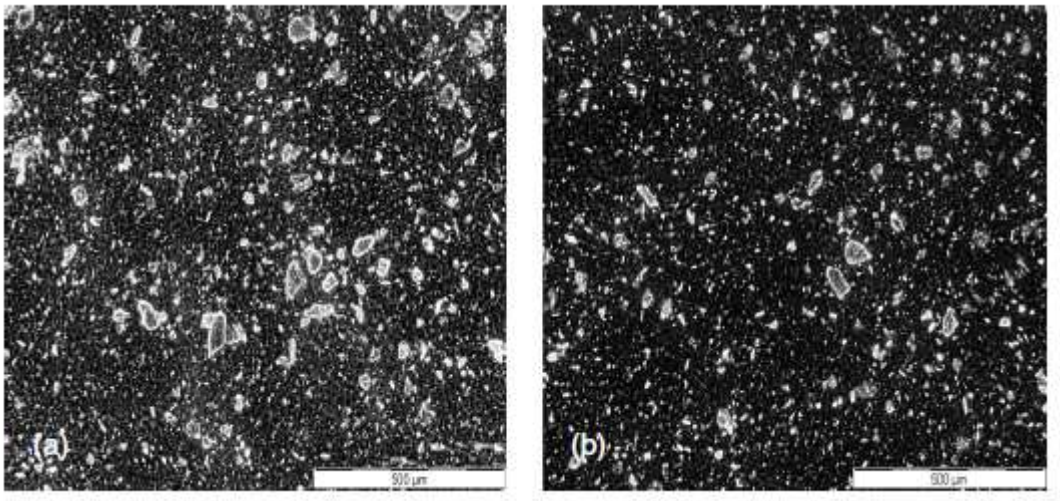


Figure III.16: **Micrographes optiques du composite PP/SiO_2 préparé (a) mélangeur interne, (b) extrusion suivi par injection** *[Zou08]*

Baitiche *[Bai95]* a étudié les propriétés mécano-physiques du mélange **PEBD/PVC** et l'amélioration de son comportement mécanique par des compatibilisants et des charges.

Les propriétés mécaniques des mélanges **PEBD/PVC** montrent une détérioration de ces derniers lorsque la concentration de la deuxième phase augmente, il a été noté que pour deux polymères complètement compatibles, les propriétés des mélanges seront intermédiaires entre celles des polymères individuelles. La présence du **PEBD** dans le **PVC** affecte la contrainte à la rupture du mélange d'une façon plus importante que celle du **PVC** dans le **PEBD**. L'incorporation de 10 % de **PEBD** dans le **PVC** fait chuter la contrainte à la rupture d'une valeur de 58 MPa à une valeur de 31 MPa. Par contre, l'incorporation de 10% de **PVC** dans le **PEBD** produit une contrainte à la rupture de 11 MPa qui est égale à celle du **PEBD** pur.

La résistance aux chocs du mélange **PEBD/PVC** en fonction de la composition pour les échantillons refroidis lentement, décroit d'une valeur de 31 KJ/m^2 pour le **PVC** pur à 4 KJ/m^2 pour le mélange **PEBD/PVC** dont la composition est de (40/60). A des pourcentages élevés en **PEBD** jusqu'à 80 % de composition et au-delà l'éprouvette subit le choc sans se casser justifiant ainsi le comportement ductile du **PEBD** (éprouvettes non entaillées). Pour des éprouvettes entaillées (initiation de la rupture, et concentration de la contrainte) qui font diminuer les valeurs de la résistance aux chocs pour toutes les compositions, l'augmentation de la concentration du **PEBD** dans le mélange est réduite de 11.8 KJ/m^2 pour le **PVC**. Il a été remarqué aussi, une chute importante dans les valeurs du module d'élasticité par l'augmentation de la fraction du **PEBD** dans le mélange.

La modification du mélange incompatible avec une série de polymères proprement sélectionnés, utilisés comme compatibilisants, conduirait à des propriétés mécaniques meilleures que celles du mélange (50/50). A partir des résultats obtenues, l'auteur insiste principalement sur l'**EVA**, **NR**, **NBR**, qui ont le potentiel d'induire une ductilité considérable dans le mélange en améliorant la déformation à la rupture aussi bien que la résistance au choc. Il a été noté que cette ductilité devient très importante quand la quantité du compatibilisant est de 20 %, ceci confirme la possibilité de leur activité interfaciale dans le système considéré. L'auteur a pu montrer l'effet des différentes charges sur les propriétés mécaniques de la composition 50/50 **(PEBD/PVC)**. L'étude a montrée que la contrainte à la rupture du mélange **PEBD/PVC** augmente graduellement avec la concentration de la charge. Les résultats montrent que seul le carbonate de calcium a un effet de réduire la contrainte à la rupture relativement aux autres charges. L'utilisation de faibles pourcentages (5 %, 10 %, 20 %, 30 % et 40 %) de charges permet d'avoir une légère augmentation de la propriété considérée. Il a été observé qu'il y a une amélioration considérable de la contrainte à la rupture avec l'utilisation du kaolin dans le système jusqu'à 60 % où la valeur de la contrainte à la rupture a été doublée, le kaolin dans ce cas présente le meilleur effet. L'effet du noir de carbone a été également significatif puisque l'auteur trouve une amélioration de la contrainte à la rupture, après 30 % de charge, la contrainte tend à se stabilisée à une valeur de 17 MPa.

L'auteur conclu aussi, que la silice fumée possède un bon effet dans l'augmentation de la contrainte à la rupture bien qu'elle a été utilisée à des pourcentages faibles (jusqu'à 25 %) dans le mélange. La contrainte à la rupture passe d'une valeur de 10 MPa pour le mélange non chargé à une valeur de 21 MPa pour le système chargé de 25 % de silice fumée.

Boufassa *[Bou09]* a étudié les relations morphologie-propriétés de composites hybrides polymères-charge minérale. L'investigation a porté sur le système polymère **PP/PEHD** et le carbonate de calcium modifié ou non par des agents de couplage. Il a été conclu que, la présence de **$CaCO_3$** affecte notablement les propriétés d'impacts notamment pour des teneurs égales à 4 et 8 % dans la phase polymère de composition (20/80). Les valeurs de l'énergie d'impact sont supérieures par rapport à celle de la matrice vierge, pour des teneurs massiques supérieures, une diminution de la résistance à l'impact a été observée. L'auteur a observé une amélioration dans la résistance à l'impact avec la modification chimique de $CaCO_3$, pour les mélanges de composition égale (80/20). Ceci a été attribué à la teneur élevée en PP qui a pour effet d'accroitre la rigidité du matériau, de plus une chute de la résistance au choc a été enregistrée pour les composites formulés à partir des taux de $CaCO_3$ les plus élevée. Les chutes les plus importantes de la résistance à l'impact ont été relevées pour

les composites à charge brute, notamment pour les mélanges **PP/PEHD** (20/80) et (80/20). L'explication proposée de cette chute est liée à la mauvaise dispersion de la charge au sein de la matrice, qui se traduit aussi par des interactions interfaciales faibles et une agglomération des particules, favorisant ainsi l'apparition de concentrations des contraintes aux interfaces. L'étude des évolutions de la contrainte au seuil d'écoulement des composites conduit à une légère amélioration pour les composites à charge modifiée. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice, ainsi qu'une meilleure répartition des contraintes qui seront essentiellement supporté par l'interface. L'auteur a pu aussi faire une comparaison entre les différents systèmes composites étudiés, la contrainte au seuil d'écoulement des composites formulés à partir des mélanges (80/20) de **PP/PEHD** augmente sensiblement avec l'incorporation de $CaCO_3$ modifié. L'auteur attribue cette amélioration à une meilleure affinité de l'agent de couplage vis-à-vis du **PP**, il a attribué l'amélioration de la contrainte au seuil d'écoulement à une augmentation de la phase **PP** qui se caractérise par une rigidité importante par rapport au **PEHD**. L'effet de la présence des particules de charge sur le seuil d'écoulement a été analysé par la comparaison des comportements des mélanges chargés à 8 % en poids de $CaCO_3$, brute et modifiée avec les deux types de silanes et de la matrice pure. Les résultats montrent que le seuil d'écoulement a été atteint à des déformations plus faibles pour le composite que pour la matrice. Cette évolution a été traduite par la manifestation de la phase inorganique rigide incapable de se déformer et aussi de l'établissement d'une adhésion interfaciale remarquable entre les constituants du système composite. L'introduction des agents de couplage avec une concentration de 1 % massique a 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 toute déformation, donc des microcavités apparaissent et se réunissent formant des défauts macroscopiques conduisant à la rupture du matériau.

CHAPITRE IV
PRESENTATION DES MATERIAUX ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

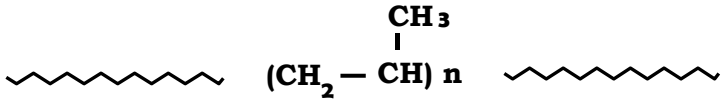
IV.1. MATERIAUX

Dans la première partie de ce chapitre, nous discutons du choix des matrices utilisées. Ensuite, nous décrivons les spécificités et les propriétés des compatibilisants et des nanoparticules utilisés ainsi que 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.

IV.1.1. POLYPROPYLENE

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.



Polypropylène (PP)

Ce polymère est semi-cristallin, sa température de fusion de situe entre 165 et 170°C et la transition vitreuse de sa phase amorphe se situe aux environs de -10°C. Ces caractéristiques font que ce matériau trouve un large domaine d'applications industrielles puisqu'il représente un des polymères les plus utilisés en raison de sa température de fusion relativement basse.

Le polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société « **Repsol QUIMICA S.A.** » (Espagne). Il est commercialisé sous la référence ISPLEN® PP040 G1E. Le *Tableau IV.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.

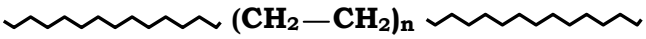
Tableau IV.1: **Les caractéristiques physiques du polypropylène** *[Rep05]*

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, **Mv**	g/cm^3	0.902	ASTM D-1505
Masse moléculaire, $\overline{M}_n$	g/mol	32000	SPERATI et FRANTA *[Spe83]*
Taux de cristallinité, χ	%	45.00	DSC
Température de fusion, T_f	°C	167.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	3.6	
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	2.8	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ε_r	%	4.9	
Module de flexion, **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	4.4	ASTM D 25-673

IV.1.2. POLYETHYLENE BASSE DENSITE

Le polyéthylène basse densité noté **PEBD** est l'un des polymères les plus simples et les moins chers, il appartient à la famille des polyoléfines.

C'est le plus important polymère de synthèse, sa température de transition vitreuse très basse (voisine de - 110°C) et sa température de fusion pouvant atteindre 140°C font prévoir un intervalle de température d'utilisation comme plastique relativement vaste. Sa nature paraffinique explique sa grande inertie chimique. Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène en une structure complexe de formule générique :



Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le polyéthylène est un thermoplastique chimiquement inerte, facile à manier et résistant au froid. Ces caractéristiques font que ce matériau trouve un large champ d'applications

industrielles puisqu'il représente aujourd'hui un des polymères les plus utilisés au monde. De plus, son point de fusion relativement faible et son comportement fluide au-delà permettent une facilité de mise en œuvre. Il existe une grande variété de grades de viscosité, ou MFI, les plus courant sont compris entre 20 g/10 min et 5 g/10 min.

Nous avons choisi de travailler avec un polyéthylène basse densité de MFI 12 dit grade injection-soufflage. C'est une résine obtenue par le procédé de polymérisation en suspension vendue par l'entreprise nationale des industries pétrolières **« ENIP »** (Skikda) sous la référence B 24 et se présente sous forme de granulés opaque dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le *Tableau IV.2*

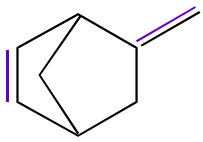
Tableau IV.2 : **Les caractéristiques physiques du polyéthylène basse densité** *[Eni08]*

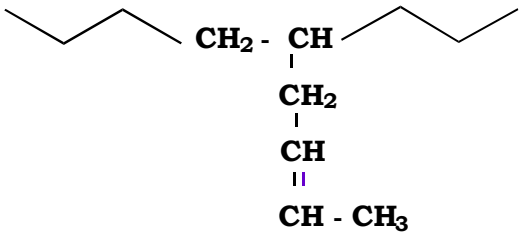
Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (**IF**), 230°C/2.16 kg	g/10min.	12.52	ASTM D 1238-826
Masse volumique, **Mv**	g/cm^3	0.962	ASTM D-1505
Masse moléculaire, $\overline{M}_n$	g/mol	26000	SPERATI et FRANTA *[Spe83]*
Taux de cristallinité, χ	%	8	DSC
Température de fusion, T_f	°C	118.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	12,7	
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	10,5	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ε_r	%	425	
Module de flexion, **E**	MPa	1500	ASTM D-790
Dureté Shore D		45	ASTM D-2240
Résistance aux chocs, a_K Eprouvette entaillée à 23°C	Kj/m^2	4.4	ASTM D 25-673

IV.1.3. ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE MONOMERE

Les éthylène-propylène-diène monomère noté **EPDM** sont des élastomères constitués de chaînes flexibles qui possèdent d'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grande déformations. Ces terpolymères sont obtenus en copolymérisant dans des proportions variables l'éthylène et le polypropylène avec un faible taux de diène non conjugué.

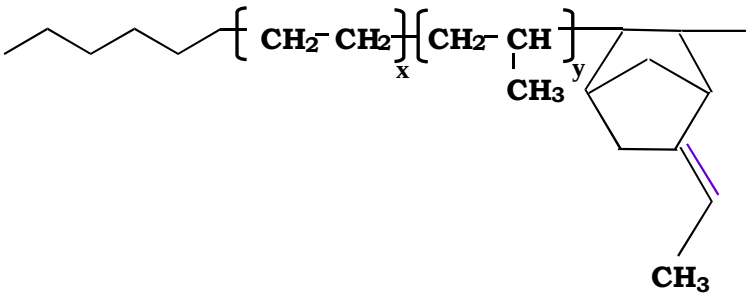
La polymérisation n'utilise qu'une double liaison du diène. La seconde latérale à la chaîne moléculaire permet de réaliser des réactions d'addition. Les **EPDM** sont synthétisés par un procédé de polymérisation en solution en une seule étape, dans un hydrocarbure aliphatique (hexane), en présence d'un catalyseur de type **Ziegler-Natta**. Les **EPDM** peuvent être également obtenue par polymérisation en suspension.





Ethylidène 2.5-Norbornène (ENB) **1.4-hexadiène (HD)**

L'élastomère choisi pour cette étude est un polymère semi-cristallin de grade moulage et extrusion. Il est commercialisé sous la référence NORDEL IP5750R par « **DUPONT DOW ELASTOMERS »** (USA).



Ethylène propylène Ethylidène 2.5-Norbornène (EPDM)

C'est un terpolymère composé de 71 % en masse de séquence éthylène, 20 % de propylène et 9 % de diène monomère insaturé de l'éthylidène 2,5-norbornène. Cette composition conduit à une température de transition α d'environ -55°C et entrainent une fraction organisée de 8 %. Le *Tableau IV.3* regroupe les principales caractéristiques physiques de L'**EPDM**.

Tableau IV.3: **Les caractéristiques physiques de l'éthylène-propylène** *[Rep09]*

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, **Mv**	g/cm^3	0.86	ASTM D-1505
Viscosité Mooney, $\mathbf{M_L(1+4)}$		50	
Taux de cristallinité, χ	%	8	DSC
Température de fusion, $\mathbf{T_f}$	°C	45	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	0,21	
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	0,17	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ε_r	%	825	
Module de flexion, **E**	MPa	1500	ASTM D-790
Dureté Shore A		30	ASTM D-2240
Résistance aux chocs, a_K Eprouvette entaillée à 23°C	Kj/m^2	4.4	ASTM D 25-673

IV.2. AGENTS COMPATIBILISANTS

L'utilisation d'agents compatibilisants est une technique très employée. L'exemple principal est l'incorporation de copolymères diblocs dont les deux blocs sont respectivement miscibles avec chacune des phases (ceci implique que la structure chimique des motifs unitaires de chacun des blocs présente des affinités avec celle de chacune des phases). Les polymères diblocs migrent alors vers les interfaces et les stabilisent en réduisant l'énergie interfaciale qui est la force motrice du grossissement des domaines.

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 biphasiques.

La voie de compatibilisation envisagée dans cette étude nécessite l'utilisation de molécules susceptibles d'engendrer des interactions avec les constituants des mélanges **PP/EPDM**, **PEBD/EPDM** et **PP/PE** ainsi que leurs nanocomposites à base de silice que nous comptons élaborer par la suite.

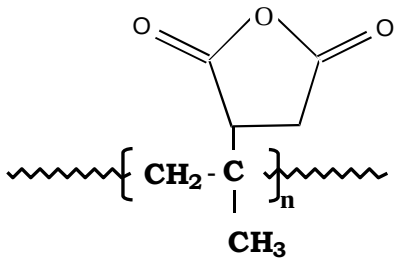
L'une des stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles est l'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptés, susceptibles d'interagir avec chacune des phases en présence.

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

- En diminuant la tension interfaciale entre les phases dans le but d'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].*

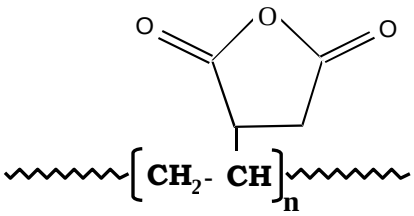
  Les trois principaux copolymères sélectionnés pour la compatibilisation des mélanges **PP/EPDM/silice** et **PEBD/EPDM/silice** sont choisies parmi :

  1°/ Les copolymères statistiques à savoir ;
- Le polypropylène greffé anhydride maléique noté **PP-g-MAH**.



Polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH)

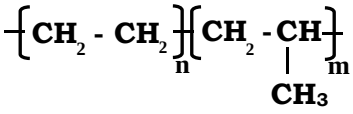
- Le polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique noté **PEBD-g-MAH**



Polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique (PEBD-g-MAH)

2°/ Les copolymères à blocs à savoir :

- L'éthylène-propylène plus ou moins alternées entre les deux blocs



Copolymère d'éthylène et de propylène (PEP)

Le copolymère d'éthylène et de propylène noté **PEP** est un thermoplastique semi-cristallin de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du propylène et d'éthylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de la catalyse métallocène.

La présence simultanée de d'éthylène et de propylène produit une phase caoutchoutique entre chaque phase n'a pas été prouvé, mais certains auteurs *[Dor93]* pensent qu'ils contiennent une certaine fraction de chaînes **PP-EPR** ou **PP-EPR-PP**. Cette particularité leur confère des propriétés typiques dues à l'effet compatibilisant des blocs vis-à-vis de la matrice et de l'élastomère.

Les copolymères blocs les plus performants vis-à-vis de la résistance au choc sont ceux qui contiennent 5 à 15 % d'éthylène : on les appelle parfois les pollyallomers.

Le **PEP** utilisé dans cette étude est un copolymère à bloc de propylène et d'éthylène de garde extrusion, il est commercialisé sous la référence Basell Moplen® RP 241RH par société **« Alcudia »** (Espagne). C'est un polymère composé de 92 % de propylène et 8 % d'éthylène.

La présence simultanée des séquences éthylène et propylène dans le **PEP** peut donner des interactions physiques avec la matrice **PP** et les phases élastomères. *Tableau IV.4* rassemble les caractéristiques physiques du PEP.

Tableau IV.4: **Les caractéristiques physiques du copolymère éthylène-propylène** *[Rep09]*

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (**IF**), 230°C/2.16 kg	g/10min.	1.7	ASTM D 1238-826
Masse volumique, **Mv**	g/cm^3	0.9	ASTM D-1505
Masse moléculaire, $\overline{M}_n$	g/mol	35000	SPERATI et FRANTA *[Spe83]*
Taux de cristallinité, χ	%	10.00	DSC
Température de fusion, T_f	°C	165.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	23.9	
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	16.00	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ε_r	%	862	
Module de flexion, **E**	MPa	1750	ASTM D-790
Dureté Shore D		80	ASTM D-2240
Résistance aux chocs, a_K Eprouvette entaillée à 23°C	Kj/m^2	7.00	ASTM D 25-673

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 (amorceur radicalaire) et l'anhydride maléique (monomère de greffage).

IV.3. PEROXYDE DE DICUMYLE (AMORCEUR RADICALAIRE)

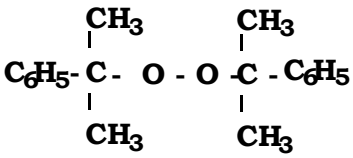
L'amorceur radicalaire est choisi en fonction des conditions du procédé d'extrusion, où la température est relativement élevée de 140 à 190°C. Les deux principaux facteurs à considérer sont le temps de demi-vie et la nature chimique de l'amorceur radicalaire.

Le temps de demi-vie **($t_{1/2}$)** de l'amorceur doit être idéalement court par rapport au temps de séjour dans l'extrudeuse. Si le temps de séjour vaut cinq fois le temps de demi-vie, alors la consommation de l'amorceur (de type peroxyde) est supérieure à 97 %. Dans le cas où $t_{1/2}$ est trop long, l'amorceur n'est pas complètement décomposé. Ceci peut être pénalisant vis-à-vis de la stabilité du produit final. Au contraire, un $t_{1/2}$ trop court entraîne une concentration initiale en radicaux élevée, ce qui pourrait favoriser les réactions de couplage.

Ce temps de demi-vie est directement lié à la constante de dissociation de l'amorceur (K_d), donc à la température du milieu réactionnel. Plus la température augmente plus le temps de demi-vie diminue. Donc, pour un amorceur défini, le temps de séjour maximum et minimum dans l'extrudeuse permet de déterminer une gamme de température d'utilisation de l'amorceur.

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'homopolymérisation du monomère de greffage. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur les polyoléfines sont préférentiellement des peroxydes.

La combinaison de ces deux facteurs limite le choix des amorceurs radicalaires. L'étude bibliographique a mis en évidence que parmi les peroxydes les plus utilisés le peroxyde de dicumyle noté **DCP**.



Peroxyde de dicumyle (DCP)

D'autres amorceurs pourraient satisfaire la double exigence, mais leurs modes de décomposition sont souvent bien plus complexes *[Col01]* que celui bien connu, du DCP. En effet, le DCP se décompose selon la Figure, conduisant à la formation d'un alcool lors de l'abstraction d'un atome d'hydrogène, ou d'une cétone lors de la scission–β du radical alcoxyle.

Ainsi, la décomposition du DCP génère du 2-phényl-2-propanol et de l'acétophénone. Cet amorceur présente l'avantage de se décomposer très majoritairement selon la réaction détaillée dans la *Figure IV.1 [Ryu92]*.

En effet, plus la température augmente plus la réaction de scission scission–β est favorisée. Il est donc souhaitable de travailler aux plus basses températures possibles afin d'orienter la décomposition de l'amorceur principalement vers la formation de radicaux alcoxyles pour l'abstraction d'atome d'hydrogène. C'est donc pour cette raison que notre choix s'est porté sur le peroxyde de dicumyle ($t_{1/2}$ = 1 min à 178°C).

Le peroxyde de dicumyle utilisé est vendu par la société **« Elf Atochem »**, sa masse molaire vaut 324 g/mole. C'est une poudre blanche d'un degré de pureté atteignant 99%.

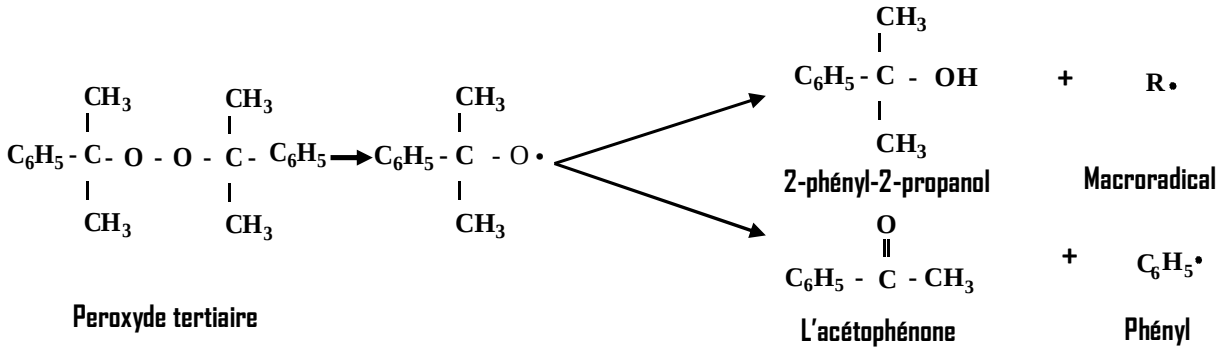
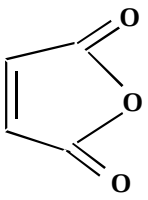


Figure IV.1: **Principales voies de décomposition du peroxyde de dicumyle** *[Ryu92]*

IV.4. ANHYDRIDE MALEIQUE (MONOMERE DE GREFFAGE)

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

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



L'anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique est principalement destiné à la fabrication des résines polyesters 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 peur réagir également avec les amines pour donner des imines cycliques ou encore des amides.

L'anhydride maléique utilisé dans cette étude est vendu par la compagnie **« Aldrich Incorporation »**, 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 VI.5*

Tableau VI.5: **Les caractéristiques physiques de l'anhydride maléique** *[Ald05]*

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

IV.5. SILICE (RENFORT)

La silice utilisée dans le cadre de cette étude est une silice de pyrohydrolyse amorphe commercialisé par **« Cabot France S.A. »** sous le nom de **CAB-O-SIL**.

Cette silice est le résultat de l'hydrolyse de tétrachlorure de silicium en phase vapeur à 1800°C en présence d'hydrogène et d'oxygène.

Ce procédé donne un produit colloïdal d'un haut niveau de pureté à taille de particules très fine. Le diamètre moyen d'une particule est de 7 nm et la surface spécifique de 325 m^2/g. Malgré cela on ne peut rencontrer de particules primaires car elles se regroupent aux différents stades de la production en agrégats formant une structure en chaîne. Ces caractéristiques morphologiques ajoutée à la présence en surface de groupes hydroxy-silanols confèrent au **CAB-O-SIL** des propriétés exceptionnelles d'épaississement, de thixotropie des liquides et de renforcement des résines et des caoutchoucs. Grâce à sa surface spécifique élevée et à son inertie chimique, le **CAB-O-SIL** apporte un bon équilibre entre les propriétés physiques et la mise en œuvre.

Du fait que sa fabrication s'effectue avec une matière première très pure, le **CAB-O-SIL** atteint un degré de pureté exceptionnelle : sa teneur en SiO_2 est de 99.8 %. Son extrême pureté, son faible taux d'humidité et le fait qu'il soit chimiquement inerte ont ouvert au **CAB-O-SIL** des domaines d'applications très vastes. Les principales caractéristiques physico-chimiques sont décrites dans le *Tableau IV.6.*

Tableau IV.6 : Les principales caractéristiques physico-chimiques de la silice *[Cab10]*

Propriétés physiques	
Surface spécifique, m^2/g	325
pH (4 % dans H_2O)	3.6 - 4.3
Densité apparente, g/l	40
Perte au feu, %	< 0.2
Humidité, %	< 0.2
Indice de réfraction	1.46
Résidu sur tamis 325 mesh	0.02 % max
Densité	2.2
Composition chimique (% en poids)	
SiO_2	99.8
Al_2O_3	0.05
Fe_2O_3	0.003
TiO_2	0.005

IV.6. AGENTS DE COUPLAGE

Les agents de couplage sont des molécules hybrides utilisées pour établir des ponts interfaciaux entre deux substrats qui sont habituellement mais pas exclusivement une charge minérale et un polymère organique.

ORGANOSILANES

Les organosilanes sont des molécules à base de silicium et qui présentent deux types de fonctionnalités – inorganique et organique -. Leur formule générale est illustrée par :



Structure générale des organosilanes

R désigne un ligand organique, comme une chaîne alkyle ou une chaîne courte portant un groupement organofonctionnel, et **X** représente une fonction hydrolysable (chlore, amine, éthoxy, méthacryloxy, époxy…). Ces composés ont l'avantage de pouvoir se lier par plusieurs

mécanismes. Les forces électrocinétiques peuvent permettre une attraction ou une répulsion à grande distance, tandis qu'à une échelle de distance inférieure, les silanols permettent d'établir des forces de Van Der Walls, des liaisons hydrogène et covalentes. En combinant toutes ces possibilités en une seule molécule les organosilanes sont particulièrement adaptés à la modification de la surface de la silice.

Les organosilanes sont produits via le **procédé sol-gel** pour lesquelles les groupes organiques covalents sont insérés au sein d'un réseau inorganique. Ces derniers sont obtenus à partir des réactions d'hydrolyse et de condensation.

De très nombreux paramètres interviennent sur l'efficacité du greffage citons entre autre (nature de la surface, fonctionnalité, température, temps, concentration, solvant, pH, catalyseur et le traitement thermique du solide modifié).

Parmi les plus pertinents on cite la fonctionnalité des organosilanes. Ce terme désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. De ce fait on distingue les silanes mono, bi et trifonctionnels.

L'avantage des silanes monofonctionnels est qu'ils se greffent après hydrolyse, sous forme de monocouche et que s'ils se dimérisent en solution ne contribuent plus au greffage. Mais leur réactivité est faible et ne permet pas d'obtenir des couches denses.

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

L'organosilane utilisé dans le cadre de cette étude est le 3-méthacryloxy propyltriméthoxysilane noté Silquest A-174 fourni par **Witco Corporation (USA),** sa formule chimique est donnée par :

$$C_2H_5 - CO_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Si\ (OCH_3)_3$$

Silquest A-174

Le Silquest A-174 est un agent de couplage très efficace pour l'ensemble des élastomères, des résines thermodurcissables et thermoplastiques renforcés par des silices. Il est également recommandé comme additif pour l'amélioration des performances des résines méthacryloxy lorsqu'elles sont utilisées comme liants de minéraux. Les caractéristiques physiques types sont regroupés dans le *Tableau IV.7.*

Tableau IV.7: **Les caractéristiques physiques types du Silquest A-174** *[Wit10]*

Paramètre	Unités	Valeur
Aspect	-	Liquide transparent
Densité à 25°C/25°C	-	0.95
Indice de réfraction, n_D 25°C	-	1.42
Teneur en matières actives	% en poids	85
Couleur	-	Claire
Viscosité	mm^2/s	5.4
Point éclair-coupe fermée	°C	96
Point d'ébullition à 760 mm Hg	°C	220

IV.7. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE LA SILICE

Les applications de la silice sont basées sur ses propriétés telles que son module, sa surface spécifique et la réactivité de sa surface. Ces caractéristiques peuvent être combinées à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques spécifiques par modification chimique de sa surface.

Les principaux groupements présents en surface de la silice sont les siloxanes et les silanols. Les siloxanes ne jouent aucun rôle dans la réactivité de la silice. Par contre, en présence d'eau, ils peuvent s'hydrolyser pour former des groupements silanols. Ces derniers peuvent se présenter sous plusieurs configurations (isolés, géminés ou associés).

Quelle que soit la configuration des silanols, ces groupements on tendance à se lier entre eux par liaison hydrogène si les distances qui les séparent le permettent. Cette forte réactivité surfacique présente un handicap lors de la dispersion des charges et par conséquent au niveau du renforcement des polymères. Pour palier, ce problème, il est nécessaire de traiter la silice pour diminuer les interactions charge-charge et augmenter l'affinité charge-polymère. Néanmoins, dans le but de réduire le caractère hydrophile de la silice et facilitée sa dispersion dans la matrice, une modification au moyen d'un organosilane est alors nécessaire. La méthode la plus courante pour le greffage de la silice par un organosilane est le greffage en milieux aqueux (eau ou hydroalcoolique) et la modification en milieu organique.

Mais aussi et dans le but de répondre aux exigences toujours plus sévères des industriels concernant la restriction sur l'utilisation de solvant organiques, le greffage a évolué d'un milieu mixte vers un milieu purement aqueux.

La modification chimique en milieux aqueux se déroule en trois étapes : **i/** les silanes sont d'abord hydrolysés, les silanols ainsi créés peuvent interagir entre espèces hydrolysées. **ii/** On assiste alors à la condensation de ces groupements pour former une liaison siloxane. **iii/** Ensuite les molécules condensées vont s'ancrer sur la surface du minéral par réaction des fonctions silanols des silanes avec celles de la surface.

La vitesse d'hydrolyse des silanes dépend de leur groupement organique. Par exemple les aminosilanes sont hydrolysés en quelques minutes dans l'eau, en raison du caractère basique de leurs groupements fonctionnels, tandis que plusieurs heures seront nécessaires dans le cas des époxy ou méthacryloxysilanes *[Utr98].* Pour ces derniers, un acide pourra être utilisé pour accélérer leur hydrolyse.

En solution, à pH acide les réactions d'hydrolyse sont catalysées et les réactions de condensation ralentie *[Utr98].* En raison de sa facilité de mise en œuvre, la modification chimique de la silice en solution a fait l'objet de cette étude.

Le protocole de fonctionnalisation que nous avons développé est inspiré de celui décrit par **Doufnoune** *[Dou05].* Ainsi, le dépôt su Silquest A-174 sur la silice a été réalisé à partir d'une solution obtenue en dissolvant l'agent de couplage dans l'eau distillée. Le choix de l'eau comme milieu réactionnel est justifié par la nécessité de convertir les groupements alkoxy du silane en silanols. Avant de faire subir cette modification chimique à la surface des particules le Silquest A-174 a été au préalable hydrolysé en milieu acide (pH = 3). Le pH est ajusté à la valeur désirée en utilisant l'acide acétique. La *Figure IV.2* donne l'organigramme d'imprégnation de la silice avec le Silquest A-174.

Un bain d'imprégnation a été préparé avec une concentration pondérale égale à 2 % en poids par rapport au poids total de la charge. La suspension est agitée 4 heures à température ambiante durant lesquelles le silane est susceptible de s'adsorber à la surface, mais aussi dans le but de désagréger et homogénéisé la masse.

La suspension ainsi obtenue est transférée dans des godets de centrifugation et est centrifugée à 3000 tr/min. pendant 25 minutes. Le surnageant est évacué et le précipité est additionné de 150 ml d'eau distillée et centrifugé dans les mêmes conditions que l'opération précédente.

La silice issue de la troisième opération de lavage est une fois de plus rincée par addition dans le verre fritté d'une quantité d'eau distillée chauffée préalablement à 60°C. La masse récupérée par filtration est séchée dans une étuve sous vide à 105°C pendant 24 heures afin de promouvoir l'ancrage covalent du silane sur la surface minérale et d'évacuer l'eau et/ou les traces de méthanol issus de la réaction de condensation.

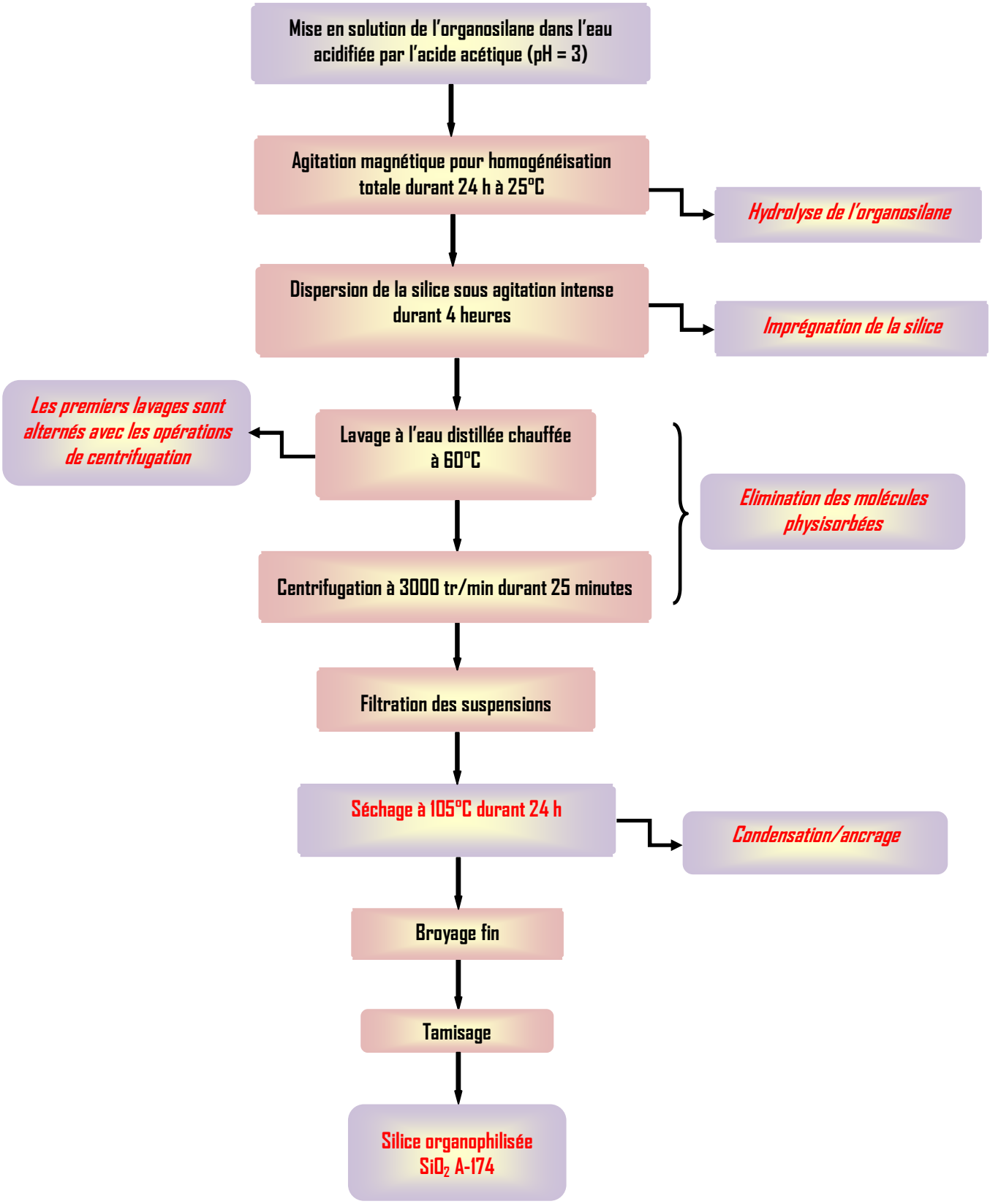


Figure IV.2: Modification chimique de la surface de la silice par le Silquest A-174

IV.8. FONCTIONNALISATION DES POLYOLEFINES

Le peroxyde de dicumyle et l'anhydride maléique sont dispersés et homogénéisé dans un excès d'acétone, la solution obtenue est utilisée pour l'imprégnation des granulés des différents polymères étudiés. L'acétone est ensuite évaporée à 60°C dans une étuve sous vide.

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 VI.8* respectivement pour le polypropylène greffé anhydride maléique, l'éthylène-propylène diène monomère greffé anhydride maléique et le copolymère d'éthylène-propylène greffé anhydride maléique. La vitesse de la vis est de 30 tr/min. Les extrudâts obtenus sont soumis à un broyage puis conservés dans des sacs en plastique à l'abri de l'humidité.

Tableau VI.8: **Les températures des trois zones de l'extrudeuse sélectionnées pour la fonctionnalisation des polymères**

Température (°C)	PP-g-MAH	PEBD-g-MAH
Zone de dosage	160	140
Zone d'alimentation	180	140
Zone de compression	190	155

IV.9. MELANGES ETUDIES

Il s'agit de mélanges **« non miscible » PP/EPDM**, **PEBD/EPDM** et **PP/PEBD** 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 des agents compatibilisants afin d'améliorer le lien entre les deux constituants.

La façon la plus efficace de modifier la morphologie d'un mélange non miscible est de modifier la quantité relative de chacun des polymères dans le mélange. En effet, il est possible de mélanger l'**EPDM** et les polyoléfines (**PP** et **PEBD**) dans n'importe quel rapport, ce qui permet de créer un spectre continu de matériau allant des polyoléfines présentant des propriétés aux chocs remarquables à l'**EPDM** renforcés. Si les polyoléfines sont les composants prédominant, il constitue la phase continue contenant des particules d'**EPDM**, tandis qu'avec une quantité

élevée d'**EPDM**, la structure s'inverse et le matériau devient un **EPDM** renforcé par des particules de polypropylène ou de polyéthylène.

La morphologie des mélanges auquel nous nous intéressons est celle de polyoléfines renforcées par des particules de caoutchouc. Leurs propriétés seront à priori proches de celles des polyoléfines.

Ainsi, les mélanges **PP/EPDM** et **PEBD/EPDM** (90/10) auront un comportement élastique dépendant de la quantité de l'**EPDM** et de l'interaction entre les polymères (la matrice) et les particules minérales (la silice).

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. Pour améliorer l'interaction matrice-silice on utilise des compatibilisants. Ainsi, dans ce travail, les investigations porteront sur la variation des propriétés mécaniques des mélanges **PP/EPDM**, **PEBD/EPDM** et **PP/PEBD** non seulement en fonction du taux de charge mais aussi en fonction de l'utilisation ou non de compatibilisants.

IV.10. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES

Tous les nanocomposites ont été réalisés par la voie de préparation de mélange maître à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres type **SCHWBENTHAN** dont les caractéristiques ainsi que les conditions opératoires sont décrites dans le *Tableau IV.9*.

Tableau IV.9: **Les caractéristiques du mélangeur à deux cylindres et les conditions opératoires de préparation des mélanges maîtres**

Diamètre des cylindres	195 mm
Largeur des cylindres	400 mm
Rapport de friction	1/1
Température	170°C
Temps de mélange	6 min

La méthode choisie consiste à préparer des mélanges concentrés de polyoléfines/silice et ensuite à les diluer dans les matrices **PP/EPDM** et **PEBD/EPDM** et le compatibilisant aux taux désirés. Cette deuxième étape est réalisée au moyen d'une extrudeuse monovis de marque Controlab. L'alimentation du produit est effectuée au niveau de la trémie. Le fourreau est

régulé en température par l'association d'un chauffage électrique avec un système de refroidissement par circulation d'eau. Les caractéristiques principales ainsi que les conditions opératoires sont résumées dans le *Tableau IV.10*.

Tableau IV.10 : **Les caractéristiques de l'extrudeuse monovis et les conditions opératoires de préparation des nanocomposites**

Diamètre de la vis	25 mm
Longueur totale	500 mm
Zone d'alimentation	155 °C
Zone de fusion	185°C
Zone de dosage	195°C
Vitesse de rotation de la vis	40 tr/min.

Dans l'extrudeuse monovis, le mélange binaire à été réalisé dans la proportion 90 % en poids de phase majoritaire et 10 % en poids de phase minoritaire. Cette composition constitue en la matrice et est maintenue constante le long de cette étude. Ensuite une série de mélanges ternaires et quaternaire sans charge a été préparée. Il s'agit des mélanges **(PP/EPDM)/PP-g-MAH**, **(PP/EPDM)/PEP**, **(PEBD/EPDM)/PEBD-g-MAH** et **PP/PP-g-MAH//PEBD/PEBD-g-MAH** et avec une concentration en agent compatibilisant allant de 0 jusqu'à 10 % tandis que les taux de charges incorporés sont respectivement de 1, 3 et 5 % en poids. La composition des différents mélanges réalisés sont répertoriées dans les *Tableaux IV.11, …, IV.13*. Les éprouvettes destinées à la détermination des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type Controlab à 200°C pour les mélanges à matrice **PP** et 170 °C pour ceux à matrice **PEBD** sous une pression de 180 kg/cm^2 pendant un temps égal à 6 minutes (2 minutes de dégazage et 4 minutes de compression). La *Figure IV.3* décrit la méthodologie expérimentale poursuivie lors de cette étude.

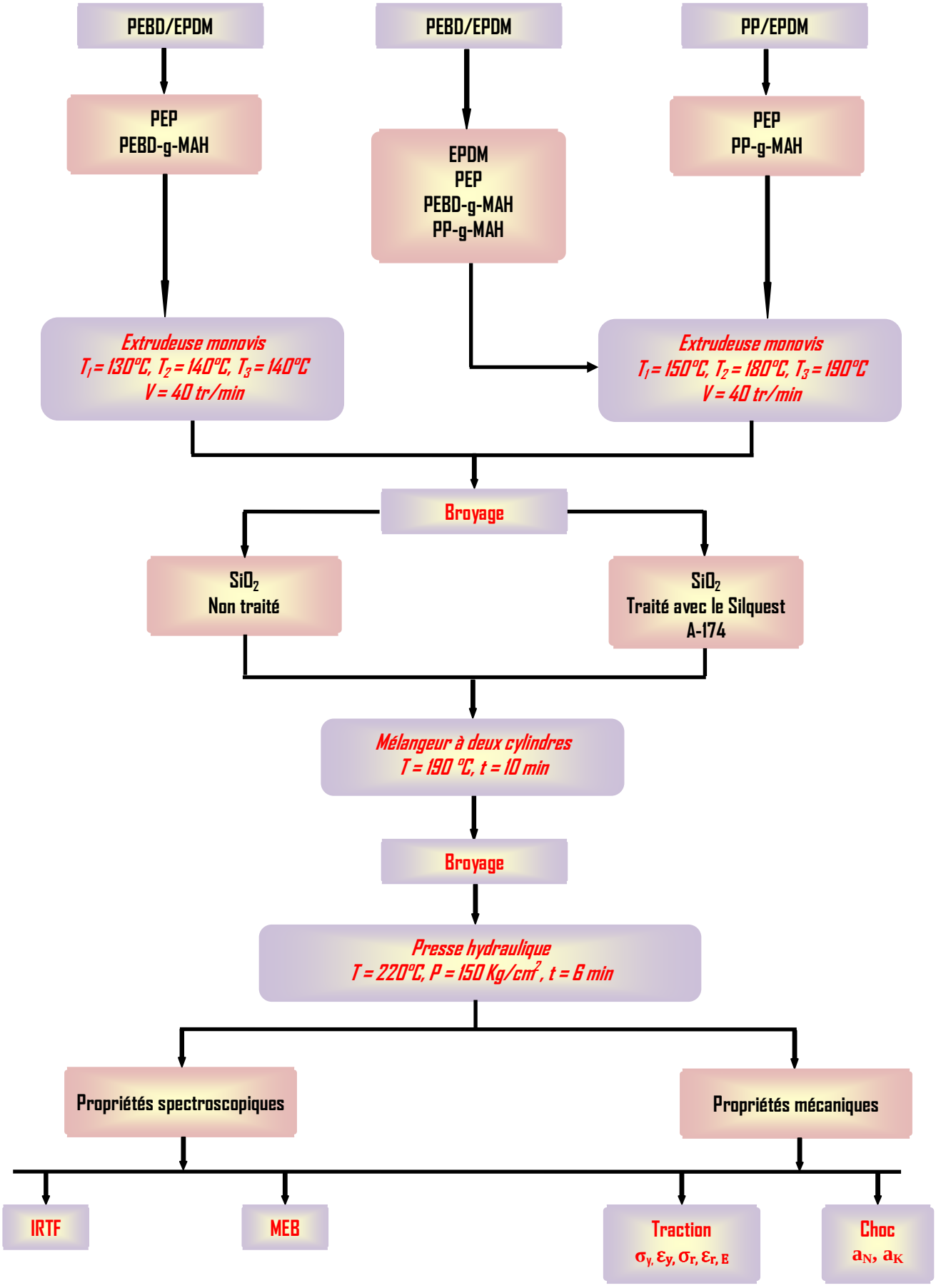


Figure IV.3: Description de la méthodologie expérimentale

Tableau IV.11 : Composition des mélanges à matrice PP/EPDM

MELANGES	% (PP/EPDM)	COMPATIBILISANTS		% SILICE	
		PP-g-MAH	PEP	Non Traitée	Traitée
(PP/EPDM)	100	0	0	0	0
(PP/EPDM) / PP-g-MAH	90	10	0	0	0
(PP/EPDM) / PEP	90	0	10	0	0
(PP/EPDM) / 1 % SiO_2 NT	99	0	0	1	0
(PP/EPDM) / 3 % SiO_2 NT	97	0	0	3	0
(PP/EPDM) / 5 % SiO_2 NT	95	0	0	5	0
(PP/EPDM) / 1 % SiO_2 TRT	99	0	0	0	1
(PP/EPDM) / 3 % SiO_2 TRT	97	0	0	0	3
(PP/EPDM) / 5 % SiO_2 TRT	95	0	0	0	5
(PP/EPDM) / 3 % SiO_2 NT / PP-g-MAH	87	10	0	3	0
(PP/EPDM) / 3 % SiO_2 TRT / PP-g-MAH	87	10	0	0	3
(PP/EPDM) / 3 % SiO_2 NT / PEP	87	0	10	3	0
(PP/EPDM) / 3 % SiO_2 TRT / PEP	87	0	10	0	3

Tableau IV.12 : Composition des mélanges à matrice PEBD/EPDM

MELANGES	% (PP/EPDM)	COMPATIBILISANTS		% SILICE	
		PEBD-g-MAH	PEP	Non Traitée	Traitée
(PEBD/EPDM)	100	0	0	0	0
(PEBD/EPDM) / PEBD-g-MAH	90	10	0	0	0
(PEBD/EPDM) / PEP	90	0	10	0	0
(PEBD/EPDM) / 1 % SiO_2 NT	99	0	0	1	0
(PEBD/EPDM) / 3 % SiO_2 NT	97	0	0	3	0
(PEBD/EPDM) / 5 % SiO_2 NT	95	0	0	5	0
(PEBD/EPDM) / 1 % SiO_2 TRT	99	0	0	0	1
(PEBD/EPDM) / 3 % SiO_2 TRT	97	0	0	0	3
(PEBD/EPDM) / 5 % SiO_2 TRT	95	0	0	0	5
(PEBD/EPDM) / 3 % SiO_2 NT / PEBD-g-MAH	87	10	0	3	0
(PEBD/EPDM) / 3 % SiO_2 TRT / PEBD-g-MAH	87	10	0	0	3
(PEBD/EPDM) / 3 % SiO_2 NT / PEP	87	0	10	3	0
(PEBD/EPDM) / 3 % SiO_2 TRT / PEP	87	0	10	0	3

Tableau IV.13: Composition des mélanges à matrice PP/PEBD

MELANGES	% (PP/PEBD)	COMPATIBILISANTS				% SILICE	
		EPDM	PEP	PP-g-MAH	PEBD-g-MAH	Non Traitée	Traitée
(PP/PEBD)	100	0	0	0	0	0	0
(PP/PEBD)/EPDM	90	10	0	0	0	0	0
(PP/PEBD)/PEP	90	0	10	0	0	0	0
(PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	80	0	0	10	10	0	0
(PP/PEBD)/3 % SiO_2 NTRT	97	0	0	0	0	3	0
(PP/PEBD)/3 % SiO_2 TRT	97	0	0	0	0	0	3
(PP/PEBD)/3 % SiO_2 NTRT/EPDM	87	10	0	0	0	3	0
(PP/PEBD)/3 % SiO_2 NTRT/EPDM	87	10	0	0	0	0	3
PP/PEBD)/3 % SiO_2 NTRT/PEP	87	0	10	0	0	3	0
PP/PEBD)/3 % SiO_2 TRT/PEP	87	0	10	0	0	0	3
PP/PP-g-MAH//PEBD/PEBD-g-MAH/3 % SiO_2 NTRT	77	0	0	10	10	3	0
PP/PP-g-MAH//PEBD/PEBD-g-MAH/3 % SiO_2 TRT	77	0	0	10	10	0	3

IV.11. TECHNIQUES D'ANALYSE

IV.11.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

L'absorption infrarouge est une technique incontournable de la caractérisation qualitative de la chimie des silices permettant de mettre en évidence les réactions possibles entre les hydroxyles superficiels et l'agent de couplage.

Le matériau exposé à un rayonnement infrarouge présente des bandes d'absorption dont les nombres d'ondes sont caractéristiques de la nature et de la fréquence de vibration ou de rotation des liaisons chimiques dont elles sont le siège.

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF **« SHIMATZU »** travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) est stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres. La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4000 à 400 cm^{-1}. Le dépôt de l'agent de couplage sur la silice est analysé en transmission à partir des pastilles silice/KBr. La technique consiste à mélanger l'échantillon avec le bromure de

potassium anhydre grade spectroscopique et les pastiller dans un moule sous une pression d'environ 6 tonnes/cm^2. Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges après 25 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.

IV.11.2. DETERMINATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

i/ DETERMINATION DE L'INDICE DE FLUIDITE (IF)

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un appareil type **MELT-INDEXER** modèle 5 et qui consiste fondamentalement en un cylindre C d'axe vertical placé dans un four et se termine à son extrémité inférieur par une filière standard de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm.

Les essais ont été effectués selon la norme ASTM 1238-82 et repose sur la mesure d'un débit gravimétrique extrudé pendant un temps (t) sous une contrainte exercée par un poids de 2,16 Kg. L'expression suivante a été utilisée :

$$IF\ (°C) = 600\ m / t \qquad (IV.1)$$

m : masse de l'extrudât mesuré en gramme ;

t : temps d'écoulement exprimé en minute ;

L'indice de fluidité de l'ensemble des échantillons est mesuré à 230°C sous une pression constante. Cette détermination nous permet d'évaluer la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ des polymères purs et greffés anhydride maléique. Le calcul est réalisé au moyen de la formule approchée de **SPERATI** et **FRANTA** *[Spe83]*.

$$Log\ IF = 5{,}09 - 1{,}53.\ 10^{-4}\ \overline{Mn} \qquad (IV.2)$$

ii/ DETERMINATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN REGIME PERMANENT

L'étude des propriétés rhéologiques a été effectuée en régime permanent à l'aide d'un rhéomètre à capillaire type **CONTROLAB**. Cet appareil permet de réaliser un écoulement qui est à rapprocher de celui obtenu dans une filière d'extrusion ou dans un canal d'acheminement du polymère dans un moule.

Il comprend essentiellement un four enveloppant une filière surmontée d'un réservoir de contenant le matériau fondu, ce dernier est extrudé à travers la filière au moyen d'un piston

coulissant dans le réservoir ; l'ensemble est régulé thermiquement et permet de maintenir la température jusqu'à 300°C.

Pour information, il convient de mentionner que le taux de greffage et les masses molaires déterminés sont moyennés à l'ensemble des macromolécules constituant les différents agents compatibilisants et peuvent être réparties en deux populations : **i/** les molécules greffées de faibles poids moléculaires, **ii/** les molécules non greffées de masses moléculaires élevées.

Outre la polarité, deux autres paramètres doivent être respectés afin d'obtenir l'homogénéité de phase entre la matrice et les agents compatibilisants.

1°/ Les viscosités de la matrice et de l'agent compatibilisant doivent être similaires à l'état fondu lors du procédé d'extrusion.

2°/ Le mélange doit pouvoir co-cristalliser lors du retour à la température ambiante afin de favoriser la création d'un continuum entre la surface du renfort et la matrice en masse.

Le comportement rhéologique du **PP-g-MAH** a été examiné à 200°C tandis que celui du **PEBD-g-MAH** a été examiné à 160°C. Ce choix de température nous a été imposé par les conditions expérimentales telles qu'en-dessous des températures minimales les forces requises dépassent la capacité du capteur. En outre, des instabilités d'écoulement sont observées. Au dessus des températures maximales mentionnées, le polymère s'écoule sous son propre poids.

IV.11.3. DETERMINATION DU TAUX DE GREFFAGE DES POLYMERES FONCTONNALISES

La détermination du taux de greffage des polymères fonctionnalisés est réalisée directement et en retour, éventuellement après hydrolyse des cycles anhydride. Généralement, une base minérale, KOH en solution alcoolique est utilisée. Le dosage est réalisé à la température d'ébullition du solvant pour que le polymère soit solubilisé.

Des films ont été préparés et séchés dans une étuve à 100°C pendant 3 heures. Les différents échantillons ont été par la suite soumis à des lavages répétés avec l'acétone afin d'éliminer l'excès de l'agent greffant. Les échantillons récupérés sont séchés dans une étuve à 80°C.

La quantité d'anhydride maléique greffé sur le polymère est évaluée par dosage des groupes acides obtenus suite à l'hydrolyse des cycles anhydrides. L'extraction et le dosage sont réalisés sur une prise d'essai de 2 grammes de films très fins obtenus par compression à 190°C sous une pression de 180 Kg/cm^2 sur une presse manuelle. Les films ont été découpés en petits morceaux puis introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, porté sur une

plaque chauffante munie d'une agitation magnétique et contenant quelques millilitres d'eau saturée de xylène.

L'ensemble est porté à ébullition pendant 1 heure, la solution est titrée immédiatement avec de la potasse alcoolique 0,05 N en présence de la phénophtaléine.

Un témoin a été traité dans les mêmes conditions expérimentales afin d'éliminer l'influence de tous les facteurs pouvant intervenir lors du dosage volumétrique.

Le nombre d'acide et le taux massique de greffage sont obtenus à partir des équations suivantes :

$$\boldsymbol{Nombre\ d'acide(mg\ KOH/g\ polymère)} = \frac{\mathbf{VKOH\ (ml).NKOH\ .56{,}1}}{\mathbf{Polymère\ (g)}} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

$$\%\ (\boldsymbol{MAH}) = \frac{\mathbf{Nombre\ d'acide\ x\ 98}}{\mathbf{2\ x\ 56{,}1}} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

IV.11.4. DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUES

i/ ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage ont été menées sur un calorimètre **DSC-7** de marque **PERKIN-ELMER**. La sensibilité accrue de cet appareil permet de réaliser les tests sur des masses relativement faibles (typiquement 4 mg).

Cet appareil utilise un l'azote comme gaz de purge couplé à un système de refroidissement à l'eau. Il est entièrement contrôlé par ordinateur ; un logiciel permet de traiter des données et la plupart des calculs souhaités.

Les mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte avec un débit de 30 cm^3 pour une vitesse de balayage de 20°C/minute. Toutes les manipulations sont effectuées sous capsule fermée.

Les températures caractéristiques des matériaux polymères purs ou modifiés ont été prises au sommet des pics de fusion ou de cristallisation. L'évolution du taux de cristallinité à quand à lui était obtenue par intégration du pic de cristallisation.

ii/ ANALYSE THERMODIFFERENTIELLE ET THERMOGRAVIMETRIQUE (ATD/ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de température qui peuvent lui être appliqués. Elle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lors d'une montée en température. La courbe obtenue met en évidence, dans le cas des silices, les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique.

La stabilité thermique des polymères greffés a été également étudiée, l'objectif étant de corréler les propriétés avec la composition chimique ou le type structural de l'échantillon.

L'échantillon analysé est placé sur la capsule d'une balance de précision. Cette capsule est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de la masse.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil **TG-DTA 92** de marque **SETARAM**. La silice caractérisée a été soumise à une rampe de température de 25°C jusqu'à 600°C. La vitesse de la température est de 20°C/min sous un flux d'azote. Concernant les polymères purs et greffés le balayage a été effectué entre 25 et 200°C pour une vitesse de la température de 10°C/min.

Le logiciel de traitement des donnés de l'appareil permet d'acquérir l'évolution de la masse en % et de la dérivée de la perte en masse par rapport à la température en fonction de la température au sein du four. Le tracé de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température (en %/°C) permet dans le cas la silice organophilisée de visualiser les départs des molécules organique le long de la montée en température imposée à l'échantillon.

IV.11.5. DETERMINATION DES TAUX D'INSOLUBLE DU POLYETHYLENE BASSE DENSITE GREFFE

Le greffage de l'anhydride maléique sur le polyéthylène basse densité PEBD s'accompagne d'une réaction de réticulation concurrentielle en raison de sa structure chimique. Dans ce but nous avons procédé à une extraction au solvant afin de déterminer le taux de gel dans les conditions expérimentales choisies.

L'extraction du polymère greffé est réalisée sur une prise d'essai des films découpés en petits morceaux est introduite dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et contenant 150 ml de xylène. L'ensemble est porté à ébullition sous forte agitation pendant 5 heures.

La fraction insoluble est séparée de la solution par filtration puis séchée à 70°C pendant 48 heures. La fraction soluble est traitée par l'acétone qui fait précipitée le polymère réticulé. Le précipité obtenu est récupéré par filtration puis soumis à un séchage dans une étuve à 60°C jusqu'à avoir un poids invariable. La composition de chaque fraction isolée a été mesurée par dosage pondéral.

IV.11.6. DETERMINATION DE LA REACTIVITE DES AGENTS DE COUPLAGE VIS-A-VIS DES ESPECES GREFFES SUR LE MELANGEUR INTERNE

La réactivité des agents de couplage sur les fonctions anhydride maléique greffées sur les polymères a été réalisée en milieu polymère fondu. La vitesse, le taux de conversion et le déroulement de la réaction sont les paramètres les plus déterminants.

L'étude de la réactivité a été réalisée en mélangeur interne sur les polymères greffés anhydride maléique seuls. Les conditions de mélangeage utilisées sont consignées dans le *Tableau II.14.*

Tableau II.14 : **Les conditions de mélangeage utilisées pour l'étude de la réaction agents de couplage/polymères greffés anhydride maléique**

Conditions de mélangeage	PP-g-MAH	PEBD-g-MAH
Vitesse des rotors	50 tr/min	50 tr/min
Température de consigne	150-170°C	140-160°C
Masse du polymère	30 g	30 g

L'étude de la réaction s'appuie sur les courbes portant le couple résistant en fonction du temps enregistrés au malaxeur interne et sur des mesures d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) effectuées sur des prélèvements réalisés en cours de réaction. Pour cela, des films ont été préparés par compression à partir des mélanges réalisés et soigneusement séchés pendant 24 heures à 100°C, puis lavés plusieurs fois avec l'acétone. Ces traitements thermique et chimique permettent d'extraire les excès des réactifs.

Les courbes enregistrées peuvent être exploitées qualitativement comme suit :

- La pente à l'origine est reliée à la vitesse initiale de la réaction de couplage ;
- Le maximum du couple renseigne sur le taux d'avancement de la réaction ;
- La diminution et la stabilisation du couple après le maximum enregistré peut alors être lié à plusieurs phénomènes (dégradation, réversibilité de la réaction et réarrangements morphologique).

IV.11.7. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage doit pouvoir nous permettre d'obtenir une visualisation des particules de silice dans les nanocomposites et ainsi de connaitre leurs états

de dispersion. En utilisant différents niveaux de grossissements nous pouvons recueillir des informations importantes concernant la nanostructure.

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'un convergent qui fourni un faisceau monochromatique parallèle à l'axe optique. Ce faisceau est ensuite condensé sur l'échantillon, puis projeté sur un écran fluorescent. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une partie de son énergie est absorbée par le matériau, et cette partie est directement proportionnelle à la densité atomique du matériau. La caractérisation morphologique des échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisées sur les facettes de fracture obtenue à basse température, en utilisant l'azote liquide dans l'objectif de voir la dispersion de la charge et de l'élastomère dans les matrices polypropylène et polyéthylène sur un microscope électronique marque **QUANTA 200**.

IV.11.8. DETERMINATION DES PROPRIETES MECANIQUES

i/ COMPORTEMENT EN TRACTION

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

L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante *(Figure IV.4)* :

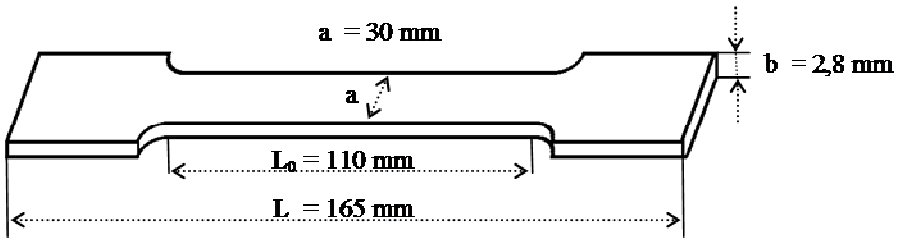


Figure IV.4 : **Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction**

L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est l_0. Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0, ce qui permet de les fixer à la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des extrémités de l'éprouvette et une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande à laquelle est fixée l'autre extrémité de

l'échantillon. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

i. **La contrainte**

$$\sigma\ (Pa) = \frac{F\ (N)}{S_0\ (m^2)} \qquad \text{(IV.6)}$$

ii. **La déformation**

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \text{(IV.7)}$$

iii. **Le module d'Young**

$$E\ (MPa) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \qquad \text{(IV.8)}$$

***E* :** pente de la courbe contrainte/élongation en pascal (Pa) ;

F : charge maximale appliquée en Newton (N) ;

Δl : allongement de l'éprouvette en mètre (m) ;

l_0 : longueur de l'éprouvette en mètre (m).

Les propriétés mécaniques en traction ont été menées sur une machine d'essais mécaniques **MTC 550**. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons est de 20 mm/min). Les essais ont été effectués dans des conditions normales de température et de pression.

ii/ ESSAIS DE CHOCS

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du polymère. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé 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 **CEAT** modèle **6546** 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 ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité *Figure IV.5* .

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

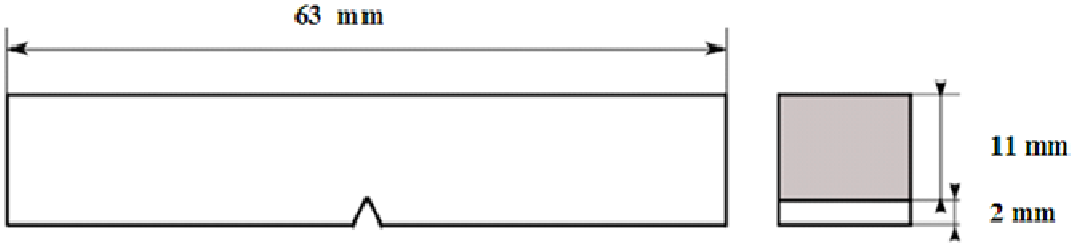


Figure IV.5: **Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs**

1. **La résilience a_N sur barreau lisse a pour valeur** :

$$a_N = \frac{A_N}{b \cdot h} \qquad \text{(IV.9)}$$

Où : A_N : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en joule.

B et **h** sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées au centre de celle-ci, en cm.

2. **La résilience a_K sur barreau entaillé a pour valeur** :

$$a_K = \frac{A_k}{b \cdot h_k} \qquad \text{(IV.10)}$$

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.

CHAPITRE V
GREFFAGE DES POLYMERES

V.1. MECANISME DE GREFFAGE DES POLYOLEFINES 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 macroamorceur.

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.

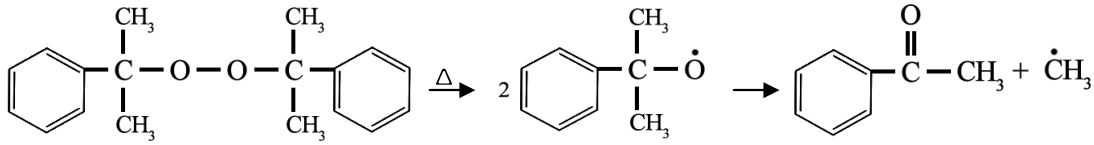
La nécessité pour le polymère d'être au dessus de Tg pour les polymères vitreux et au dessus de T_f pour les polymères semi-cristallins est une raisons pratiques pour l'utilisation de hautes températures. Néanmoins, la compréhension de telles réactions radicalaires provient principalement d'études menées à des pressions et températures modestes (< 100°C) car les données pour les conditions rencontrées en phase fondue ne sont généralement pas disponibles. **Moad** *[Moa98]* 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)** et le polyéthylène basse densité **(PEBD)** par le peroxyde de dicumyle 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.

V.2. LES REACTIONS POSSIBLES

V.2.1. L'AMORÇAGE

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



(V.1)

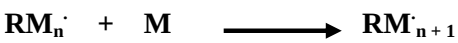
Le radical phényle ainsi formé est particulièrement réactif pour l'abstraction d'atomes d'hydrogène des liaisons **C-H** des chaînes hydrocarbonées des polyoléfines.

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 macroradical issu de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la polyoléfine additionne ensuite la première unité monomère de la future chaîne latérale. Avec la plupart des polyoléfines branchés, la concentration de groupes méthylène **(CH_2)** est telle que les monomères comme l'anhydride maléique se fixe presque exclusivement sur un radical secondaire.

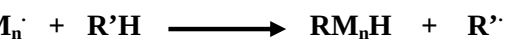
V.2.2. LA PROPAGATION

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



(V.2)

Cependant, plusieurs réactions peuvent limiter la propagation de la chaîne en croissance. Tout d'abord, la réaction de dépropagation s'oppose directement à celle de propagation. La chaîne en croissance peut également subir des réactions de transfert 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.



(V.3)

Dans le cas s 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.

V.2.3. LA 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 $R^{\cdot}$ est une importante réaction de terminaison. La présence de monomère engendre la formation de radicaux branchés $RM_i^{\cdot}$ qui présentent alors les modes de terminaisons classiques des réactions de polymérisations radicalaires, à savoir la recombinaison et la dismutation.

V.2.3.1. COUPLAGE

$$R^{\cdot} + R'^{\cdot} \longrightarrow R - R' \qquad \text{(V.4)}$$

V.2.3.2. RECOMBINAISON

$$RM_i^{\cdot} + R'M_j^{\cdot} \longrightarrow RM_{i+j}R' \qquad \text{(V.5)}$$

V.2.3.3. DISMUTATION

$$RM_i^{\cdot} + R'M_j^{\cdot} \longrightarrow RM_i\,(-H) + R'M_j\,(+H) \qquad \text{(V.6)}$$

V.2.4. 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.

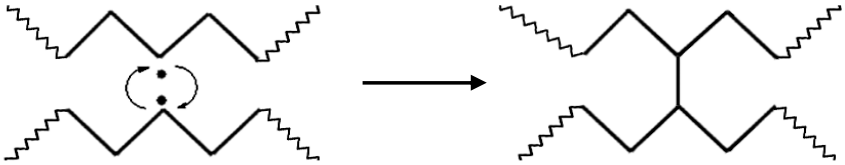
V.2.4.1. LES REACTIONS SECONDAIRES DUES A L'AMORCEUR

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

La plupart des peroxydes tertiaires conduisent par scission-β à la formation de radicaux secondaires alkyles, en général des radicaux méthyles. Une autre réaction compétitive est l'abstraction d'atome d'hydrogène à partir du monomère.

V.2.4.2. LES REACTIONS SECONDAIRES DUES A LA POLYOLEFINE

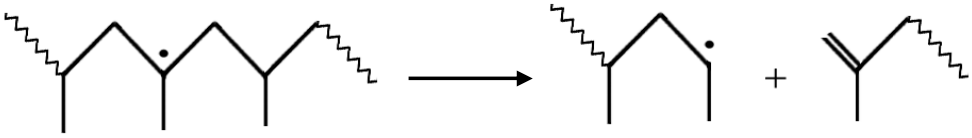
Il s'agit principalement des réactions de couplage et de coupure de chaîne. Ces dernières dépendent de la nature de la polyoléfine et des conditions du procédé. Lorsque des radicaux sont générés sur la chaîne hydrocarbonée, le polyéthylène à tendance à réticuler, à cause de réactions de couplage.



(V.7)

Lorsque la proportion de couplage permet la formation de réseaux tridimensionnels, il y a alors apparition de réticulation, que l'on détecte en déterminant le taux d'insoluble. Dans le cas du polypropylène, un radical tertiaire est généré sur la chaîne hydrocarbonée, il subit généralement une réaction de dégradation par coupure de chaîne.

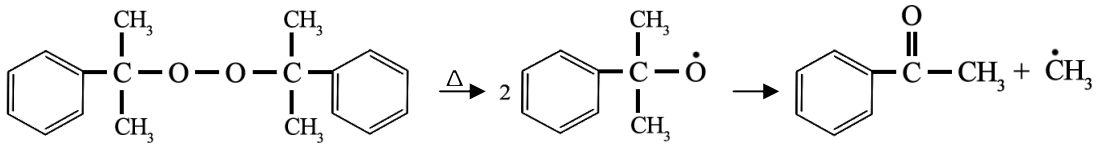
La coupure de chaîne génère un radical secondaire en bout de chaîne achevée par une double liaison terminale. Ce mécanisme bien connu est utilisé à son avantage dans la synthèse de polypropylène à rhéologie contrôlée ou dans la synthèse de copolymère à blocs ou greffés.



(V.8)

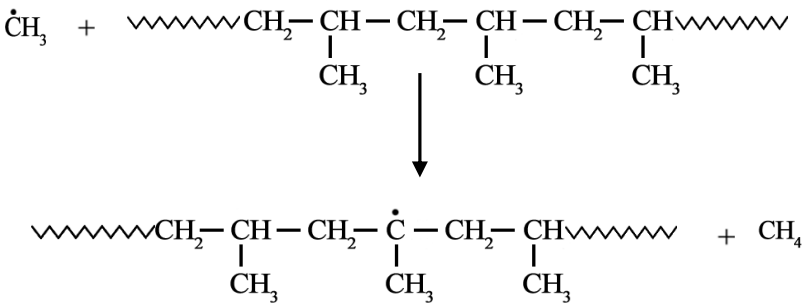
V.3. LE SCHEMA GENERAL DU MECANISME DE GREFFAGE DU POLYPROPYLENE

V.3.1. DECOMPOSITION THERMIQUE DU PEROXYDE DE DICUMYLE



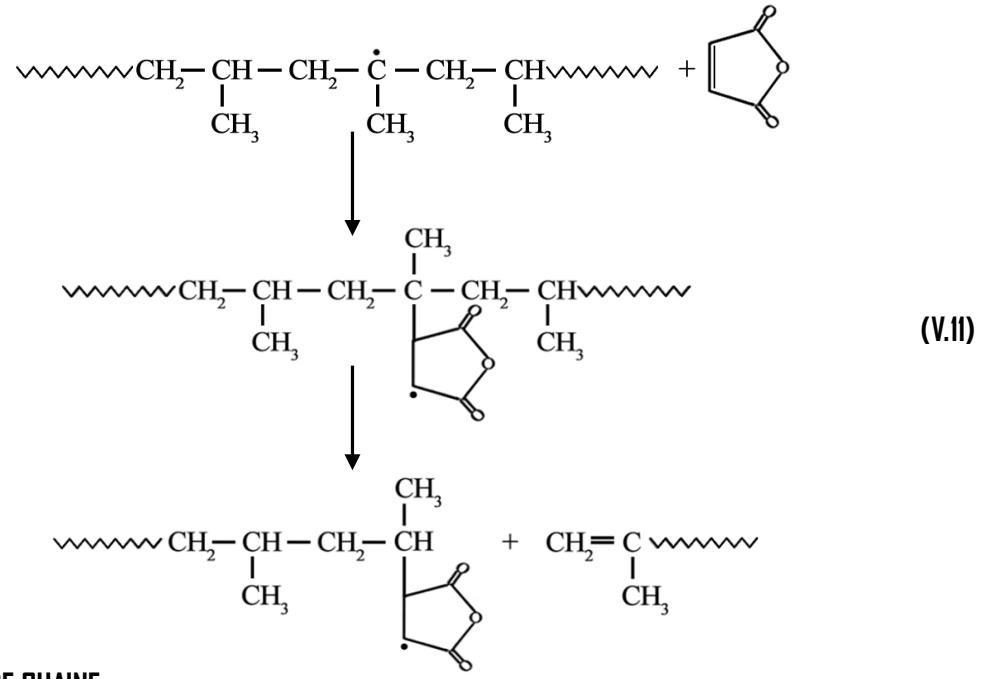
(V.9)

V.3.2. FORMATION DES RADICAUX LIBRES



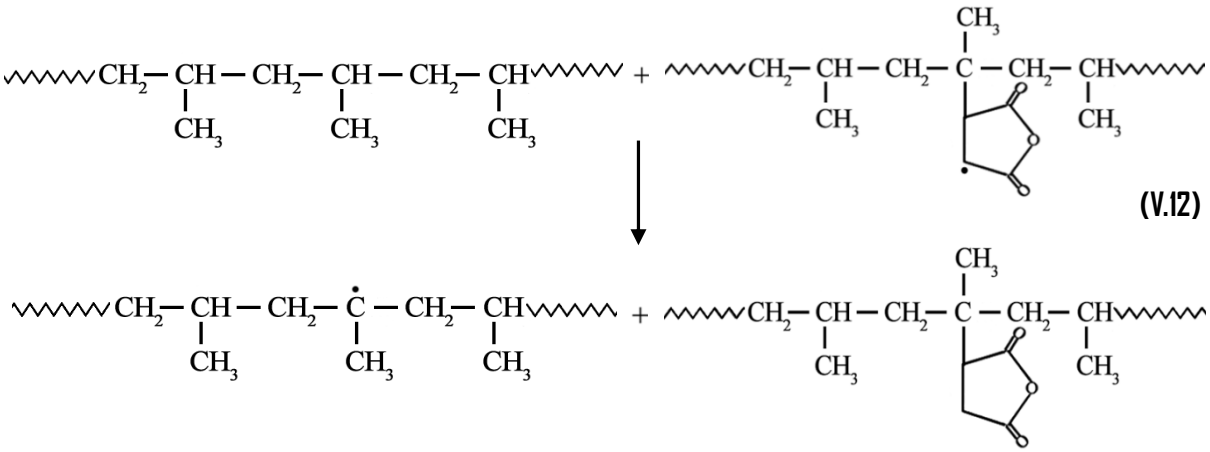
(V.10)

V.3.3. PROPAGATION



(V.11)

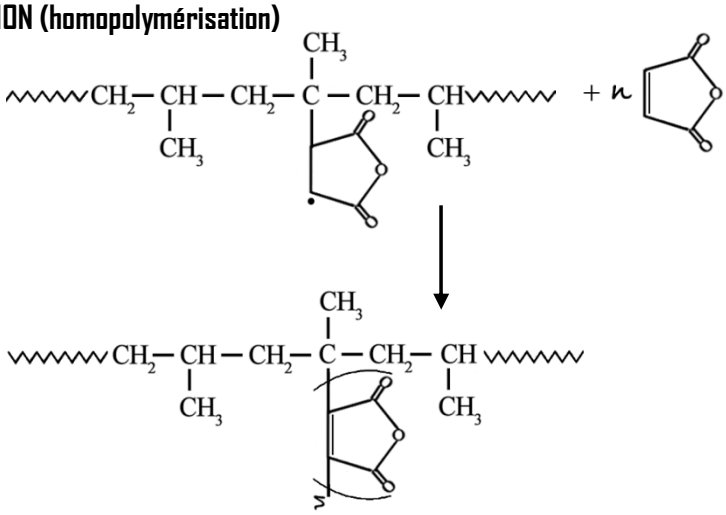
V.3.4. TRANSFERT DE CHAINE



(V.12)

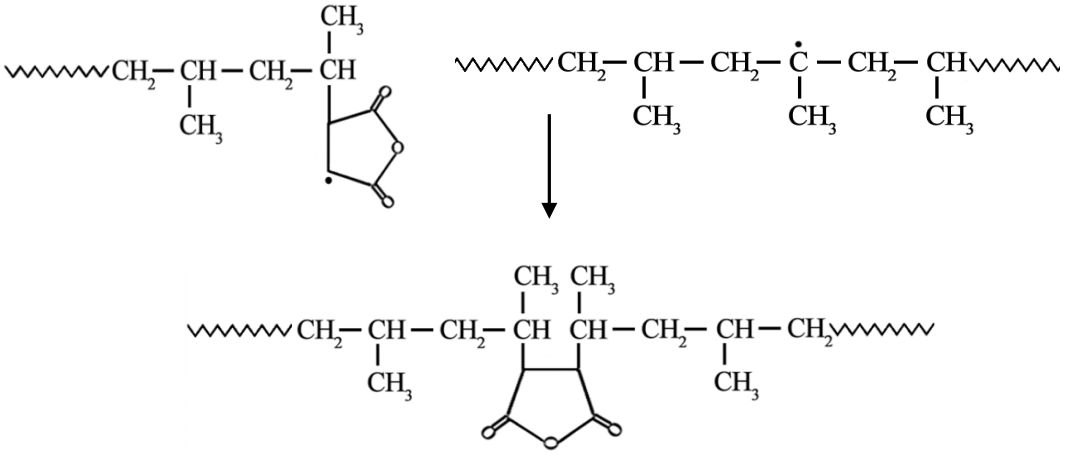
V.3.5. TERMINAISON

a. **DISMUTATION (homopolymérisation)**

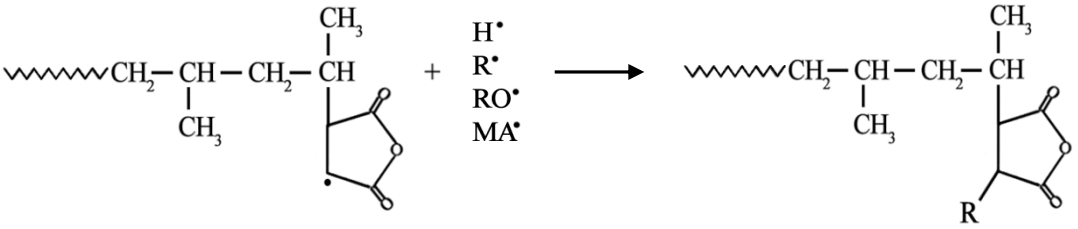


(V.13)

b. RECOMBINAISON



(V.14)



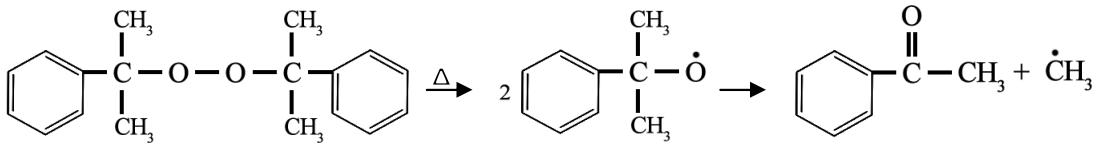
(V.15)

V.4. LE SCHEMA GENERAL DU MECANISME DE GREFFAGE DU POLYETHYLENE BASSE DENSITE

Dans le cas du polyéthylène basse densité, le mécanisme prédominant est le couplage de chaîne. En effet, malgré la plus forte réactivité des groupements branchés **CH** vis-à-vis du radical alcoxyles, la proportion en groupement méthylène est bien plus élevée. Ainsi, dans le polyéthylène basse densité la formation de radicaux secondaires est favorisée, abaissant alors l'occurrence des réactions de coupures de chaînes.

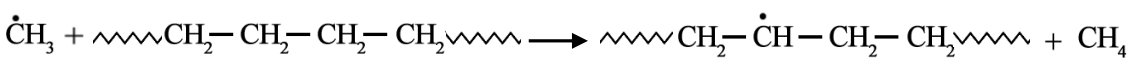
Afin de minimiser ces réactions secondaires, il est important que le radical formé sur la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine puisse réagir rapidement. En capturant ce radical, le monomère limite les réactions de couplage et de coupure de chaîne.

V.4.1. DECOMPOSITION THERMIQUE DU PEROXYDE DE DICUMYLE



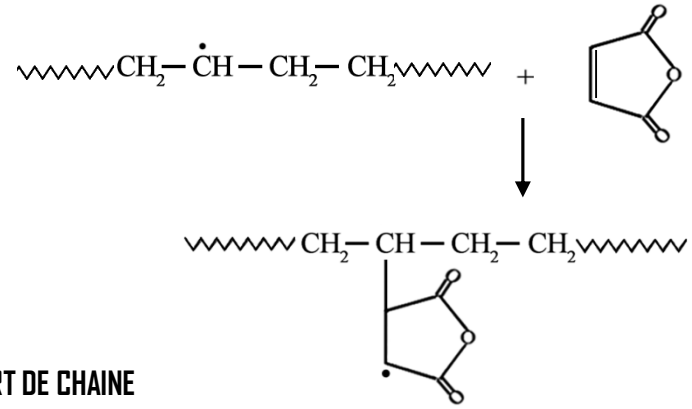
(V.16)

V.4.2. FORMATION DES RADICAUX LIBRES



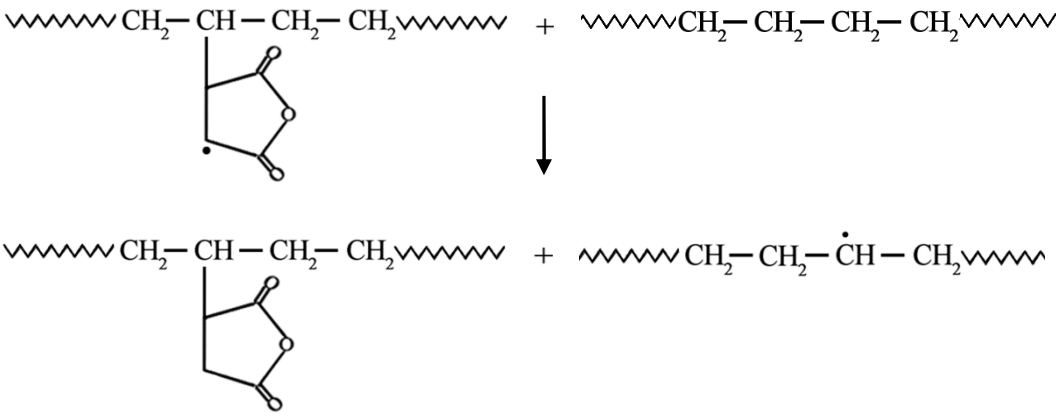
(V.17)

V.4.3. PROPAGATION



(V.18)

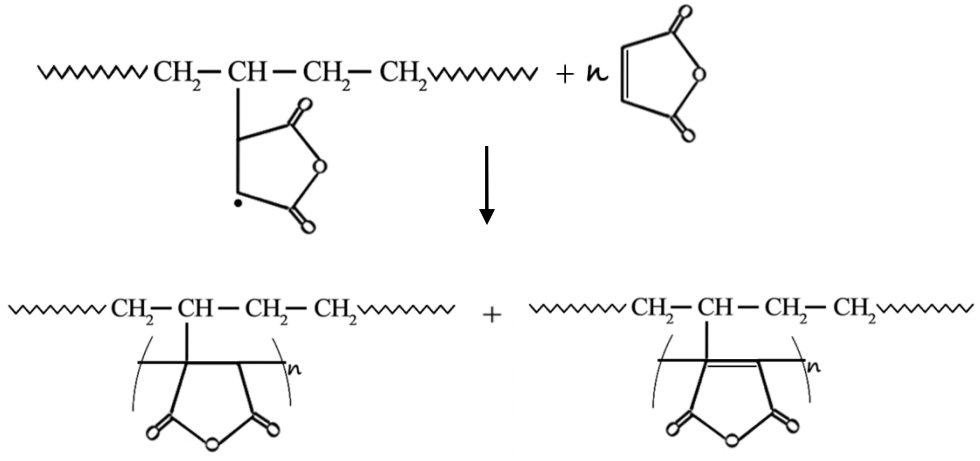
V.4.4. TRANSFERT DE CHAINE



(V.19)

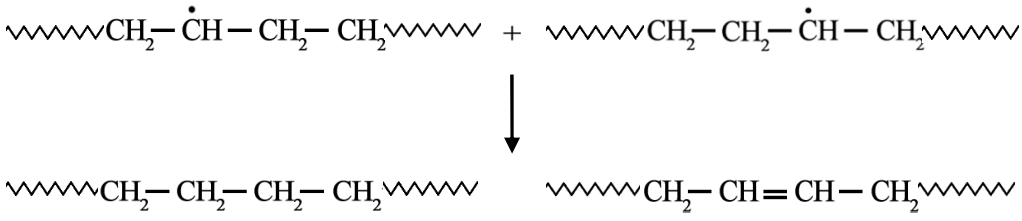
V.4.5. TERMINAISON

a. DISMUTATION (homopolymérisation)

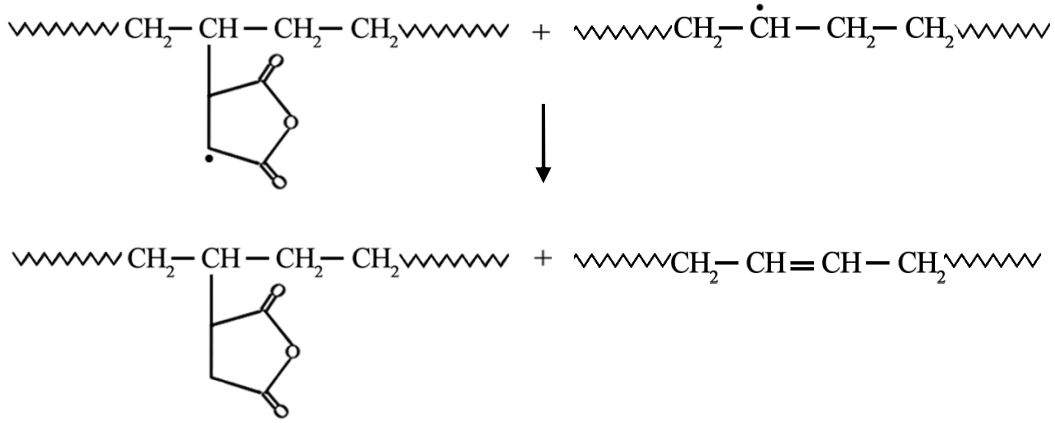


(V.20)

b. DISPROPORTIONATION

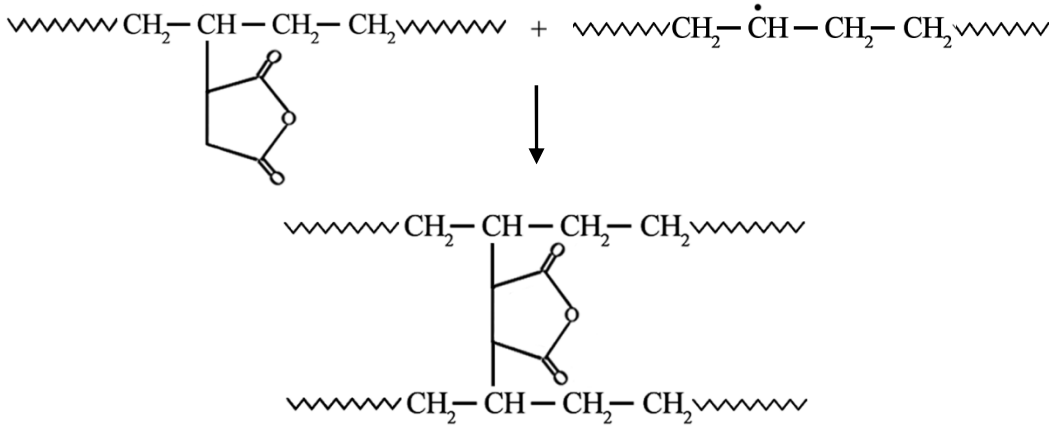


(V.21)

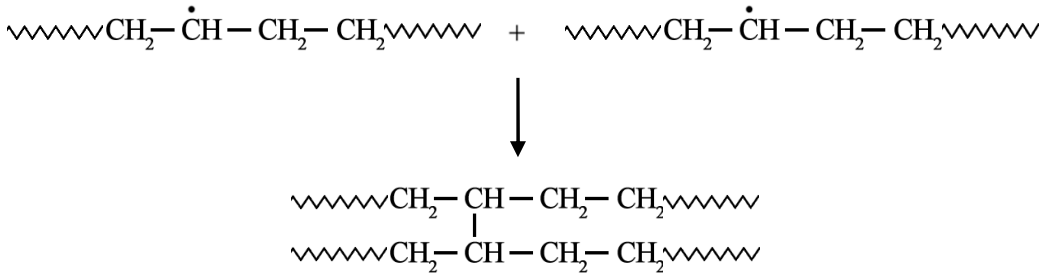


(V.22)

c. RETICULATION



(V.23)



(V.24)

V.5. ANALYSE QUALITATIVE DU GREFFAGE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRF)

Pour pouvoir doser les polyoléfines greffées 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.

V.5.1. ANALYSE IRTF DU POLYPROPYLENE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE (PP-g-MAH)

La *Figure V.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.

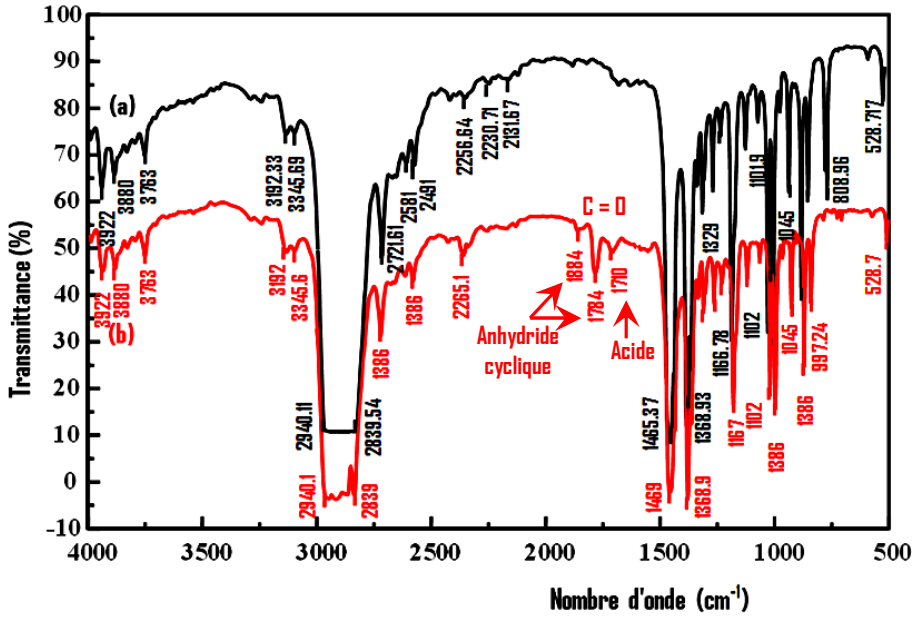


Figure V.1: **Spectres Infrarouge du (a) Polypropylène et du (b) Polypropylène greffé anhydride maléique**

V.5.2. ANALYSE IRTF DU POLYETHYLENE BASSE DENSITE GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE (PEBD-g-MAH)

La *Figure V.2* illustre les spectres infrarouge du polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique en comparaison avec celui de la matrice en masse. Quatre bandes additionnelles vers 1221, 1710, 1780 et 1859 cm^{-1} peuvent être distinguées sur le spectre **V.2 (b)** du PEBD-g-MAH. Le spectre de référence **V.2 (a)** ne montre aucune bande dans les régions mentionnées.

La bande située à 1221 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupe **C-O** de l'anhydride maléique. Les bandes centrées vers 1780 et 1859 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'élongation et de déformation du groupe carbonyle caractéristique des anhydrides cycliques.

La bande centrée vers 1710 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation du groupe carbonyle caractéristique de l'acide carboxylique. Ce résultat est conforté par la grande sensibilité de l'anhydride maléique à l'hydrolyse.

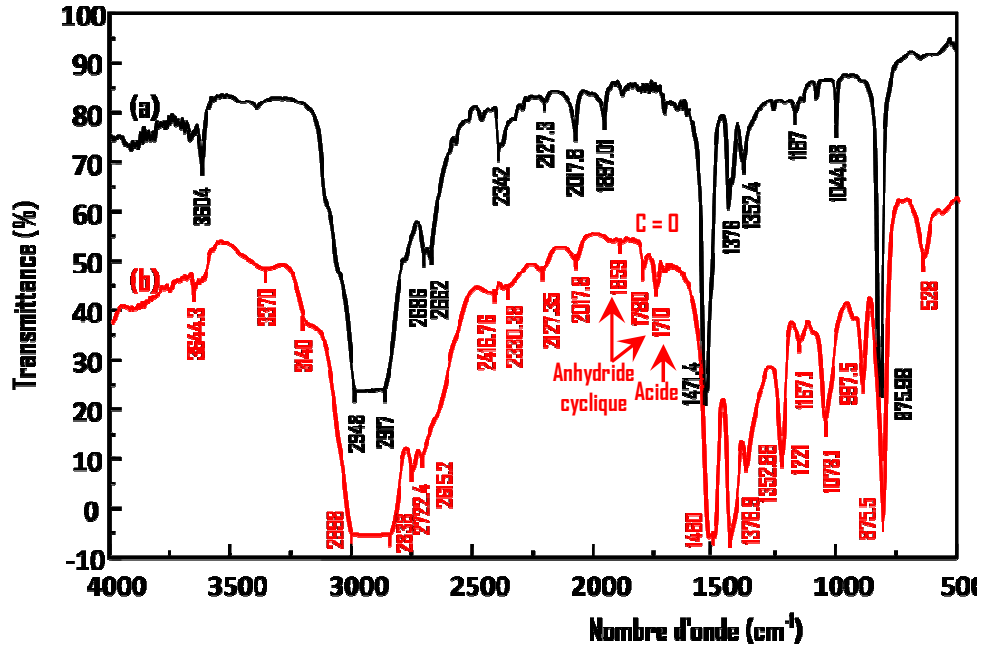


Figure V.2: **Spectres Infrarouge du (a) Polyéthylène basse densité et du (b) Polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique**

V.6. ANALYSE QUANTITATIVE DU GREFFAGE PAR MESURE DES MASSES MOLAIRES 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 les différentes polyoléfines greffées qui peuvent être réparties en deux populations : **i/** les molécules greffées de faibles poids moléculaires, **ii/** les molécules non greffées de masses moléculaires élevées.

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

Il faut tout de suite noter le faible taux de greffage du polyéthylène basse densité **(PEBD)** en comparaison avec celui du polypropylène. Dans le cas du **PEBD**, seules 36 % des chaînes environ sont greffées, ce qui signifie qu'une chaîne sur trois porte une fonction anhydride maléique.

Tableau V.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	6.4	28000	24	0.21	59
PEBD-g-MAH	4.1	30000	14.63	0.12	36

V.7. PROPRIETES THERMIQUES ET TAUX DE CRISTALLINITE

Le *Tableau V.2* regroupe les températures de fusion, de cristallisation, les enthalpies de fusion et les taux de cristallinité des polyoléfines greffées étudiées comparées aux valeurs obtenues pour les polyoléfines pures.

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 des polyoléfines étudiés. 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 entraine donc une organisation moins régulière des chaînes ainsi que la présence de défauts dans la structure.

Tableau V.2 : Températures de fusion, de cristallisation et taux de cristallinité des polymères greffés en comparaison avec les polymères purs

Matériau	T_f (°C)	T_C (°C)	ΔH_f (cal/mol)	X (%)
PP	167	112	93.36	45.00
PP-g-MAH	165	112	72.60	35.00
PEBD	117	97	137.7	47.00
PEBD-g-MAH	117.4	98.2	130.1	44.4

V.8. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

La *Figure V.3* regroupe les thermogrammes donnant les variations de la perte en masse en fonction de la température pour les différents polymères greffés en comparaison avec leurs homologues non modifiés. Nous pouvons constater que le greffage de l'ensemble des polyoléfines étudiées n'induit aucune modification significative de la stabilité thermique par rapport aux polymères purs.

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.

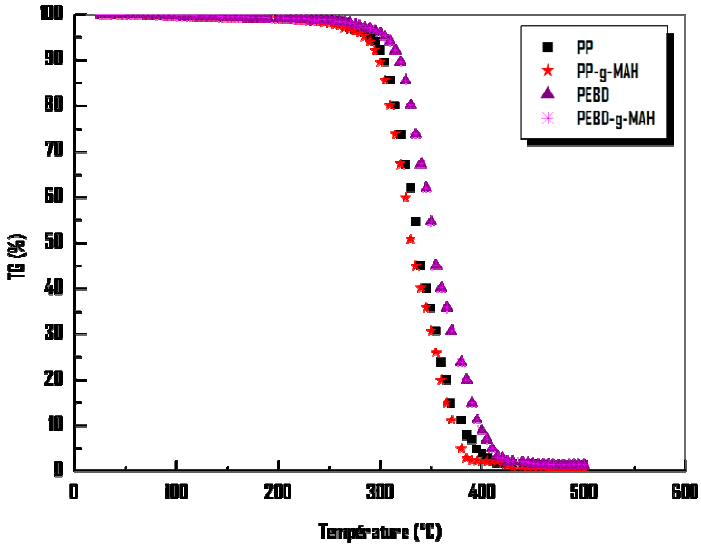


Figure V.3 : **Thermogrammes ATG des polyoléfines pures et des polyoléfines greffées anhydride maléique**

V.10. 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. Les viscosités 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'ambiant afin de favoriser une continuité entre les différentes phases en présence.

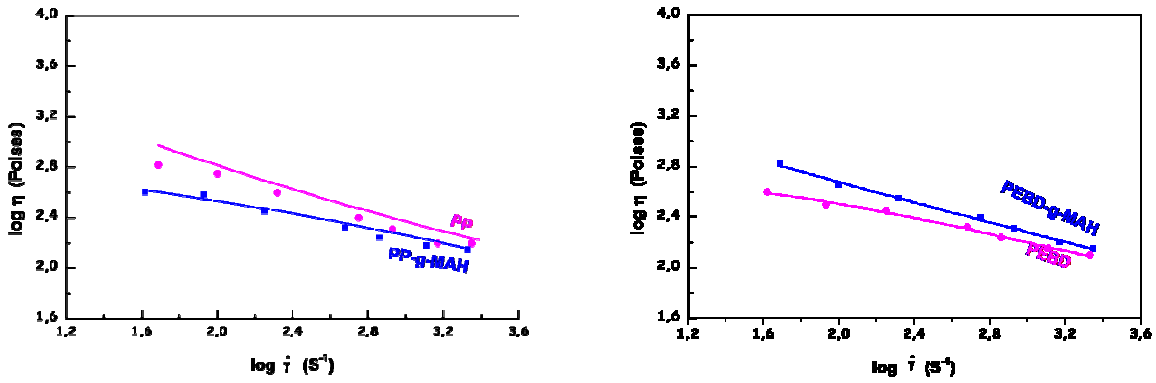


Figure V.4 **: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de polyoléfines greffées en comparaison avec les polyoléfines pures**

La ***Figure V.4*** rassemble les variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des polyoléfines greffées comparées avec leurs homologues pures. 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.

Par contre pour le polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique **(PEBD-g-MAH)** sa viscosité est plus importante que celle de la polyoléfine pure, l'effet est surtout marqué aux basses vitesses de cisaillement, le polymère greffé est donc certainement plus branché que le polymère de base qui peut même réticuler en présence du peroxyde de dicumyle.

V.11. TAUX D'INSOLUBLE

D'après les résultats obtenus, est conformément à ce qui est attendu, le taux d'insoluble du **PEBD-g-MAH** est de 40 % ce qui met en relief une augmentation de la masse moléculaire par extension de chaînes.

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 au sein du polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique.

V.12. PROPRIETES MECANIQUES

V.12.1. 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 des matériaux étudiés sont répertoriées dans le *Tableau V.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 sauf peut être une certaine amélioration de la rigidité pour le polyéthylène basse densité greffé anhydride maléique **(PEBD-g-MAH)**. 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 et réticulation dans le cas du polyéthylène basse densité).

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

Matériau	Module d'Young E (MPa)	Contrainte au seuil σ_y (MPa)	Contrainte à la rupture, σ_r (MPa)	Déformation au seuil, ε_y (%)	Déformation à la rupture, ε_r (%)
PP	8,00	3,6	2.8	13,9	4,9
PP-g-MAH	7,84	2.75	1.7	12,5	2.5
PEBD	1.2	12,7	10.5	20,00	425,00
PEBD-g-MAH	3.0	9,20	7.1	20,00	400,00

V.12.2. PROPRIETES 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/m^2 des différents matériaux étudiés sont compilées dans le *Tableau V.4*

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

Matériau	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
PP	4.4	8.9
PP-g-MAH	3.8	7.8
PEBD	6.4*	23*
PEBD-g-MAH	8.2*	25*

*** L'éprouvette ne se casse pas**

Globalement, il ressort des résultats obtenus que le greffage du polypropylène entraîne une diminution de la résistance aux chocs. La rupture des échantillons de fait d'une façon très fragile par écaillage au centre de l'éprouvette. Le comportement aux chocs du **PEBD** et du **PEBD-g-MAH** est de type ductile (fortement déformable), les éprouvettes ne se cassent pas dans les conditions d'essais utilisés.

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** et réticulation dans le cas du **PEBD**) pouvant intervenir lors du greffage.

V.13. ETUDE DE LA REACTIVITE DES AGENTS DE COUPLGE VIS-A-VIS DES ESPECES GREFFEES

Dans le but de mettre en évidence le mécanisme de renforcement, il est possible de distinguer deux approches :

i. **1ère approche :** elle consiste à étudier les propriétés macroscopiques du matériau composite dans toute sa complexité. Cependant, la détermination des interactions au niveau des zones interfaciales reste très difficile du fait des nombreux paramètres qui peuvent intervenir ;
ii. **2ème approche :** elle consiste à mettre d'une manière directe les interactions au niveau de l'interface. Dans cette approche, la réactivité de l'agent de couplage est réalisée au milieu fondu dans un mélangeur interne. L'étude est basée sur des mesures du couple résistant en fonction du temps et des mesures spectroscopiques IRTF réalisées sur des prélèvements en cours de réaction.

V.14. ETUDE DE LA REACTION DE COUPLAGE PAR MESURE DU COUPLE RESISTANT EN FONCTION DU TEMPS

A titre d'exemple, la *Figure V.5* donne la variation du couple avec le temps du mélange **PEBD-g-MAH/A-174**. La courbe peut nous fournir des informations sur la vitesse initiale et l'avancement de la réaction de couplage. De plus la variation du maximum enregistré ainsi que la stabilisation du couple après un certain temps nous permet d'expliquer plusieurs phénomènes comme les réactions de dégradation chimique et/ou mécanique du polymère ainsi que, les réactions de couplage ou de réarrangements morphologiques pouvant se produire au cous du malaxage.

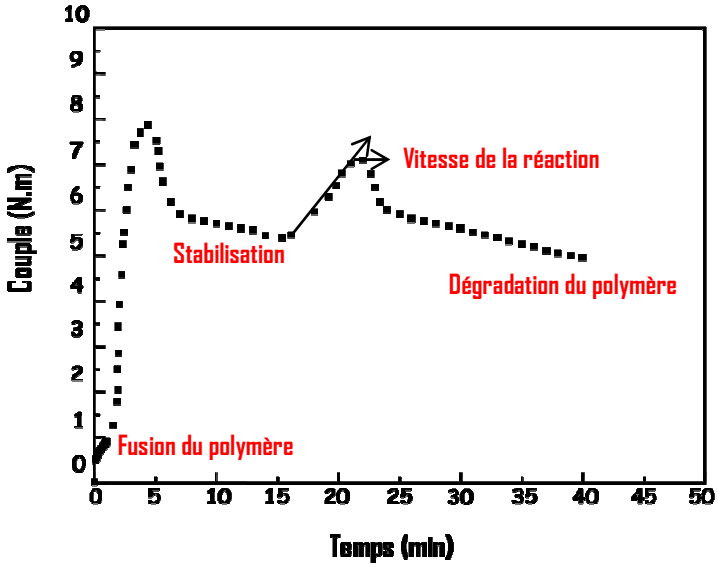


Figure V.5 **: Exploitation de la courbe d'évolution du couple résistant dans le temps lors de la réaction PEBD-g-MAH/A-174 lors des essais en malaxeur**

Un comparatif des courbes montrant les variations de couples résistant en fonction du temps des deux polyoléfines greffées anhydride maléique avec le méthacryloxysilane **(Silquest A-174)** est donné sur la *Figure V.6*. La vitesse de réaction initiale et le maximum de couple semble être influencé par la nature de la polyoléfine. Les résultats montrent clairement que plus le taux de greffage est élevée plus la vitesse et le taux de réaction augmentent.

V.15. ETUDE DE LA REACTION DE COUPLAGE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

La *Figure V.7* montre à titre d'illustration les mécanismes réactionnels possibles aux niveaux des interfaces polyoléfines greffées anhydride maléique/Silquest A-174.

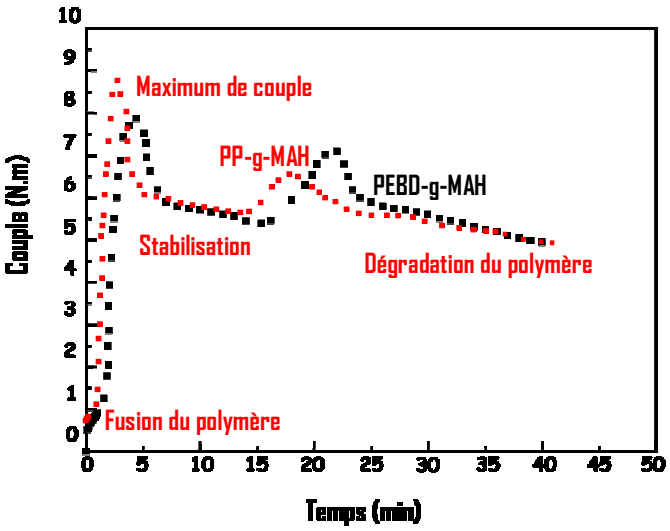


Figure V.6 : Courbes de variation du couple dans le temps lors des réactions en malaxeur du Silquest A-174 avec les polyoléfines greffées anhydride maléique

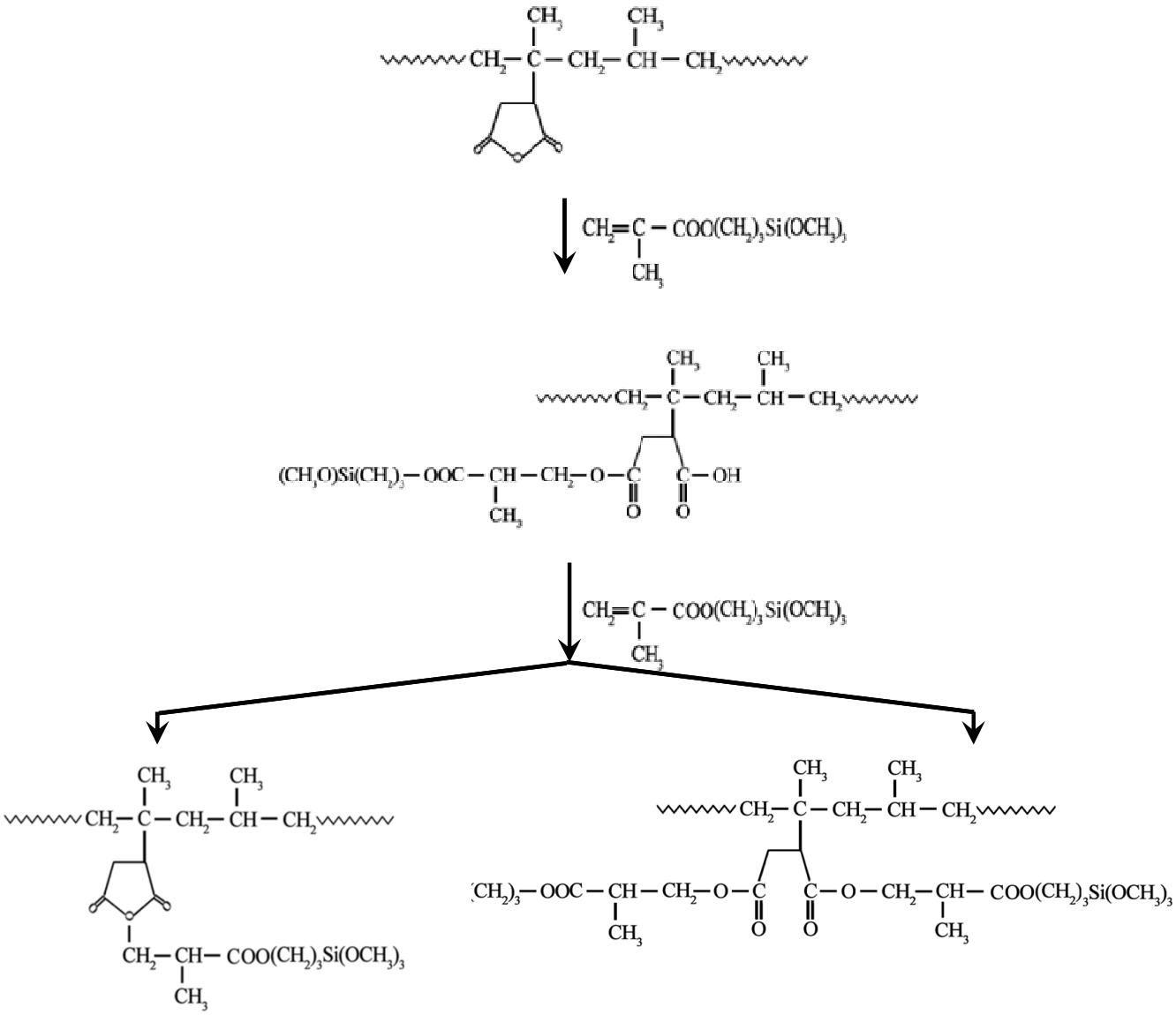


Figure V.7: Possibilité de réaction polyoléfine greffée anhydride maléique-Silquest A-174

A. CARACTERISATION PAR IRTF DU COUPLAGE PP-g-MAH/SILQUEST A-174

La *Figure V.8* illustre les spectres IRTF du mélange **PP-g-MAH/A-174** après 10, 15 et 20 minutes de malaxage en comparaison avec ceux de la polyoléfine pure et de l'agent de couplage pur. Après 10 minutes de réaction le spectre montre deux bandes d'absorption à 1750 cm^{-1} et vers 1720 cm^{-1}. La première bande est assignée à l'absorption du groupement carbonyle de la fonction ester et la seconde est attribuée au groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique. Ceci signifie que l'agent de couplage réagit avec le diacide résultant de l'hydrolyse de l'anhydride maléique pour donner le produit de la réaction **(V. 25).** Un temps de réaction prolongé confirme une fois de plus la réaction proposée notamment par la bande d'absorption située vers 1750 cm^{-1}.

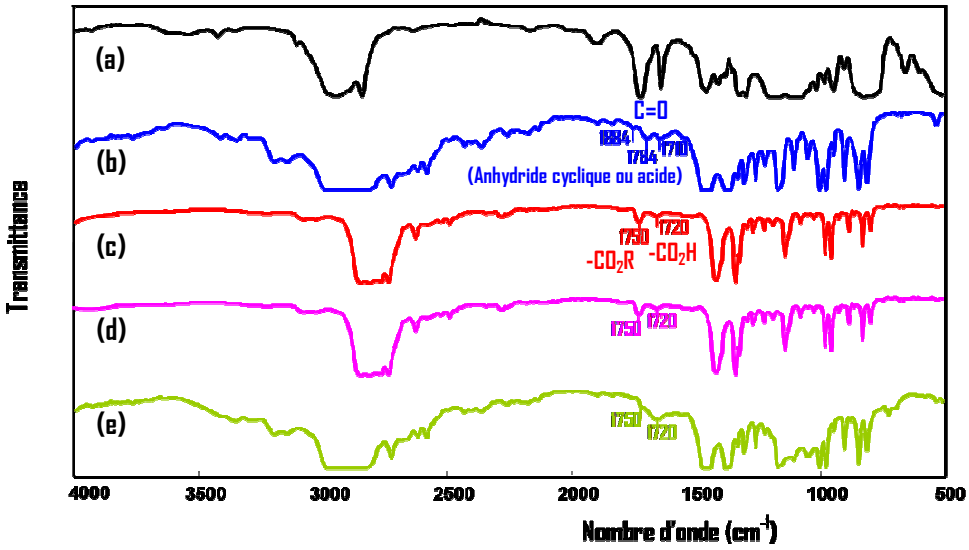
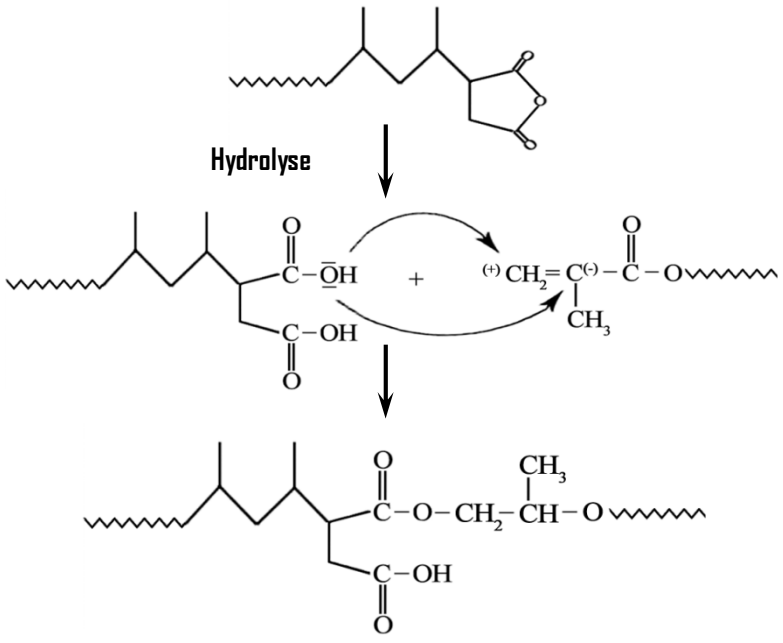
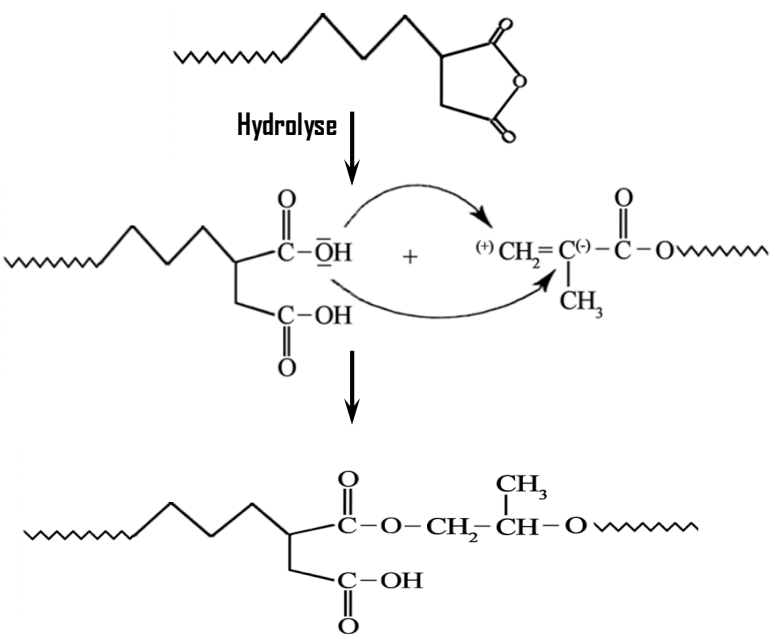


Figure V.8: Spectres infrarouge du mélange PP-g-MAH/Silquest A-174 (a) Silquest A-174 (b) PP-g-MAH (c) PP-g-MAH/Silquest A-174 malaxage pendant 10 min. (d) 15 min. et (e) 20 min.



(V.25)

La *Figure V.9* rassemble les spectres IRTF du mélange **PEBD-g-MAH/A-174** obtenus après 10, 15 et 20 minutes de malaxage. Les trois spectres montrent l'apparition de deux bandes d'absorption de faibles intensités centrées respectivement vers 1750 et 1720 cm^{-1}. Ce résultat confirme une fois de plus la formation d'un ester et la présence d'une fonction acide carboxylique. L'interprétation proposée est confortée par la grande sensibilité de l'anhydride maléique à l'hydrolyse. Dans ce cas on propose la réaction (**V.26**)



(V.26)

La réaction met en jeu le même mécanisme que précédemment, c'est-à-dire que l'agent de couplage méthacryloxy réagit préférentiellement de manière partielle sur les fonctions acides résultantes de l'ouverture du cycle anhydride.

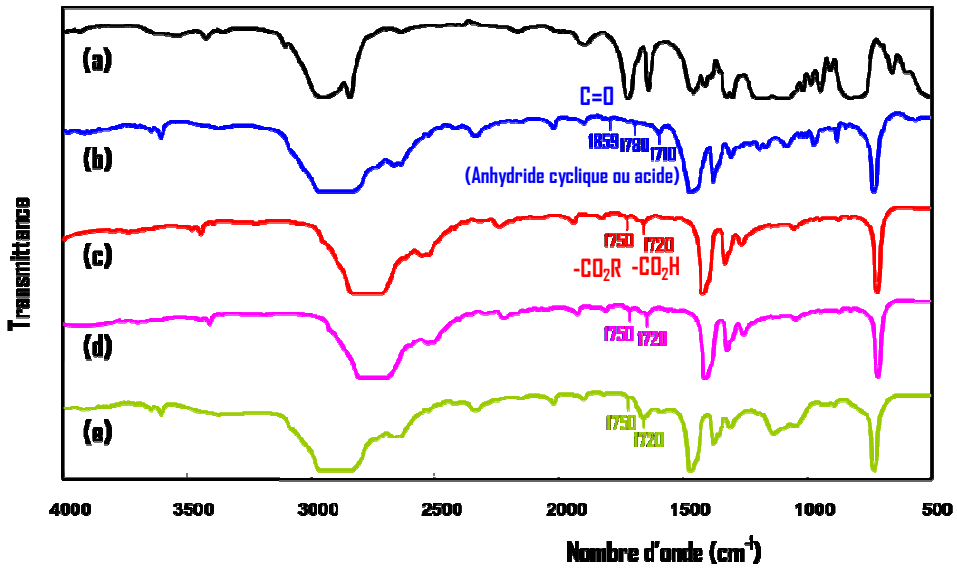


Figure V.9 **: Spectres infrarouge du mélange PEBD-g-MAH/Silquest A-174 (a) Silquest A-174 (b) PEBD-g-MAH (c) PEBD-g-MAH/Silquest A-174 malaxage pendant 10 min. (d) 15 min. et (e) 20 min.**

V.2. MECANISME DE GREFFAGE DE LA SILICE PAR LE 3-METHACRYLOXY PROPYL TRIMETHOXYSILANE

La fonctionnalisation de la surface de la silice 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, la silice présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement, elle a une bonne tenue mécanique et est peu chère.

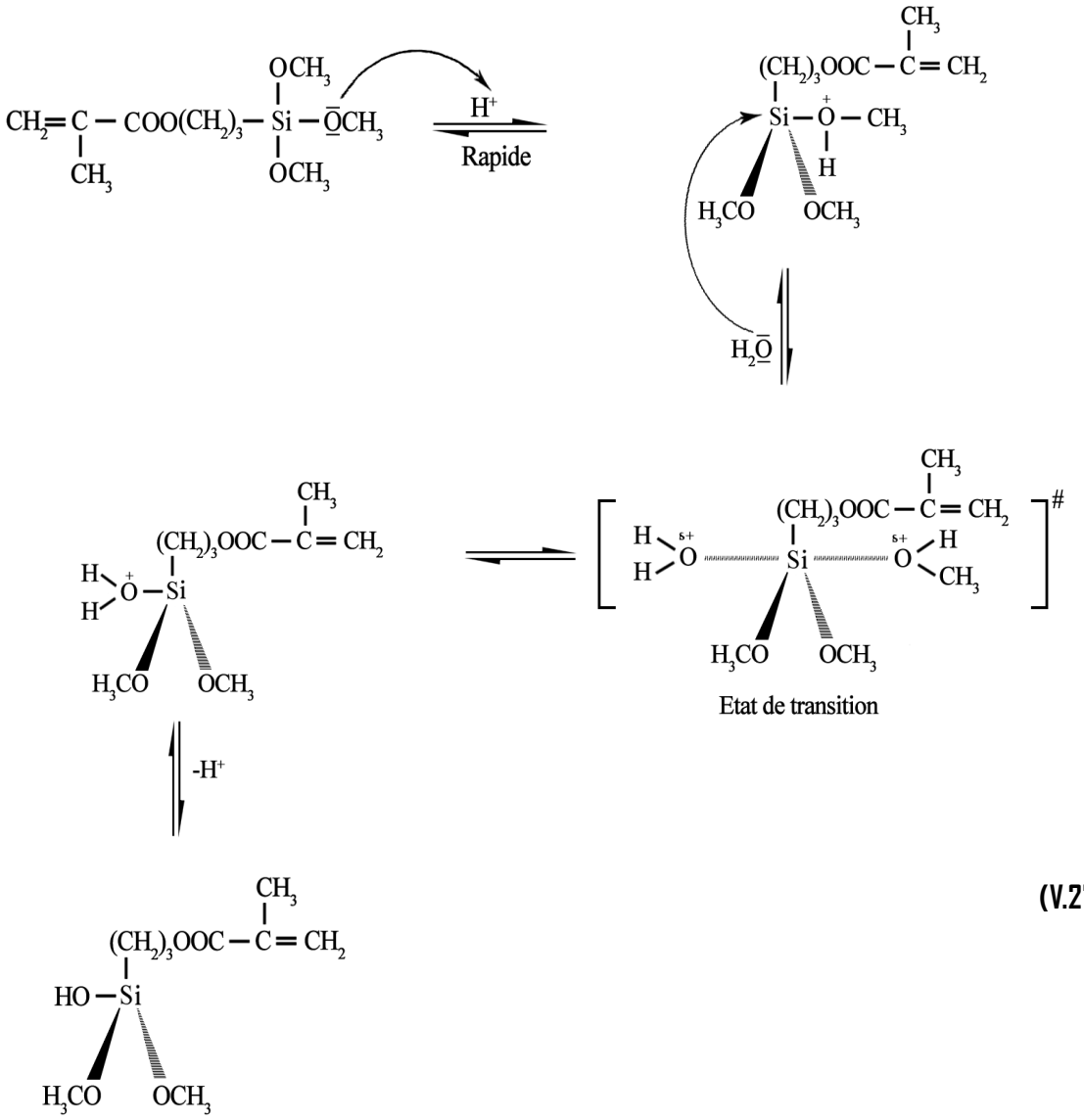
La surface des matériaux siliciques est couverte de ponts siloxanes et de groupement silanols. La condensation entre deux groupements **Si-OH** étant une réaction relativement facile. Dans le cas de la silice amorphe, la structure de volume, à l'opposé de la structure cristalline, est un enchaînement aléatoire des unités SiO_4.

Contrairement aux silices cristallines qui présentent une surface spécifique équivalente à leur surface géométrique, les silices de synthèse (amorphes) présentent des surfaces spécifiques importantes. Elles sont alors beaucoup plus réactives, à l'opposé de silices cristallines qui sont limitées par la surface externe des cristaux. Cette forte réactivité surfacique présente un handicap lors de la dispersion des charges et par conséquent au niveau du renforcement du polymère. Pour palier ce problème, il est nécessaire de traiter la silice pour diminuer les interactions charge-charge et augmenter l'affinité charge-polymère.

Un agent de couplage est donc utilisé. Il joue le rôle de pont entre la silice et le polymère. Il a deux fonctions : en se greffant sur la silice, il réduit son caractère hydrophile et facilite la dispersion de la charge dans la matrice, en réagissant avec le polymère par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant, il renforce la liaison charge-polymère pour améliorer les propriétés du matériau final.

L'objectif de ce travail est de modifier la surface de la silice en milieu aqueux. Pour des raisons pratiques dues à la cinétique d'hydrolyse très lente de l'organosilane étudié, la réaction est effectuée en présence d'un acide.

Les travaux dédiés à l'étude des mécanismes réactionnels ont montré que les réactions étaient des substitutions nucléophiles dont la cinétique est fonction du mode de catalyse. En catalyse acide, la première étape est une protonation rapide d'un atome d'oxygène d'un motif méthoxy

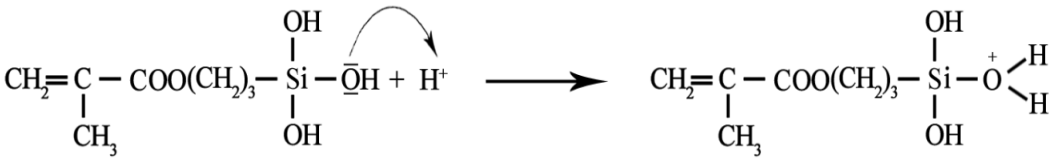


(V.27)

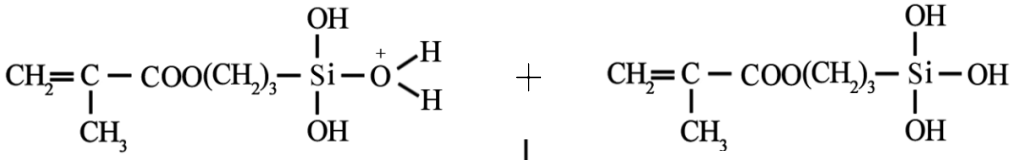
Cette protonation rend le motif méthoxy plus labile et le silicium plus électrophile. Dans une seconde phase, le nucléophile attaque le silicium selon un mécanisme de type SN_2. La dernière étape consiste en l'élimination du catalyseur.

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

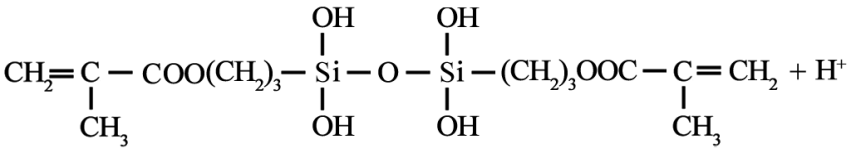
V.2. 1. Oxalation



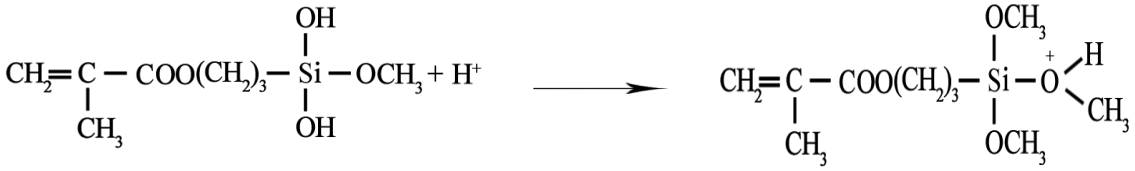
(V.28)



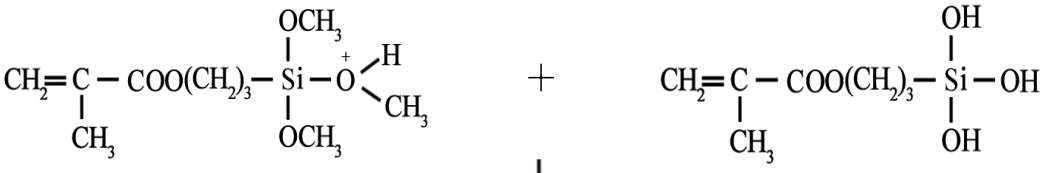
(V.29)



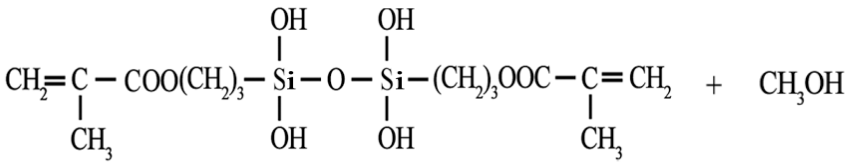
V.2.2. Alcoxolation



(V.30)



(V.31)

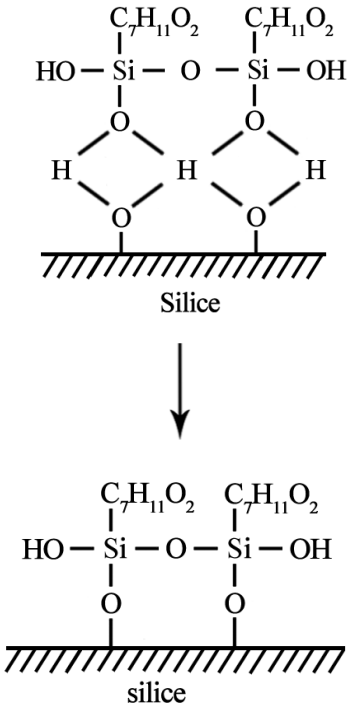


Il est clair que le mécanisme de condensation est de type SN_2. Cela signifie que les substituants du silicium vont avoir une influence sur la réactivité selon deux effets électronique et stérique. Leurs effets inductifs donneurs ou attracteurs vont respectivement enrichir ou appauvrir la densité électronique du silicium.

Dans le cas de la catalyse acide, l'activation a lieu sur le groupe partant. Si la densité électronique du silicium est diminuée par des effets attracteurs des substituants (groupe méthacrylate), cela aura pour conséquence de diminuer la densité électronique sur l'oxygène du groupement méthoxy et donc sa basicité. En présence du groupement alkyle (propyle) sur le silicium, l'oxygène voit sa réactivité s'accroître via-à vis des protons.

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

Ainsi le Silquest A-174 s'accroche à la surface, mais peut aussi réticuler. On parle d'un dépôt horizontal par rapport à la surface de la silice pour un recouvrement idéal, comme illustré par l'équation de la réaction (V.32), il peut conduire à des structures anarchiques de couches tridimensionnelles sur la surface. Ce type de structure peut être limité par le choix judicieux des paramètres expérimentaux.



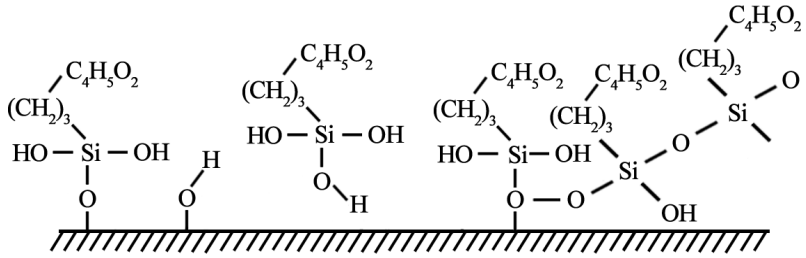
(V.32)

Il faut souligner que cette représentation est totalement idéalisée et certainement non représentative de la complexité des réactions possibles. En effet, pour les silanes fonctionnels, les groupements qui n'ont pas réagi sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu. Ces fonctions hydroxyles sont à nouveau susceptibles d'induire des condensations ultérieures.

Ainsi, le méthacryloxysilane s'accroche non seulement à la surface, mais peut aussi réticuler. On parle alors de polymérisation en couches tridimensionnelles sur la surface (réaction V.33).

Doufnoune *[Dou05]* par une étude systématique très poussée sur l'influence des paramètres tels que la concentration et la structure de l'agent de couplage, ainsi que le pH et le temps d'imprégnation sur l'orientation des molécules adsorbées à la surface du carbonate de calcium, a montré la possibilité de contrôler la structure en faisant le bon choix des conditions expérimentales.

L'auteur considère la covalence du lien formé comme acquise quelles que soient les conditions expérimentales. Les différentes techniques de caractérisations choisies ont permis de montrer que les molécules s'adsorbent, condensent et interagissent avec les **OH** de surface de différentes manières.



(V.33)

V.3. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE DE LA SILICE MODIFIEE AVEC LE SILQUEST A-174

Dans la *Figure V.10* sont présentés les spectres d'absorption du Silquest A-174 et de la silice modifiée par le Silquest A-174. L'analyse du spectre infrarouge V.10 (b) de la silice non modifiée a permis de mettre en évidence les bandes correspondant aux groupements de surface.

La bande d'absorption comprise entre 3750 et 3000 cm^{-1} ainsi que la bande observée vers 1652 cm^{-1} dont dues aux groupements hydroxyle de surface. Parmi eux, les silanols libres (isolés et géminés) ainsi que les silanols vicinaux et l'eau physisorbée, ce qui confirme la forte adsorption de l'eau par la silice non modifiée (caractère hydrophile). La bande large comprise entre 1500 et 1000 cm^{-1} centrée vers 1104 cm^{-1} est attribuée aux liaisons **Si-O-Si** du volume de la silice qui n'est donc peu modifiée lors du greffage de surface de la silice.

Lorsque la silice est modifiée par réaction avec le Silquest A-174, on constate une diminution de la bande d'absorption des **O-H** et l'apparition de trois bandes vers 2957, 2896 et 2849 cm^{-1} caractéristiques des liaisons **C-H** des groupements méthyles et méthylènes présents dans la structure de l'agent de couplage.

Le spectre IRTF V.10 (c) de la silice greffée montre également la présence de la bande caractéristique de la liaison **C=C** vers 1638 cm^{-1}et qui se confond avec la bande de déformation **O-H** de la silice mentionnée précédemment. Le déplacement de la bande caractéristique de la

liaison **C=O** vers 1720 cm^{-1} peut être attribué à l'existence de liaisons hydrogène entre les **O-H** de surface de la silice et les groupements carbonyles.

Enfin, d'autres bandes ont été observées entre 1560 et 1298 cm^{-1} et qui sont expliquées comme suit : 1322-1298 cm^{-1} correspond aux groupements **-C-CO-C** ; vers 1406 cm^{-1} correspond au groupement **C=C** et vers 1456 cm^{-1} à la déformation **= CH**. Ces bandes confirment ainsi la présence **du Silquest A-174** sur la silice.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence par IRTF l'efficacité du traitement de greffage de la silice, en montrant dans le spectre de la silice greffée par le Silquest A-174 les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans l'agent de couplage pur. De plus, le déplacement de la bande caractéristique de la fonction carbonyle vers 1720 cm^{-1} peut être lié à la formation d'une liaison hydrogène entre **C=O** et **O-H** de la surface de la silice.

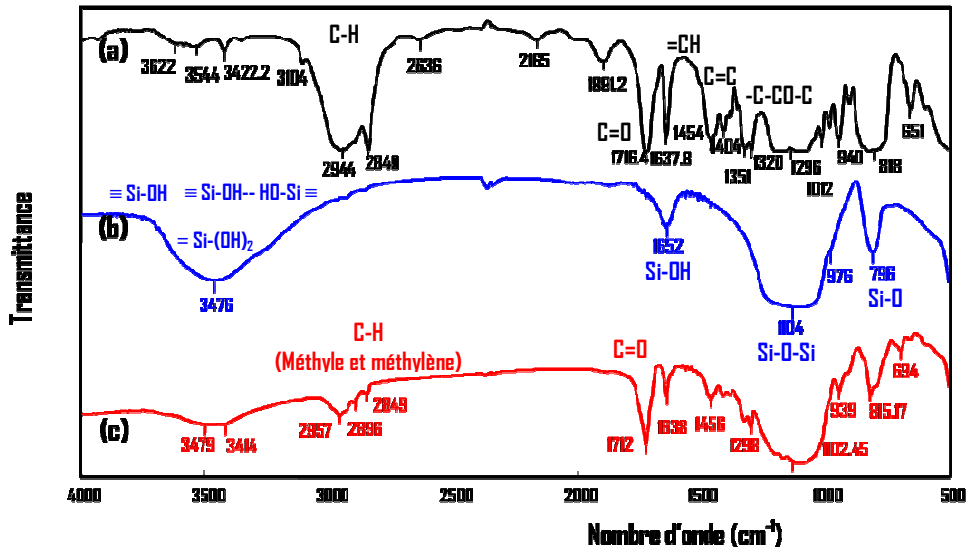


Figure V.10 : **Spectres infrarouge (a) Silquest A-174 pur, (b) Silice non modifiée et (c) Silice modifiée**

V.4. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET THERMOGRAVIMETRIQUE INFRAROUGE DE LA SILICE

La *Figure V.11* présente les résultats d'ATG/DTG obtenus avec la silice vierge. La première perte de masse mesurée dans la gamme de température 100-200°C est attribuée à la déshydratation de la silice. Deux pertes de masses successives, l'une maximale aux alentours de 400°C, l'autre autour de 500°C. Ces deux phénomènes seraient dus à une déshydroxylation de la silice. Le premier est associé aux hydroxyles les plus accessibles et le second aux hydroxyles interglobulaires. On observe ensuite deux autres pertes de masses centrée respectivement vers 550 et 620°C, provenant de la condensation d'hydroxyles de surface.

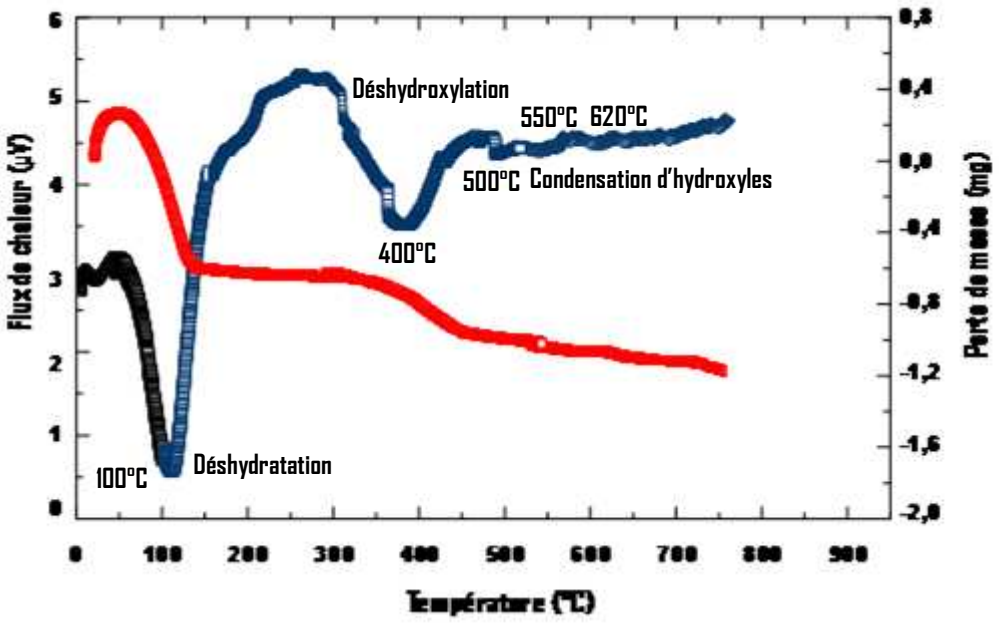


Figure V.11: Courbes ATD et ATG de la silice brute

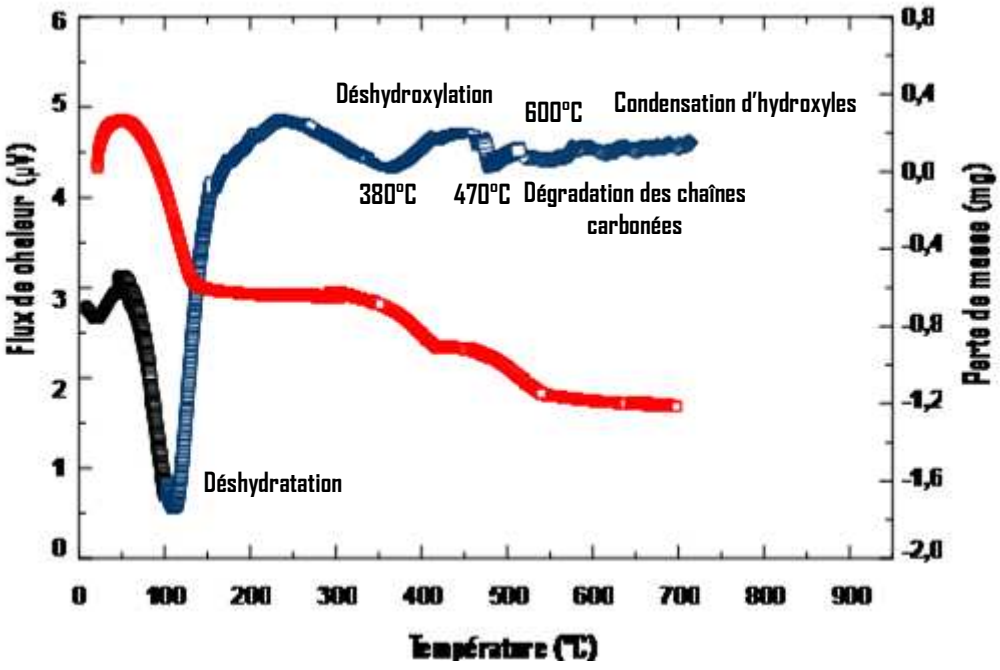


Figure V.12: Courbes ATD et ATG de la silice traitée avec le Silquest A-174

La *Figure V.12* présente les pertes de masses mesurées par ATG de la silice greffée avec le Silquest A-174. Comme précédemment mentionnée la première perte de masse est l'eau adsorbée sur l'échantillon. On observe ensuite une perte de masse vers 380°C qui correspondrait selon la littérature à la déshydroxylation de la silice. Une autre perte de masse centrée à environ 470°C, serait due à la dégradation des chaînes carbonées greffées.

Enfin, une perte de masse non négligeable centrée autour de 600°C, provenant de la condensation d'hydroxyle isolés et n'ayant pas réagi lors du greffage.

V.5. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES MELANGES

V.5.1. 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 particulaires 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 ; la 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 uniaxial, 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 les agents de couplage sur les propriétés des régions interfaciales.

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

L'ajout d'une phase 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.

V.5.1.1. RAPPEL THEORIQUE

APPROCHES AU SEUIL D'ECOULEMENT

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.1

$$\sigma_{yc} = (1 - \Psi).\, \sigma_{ym} \qquad (V.1)$$

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.2 et V.3 ont été proposées.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym}.\frac{1-V_f}{1+2.5.V_f}\, exp.(B_y.V_f) \qquad (V.2)$$

$$B_y = \left(1 + l.\rho_f.A_f\right) ln\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}} \qquad (V.3)$$

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.

La présence des particules d'élastomère dans les polyoléfines (**PP** et **PEBD**) à pour rôle l'obtention du matériau aux propriétés de résistance à la rupture et à l'impact supérieures à celles des matrices vierges. La caractéristique principale de ces particules et leur capacité, sous certaines conditions de contraintes, de température, de vitesse de sollicitation, à cavité au niveau de la phase élastomère. Ce phénomène de cavitation de l'élastomère se manifeste dès le début, parfois même avant l'écoulement plastique macroscopique. Il s'accompagne d'un blanchiment caractéristique lié à la diffusion multiple de la lumière sur les cavités.

Le comportement du mélange **PEBD/EPDM** est celui d'un matériau ductile. Une couleur blanche très caractéristique est observée, signe de la présence d'une zone active (en termes de dissipation d'énergie) qui se développe en avant de la rupture et qui la précède lors de la propagation.

L'incorporation des agents compatibilisants dans le mélange **PEBD/EPDM** à pour objectifs de rendre compatibles deux phases différentes. Ceci conduit à la création d'un système mécanique complexe. Il se trouve que, les propriétés mécaniques des inclusions contrastent avec celles des phases en présence. Le matériau se voit ainsi conféré une aptitude à développer facilement et rapidement un grand volume de vide par cavitation de la phase élastomère.

L'effet de l'incorporation des agents compatibilisants se manifeste sur l'ensemble des propriétés ultimes ainsi que sur le module de Young. Une augmentation de la capacité de déformation et de la contrainte à la rupture est observée, tandis qu'une légère diminution du module est enregistrée surtout avec l'ajout du copolymère **PEP**. Le *Tableau V.5* regroupe l'ensemble des valeurs relevées lors de l'essai de traction.

Globalement, l'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de compatibilisants résulte d'une adhésion plus importante à l'interface entre les différentes phases. L'interface serait le siège d'interactions importantes entre les deux phases du fait de la présence du compatibilisant qui se concentre préférentiellement à ce niveau lors de la phase d'élaboration

des mélanges à l'état fondu pour interdiffuser les blocs le constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique. Dans le cas du mélange **PEBD/EPDM/PEP**, une diminution de la taille de phase dispersée d'**EPDM**, et une meilleure adhésion à l'interface sont à l'origine d'une amélioration des propriétés mécaniques.

Tableau V.5 : **Propriétés mécaniques en traction des mélanges PEBD/EPDM**

Mélanges	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)
(PEBD/EPDM)	6,6	53	0.49
(PEBD/EPDM)/PEBD-g-MAH	6 ,0	80	0.76
(PEBD/EPDM)/PEP	7,3	262	0.26

Sans vouloir nier l'intérêt des valeurs regroupées dans le *Tableau V.6*, il est jugé plus facile d'observer sur les *Figures V.13, ..., V.15*, les évolutions de la contrainte et de la déformation au seuil d'écoulement et à la rupture. Les histogrammes récapitulatifs représentent les effets combinés du taux de charge, du traitement et de la compatibilisation des mélanges.

Tableau V.6 : **Propriétés mécaniques en traction des mélanges PEBD/EPDM renforcés par la silice**

Mélanges	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_y (%)	ε_r (%)	E (MPa)
(PEBD/EPDM)	/	6.0	/	53.0	0.49
(PEBD/EPDM)/PEBD-g-MAH	/	6.6	/	80.0	0.76
(PEBD/EPDM)/PEP	/	7.3	/	262.0	0.26
(PEBD/EPDM)/1% SiO_2 NTRT	/	7.2	/	65.0	0.69
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 NTRT	8.21	7.9	18.0	52.0	0.82
(PEBD/EPDM)/5% SiO_2 NTRT	8.74	8.7	12.0	43.0	0.89
(PEBD/EPDM)/1% SiO_2 TRT	9.73	11.0	15.0	55.0	2.5
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 TRT	9.4	12.0	9.1	47.0	2.86
(PEBD/EPDM)/5% SiO_2 TRT	9.95	12.53	4.7	39.0	2.96
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PEBD-g-MAH	9.9	12.33	12.0	54.0	2.7
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PEBD-g-MAH	9.93	13.2	8.0	40.0	2.76
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PEP	9.4	12.6	18.22	210	1.55
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PEP	9.44	13.57	13.53	180	1.75

Il est remarqué que les propriétés au seuil d'écoulement et à la rupture dépendent tout autant de la qualité d'interface, c'est-à-dire du degré d'interaction entre la charge et la matrice que du degré de dispersion des particules de silice. En effet, la chute la plus importante de la déformation concerne les mélanges à charge modifiée. Il est également observé une diminution de la déformation avec le taux de renfort. C'est ce qu'on peut associée à une rigidification de la zone interfaciale.

Plusieurs auteurs *[Rey00, Li03]* ont établi un taux maximal, au-delà duquel, le mode de rupture change. D'après eux, le paramètre majeur est la capacité de consolidation de la matrice. Leurs études montrent une analyse de faciès de rupture sur des polymères à taux de renfort croissant.

Les échantillons présentant une rupture ductile se manifestent par une surface tourmentée, accompagnée d'un blanchiment (qui n'est le cas du polymère vierge). Les résultats trouvés confirment la formation de cavités tout autour des particules de renfort qui peuvent coalescer dans le sens latéral ou longitudinal, jusqu'à la formation d'un défaut de taille critique.

Dans le cas de la rupture fragile, les faciès de rupture se distingue par une surface non uniforme avec un domaine plus aux moins lisse où l'on observe aucune décohésion.

Pour notre cas précis, la présence simultanée des phases minérales et élastomères dans le polyéthylène basse densité introduit dans l'ensemble du système un mécanisme supplémentaire de décohésion au niveau de l'interface avec une possible cavitation autour des particules.

Dubnicova et al. *[Dub97]* notent que l'événement de décohésion conduit à une modification de la distribution de contraintes qui va sans aucun doute se répercuter sur les particules environnantes. L'observation au microscope des échantillons montre une zone fortement microporeuses, d'après les auteurs c'est dans cette zone particulière que toute la déformation prend place, laissant des domaines importants de l'échantillon dépourvu de toute déformation.

Dans le but d'effectuer une étude comparative entre les différents matériaux élaborés, il a été envisagé de présenter les évolutions des propriétés au seuil d'écoulement et à la rupture sur la *Figure V.16*. Il en découle des résultats obtenus une légère amélioration à la fois de la contrainte au seuil d'écoulement et à la rupture avec l'incorporation des agents compatibilisants.

Parallèlement, les déformations au seuil d'écoulement et à la rupture diminuent pour l'ensemble des matériaux chargés. Cette régression est d'autant plus accentuée avec les mélanges formulés à partir de la silice organophilisée et compatibilisés avec le **PEBD-g-MAH.**

Cependant, une augmentation significative de la déformation est enregistrée pour les matériaux chargés et compatibilisés avec le **PEP**.

L'effet de renforcement obtenu avec l'incorporation de la charge peut traduire une répartition des contraintes appliquées entre les particules minérales et la matrice polymère. Dans le cas des matériaux renforcés avec la silice organophilisée l'amélioration enregistrée peut mettre en évidence une meilleure distribution des contraintes due certainement à une amélioration de la dispersion mais également de l'adhésion entre les différentes phases en présence.

La présence de la charge au sein du mélange 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 à partir de la matrice, avant tout autre mécanisme de déformation, des microcavités apparaissent et se réunissent pour former des défauts de tailles macroscopiques conduisant ainsi à la rupture du matériau.

Dans le cas de mélanges **PP/EPDM**, deux types de compatibilisants ont été utilisés, à savoir le polypropylène greffé anhydride maléique **(PP-g-MAH)** et le copolymère d'éthylène-propylène **(PEP)**.

Les *Tableaux V.7 et V.8* regroupent respectivement les propriétés mécaniques en traction des matrices **PP/EPDM** et **PP/EPDM/Silice** avec et sans agents compatibilisants.

D'une façon générale, les propriétés mécaniques (contrainte, déformation et module de Young) des mélanges dépendent non seulement de celles des phases en présence, mais aussi de l'interaction entre les différents constituants.

Un certain nombre d'auteurs en étudiant les mélanges **PP/Elastomères** rapportent que la tenue aux chocs à froid et plus généralement la ductilité des systèmes renforcés sont inversement proportionnelles à la taille des nodules de la phase dispersée mais augmentent également avec le pourcentage d'élastomère ajouté *[Mni08, Puk91, Ezz08]*.

Tableau V.7: **Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/EPDM**

Mélanges	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_y (%)	ε_r (%)	E (MPa)
(PP/EPDM)	16.27	16.8	6.0	20.97	4.55
(PP/EPDM)/PP-g-MAH	17.06	14.59	5.22	9.14	3.3
(PP/EPDM)/PEP	16.7	13.5	20.0	135,0	0,64

Tableau V.8: **Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/EPDM renforcés par la silice**

Mélanges	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_y (%)	ε_r (%)	E (MPa)
(PP/EPDM)	16.27	16.8	6.0	20.97	4.55
(PP/EPDM)/PP-g-MAH	17.06	14.59	5.22	9.14	3.3
(PP/EPDM)/PEP	16.7	13.5	20.0	135	0.64
(PP/EPDM)/1% SiO_2 NTRT	16.3	11.2	5.54	16.4	5.47
(PP/EPDM)/3% SiO_2 NTRT	17.84	9.75	5.32	14.26	6.21
(PP/EPDM)/5% SiO_2 NTRT	17.87	9.1	5.17	14.01	6.82
(PP/EPDM)/1% SiO_2 TRT	19.62	15.5	5.66	15.3	5.73
(PP/EPDM)/3% SiO_2 TRT	21.75	20.4	5.018	12.6	6.25
(PP/EPDM)/5% SiO_2 TRT	21.79	20.91	4.96	11.64	7.27
(PP/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PP-g-MAH	20.77	16.5	5.29	11.79	7.0
(PP/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PP-g-MAH	23.29	20.97	5.02	9.0	8.84
(PP/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PEP	18.52	15.1	21.39	109	4.23
(PP/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PEP	21.91	20.84	19.7	89.0	6.67

Pukanszky et al. *[Puk92]* Ont montré que les petits nodules d'élastomères (< 1µm) favorisent les déformations par bandes de cisaillement, tandis qu'une morphologie à plus gros nodules privilégie le mécanisme de microcraquelure. Ces constatations sont cohérentes avec les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés mécaniques comme illustré sur les *Figures V.17, ..., V.20.* où on observe qu'aux faibles déformations la présence de compatibilisants ne modifie pas la valeur de la contrainte élastique. Par contre, dans le domaine des grandes déformations, la contrainte à la rupture diminue considérablement dans le cas particulier des mélanges **(PP/EPDM)/PEP**.

L'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de la charge traitée et de compatibilisants pourrait résulter d'une adhésion plus importante à l'interface entre les différentes phases en présence. L'interface serait donc la zone d'interactions fortes du fait de la présence simultanée de l'agent de couplage et du compatibilisant. Avec addition de **PP-g-MAH** et de **PEP**, la contrainte et la déformation sont augmentées.

L'introduction de la charge conduit à une diminution du caractère ductile du mélange **PP/EPDM**. **Moshev** et al. *[Mos98]* en modélisant les mécanismes de déformation opérant sur des polymères chargés, ont établi que la décohésion commence au dessus des pôles de la

particule, des cavités se développent et progressent rapidement. La rupture survient lorsque la section du polymère assurant la structure du matériau subit une contrainte supérieure à la contrainte ultime de la matrice. En effet, il est noté que la rupture se produit quand les cavités forment un défaut de taille critique. Il est à noter que les mécanismes d'amplification des déformations amènent les chaînes à leur extension maximale, seul le polymère immobilisé sur la charge peut encore participer au renforcement en intervenant sur le mécanisme de distribution des déformations.

Ultérieurement, les chaines commencent à se rompre, une rupture du matériau peut alors se produire. Ce sont alors les caractéristiques propres de la matrice qui deviennent prépondérantes ; le rôle de la charge se limite à la modification des conditions de propagation des fissures au sein du composite.

Les mélanges **PP/PEBD** comptent aujourd'hui parmi les polymères les plus répandus et constituent en conséquence une part importante des déchets plastiques industriels et ménagers pour lesquels des méthodes de recyclage devront être développées. Difficiles à séparer dans un processus de tri et incompatibles, leur simple mélange physique à l'état fondu conduit à de faibles propriétés mécaniques des mélanges **PP/PE** de part la faible adhésion interfaciale et la morphologie grossière obtenue *[Zho93, Lee91].* La compatibilisation par extrusion réactive peut constituer une voie d'amélioration de la compatibilité de ces deux polymères non miscibles et par là de conduire à des mélanges ayant un comportement mécanique intéressant. Plusieurs travaux *[Yu91, Che90, Do96]* rapportent une compatibilisation par extrusion réactive avec l'utilisation d'un peroxyde. Une telle voie est délicate à contrôler puisqu'elle passe par la maîtrise de la dégradation du **PP**.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse in situ d'un copolymère **PP-PE** par extrusion à partir des mélanges d'homopolymères **PP** et **PEBD** dans lesquels ont été introduits un polypropylène et un polyéthylène basse densité greffés anhydride maléique à raison de 10 % en masse. Afin de stabiliser la morphologie un couplage des espèces greffées à l'interface **PP/PEBD** est effectué en considérant la voie de couplage covalent, par réactions des fonctions anhydride maléique avec la silice vierge ou traitée superficiellement avec l'organosilane (Silquest A-174).

Dans cette voie, il est montré à partir de l'analyse spectroscopique IRTF que les conditions de malaxage dans le fondu permettent la réaction de couplage. De plus, le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse ainsi que le cisaillement élevé permettent la diffusion des espèces polaires aux interfaces. Les *Tableaux V.9 et V.10* regroupent respectivement les propriétés

mécaniques en traction des matrices **PP/PEBD** et **PP/PEBD/Silice** avec et sans agents compatibilisants.

***Tableau V.9*: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PEBD**

Mélanges	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_y (%)	ε_r (%)	E (MPa)
(PP/PEBD)	16.8	14.0	9.0	9.62	2.47
(PP/PEBD)/PEP	17.2	15.8	13.0	21.0	2.92
(PP/PEBD)/EPDM	7.3	4.0	19.4	62.0	2.62
(PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	19.9	17.3	4.2	4.4	3.91

***Tableau V.10*: Propriétés mécaniques en traction des mélanges PP/PEBD renforcés par la silice**

Mélanges	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ε_y (%)	ε_r (%)	E (MPa)
(PP/PEBD)	16.8	14.0	9.0	9.62	2.47
(PP/PEBD)/EPDM	7.3	4.0	19.4	62.0	2.52
(PP/PEBD)/PEP	17.2	15.8	13.0	21.0	2.92
(PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	19.9	17.3	4.2	4.4	3.91
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT	16.9	16.8	6.9	7.3	3.5
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT	19.9	19.4	4.9	5.0	3.75
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT/EPDM	17.3	16.5	7.2	17.2	2.08
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT/EPDM	19.2	17.6	6.2	12.7	2.53
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT/PEP	20.0	17.5	6.3	6.9	2.81
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT/PEP	19.3	19.6	6.2	12.7	2.53
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	19.8	18.0	4.8	5.7	3.17
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	21.92	18.3	3.9	2.4	3.43

Les ***Figures V.21, ..., V.23*** donnent l'illustration schématique des variations observées en fonction de la nature de l'agent compatibilisant et de la silice modifiée ou non en surface par l'organosilane.

Les propriétés mécaniques des mélanges **PP/PEBD** non compatibilisés présente un comportement fragile (rupture immédiatement après le seuil d'écoulement) comme attendu de part la faible adhésion entre phases. L'addition des agents compatibilisants conduit à une amélioration interfaciale et à une modification du comportement mécanique en traction. Le mélange ternaire **PP/PEBD/PEP** présente un comportement ductile avec une déformation au

seuil d'écoulement et à la rupture importante. Il est à noter que les faibles valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et du module de Young, de ce mélange est la conséquence du caractère ductile du copolymère **PEP**. L'effet de la compatibilisation par le **PP-g-MAH** et le **PEBD-g-MAH** est clairement mis en évidence par l'augmentation de la contrainte et du module. La chute importante de la déformation est une conséquence de l'établissement d'une adhésion interfaciale remarquable entre les différents constituants du mélange.

La chute de la déformation est d'autant plus accentuée avec les matériaux préparés à partir des particules de silice modifiées avec l'organosilane. En effet, sous l'influence de la déformation, une réorganisation cristalline prend place au cours de l'essai, la structure sphérolitique est peu à peu perdue, pour donner une structure fibrillaire, composée de molécules de liaisons étirées et de blocs cristallins alignés parallèlement à la direction de déformation. La présence d'une interface rigide due à un échange d'interactions entre les agents interfaciaux au sein du matériau peut intervenir par un mécanisme supplémentaire sur le comportement global du matériau.

Les mélanges préparés à partir de la silice se comportent assez remarquablement, même s'il faut noter une certaine baisse de la déformation. Pour les composites compatibilisés, une nette augmentation de la contrainte et du module est observée. L'explication proposée est qu'il existe un certain synergisme entre la charge, la matrice et les agents compatibilisants.

L'effet de la présence des particules de silice ainsi que les agents compatibilisants sur le module de Young a été analysé en comparants les évolutions des différents mélanges étudiés, l'illustration graphique est donnée sur les *Figures V.24, …, V.27.* Globalement l'incorporation de la charge dans les mélanges conduit à une plus grande rigidité élastique des composites dans leurs ensembles. Ce résultat met en évidence un mécanisme de distribution de la contrainte appliquée entre les différents constituants du matériau.

Comparativement aux mélanges à charge modifiée, le module atteint par les mélanges à charge brute apparaît moins élevé, mais il convient de souligner qu'il y a une nette amélioration par rapport aux mélanges purs. L'argument apporté porte alors sur la tendance de la charge brute à l'agglomération en raison de sa forte tension superficielle. Ceci peut néanmoins favoriser d'une part, la formation de structure offrant moins de surface de contact pour un éventuel mécanisme de transfert de charges et d'autre part, à la présence d'une surface interfaciale sollicitée plus faible à fraction massique de silice équivalente.

L'effet de la présence de la charge et son traitement ainsi que la compatibilisation sur le module des mélanges à matrice **PP/PEBD** est montré sur la *Figure V.27.* L'examen comparatif des

histogrammes est révélateur des différences signalées précédemment notamment entre les matériaux à charge vierge et modifiée avec le Silquest A-174. Les excellents résultats obtenus avec le mélange **PP/PEBD** prouvent que la silice modifiée peut jouer le rôle d'un agent compatibilisant vis-à-vis des deux polymères.

L'influence de la présence de la silice sur les mélanges **PEBD/EPDM** et **PP/EPDM** se manifeste sur les valeurs du paramètre de renforcement B. Les *Figures V.28* et *V.29* illustrent les variations linéaires de la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges étudiés en fonction du pourcentage volumique de la silice.

L'incorporation des particules minérales modifiées dans les phases organiques se traduit par un renforcement relativement important. De plus, la distinction entre les deux mélanges apparait clairement et peut avoir pour origine une qualité d'adhésion interfaciale différente liée probablement à une meilleure affinité de la silice vis-à-vis du mélange. En effet, la présence de la silice dans le mélange **PP/EPDM** donne une meilleure adhésion interfaciale et se manifeste ainsi par un renforcement mécanique supérieur à celui du mélange **PEBD/EPDM**.

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

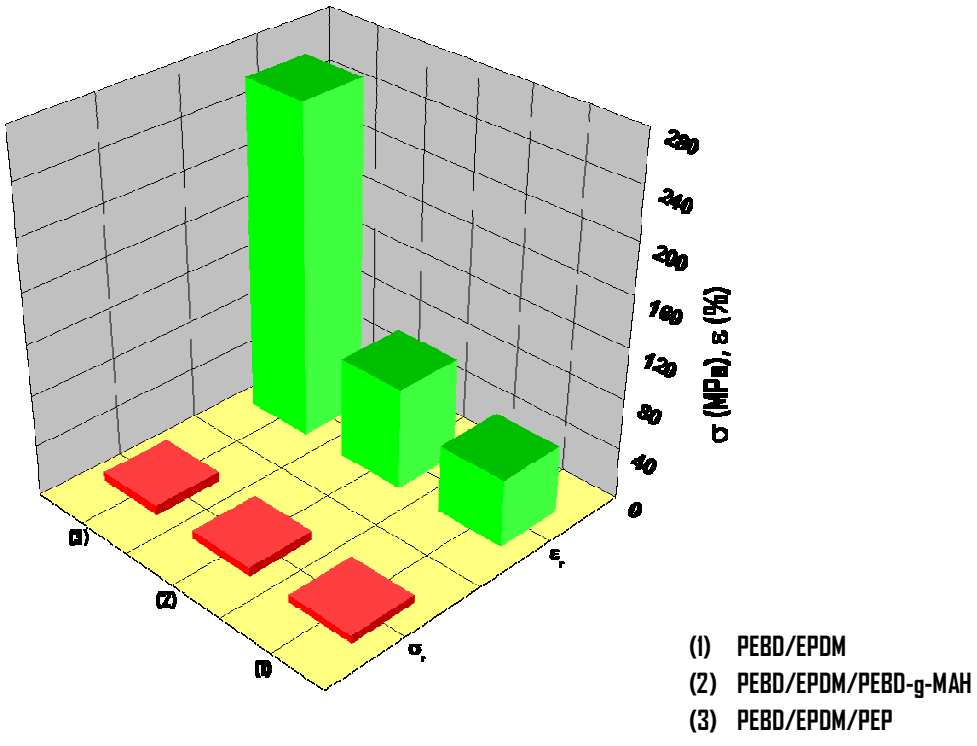


Figure V.13: **Evolution de la contrainte et de la déformation à la rupture des mélanges compatibilisés PEBD/EPDM**

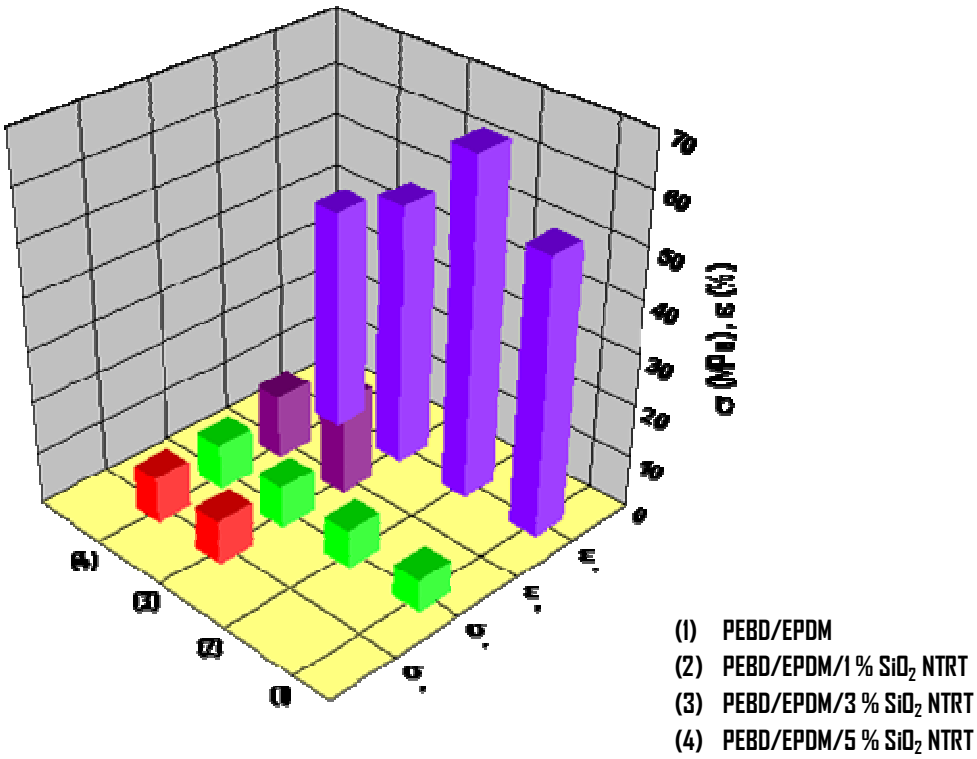


Figure V.14 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PEBD/EPDM/Silice non traitée

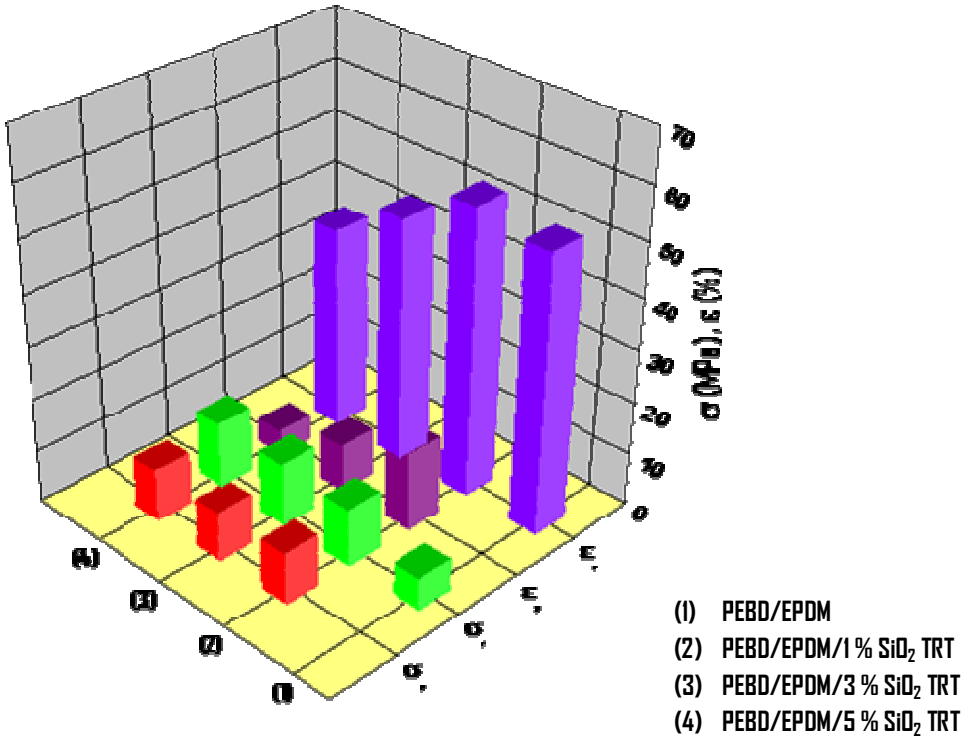
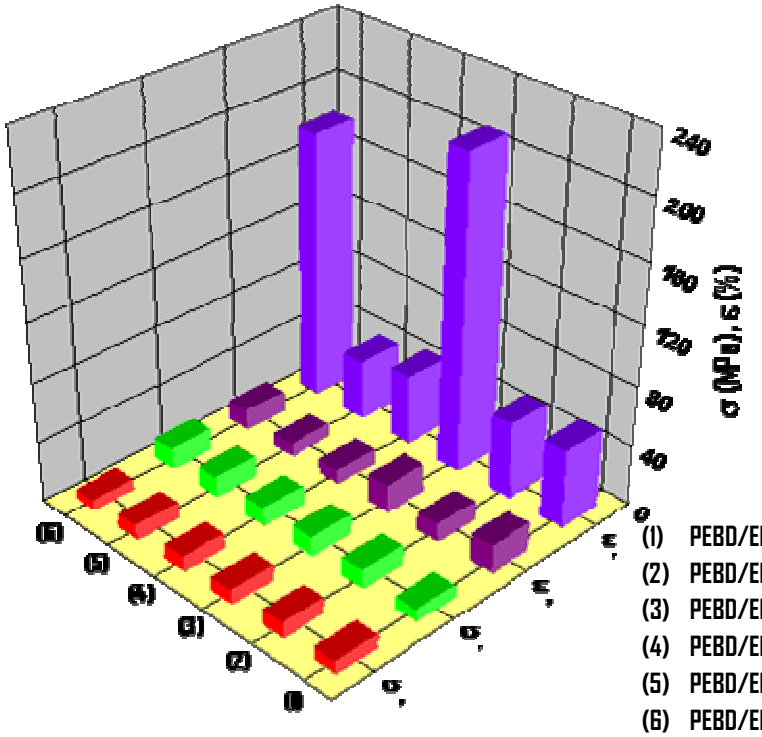
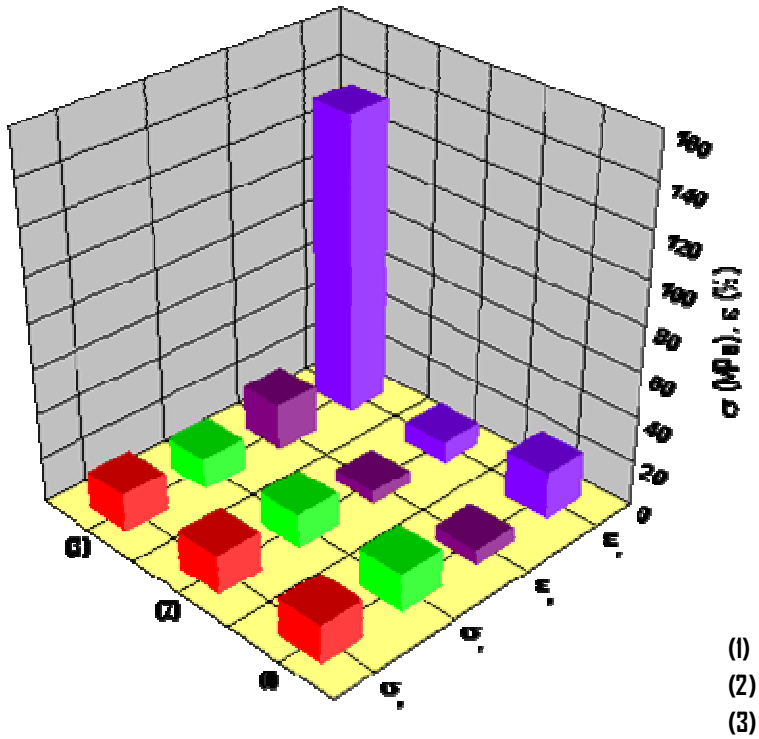


Figure V.15 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PEBD/EPDM/Silice traitée



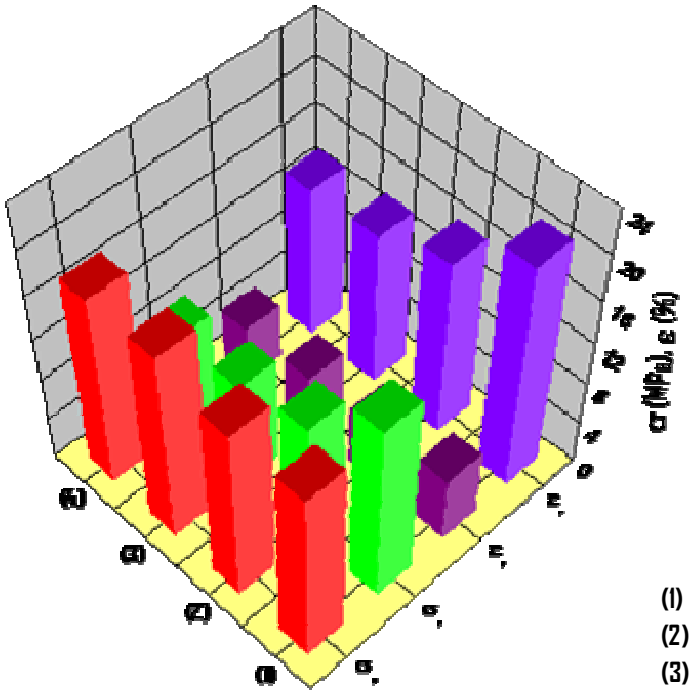
(1) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 NTRT
(2) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 NTRT/PEBD-g-MAH
(3) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 NTRT/PEP
(4) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 TRT
(5) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 TRT/PEBD-g-MAH
(6) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 TRT/PEP

Figure V.16: Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PEBD/EPDM/Silice



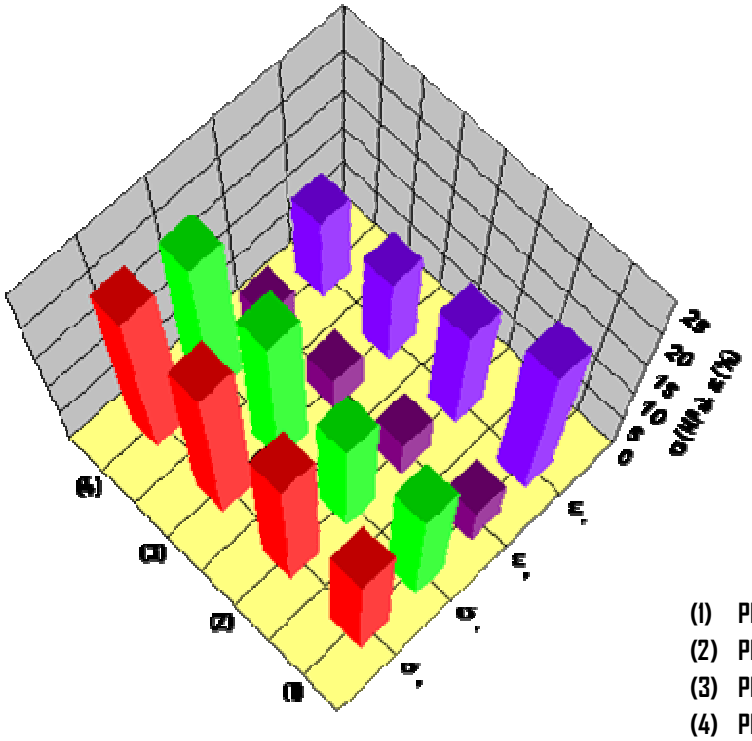
(1) PP/EPDM
(2) PP/EPDM/PP-g-MAH
(3) PP/EPDM/PEP

Figure V.17: Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges PP/EPDM compatibilisés



(1) PP/EPDM
(2) PP/EPDM/1 % SiO_2 NTRT
(3) PP/EPDM/3 % SiO_2 NTRT
(4) PP/EPDM/5 % SiO_2 NTRT

Figure V.18 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PP/EPDM/Silice non traitée



(1) PP/EPDM
(2) PP/EPDM/1 % SiO_2 TRT
(3) PP/EPDM/3 % SiO_2 TRT
(4) PP/EPDM/5 % SiO_2 TRT

Figure V.19 : Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges non compatibilisés PP/EPDM/Silice traitée

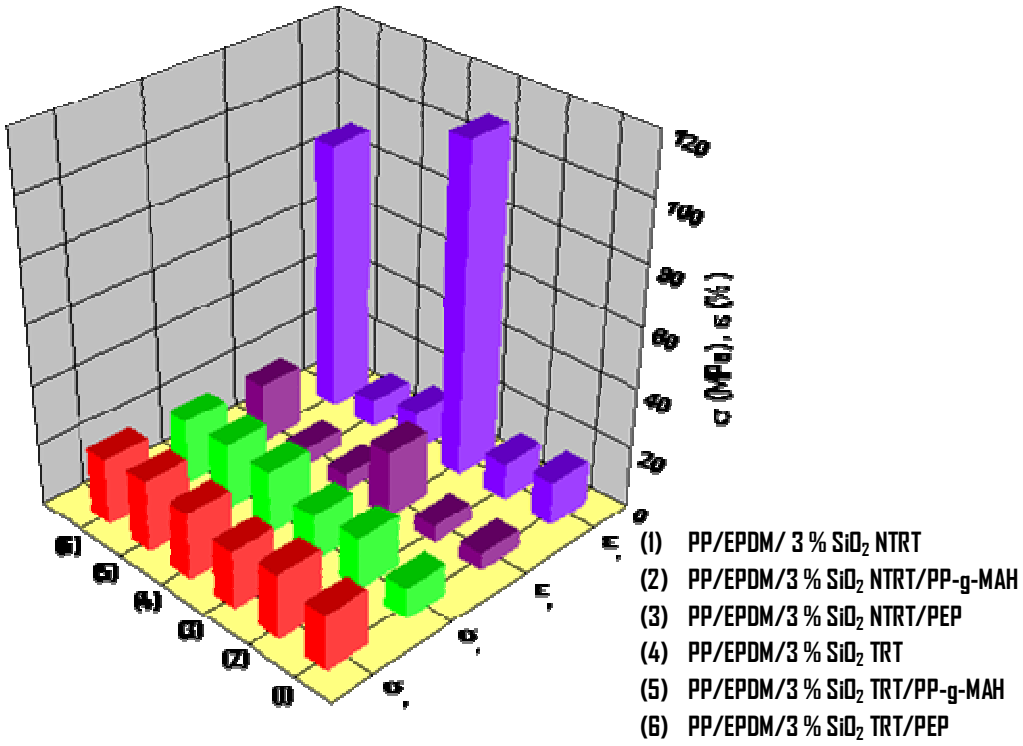


Figure V.20: Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/EPDM/Silice

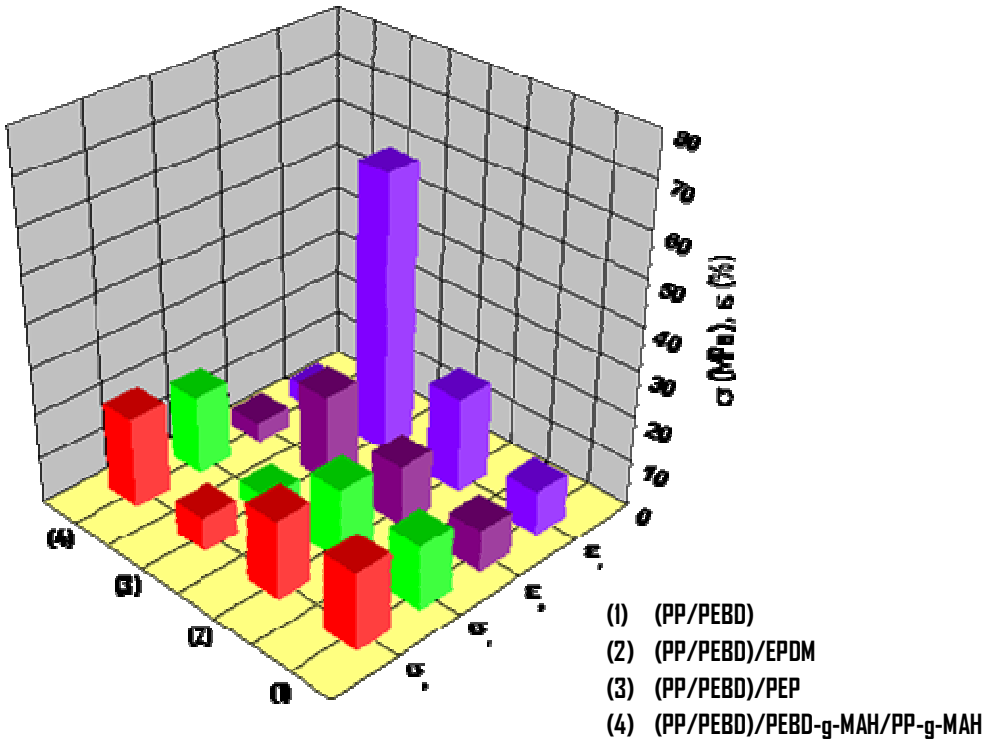
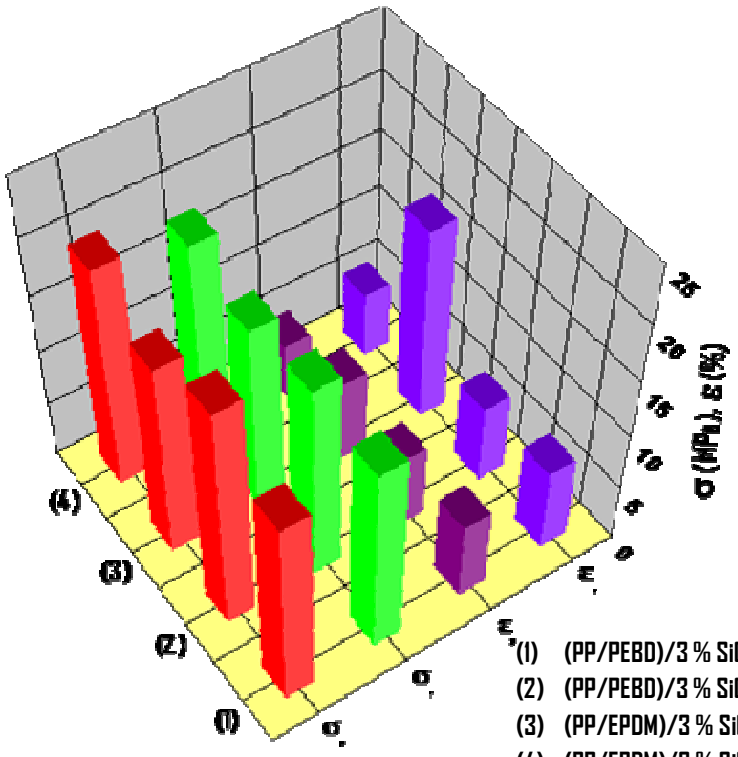
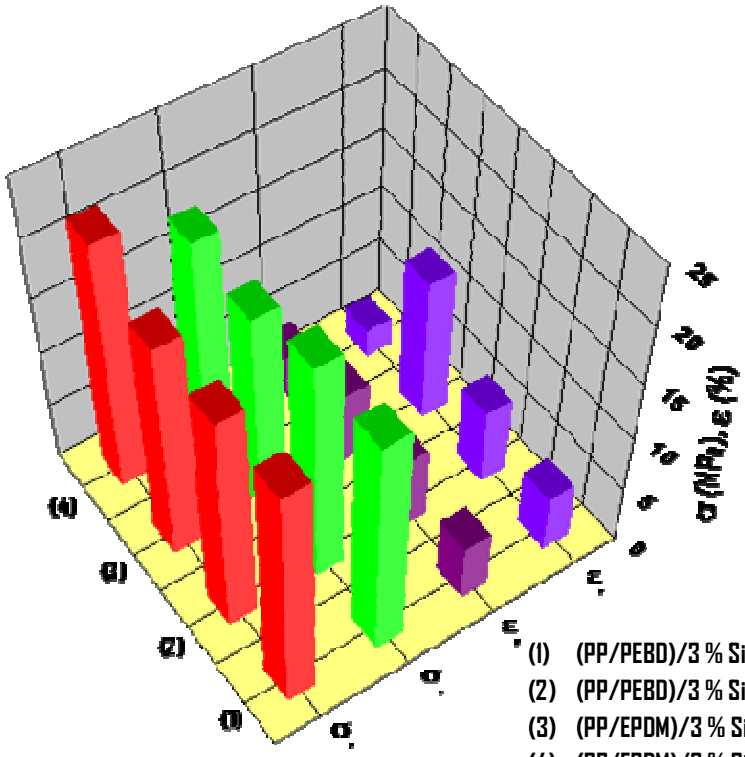


Figure V.21: Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/PEBD



(1) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 NTRT
(2) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 NTRT/EPDM
(3) (PP/EPDM)/3 % SiO_2 NTRT/PEP
(4) (PP/EPDM)/3 % SiO_2 NTRT/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH

Figure V.22: Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice non traitée



(1) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 TRT
(2) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 TRT/EPDM
(3) (PP/EPDM)/3 % SiO_2 TRT/PEP
(4) (PP/EPDM)/3 % SiO_2 TRT/ PP-g-MAH/ PEBD-g-MAH

Figure V.23: Evolution de la contrainte et de la déformation des mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice traitée

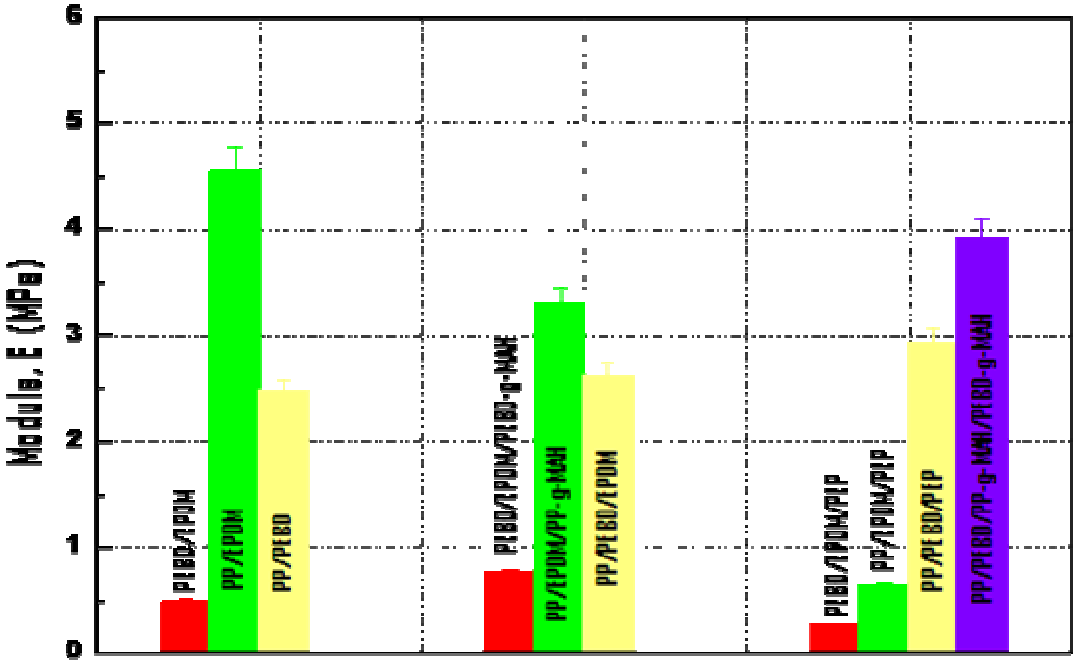


Figure V.24: Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés

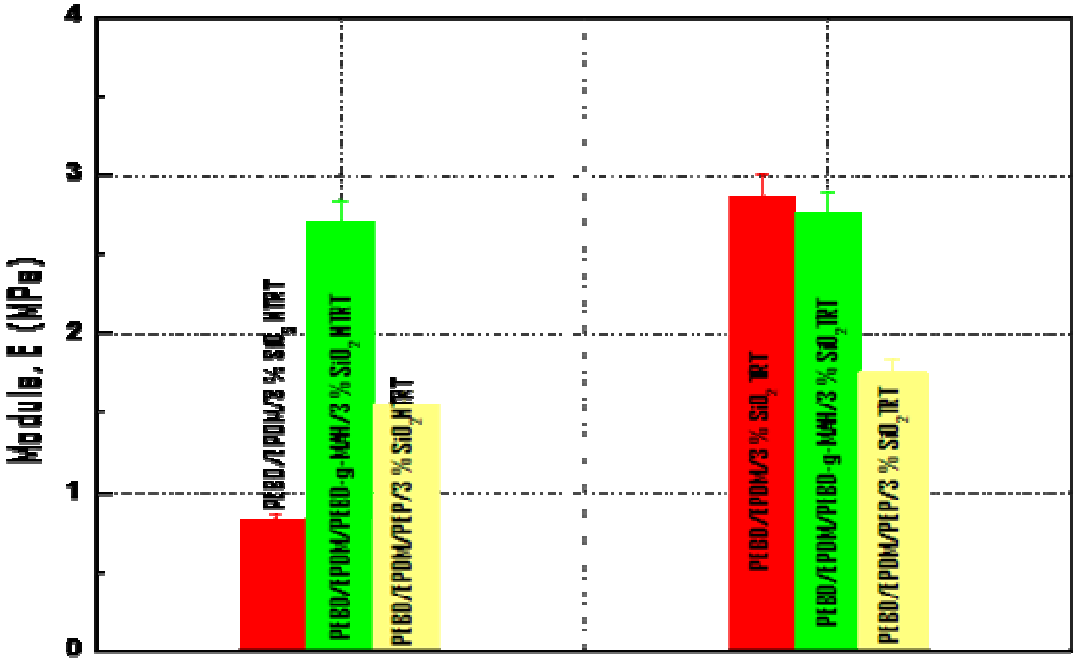


Figure V.25: Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés PEBD/EPDM/Silice

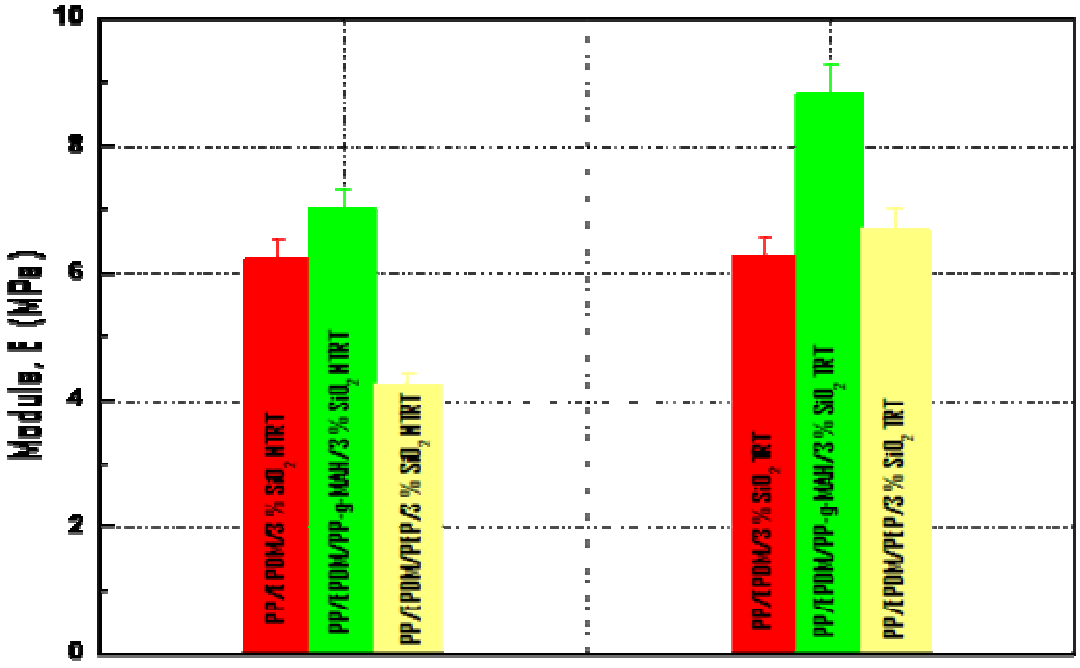


Figure V.26: Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés PP/EPDM/Silice

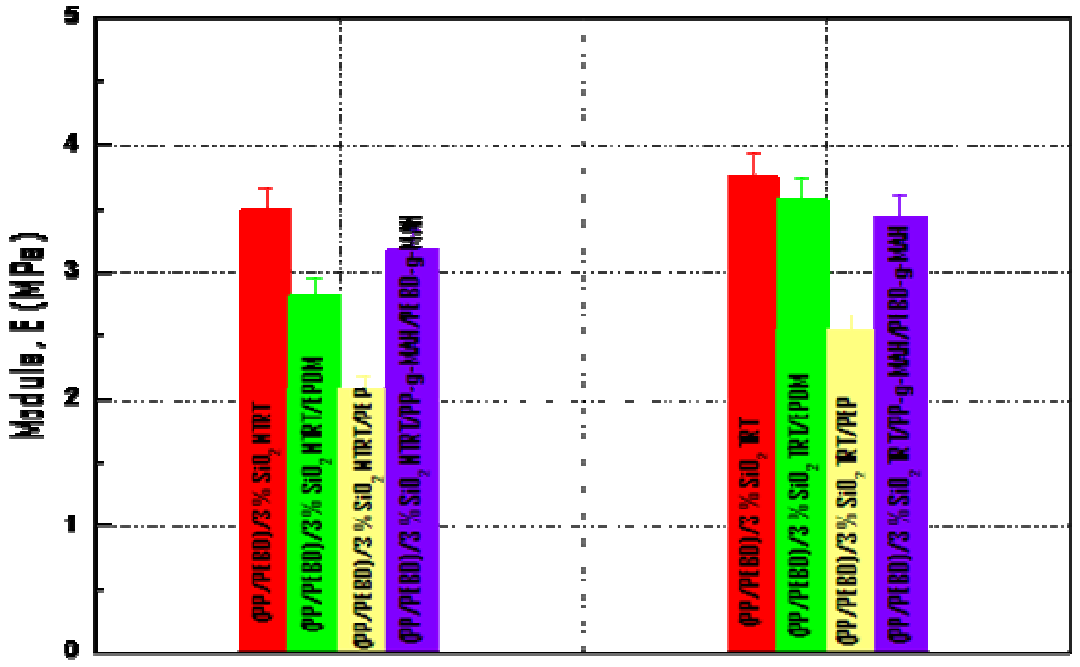


Figure V.27: Evolution du module de Young des différents mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice

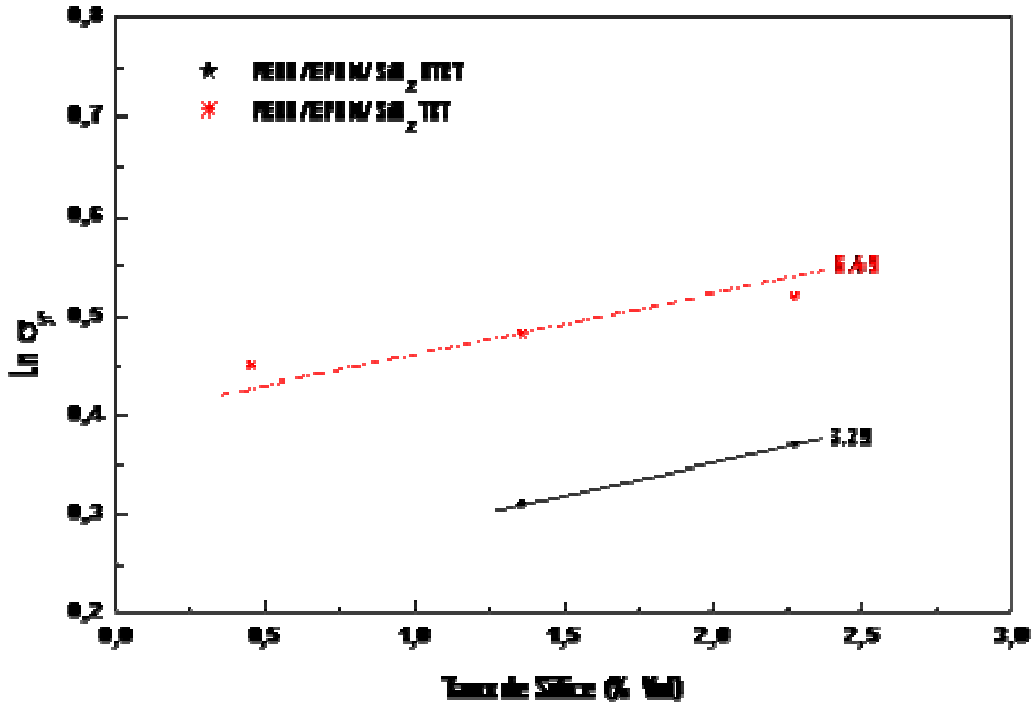


Figure V.28: Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges PEBD/EPDM/Silice

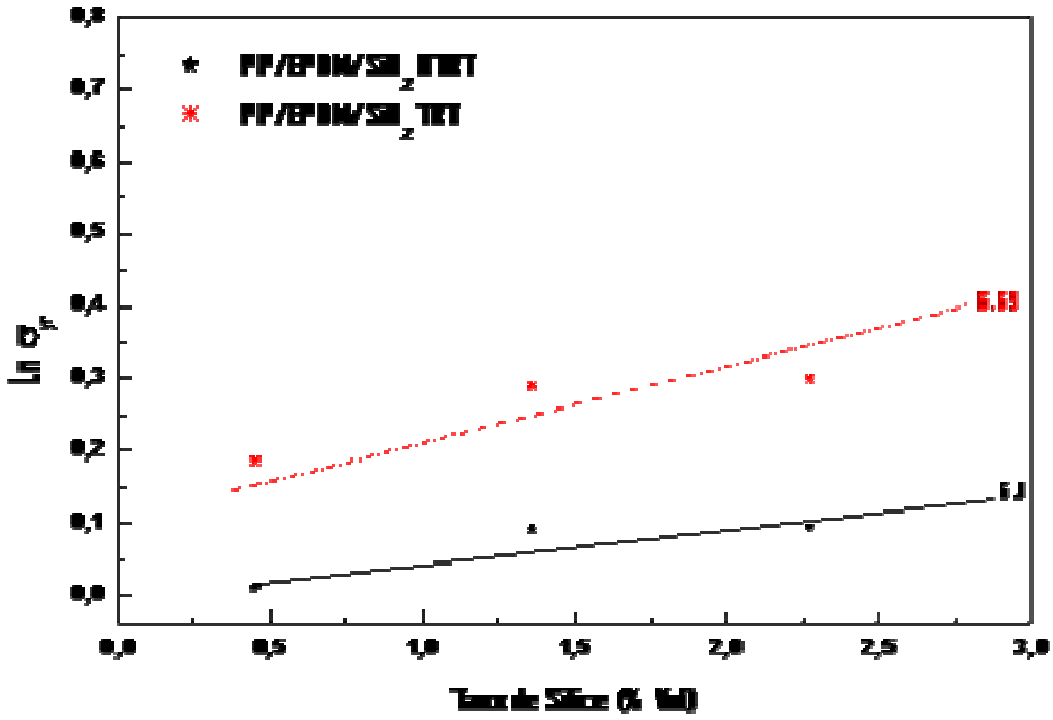


Figure V.29: Variation linéaire de la contrainte au seuil d'écoulement relative des mélanges PP/EPDM/Silice

V.5.2. COMPORTEMENT AUX CHOCS

La dépendance de la résistance aux chocs a_K et a_N des différents mélanges en fonction de la composition est donnée sur les *Tableaux V.11,..., V.13*.

Pour rendre compte des variations observées, le calcul d'incertitude sur les valeurs de la résistance aux chocs au cours de l'acquisition des valeurs d'énergie au pendule conduit à une erreur expérimentale de l'ordre de 15 %.

D'une manière générale, l'incorporation des agents compatibilisants a permis d'affecter notablement les propriétés d'impacts. Cela peut être attribué à l'amélioration de l'adhésion dans les mélanges compatibilisés, qui facilite le transfert des contraintes.

En effet, la présence des agents interfaciaux provoque une amélioration de la dispersion de la phase minoritaire (diminution de la taille des particules) et une augmentation de l'adhésion entre les phases. La forte résistance aux chocs des mélanges formulés à partir du copolymère **PEP** serait due à la présence d'une phase ductile de très faible module. De plus, sous l'éclairage de la littérature nous pouvons dire que les paramètres susceptibles de modifier le comportement aux chocs des mélanges sont liés à la morphologie du matériau (taux et nature chimique de la phase dispersée et adhésion à l'interface), et aux propriétés de la matrice (structure, masse molaire et taux de cristallinité).

Tableau V.11: **Propriétés aux chocs des mélanges PEBD/EPDM**

Mélanges	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
(PEBD/EPDM)	26.44	74.69
(PEBD/EPDM)/PEBD-g-MAH	16.11	62.76
(PEBD/EPDM)/PEP	28.54	83.76

Tableau V.12: **Propriétés aux chocs des mélanges PP/EPDM**

Mélanges	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
(PP/EPDM)	8.96	61.9
(PP/EPDM)/PP-g-MAH	5.2	51.3
(PP/EPDM)/PEP	20.8	68.09

Tableau V.13: **Propriétés aux chocs des mélanges PP/PEBD**

Mélanges	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
(PP/PEBD)	13.24	58.6
(PP/PEBD)/EPDM	21.9	58.42
(PP/PEBD)/PEP	29.48	78.3
(PP/PEBD)/PEBD-g-MAH/PP-g-MAH	15.2	44.07

De nombreux auteurs ont cherché à comparer les effets compatibilisants des différentes architectures de copolymères. Par exemple ; il a pu être montré que l'efficacité des copolymères diblocs et statistiques étaient identique vis-à-vis des propriétés mécaniques. En revanche, leur effet sur la morphologie est différent *[Hel01, Lee97].* Un copolymère dibloc stabilise mieux la morphologie qu'un copolymère statistique. La dispersion est également meilleure, surtout pour les fortes concentrations de compatibilisant.

Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface comme illustré sur La *Figure V.30.* Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules de copolymère statistique se positionnent de façon désordonnée. La couche de copolymère à l'interface a alors tendance à s'épaissir quand le taux de copolymère statistique dans le mélange augmente.

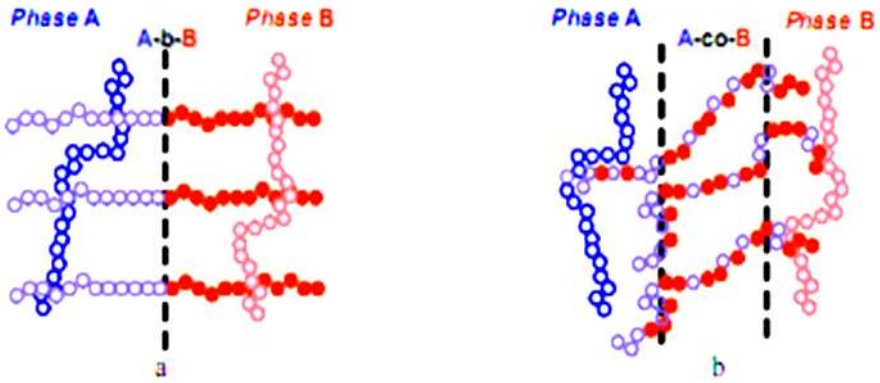


Figure V.30: **Positionnement d'un copolymère à l'interface du mélange en fonction de sa microstructure (a) copolymère à bloc ; (b) copolymère statistique** *[Hel01]*

Leibler *[Lei80, Lei88]* a établi la supériorité de l'effet compatibilisant des copolymères diblocs symétriques. Avec ce type de copolymère, les contraintes conformationnelles à l'interface sont moindres et l'interdiffusion possible des blocs constitutifs dans chacune des phases est plus importante *[Plo90].* La microstructure de chaque bloc doit être la plus semblable possible à celle des phases de mélange. Il a été mis en évidence que certains copolymères étaient plus

efficaces sur la dispersion de la phase minoritaire, alors que d'autres améliore d'avantages les propriétés mécaniques *[Guo98]* et la stabilisation de la morphologie. Ceci pourrait résulter de la différence d'ancrage de ces deux types de copolymères à l'interface.

Le comportement du mélange **PP/PEBD** non compatibilisé ne permet cependant pas d'atteindre une résistance aux chocs élevée. Ce résultat peut être attribué à l'incompatibilité du système provenant des différences de structure cristalline et des températures de fusion.

L'addition des agents compatibilisants notamment l'**EPDM** et le **PEP** permettent d'augmenter la résistance aux chocs. Cet effet est attribué à une amélioration de l'adhésion entre les deux phases. En revanche, les propriétés aux chocs des mélanges quaternaires restent faibles en raison de l'absence d'un lien entre les différentes phases. Cette discontinuité entre les composants du système gène entre autres le mécanisme principal de dissipation de l'énergie mécanique dans le matériau.

Le mélange **PP/PE** a été étudié par de nombreux auteurs, les propriétés du mélange brut étant très médiocres, on a développé un certain nombre de mélanges par **Colbeaux** *[Col01]*, remarqués pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles.

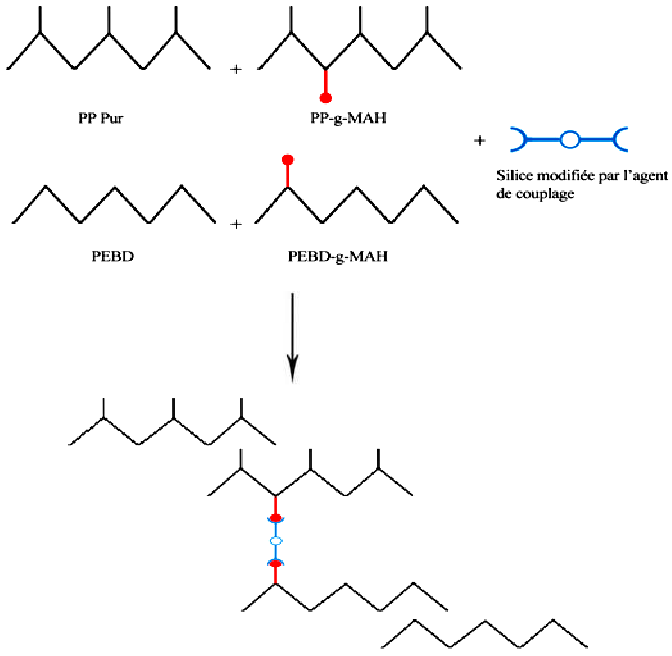
L'auteur a cherché de développer une stratégie de compatibilisation in-situ des mélanges **PP/PE** par extrusion réactive. Celle-ci constitue en fait une alternative à la méthode proposant l'emploi d'un peroxyde pour la formation in-situ du compatibilisant.

Les conditions de mise en œuvre de ce type de compatibilisation doivent être strictement contrôlées pour éviter les réactions secondaires de recombinaison ou de dégradation au sein de chacune des phases et favoriser la réaction interfaciale. L'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges par cette voie est souvent limitée par la chute de cristallinité des phases du mélange. La voie de compatibilisation choisie par l'auteur est basée sur la formation in-situ d'un copolymère **PP-PE**, par réaction chimique entre chaînes fonctionnalisées anhydride maléique, à l'interface, pendant l'étape de mélange en extrudeuse.

Afin de stabiliser la morphologie pour d'ultérieures opérations d'injection, un couplage des espèces greffées à l'interface **PP/PE** est effectué en considérant un couplage covalent et par réaction des fonctions anhydride maléique avec des agents de couplage bifonctionnels (amines aliphatiques, hyperbranchés et dendrimère portant des fonctions amine) qui sont susceptibles non seulement de coupler deux chaînes entre elles, mais aussi de donner naissance à des structures branchées complexes.

Dans tout les cas, il est montré à partir de l'analyse des morphologies (SEM) et des propriétés mécaniques (traction uniaxiale et impact, énergie de fracture sur interfaces modèles) que dans les conditions d'extrusion réactive retenues, le temps de séjour dans le fondu et le cisaillement (définis à partir des profils de vis et de température) permettent la diffusion des espèces polaires aux interfaces et la réaction de couplage. L'analyse de l'effet de la nature, miscibilité/polarité et réactivité ainsi que le rapport stœchiométrique agent de couplage/anhydride maléique et les conditions d'extrusion. Les paramètres d'élaboration pourront être définis pour conduire à des propriétés améliorées des mélanges **PP/PE** compatibilisés.

L'originalité de notre travail réside dans la voie de compatibilisation que nous avons mis en œuvre. Elle peut être résumée ainsi : formation d'un copolymère **PP-PE**, par réaction chimique entre chaînes fonctionnalisées, à l'interface entre phases, pendant l'étape de mélange en extrudeuse. Pour coupler entre elles les chaînes, nous avons eu recours à la silice modifiée par une molécule organométallique type méthacryloxysilane, réactive vis-à-vis des fonctions anhydrides maléique greffées. De ce fait, un copolymère greffée portant une partie miscible dans une phase et l'autre dans l'autre phase est formé. Celui-ci peut donc jouer le rôle de compatibilisant du système hétérogène. Le principe général de l'étude est représenté sur la réaction **V.34**.



(V.34)

L'incorporation de la charge dans les mélanges binaires quelle que soit la nature de la polyoléfine n'a apparemment pas d'effet positif sur la résistance aux chocs. Il peut être

envisagé que le partage hétérogène de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable de la diminution observée.

L'augmentation du taux de silice réduit d'avantage la distance entre particules, le choc appliqué sera absorbé par des parties particulières du matériau engendrant un phénomène de concentrations de contraintes localisées menant ainsi à un matériau non homogène du point de vu énergétique. Les particules regroupées (tendance à l'agglomération) constituent de ce fait un siège d'initiation de microcraquelures réduisant ainsi la résistance aux chocs des matériaux. Ces résultats reflètent sans aucun doute, les mauvais états d'adhésion et de dispersion de la charge au sein des mélanges. La modification de la silice contribue d'avantage à une diminution de la résistance aux chocs. La forte fragilisation des matériaux est probablement attribuée aux faibles interactions interfaciales.

Les *Figures V.31,..., V.34* montrent les variations de la résistance aux chocs des mélanges **PEBD/EPDM/Silice** et **PP/EPDM/Silice** pour lesquels nous avons introduits deux types d'agents compatibilisants. Les *Tableaux V.14* et *V.15* regroupent les valeurs calculées de a_K et a_N.

Dans le cas d'utilisation des polyoléfines greffées anhydride maléique, on peut noter que l'impact Izod est nettement réduit. Les résultats obtenus confirment la possibilité de créer des interactions intenses, par des mécanismes ioniques étant donnée l'amélioration des propriétés mécaniques en traction. La cohésion entre les différentes phases est améliorée mais une rigidité excessive à l'interface peut entraîner une concentration de contraintes et donc un site d'initiation de la fracture. L'interface ne joue donc pas le rôle de transfert des contraintes, les champs des contraintes autour des inclusions présentes des valeurs très intenses. Les constituants du mélange ne participent pas tous à l'absorption de l'énergie dissipée lors de la propagation de la fracture.

En revanche, le **PEP** intervient tout autrement à l'interface entre les différents mélanges étudiés, il semble qu'il fonctionne comme un élastomère thermoplastique aux joints entre polyoléfines, silice et **EPDM** et permette ainsi une distribution des contraintes et un transfert d'énergie vers la phase continue. La formation de microdomaines de **PEP** aux interfaces peut permettre d'accroitre suffisamment la résistance aux chocs.

Dans cet ordre d'idée **Godfroy** *[God00]* note par une étude portant sur la performance des mélanges **PP/Talc** que les propriétés d'impacts sont fonctions de la présence ou non d'un agent compatibilisant de type polyéthylène-octène. Les résultats obtenus confirment l'effet néfaste du talc sur les propriétés considérées. Mais une augmentation significative de la résistance à

l'impact est obtenue pour les mélanges contenant le polyéthylène-octène qui joue le rôle d'un élastomère thermoplastique caractérisé par des propriétés ductile capable d'amortir le choc.

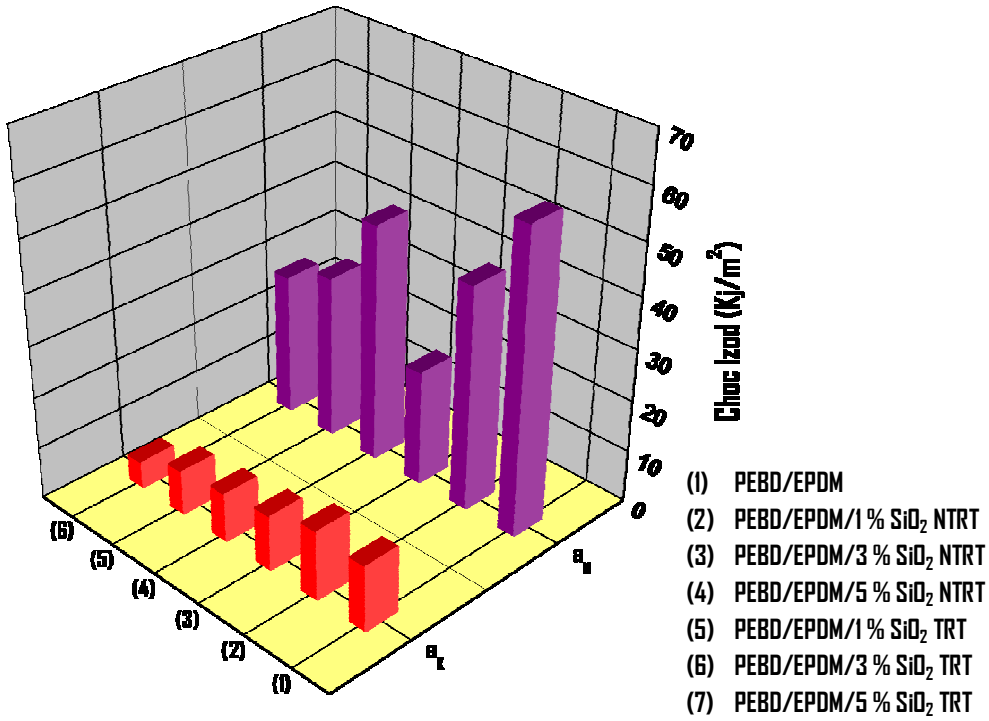


Figure V.31: Variation de la résistance aux chocs des mélanges PEBD/EPDM/Silice

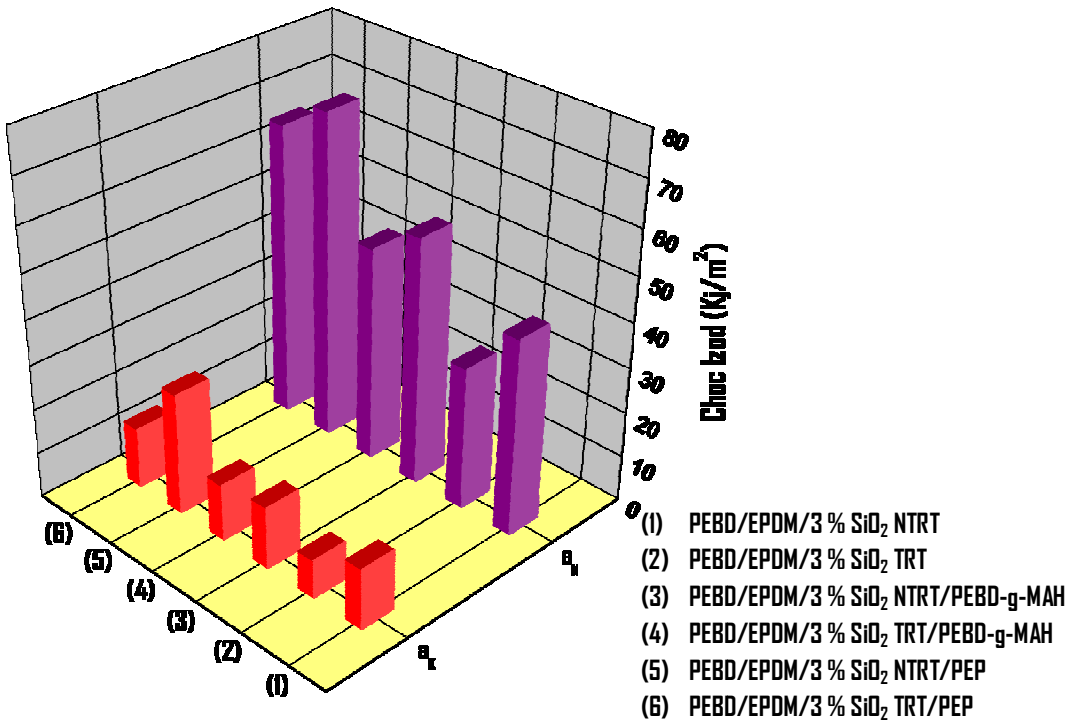


Figure V.32: Variation de la résistance aux chocs des mélanges compatibilisés PEBD/EPDM/Silice

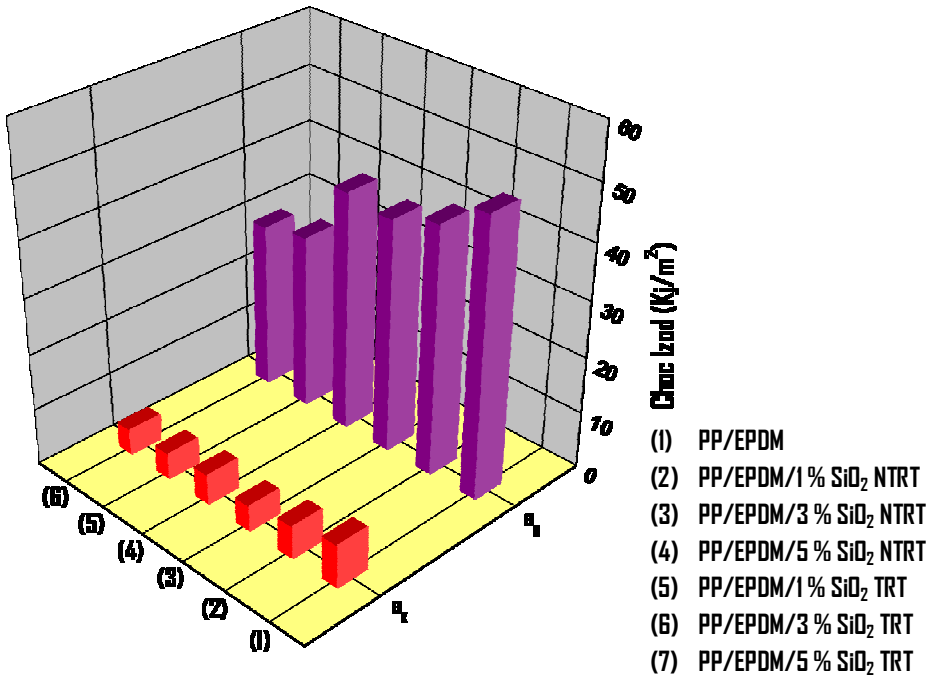


Figure V.33: Variation de la résistance aux chocs des mélanges PP/EPDM/Silice

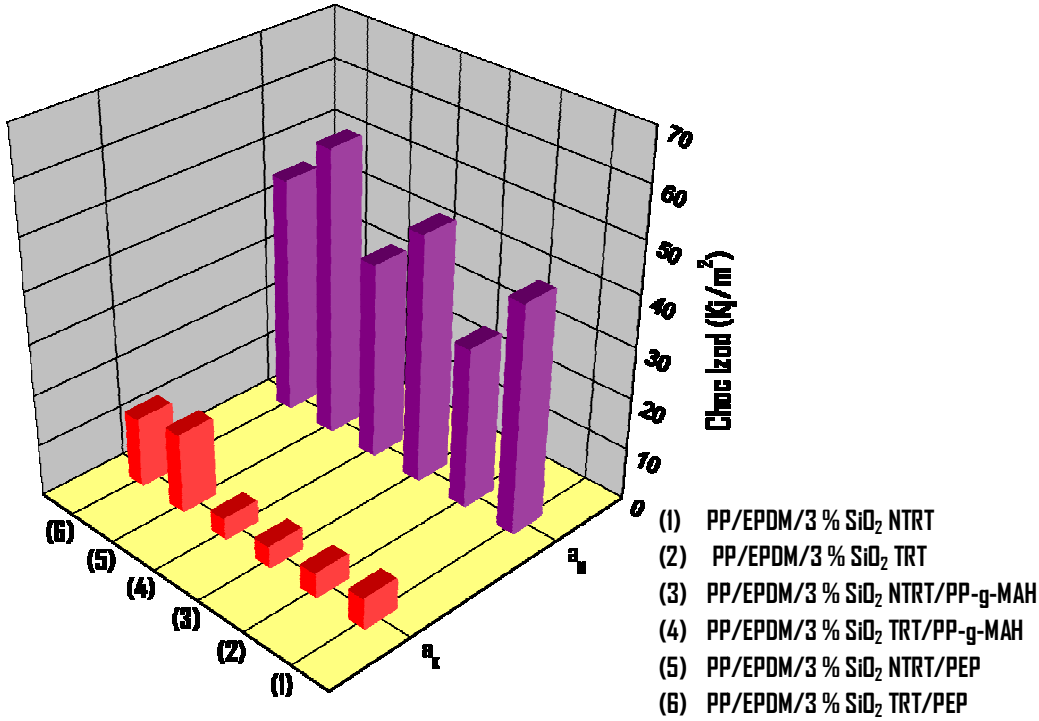


Figure V.34: Variation de la résistance aux chocs des mélanges compatibilisés PP/EPDM/Silice

Tableau V.14 : Propriétés aux chocs des mélanges PEBD/EPDM renforcés par la silice

Mélanges	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
(PEBD/EPDM)	26.44	74.69
(PEBD/EPDM)/PEBD-g-MAH	16.11	62.76
(PEBD/EPDM)/PEP	28.54	83.76
(PEBD/EPDM)/1% SiO_2 NTRT	12.61	58.54
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 NTRT	13.36	43.4
(PEBD/EPDM)/5% SiO_2 NTRT	10.6	22.2
(PEBD/EPDM)/1% SiO_2 TRT	9.4	46.11
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 TRT	8.5	31.6
(PEBD/EPDM)/5% SiO_2 TRT	5.01	27.5
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PEBD-g-MAH	13.76	54.7
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PEBD-g-MAH	12.48	47.69
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PEP	26.87	72.34
(PEBD/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PEP	16.36	65.46

Tableau V.15 : Propriétés aux chocs des mélanges PP/EPDM renforcés par la silice

Mélanges	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
(PP/EPDM)	8.96	61.9
(PP/EPDM)/PP-g-MAH	5.2	51.3
(PP/EPDM)/PEP	20.8	68.09
(PP/EPDM)/1% SiO_2 NTRT	7.59	49.4
(PP/EPDM) 3% SiO_2 NTRT	5.78	44.2
(PP/EPDM)/5% SiO_2 NTRT	4.52	41.46
(PP/EPDM)/1% SiO_2 TRT	5.34	42.6
(PP/EPDM)/3% SiO_2 TRT	4.6	31.1
(PP/EPDM)/5% SiO_2 TRT	4.5	29.5
(PP/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PP-g-MAH	4.06	48.12
(PP/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PP-g-MAH	3.9	38.19
(PP/EPDM)/3% SiO_2 NTRT/PEP	15.34	56.1
(PP/EPDM)/3% SiO_2 TRT/PEP	13.4	46.3

Le *Tableau V.16* présente les propriétés de résistance aux chocs des mélanges **PP/PEBD**. La *Figure V.35* permet par ailleurs une comparaison entre les différents mélanges. Les histogrammes sont représentatifs de l'effet de la composition du mélange. Les chutes les plus importantes des propriétés d'impacts sont observées pour les mélanges à charge modifiée notamment pour les mélanges sans agents compatibilisants. Comme déjà révélé, l'adhésion interfaciale reste relativement faible, ce qui peut entraîner entre autres l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoque une diminution de la résistance aux chocs.

La faible tenue aux chocs des mélanges compatibilisés s'explique par une intervention plus prématurée de craquelures et de bandes de cisaillement dans la phase continue. Les matériaux présentent alors un comportement fragile puisque l'interface ne peut pas jouer le rôle de transfert. Au contraire les interactions intenses aux niveaux de la région interfaciale ont entrainé localement une concentration de contraintes.

Tableau V.16: **Propriétés aux chocs des mélanges PP/PEBD renforcés par la silice**

Mélanges	a_K (Kj/m^2)	a_N (Kj/m^2)
(PP/PEBD)	13.24	58.6
(PP/PEBD)/EPDM	21.9	58.42
(PP/PEBD)/PEP	29.48	78.3
(PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	15.2	44.07
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT	9.32	40.3
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT	5.8	33.5
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT/EPDM	24.52	59.0
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT/EPDM	21.3	58.3
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT/PEP	25.0	73.1
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT/PEP	22.4	57.3
(PP/PEBD)/3% SiO_2 NTRT/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	7.96	42.8
(PP/PEBD)/3% SiO_2 TRT/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH	6.39	38.9

Les études sur l'efficacité des agents compatibilisants montrent une dépendance non négligeable de leur nature et de leur structure. Cependant, l'efficacité reste difficile à prévoir car d'autres facteurs comme le taux introduits, la structure chimique des blocs, leurs masses molaires ainsi que le type et la composition des mélanges à compatibilisés sont aussi à prendre en compte. Par exemple, dans certains cas où le taux de la phase dispersée est très

faible l'introduction d'un agent compatibilisant peut avoir des effets fragilisant sur les propriétés mécaniques du mélange.

Enfin, lorsque des tests d'impacts sont réalisés sur des éprouvettes entaillées, l'énergie globale nécessaire à la rupture du matériau se divise en deux parties : la première est l'énergie requise pour initier la fissure, alors que la seconde est l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure. Dans les matériaux fragiles, l'énergie d'initiation est dominante, cette énergie est réduite lors des tests sur des éprouvettes avec entaille ; il en résulte que la présence d'une entaille est avantageuse si le matériau à caractériser est ductile, mais s'avère être un inconvénient si le comportement du matériau est fragile.

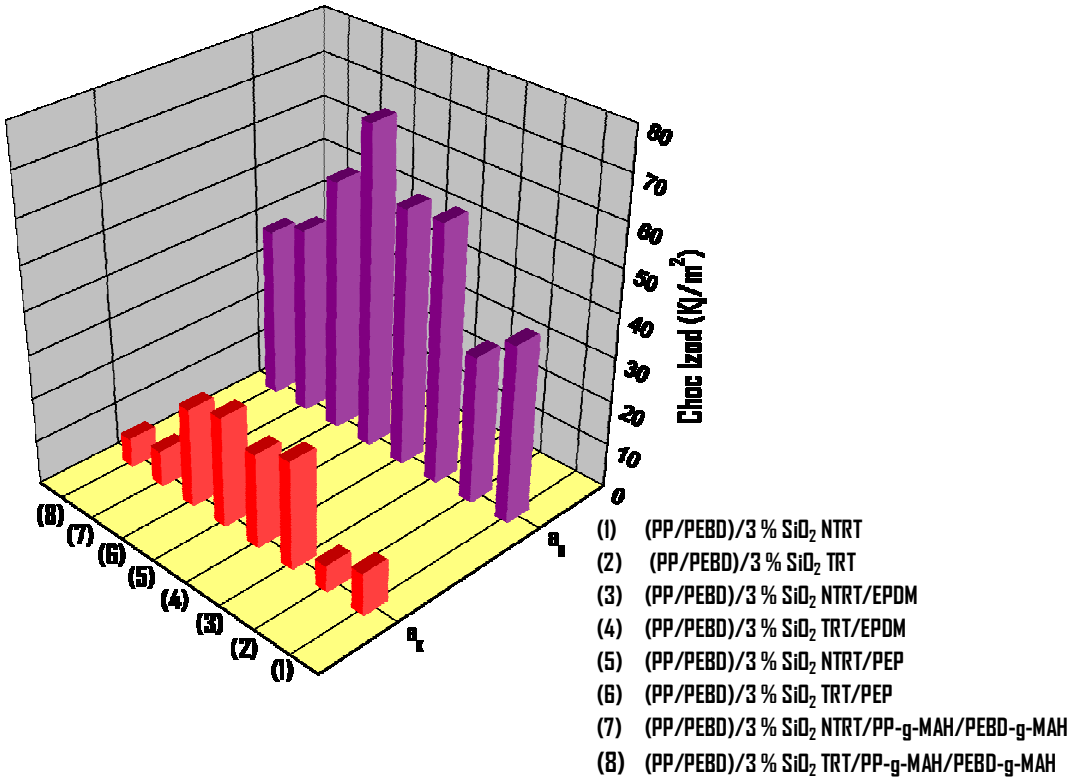


Figure V.35: **Variation de la résistance aux chocs des mélanges compatibilisés PP/PEBD/Silice**

V.6. ETUDE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

V.6.1. MORPHOLOGIE DES MELANGES

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]*.

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

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.

La *Figure V.36* représente les morphologies des mélanges non compatibilisés. Les images observées mettent en évidence des différences de morphologie selon la composition du système étudié. Il apparaît des micrographes pour les mélanges **PEBD/EPDM**, que le contraste n'est pas assez suffisant pour pouvoir distinguer les deux phases. L'image correspondant au mélange **PP/PEBD**, montre une zone blanche et une autre noire traduisant la présence de deux phases bien distinctes, ce qui confirme l'incompatibilité des deux composants.

Dans le cas du mélange **PP/EPDM**, la morphologie est de type matrice/phase dispersée. L'observation révèle une morphologie nodulaire qui est probablement expliquée par la forte

tension superficielle qui doit être vraisemblablement liée à l'immiscibilité des phases constituant le mélange. 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.

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

Le caractère immiscible des deux phases constitutives se traduit par une morphologie biphasique. La phase élastomère apparaît sous forme de nodules répartis dans la matrice polymère. **Bartszak** et al. *[bar00]* notent, dans des mélanges à matrice **PEHD**, la présence d'une couche avec des cristallites possédant une orientation préférentielle au contact des nodules d'élastomère. Cette morphologie est observée quel que soi le type de particules introduites : Il existe donc une interphase entre la matrice et les nodules. Selon les auteurs, ce serait la percolation entre ces interphases entourant les nodules qui conduirait à de bonnes propriétés mécaniques en permettant de développer à plus faible contrainte une plasticité étendue dans la quasi-totalité de la matrice.

Pukanszky et al. *[Puk91]* notent des différences morphologiques pour les mélanges **PP/EPDM** selon que l'élastomère est statistique ou séquencé. Dans le premier cas, le système est formé de petits diamètres alors que pour les copolymères séquencés, les nodules sont plus gros. Par contre, la stabilité dans le temps de ces derniers est plus forte que celle des petits nodules.

Les mêmes auteurs, constatent que l'évolution de la taille des nodules de la phase dispersée **EPDM** lors du cycle thermomécanique de malaxage et de plastification était principalement liée aux paramètres de mise en œuvre. De ce fait, ils ont pu conclure que la taille des nodules évolue en permanence lors du processus de transformations.

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.

Les morphologies obtenues pour les mélanges **PEBD/EPDM** en présence d'agents compatibilisants sont présentés sur la *Figure V. 37*. Les micrographies ainsi obtenues montrent que les mélanges compatibilisés avec le copolymère **PEP** présentent un faciès de rupture ductile avec une dispersion fine et uniforme de la phase mineure. Les images montrent clairement une phase continue qui constitue la matrice et une phase dispersée d'une façon plus au moins uniforme, sous forme de particules blanches. Dans le cas du mélange **PEBD/EPDM/PEBD-g-MAH**, la rupture est plus fragile, ce résultat est en accord avec l'hypothèse que les copolymères **PEBD-g-MAH** forment une structure co-continue.

L'observation au MEB de la surface fracturée à basse température des mélanges **PP/PEBD** montrée sur les *Figures V.38 et V.39* révèle des morphologies différentes selon la nature du compatibilisant incorporé. La présence du copolymère **PEP** engendre un faciès de rupture ductile et une meilleure continuité de la surface d'observation. En effet, il n'est plus possibles de distinguer les différentes phases, les particules dispersées sont ancrées dans la matrice et peuvent même engendrer la formation d'une interphase.

Les morphologies obtenues pour les mélanges **(PP/PEBD)/EPDM** et **(PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH** semblent être très différentes du mélange **(PP/PEBD)/PEP**. Les micrographes obtenus, montrent que les faciès de rupture sont moins homogènes avec une dispersion grossière de particules dans la matrice. Des nodules peuvent être distingués dans le cas du mélange quaternaire **(PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH**, ces nodules restent bien noyées dans la structure et on arrive difficilement à les distinguer de la matrice.

Des expériences ont montré que le **PP**, le **PEHD** et l'**EPR** sont quasiment insolubles les uns par rapport aux autres à température ambiante et demeurent incompatibles à l'état fondu. Pourtant, **Stehling** et al. *[Ste81]* ont observé en microscopie électronique que l'**EPR** et le **PEHD**

présentaient une certaine affinité l'un pour l'autre et tendaient à s'associer pour former une structure cœur-écorce avec pour écorce l'**EPR** et pour cœur le **PEHD**. En effet, la fraction surfacique de phase dispersée est proportionnelle à la somme des volumes de **PEHD** et d'élastomères induits. L'**EPR** tend à envelopper le **PEHD** plutôt que l'inverse. Ceci peut être justifié par des considérations d'énergies interfaciales.

De ce fait l'**EPR** incorporé dans un mélange **PP/PEHD** se comporte non seulement comme une charge de renfort pour choc, mais joue également un rôle important d'agent compatibilisant en se localisant au niveau de l'interface à proximité du **PP** et du **PEHD** *[Yan84, Bin00]*. D'**Orazio** et al. *[Dor93]* aboutit à la conclusion d'une solubilité partielle et mutuelle entre les molécules d'élastomère et celles du mélange polyoléfinique.

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.

V.6.2. MORPHOLOGIE DES MELANGES CHARGES

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

La *Figure V.40* représente les morphologies des mélanges **PEBD/EPDM** en présence de 3% de silice. Dans le cas du mélange formulé à partir de la silice non traitée, les observations montrent que l'échantillon présente une structure grossière avec un faciès de rupture plus au moins fragile. Dans le cas du mélange contenant la silice modifiée avec le méthacryloxysilane, la micrographie montre un fort contraste témoignant de l'existence de zones riches en particules agglomérées. L'agrégation des nanoparticules de silice est due vraisemblablement à l'absence du compatibilisant. Cette mauvaise dispersion est due à de fortes interactions particule/particule malgré la modification organophile apportée à la charge.

Les particules traitées tendent donc à se regrouper et à former des agrégats de tailles plus aux moins importantes. Cette tendance à l'agrégation, voire à l'agglomération de la charge proviendrait des fortes interactions se développant entre les particules de charges recouvertes de molécules d'organosilane.

Les *Figures V.41* et *V.42* présentent les morphologies des mélanges **PEBD/EPDM/Silice** avec compatibilisants. Les observations montrent que les constituants du mélange ne sont pas miscibles. L'élastomère se présente alors sous forme de nodules dispersés de tailles importantes vu la forte tension superficielle de l'élastomère par rapport au polypropylène.

L'ajout de la silice nanoscopique entraîne principalement l'augmentation de la taille et du nombre de nodules. Il est à préciser qu'une meilleure dispersion est obtenue avec la silice modifiée en surface. D'autre part, la mauvaise dispersion des nanoparticules minérales non modifiées est due à de fortes interactions particule/particule. Les particules de silice possèdent une énergie superficielle importante ce qui favorise le regroupement et l'agglomération des particules.

Dans le cas du système **(PP/PEBD)/Silice**, l'observation au MEB des surfaces fracturées à basse température correspondant à la *Figure V.43* révèle plutôt une structure fibreuse attribuée probablement à la phase polyéthylène. De plus, on observe sur les faciès de rupture des particules grossières de la charge renforçante qu'elle soit modifiée ou non en surface par l'agent de couplage.

La *Figure V.44* présente les morphologies des mélanges (**PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH/Silice** modifiée ou non en surface par l'agent de couplage organosilane. Les résultats montrent clairement, notamment aux magnitudes élevées, des particules de charge agglomérées. Nous observons principalement sur les faciès de rupture du mélange élaboré à partir de la silice brute des nodules de formes irrégulières et des agglomérats de particules de charge. Cette mauvaise dispersion est due aux fortes interactions développées entre les particules primaires. Dans ce mélange, la présence simultanée de la charge non traitée et des agents compatibilisants tend à favoriser d'avantage le regroupement des particules.

Une explication plausible 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 nanocharge ce qui va entrainer l'agglomération des particules. La présence de l'agent de coulage engendre un faciès de rupture fragile avec l'apparition de quelques cavités vides correspondant à l'arrachement des nodules lors de la fraction cryogénique de l'échantillon. 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.

Les clichés réalisés sur les mélanges (**PP/PEBD)/EPDM** chargés représentés par la *Figure V.45* montrent une dispersion non uniforme des particules de silice non modifiées dans la matrice. Des cavités vides sont observées sur le faciès de rupture provenant de l'arrachement des nodules ou des agglomérats de particules minérales suite à la rupture cryogénique de l'échantillon ; ce qui laisse penser que les forces d'adhésion interfaciales sont faibles.

L'effet de la présence du copolymère **PEP** dans le mélange **(PP/PEBD)/Silice** montré par la *Figure V.46* provoque une augmentation de la taille et du nombre des nodules de la phase dispersée notamment lorsque la charge n'est pas traitée. Le mélange contenant la charge traitée se distingue par une structure à la fois fibrillaire et nodulaire. Nous observons ainsi sur les faciès de rupture des nodules de plus au moins grande taille. Les frontières entre chaque phase sont lisses et bien définies.

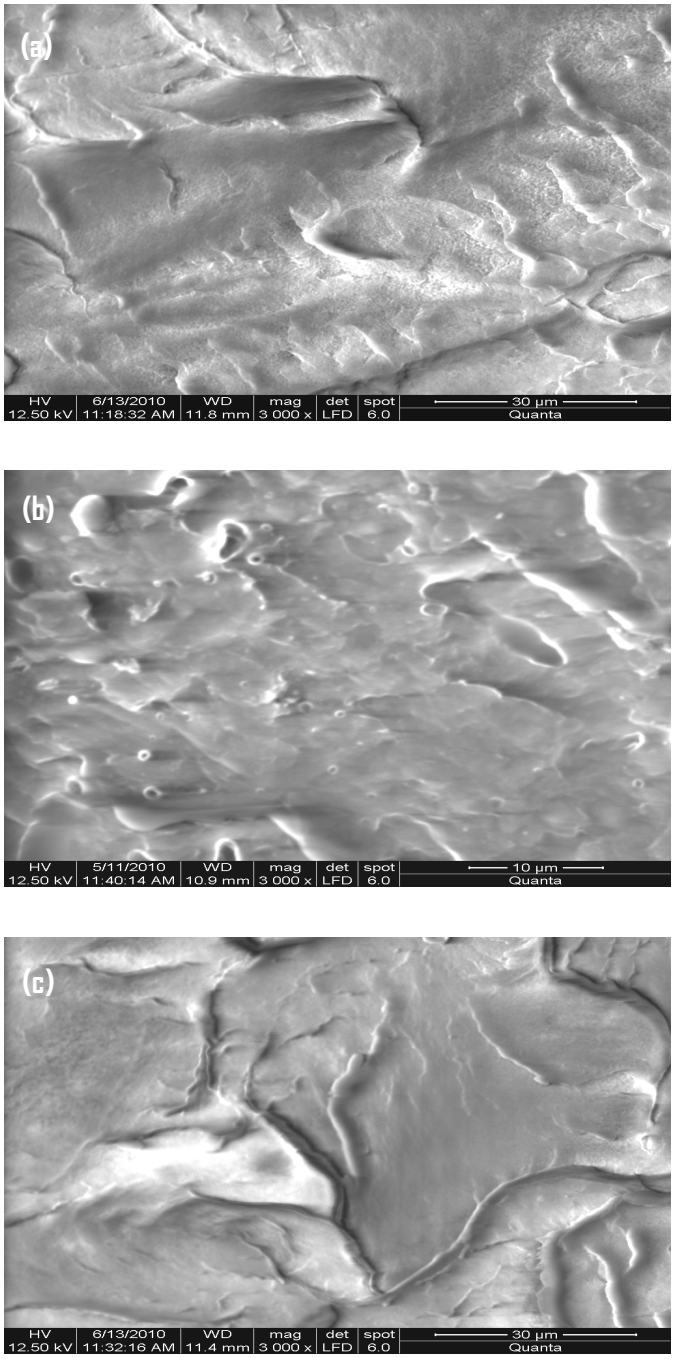


Figure V.36: Morphologie des mélanges (a) PEBD/EPDM, (b) PP/EPDM et (c) PP/PEBD

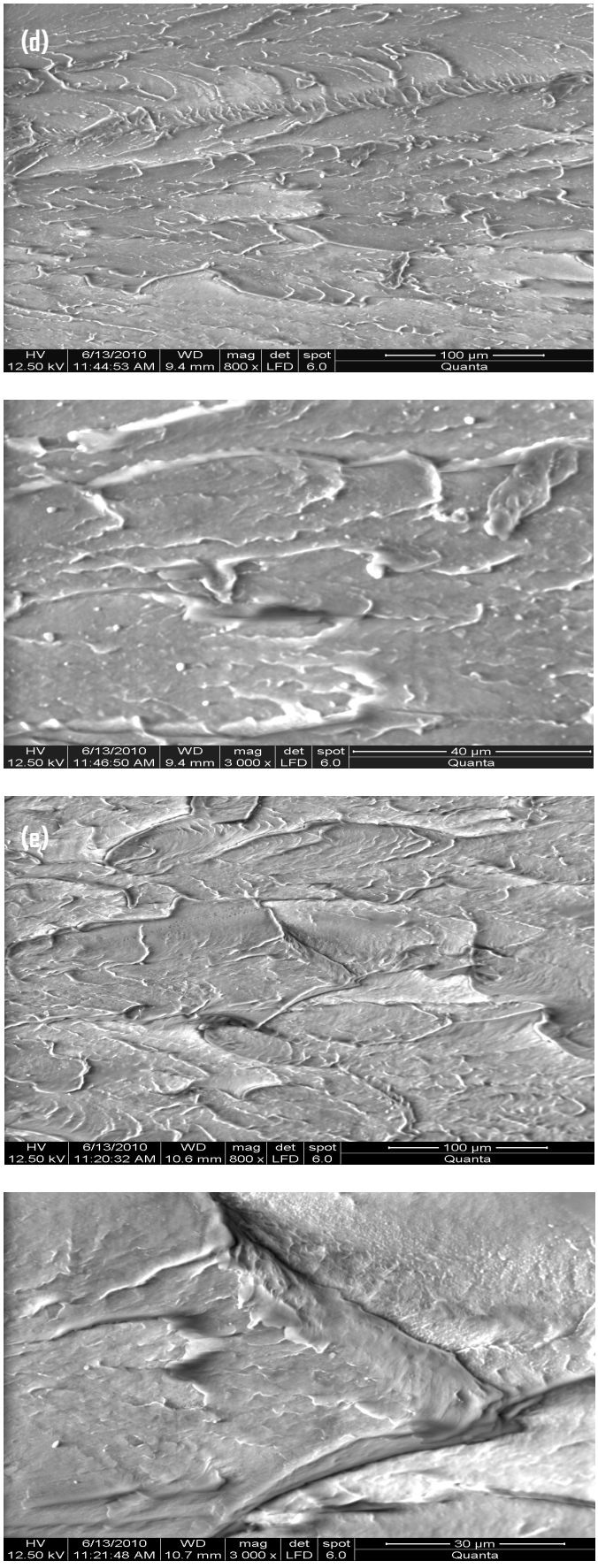


Figure V.37: Morphologie des mélanges (d) PEBD/EPDM/PEBD-g-MAH et (e) PEBD/EPDM/PEP (x800 et x3000)

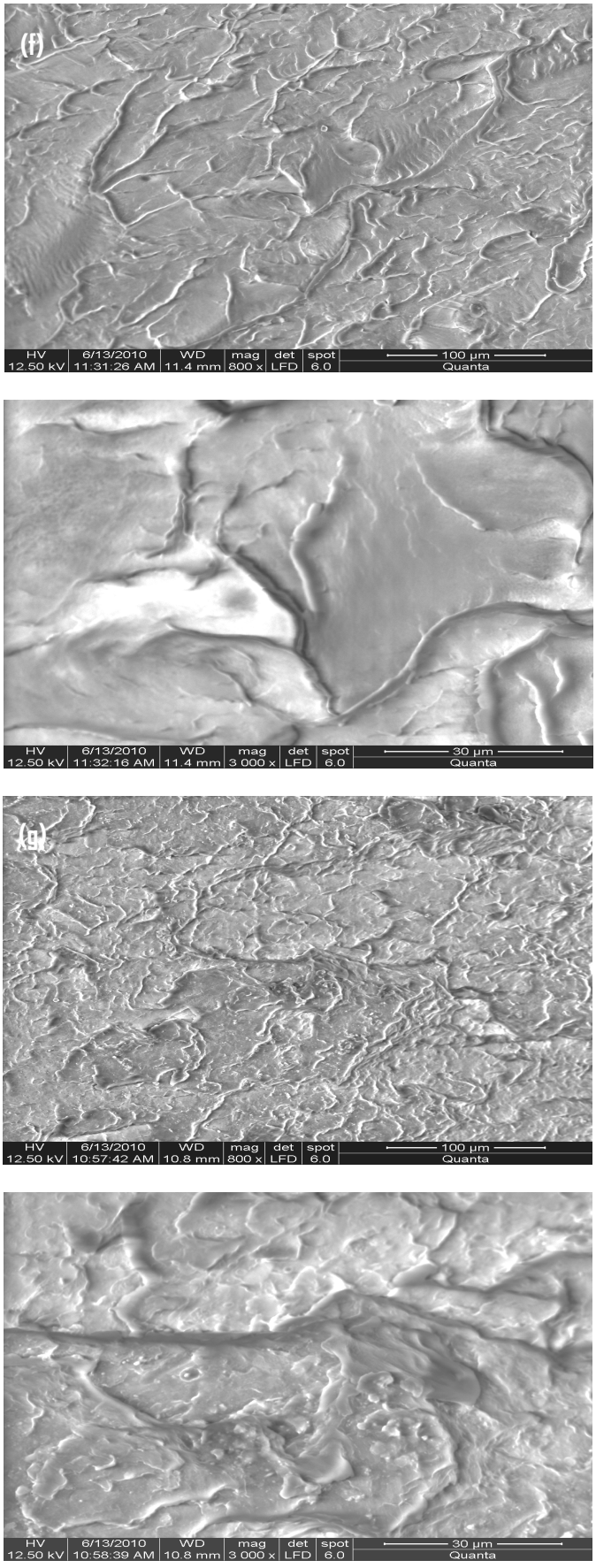


Figure V.38: Morphologie des mélanges (f) (PP/PEBD) et (g) (PP/PEBD)/EPDM (x800 et x3000)

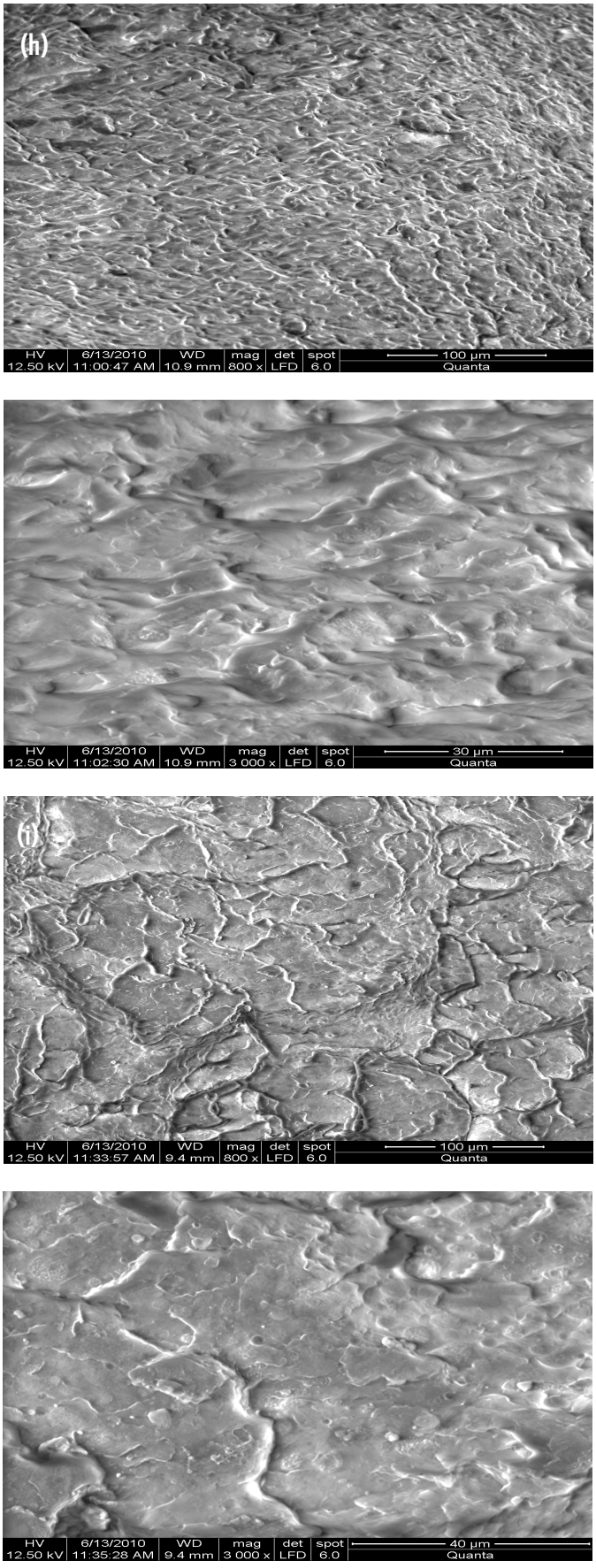


Figure V.39: Morphologie des mélanges (h) (PP/PEBD)/PEP et (i) (PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH (x800 et x3000)

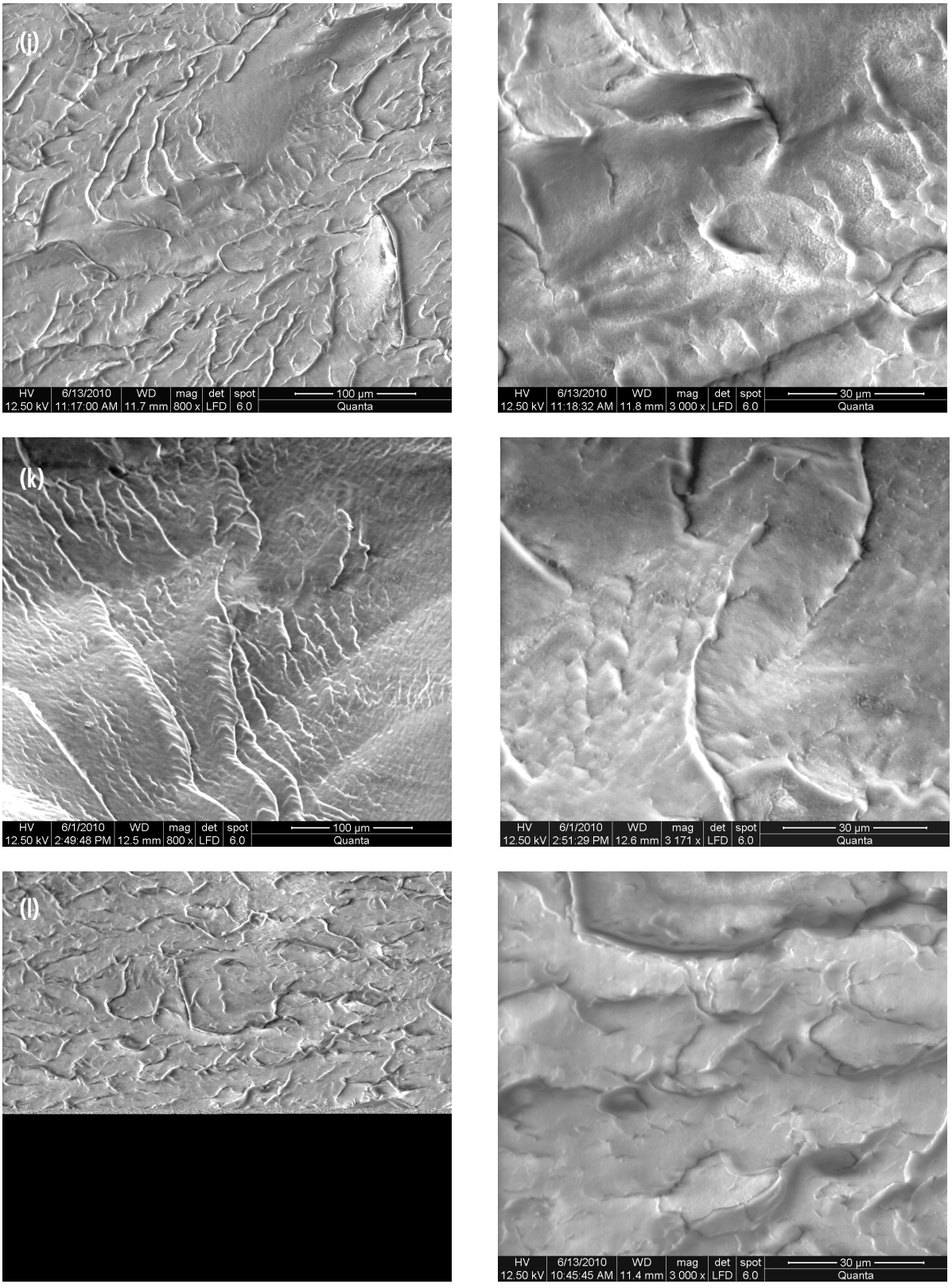


Figure V.40: Morphologie des Mélanges (j) PEBD/EPDM, (k) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 non traité et (l) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 traité (x800 et x3000)

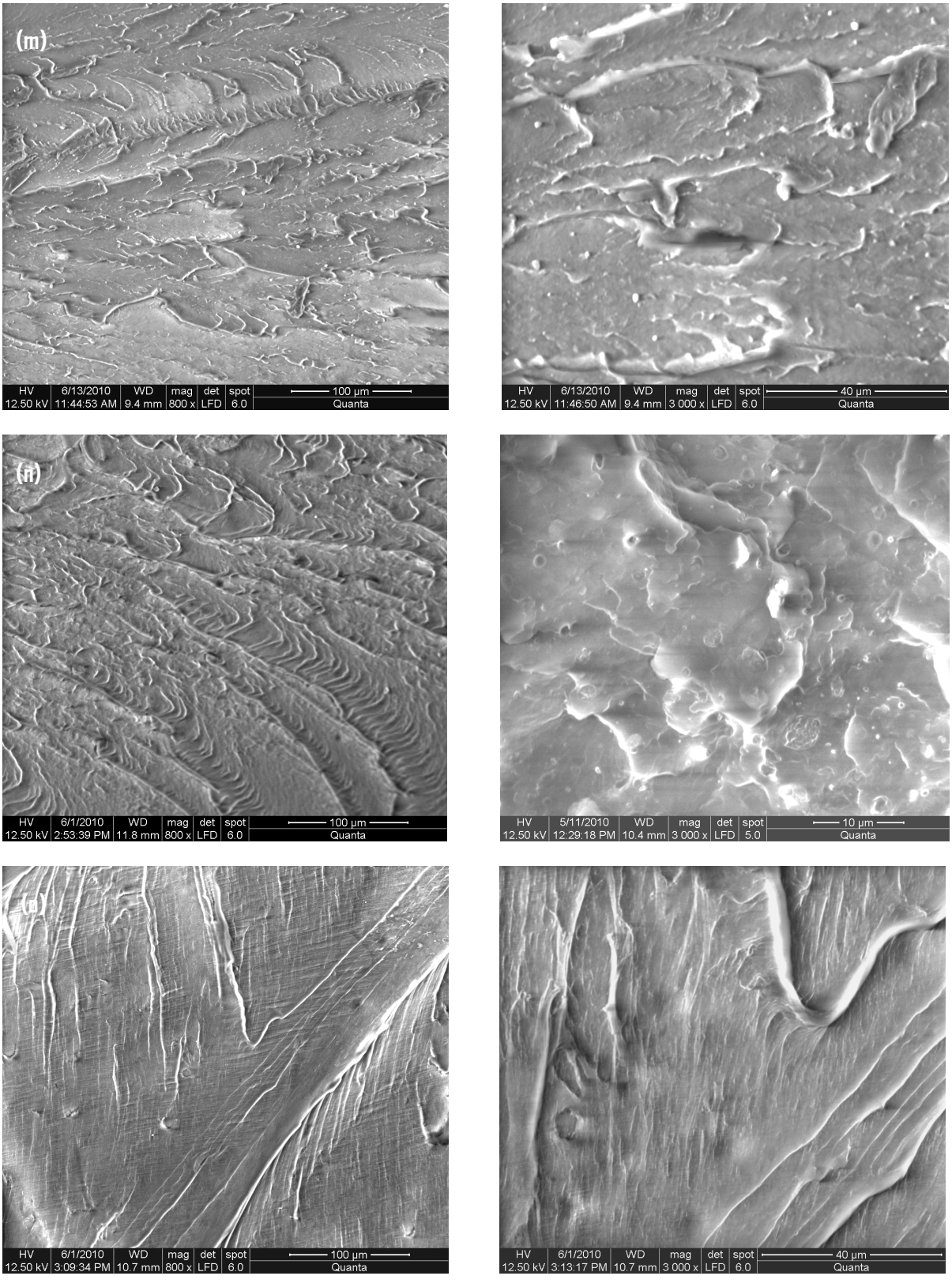


Figure V.41: Morphologie des Mélanges (m) PEBD/EPDM/PEBD-g-MAH, (n) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 non traité/PEBD-g-MAH et (o) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 traité/PEBD-g-MAH (x800 et x3000)

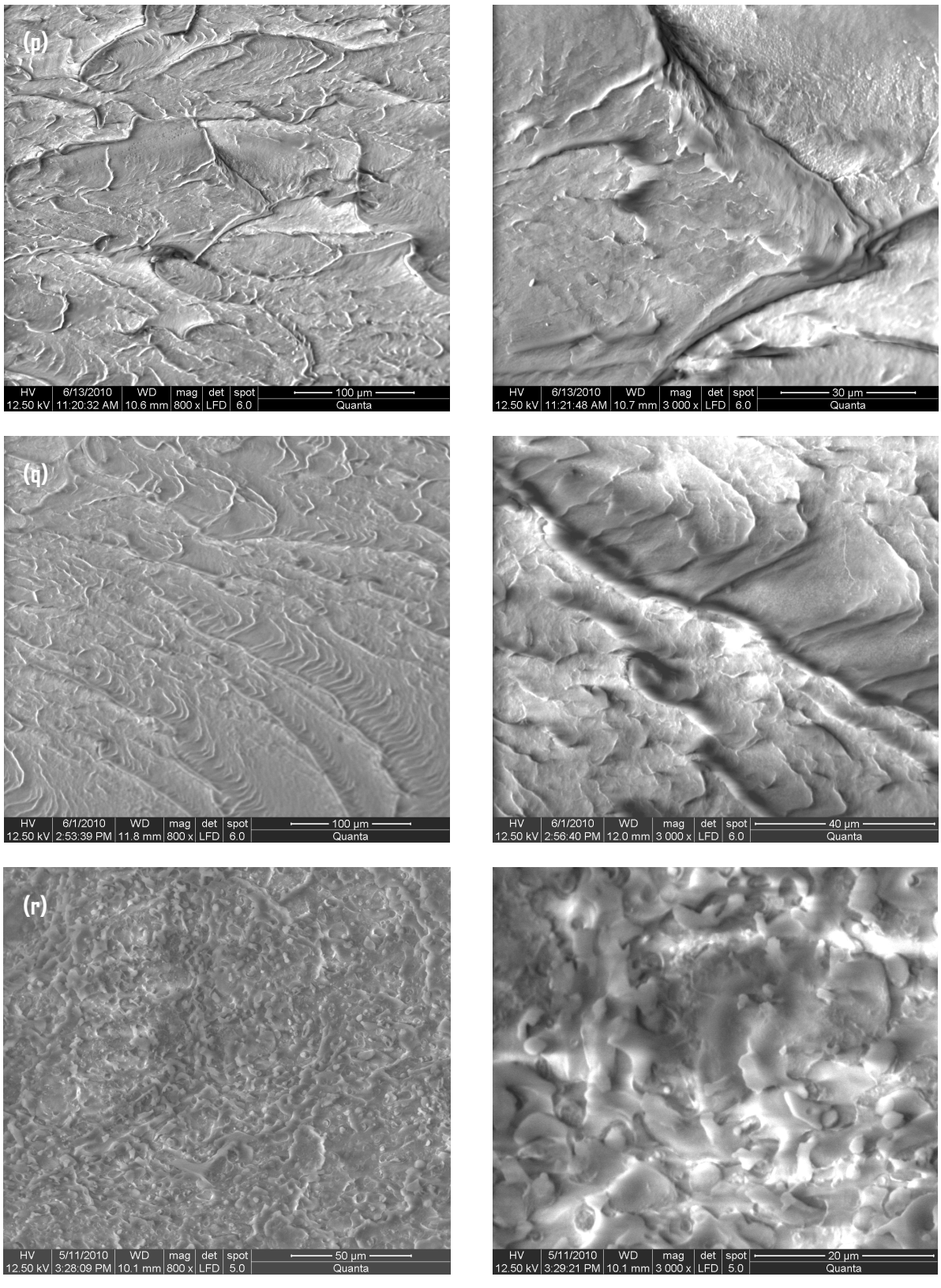


Figure V.42: Morphologie des Mélanges (p) PEBD/EPDM/PEP, (q) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 non traité/PEP et (r) PEBD/EPDM/3 % SiO_2 traité/PEP (x800 et x3000)

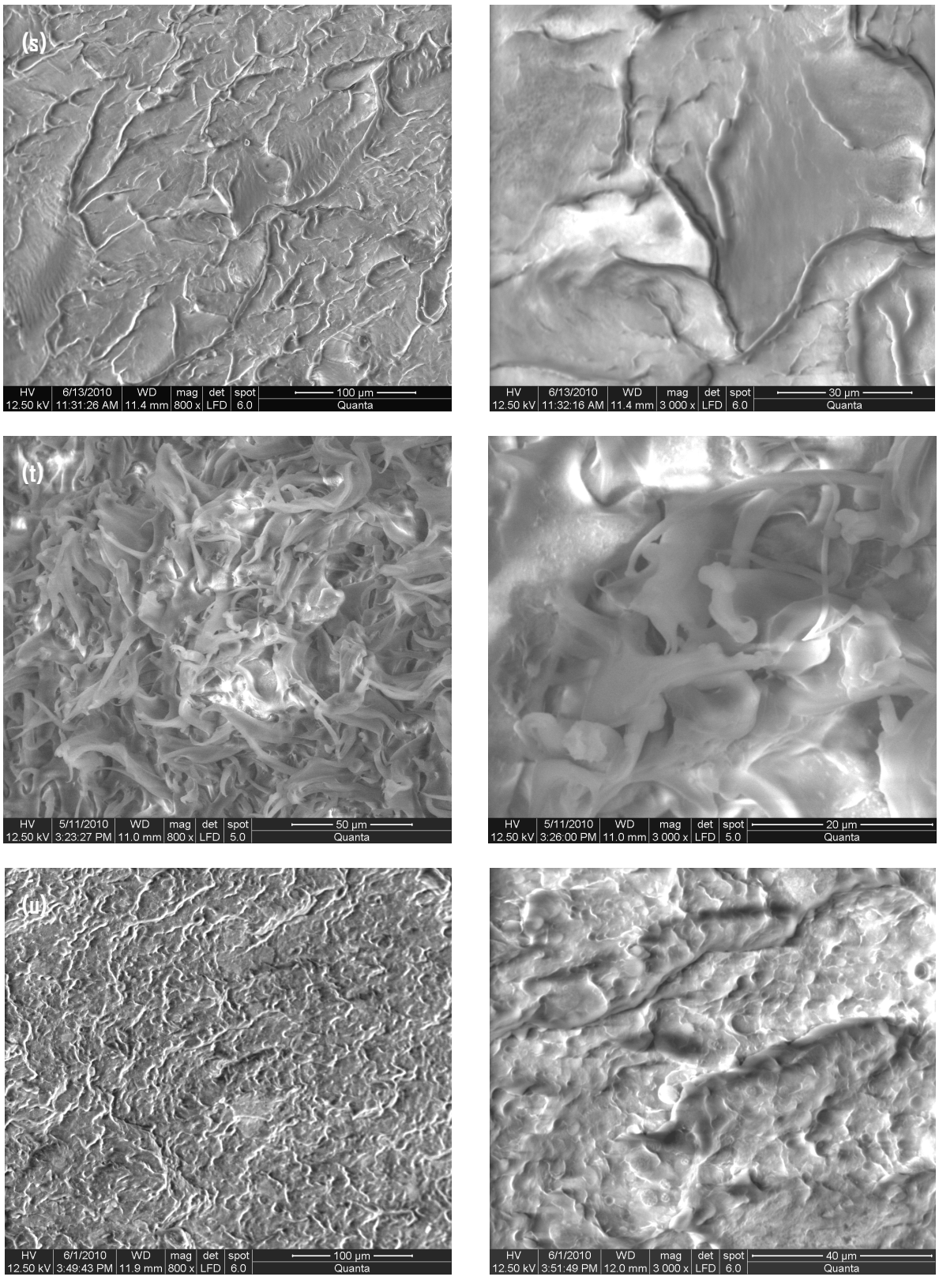


Figure V.43: Morphologie des Mélanges (s) (PP/PEBD), (t) (PP/PEBD)/3% SiO_2 non traité et (u) (PP/PEBD)/3% SiO_2 traité (x800 et x3000)

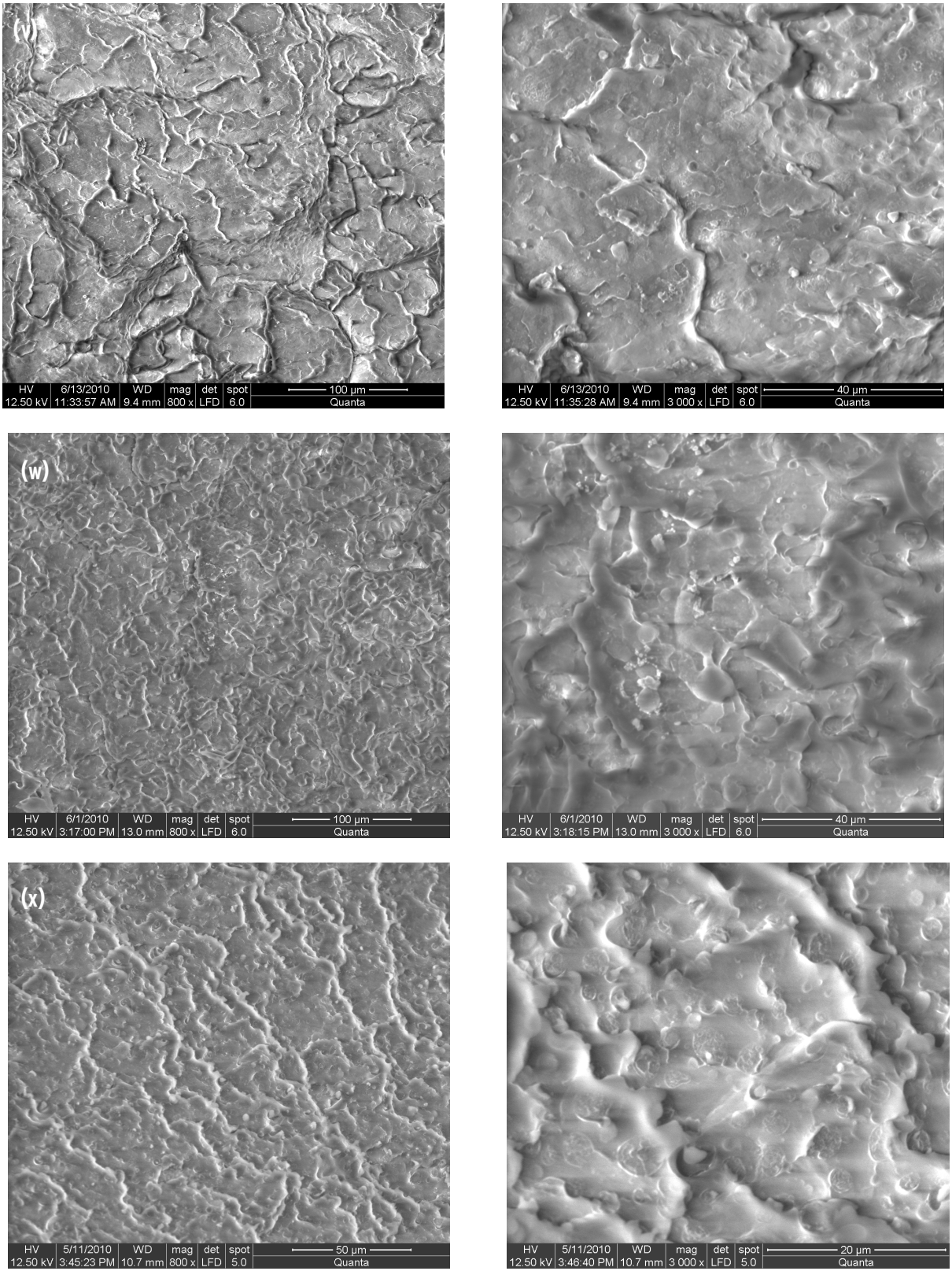


Figure V.44: Morphologie des Mélanges (v) (PP/PEBD)/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH, (w) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 non traité/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH et (x) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 traité/PP-g-MAH/PEBD-g-MAH (x800 et x3000)

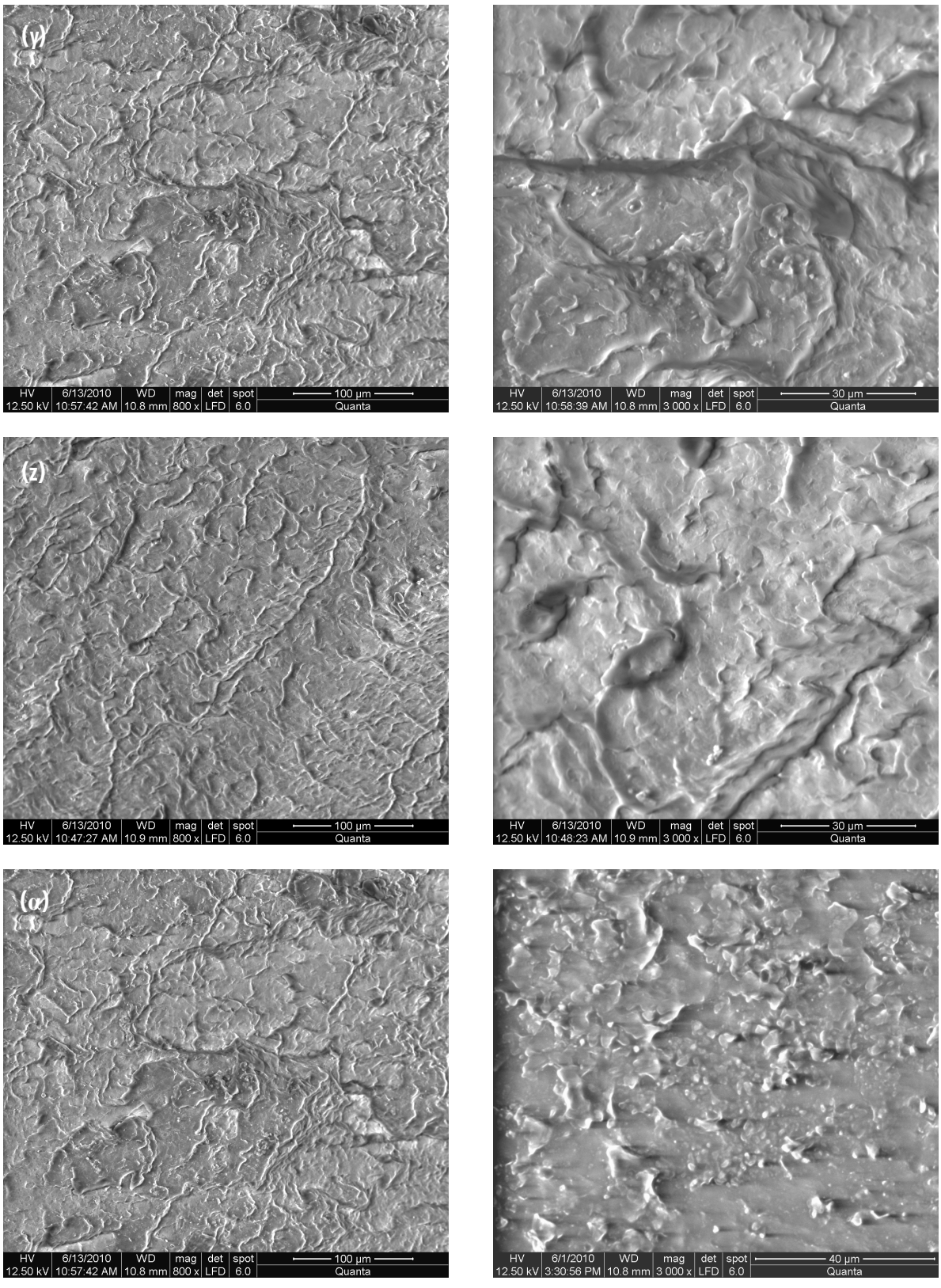


Figure V.45: Morphologie des Mélanges (γ) (PP/PEBD)/EPDM, (z) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 non traité/EPDM et (α) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 traité/EPDM (x800 et x3000)

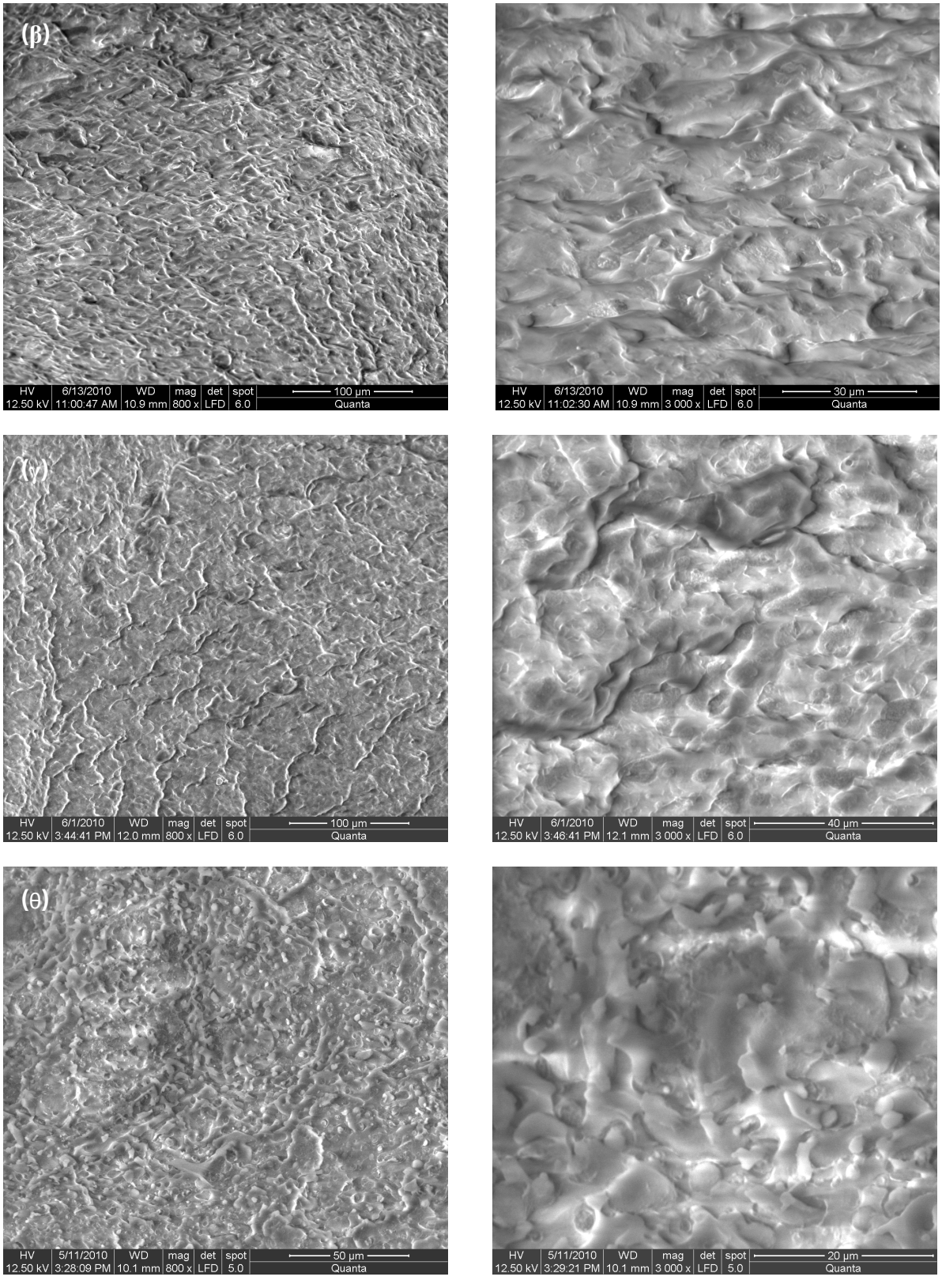


Figure V.46: Morphologie des Mélanges (β) (PP/PEBD)/PEP, (γ) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 non traité/PEP et (θ) (PP/PEBD)/3 % SiO_2 traité/PEP (x800 et x3000)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux développés dans le cadre de ce travail de magister, portent sur l'amélioration et la compréhension des propriétés mécaniques et morphologiques d'une nouvelle classe de matériaux multiphasiques.

Pour cela, nous avons considéré des mélanges de polymères car ils possèdent de meilleurs 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 thermomécanique par exemple. De ce seul point de vue, ils représentent donc un intérêt pour leur 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 polymère élastomère (de température de transition vitreuse inférieure à la température d'utilisation) 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 de la silice nanométrique et d'un élastomère dans des polyoléfines pris individuellement **(PP** et **PEBD)** ou associées sous formes de mélanges **(PP/PEBD)**.

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 des agents compatibilisants par greffage de l'anhydride maléique sur les polyoléfines ainsi que la fonctionnalisation de la silice par traitement organophile au moyen d'un organosilane. 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.

Le deuxième volet de ce travail a été précisément consacré à la mise en évidence de la compatibilisation et du renforcement par analyse des propriétés mécaniques et morphologiques des mélanges élaborés.

Dans une première étape de l'étude, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des polyoléfines. 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.

Dans le but de comprendre les mécanismes d'interaction à l'interface des nanocomposites, il a été adopté une méthodologie basée sur l'étude de la réactivité de l'agent de coulage vis-à-vis des fonctions greffées en milieu fondu dans un mélangeur interne. Les résultats montrent que la réaction commence par l'ouverture du cycle anhydride et évoluent avec le temps donnant ainsi naissance à des fonctions esters.

La caractérisation de la charge a permis de mettre en évidence les propriétés du traitement de surface appliqué à la silice. Le caractère organométallique de l'organosilane combiné aux conditions d'imprégnation choisies ont conduit à des structures complexes en surface des nanoparticules. Les résultats obtenus par **IRTF** montrent la formation des structures polymérisées et compactes à la surface de la silice. Les évolutions observées lors des analyses thermiques **(ATD et 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 propriétés mécaniques en traction et aux chocs. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion de la silice 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 dégagés d'une part, l'influence de l'incorporation de la silice 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 grandement influencées par la morphologie obtenue. La présence des agents compatibilisants et de la charge engendre un accroissement de la contrainte et du module et une forte diminution de la déformation et de la résistance aux chocs.

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 diéthyle maléate **(DEM)**, le glycidyle 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/élastomères.

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 particulaires. 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Alb00 **ALBANO C., GONZALEZ J.,** *«Mechanical and morphological of behavior of polyolefin blends in the presence of $CaCO_3$».* **Journal of Polymer**, **2000**, 43, 49-58.

Ang96 **ANG G., HU Y.S.,** *« In situ compatibilisation for polypropylene and poly(butylene-teraphtalate) polymer blend by one-step reactive extension».* **Journal of Polymer**, **1996**, 137, 4119-4127.

Ark77 **ARKLES B.,** *«Tailoring surfaces with silanes».* **Journal of Polymer**, **1977**, 7, 766-768.

Ald05 Fiche technique de l'anhydride maléique fournie par la compagnie **« Aldrich Incorporation »**, disponible sur le site web ***http://www.aldco.epg.com*** , **2005**.

Bar00 **BARTEZAK Z., GALESKI A.**, *«Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High density polyethylene toughened with rubbers».* **Journal of Polymer**, **2000**, 40, 2331-2346.

Bai94 **BAINS M., BALKE T.,** «*The compatibility of linear low density polyethylene blends: viscosity ration plots ».* **Polymer Engineering and Science**, **1994**, 34, 1260-1268.

Bar09 **BARUS S.,** *«Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica».* **Journal of Polymer**, **2009**, 50, 2595-2600.

Blo95 **BLOM A., THE J.,** «i*PP/HDPE blends: Interactions at lower HDPE contents».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1995**, 58, 995-1006.

Bet99 **BETTINI S., AGNELLI J.,** *« Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing: effect of maleic anhydride onto peroxide concentrations on the reaction».* **Journal of Applied Polymer Science, 1999**, 74, 247-255.

Bin00 **BING L., CHUNG T.C.,** *«Synthesis of maleic anhydride grafted polyethylene and polypropylene, with controlled molecular structure».* **Polymer Engineering and Science, 2000**, 38, 1337-1343**.**

Bri89 **BRINKER C.,** *«Spinnability of silica sols: structure and rheological criteria».* **Journal of Non-Crystal Solids**, **1989**, 11, 48-54.

Bli87 **BLIZ J.P., MURTHY R.S.,** *«Ammonia-catalyzed reaction of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes».* **Journal of American Chemistry Society**, **1987**, 109, 73-87.

Ber07 **BERRIOT J.,** *«Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide».* **Journal of Polymer**, **2007**, 44, 4909-4919.

Bug07 **BUGNICOURT C.,** *«Modification of the silica surface with aminosilanes».* **Journal of Polymer**, **2007**, 48, 949-958.

Bou98 **BOURGEAT-LAMI E.,** *«Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media».* **Journal of Colloid Interface Science**, **1998**, 197, 293-308.

Bit04 **BITEAU Y.,** *«Use of silane coupling agents for the immobilization of metal complex catalysts on organic supports».* **Journal of Silicate Surfaces**, **2004**, 98, 7-10.

Bou04 **BOUREMEL C.,** *«Etude du comportement mécanique et morphologique des mélanges à base de PP/PEBD avec une charge minérale».***Mémoire de Magister***: UFA-SETIF,* **2004.**

Bai95 **BAITICHE M.,** *«Caractérisation mécano-physique et rhéologique du blend OEBD/PVE et amélioration de son comportement mécanique par des compatibilisants et des charges»* **Mémoire de Magister***: UFA-SETIF,* **1995.**

Bun00 **BUNGING C.,** *«Theory of phase equilibriums in systems containing block copolymer blends».* **Macromolecules**, **2000**, 12, 1083-1088.

Bou09 **BOUFASSA S.,** *«Etude des relations morphologie-propriétés des composites hybrides polymère-charge minérale: application au renforcement mécanique du mélange PP/PEHD».* **Mémoire de Magister***: UFA-SETIF,* **2009**.

Cab10 Fiche technique de la silice fournie par la compagnie **« Cabot Incorporation »**, disponible sur le site web ***http://www.cabot-corp.com***, **2010**.

Col01 **COLBEAUX A.**, « *Compatibilisation des mélanges PP/PE par extrusion réactive».***Thèse de Doctorat** *: INSA-Lyon,* **2001**, 56-89.

Cha00 **CHAFFIN K., BALTS F.**, «*Semicrystalline blends of polyethylene and isotactic: improving mechanical performance by enhancing the interfacial structure».* **Journal of Polymer Science**, 2000, 38, 108-121.

Car98 **CARTIER H., HU G.**, *« Fonctionalization of maleic critical process of free radical grafting in screw extruders» .* **Polymer Engineering Science, 1998**, 38, 177-185.

Cig96 **CIGANA P., FAVIS B.**, *« Diblock copolymer as emulsifing agents in polymer blends: influence of molecular weight architecture, and chemical composition».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1996**, 34, 1695-1700.

Cun92 **CUNHA A., PONZADA A.**, *«A study of the impact behavior for injection molded polypropylene using two different modes of testing».* **Journal of Plastics, 1992**, 118, 79-90.

Che09 **CHENG W., MIAO W.**, *«Synthesis of silica/polyolefine nanocomposites via two-step method,* **Iranian polymer journal. 2009**, 118, 365-371.

Che86 **CHEN K.**, *«Sol- gel processing of silica».* **Journal of Non-Cristal Solids**, **1986**, 81, 227-237.

Cho98 **CHOI J.**, *«Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica from organo-alkoxysilane-water system».* **Journal of Polymer**, **1998**, 81, 1184-1188.

Chu96 **CHUANG S., MACIEL G.E.**, *«Probing hydrogen bonding and the local environment of silanols on silica surfaces via nuclear spin cross polarization dynamics».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1996**, 118, 401-406.

Com05 **COMBETTE P.**, *«Physique des polymères».* **Collection enseignement des sciences, Hermann Editeur. 2005**.

Che90 **CHEUNG P.**, *«The reactive extrusion of polyethylene/polypropylene blends».* **Journal of Engineering and Science**, **1990**, 30, 1063-1072.

Czu 02 **CZURYSZKIEWICZ T.**, *«Drug release from biodegradable silica fibers».* **Journal of Non-Crystal Solids**, **2002**, 306, 1-10.

Dar98 **DAROUDIANI S., PARK C.**, «*Processing and characterization of microcellular foamed high density polyethylene/isotactic polypropylene blends».* **Polymer Engineering and Science, 1998**, 38, 1205-1215**.**

Dan78 **DANESI S., PORTER R.**, *«Blends of isotactic polymer and ethylene-propylene rubber rheology, morphology and mechanics».* **Journal of Rheology**, **1978**, 119, 448-457.

Dev90 **DEVREUX F.**, *«Sol-gel condensation of rapidly hydrolyzed silicon alkoxydes».* **Journal of Physics**, **1990**, 41, 6901-6909.

Dor94 **DORAZIO L., MANCARELLA C., «** *Thermoplastic elastomers from IPP/EPR blends: crystallization and phase structure development ».* **Journal of Applied Polymer Science, 1994**, 53, 387-404.

Dor93 **DORAZIO L., MONCARELLA C.**, *«Melt rheology, structure and impact properties of injection-molded samples of isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer blends: influence of molecular structure of EPR copolymers».* **Journal of Rheology, 1993**, 34, 3671-3687.

Dor91 **DORAZIO L., MONCARELLA C.**, *« Polypropylene/ethylene co-propylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-molded samples ».* **Journal of Polymer**, **1991**, 32, 1186-1194**.**

Der98 **DEROUET S., FORGEARD S.**, *«Application of solid-stat NRM spectroscopy to the characterization of alkenytrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles».* **Journal of Polymer Science. 1998**, 36, 437-453.

Dou05 **DOUFNOUNE R.**, *«Contribution à l'étude de comportement des mélanges polymères/charge et la présence d'agents de couplage».* **Thèse de Doctorat**: UFA-SETIF, **2005**.

Dub97 **DUNICOVA L.**, *«Interactions polymer/charge ».* **Journal of Polymer Engineering and Science, 1997**, 37, 287-304.

Do96 **DO I., YOON L.**, *« Effect of viscosity relation and peroxide/coagent treatment in PP/EPR/PE ternary blends ».* **European Polymer Journal, 1996**, 32, 1357-1393.

Eni08 *Fiche technique du polyéthylène basse densité fournie par l'Entreprise Nationale des Industries Plastique,* **«ENIP» , Skikda, 2008.**

Eti03 **ETIENNE M.**, *«Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium ».* **Journal of Polymer, 2003**, 59, 1173-1188.

Ezz08 **EZZATI P., GHASEMI I., KARRABI M.**, «Rheological behavior of PP/EPDM blend: effect of compatibilization*».* **Iranian Polymer Journal, 2008**, 17, 669-679.

Fla92 **FLARIS V., ETECHRSKI E.**, «*The mechanical behavior of blends of PE/PP and ethylene-propylene block copolymer at -20°C».* **Journal of Applied Polymer Science, 1992**, 45, 1789-1798.

Fay86 **FAYT R., JEROME R.**, *« Molecular design of multicomponent polymer systems: control of the morphology of polyethylene/polystyrene blends block copolymers».* **Macromolecules, 1986**, 1187, 837-852**.**

Fuj91 **FUJIYAMA M., KAWASAKI Y.**, « *Rheological properties of PP/HDPE blends melts ».***Journal of Applied Polymer Science, 1991**, 42, 467-480.

For90 **FORLENLY I., MICHALKOVA D.**, *« The effect of conditions mixing of polypropylene/ethylene-propylene elastomer blends on the morphological structure and impact strength ».* **Journal of Rheology, 1990**, 1179, 185-201.

Gre80 **GRECO R., MUCCIARIELLO G.**, « Properties of PE/PP blends Part1: Thermal swelling and mechanical characterization of extruded specimens *».* **Journal of Materials Science, 1980**, 15, 845-853.

Gre96 **GREGOROVA M., MIHAILOV M.**, « *Polyethylene-Polypropylene modified with additive of isotactic polypropylene ».* **Journal of Applied Polymer Science, 1996**, 62, 721-726.

Gar04 **GARCIA M.**, «Polypropylene/SiO_2 nanocomposites with improved mechanical properties*».* **Journal of Applied Polymer Science, 2004**, 6, 169-175.

Gay82 **GAYLOAD N., MEHTE M.**, *«Role of homopolymerization in the peroxide-catalyzed reaction of maleic anhydride and polyethylene in absence of solvant».* **Journal of Polymer Science, 1982**, 20, 481-486.

Gay83 **GAYLORD N.**, *« Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxide ».* **Journal of Polymer Science, 1983**, 21, 23-30**.**

Guo98 **GUO H.F, PACHIRISAMY S.**, *«Compatibilizing effects of block copolymers in low density polyethylene/polystyrene blends ».* **Journal of Polymer, 1998**, 39, 2495-2505.

Gla89 **GLASER R.H., WILKES G.L.**, *«Solid-stat Si^{29} NRM of TEOS-based multifunctional sol-gel materials».* **Journal of Non-Crystal Solids, 1990**, 113, 73-87.

God00 **GODFLORY P.**, *«Performance des mélanges polypropylene/talc/Polyéthylène-octène».***Thèse Maitrise des Sciences Appliquée**, Ottawa, canada, **2000**.

Gon96 **GONZALEZ-BENITO., CABANELA S.**, *«Surface characterization of silanized glass fibers by labeling with environmental sensitive fluorophores».* **Journal of Applied Polymer Science, 1996**, 62, 375-384.

Gar99 **GARIN N.**, *«Caractérisation par RMN de l'interaction matrice-élastomère-particules de silice en présence d'agent de couplage».* **Thèse de Doctorat:** ULP de Strasbourg, **1999**, 43-48.

Hai 96 **Hair M.**, *«Hydrophobic and silica particles».* **Journal of Polymer, 1996**, 12, 209-224.

Hil94 **HILL M., ODARZABAL L.**, «*Preliminary studies of PP/LDPE blends by transmission electron microscopy ».* **Journal of Polymer, 1994**, 35, 3332-3337.

Hei96 **HEINEN W., ROSENMOLLER H.**, *«13C NRM study of the grafting maleic anhydride onto polyethylene and ethane-propene copolymers».* **Journal of Macromolecules, 1996**, 29, 1151-1157.

Ho93 **HO R., SU A.**, *«« Fictionalization of polypropylene melt mixing ».* **Journal of Polymer**, **1993**, 34, 3264-3269.

Hu93 **HU G., FLAT J.**, *« Exchange and free radical grafting reaction in reactive extrusion ».* **Macromolecules**, **1993**, 75, 137-157.

Hu96 **HU G., 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.

Hum95 **HUMBERT B., NOOLANDI J.**, *«Estimation of hydroxyl density at the surface of pyrogenic silica by complementary NRM and Raman experiments».* **Journal of Non-Crystal Solids**, **1995**, 191, 29-31

Hel01 **HELLMANN G.P.**, *«Random and block copolymers as compatibilizers directly compared».* **Macromolecular Symposium**, **2001**, 170, 1-8.

Hal71 **HALFAND E., TAGARI Y.**, *«Theory of the interface between immiscible polymer».* **Journal of Polymer Science**, **1971**, 19, 741-746.

Ile79 **ILER K.**, *«The chemistry of silica».* **Journal of Polymer**, New-York, Wiley, **1998**, 56.

Jar96 **JARVELA P., SCHUCAI L.**, *« Dynamic mechanical properties and morphology polypropylene/maleated polypropylene blends ».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1996**, 62, 813-826,

Jaz92 **JAZIRI M.**, *«Etude du greffage à l'état fondu de l'anhydride maléique sue l'ABS : influence du composé obtenue sue l'élaboration et les propriétés des mélanges PC/ABS».* **Thèse de Doctorat**: UJM de Saint-étienne, **1992**, 1-6.

Jan85 **JANG B., UHLMAN N.**, *«Rubber-toughening in polypropylene».* **Journal of Polymer**, **1985**, 23, 2485-2504.

Jou09 **JOUOULT N.**, *«Nanocomposites polymers/charge: structure des charges et renforcement mécanique».* **Thèse de Doctorat** : **UEB** de Bretagne-Sud, **2009**, 9-15.

Jeo01 **JEON B., LAMBLA M.**, *«The preparation of surface modified silica by two-step process».* **Ceramic Transations**, **2001**, 112, 35-40.

Jan93 **JANCAR J., DIANSELM D.**, *« Failure mechanics in elastomers-toughned polypropylene ».* **Journal of Polymer**, **1993**, 34, 1684-1694.

Kar87 **KARGER J., CSIKAI I.**, *«Skin-core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified».* **Polymer Engineering and Science**, **1987**, 27, 241-253.

Kes91 **KESSEL C.**, *«Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored monolayer on mica by self-assembly».* **Journal of polymer**, 1991, 7, 532-538.

Kra72 **KRAUSSE S.**, *«Interface in polymer matrix composites».* **Macromolecules**, **1972**, 7, 251-314.

Lie88 **LIEBLER L., STICOTO G.**, *«Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends».* **Macromolecules Symposia**, **1988**, 16, 1-17.

Lie80 **LIEBLER L., ABATE G.**, *«Theory of microphase separation in block copolymers».* **Journal of Macromolecules**.1980, 13, 1602-1612.

Lee91 **LEE Y., LEONG Y.**, «*Ultra low density polyethylene blends with polypropylene».* **Polymer Engineering and Science**, **1991**, 31, 944-953.

Liu96 **LIU Y., TRUSS R.**, « *Structure of dispersion morphologies of isotactic polypropylene and linear low density polyethylene by scanning electron microscopy ».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1996**, 60, 1461-1473.

Liu90 **LIU N., BAKER W.**, *«Fonctionalization of polyethylene and their use in reactive blending».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1990**, 41, 2285-2300.

Leg90 **LEGRAND A.P.**, *«Hydroxyls of silica powders».* **Advances in Colloid and Interface Science**, **1990**, 33, 91-104.

Lep99 **LEPERES J., BOUTEVIN B.**, «*The influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends*». **Journal of Polymer, 1999**, 127; 939-951.

Leb02 **LEBLANC L.**, *«Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds»*. **Journal of Polymer Science, 2002**, 27, 627-687.

Lee97 **LEE M.**, *«Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers?»* **Journal of Polymer Science, 1997**, 35, 2835-2842.

Lee00 **LEE J., HAN C.**, *«Evolution of polymer blend morphology during compounding in a Twin-screw extruder»*. **Journal of Polymer, 2000**, 41, 1799-1815.

Lin00 **BUGNICOURT D., CHENG T.C.**, «*Modification of the silica surface with aminosilanes*». **Journal of Polymer, 2007**, 48, 949-958.

Li03 **LI L.**, «*Morphology evaluation and location of ethylene-propylene copolymer in annealed polyethylene/polypropylene blends*». **Journal of Polymer Science, 2003**, 35, 979-991.

Mil96 **MILNER S., XI H.**, *«How copolymers promote mixing in immiscible homopolymers»*. **Journal of Rheology, 1996**, 40, 663-687.

Moc96 **MOCOSKO C., GUEGAN P.**, *«Compatibilizers for melts blending premade block copolymers»*. **Macromolecules, 1996**, 29, 5590-5598.

Mey03 **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.

Mar90 **MARRROW B.A.**, *«Chemical reaction at silica surfaces»*. **Journal of Non-Crystal, 1990**, 120, 61-71.

Mac80 **MACIEL G.E., SINDORF D.W.**, *«Si^{29} CP MAS NRM study of the surface silica gel by CP and MAS»*. **Journal of Colloid Interface Science, 1980**, 102, 7606-7607.

Mig00 **MIGLIORINI S.**, *«Agent de couplage et surfaces modèles de silice»*. **Thèse de Doctorat:** UII de Montpelier, **2000**, 54-66.

Mue03 **MUELLER R.**, *«Surface density of SiO_2 and TiO_2 by thermogravimetric analysis»*. **Journal of Polymer, 2003**, 19, 160-165.

Mar82 **MARTUSCELLI E., SILVESTRE C.**, *«Morphology crystallization and melting behavior of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymer and polyisobutylene»*. **Journal of Polymer, 1990**, 23, 229-237.

Mon03 **MONDERON-SENANI S.**, *«Interaction organosilane/silice de précipitation»*. **Thèse de Doctorat** : Université Paris IV, **2003**, 24-34.

Maj00 **MAJUMDAR B.**, *«Reactive compatibilization in polymer blends: Formulation»*. **Willey-Interscience**, New York, **2000**, 539-579.

Mar02 **MARCEAU M.**, *«Study of morphology and mechanical properties of composites based on colloid-silica»*. **Journal of Polymer, 2002**, 24, 156-165.

Mel02 **MELE S.**, *«Mechanical properties of styrene-butadiene-rubber reinforced by silica»*. **Journal of Polymer, 2002**, 55, 1321-1330.

Mni08 **MNIF N.**, « *Elaboration et caractérisation de mélanges complexe à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicule hors usage ».***Thèse de Doctorat** *: INSA-Lyon,* **2008**, 45-76.

Moa96 **MOAD N.G., DE ROOVER B** *«Maleic anhydride homopolymerization during melt fonctionnalization of isotactic polypropylene»*. **Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 1996**, 34, 1195-1202.

Mos98 **MOSHEV R.**, *«General theory and application to particulate composites»*. **Journal of polymer, 1998**, 29, 5689-5692.

Nie99 **NIEBERGALL U., BOHSE J.**, *«Relationship of fracture behavior and morphology in polyolefin blends».* **Polymer Engineering and Science, 1999**, 39, 1109-1118.

Nis84 **NISHIYAMA N.**, «*Adsorption behavior of silane coupling agent onto a colloidal silica surface studied by Si NMR spectroscopy* ». **Journal of Colloid Science, 1984**, 129, 113-119.

Ost92 **OSTERHOLTZ F.**, *«Kinetics of the hydrolysis and condensat».* **Journal of Adhesion Science, 1992**,6, 127-149

Pop86 **POP J.**, *«the surface structure of silica surface with aminosilanes».* **Journal of Non-Crystal Solids, 1986**, 76, 185.

Pri00 **PRICE P.**, *«Modified silicas for clean technology».* **Journal of Polymer, 2000**, 45, 101-110.

Pau00 **PAUL D.**, «*The potential for use of plastics recovered from solid wastes*». **Journal of Engineering and Science, 2000**, 12, 157-166.

Per00 **RAMIER J.**, «Modified silicas for clean technology». **Journal of Chemistry and Technology, 2007**, 80, 183-193.

Puk90 **PUKANSZKY B., 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., TUDES F.**, «*Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/$CaCO_3$ composites*». **Journal of New Polymeric Materials, 1992**, 3, 205-211.

Plo90 **PLOCHOCKI A.P.**, «*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.

Puk89 **PUKANSZKY B., TUDES F.**, *«Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends».* **Journal of Rheology, 1989**, 30, 1399-1400.

Roo95 **ROOVER B., SCLAVONS M.**, *«Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene ».* **Journal of Science: Polymer Chemistry, 1995**, 33, 829-842.

Rus88 **RUSSELL K.**, *« Grafting of maleic anhydride to n-eicosane ».* **Journal of Polymer Science, 1988**, 26, 2273-2280.

Ren90 **RENGARAJAN R., VICIC M.**, *«Solid phase graft copolymerization: effect of initiator and catalyst».* **Journal of Applied Polymer Science, 1990**, 39, 1783-1791**.**

Ros99 **ROSALES C., PERERA R.**, *«Grafting of polyethylene by reactive extrusion: influence on rheological and thermal properties».* **Journal of Applied Polymer Science, 1999**, 73, 2549-2567.

Ran99 **RANKIN S.**, *«Similarities in the hydrolysis pseudoequilibriuem of methyl-substituted ethoxysilanes».* **Journal of Polymer, 1999**, 38, 3191-3198

Ros93 **ROSCH L.**, *«Silicon compounds».* **Journal of Applied Polymer Science, 1993**, 56, 21-23.

Ram07 **RAMIER J.**, *«Modified silica for clean technology».* **Journal of Chemistry and Technology, 2007**, 80, 183-193.

Rep05 *Fiche technique du polypropylène fournie par la société internationale* **«Repsol Quimica S.A.»**, *Alcudia (Espagne),* **2005.**

Rep09 **REPRES D.**, *«Local deformation in carbon black-filled polyisoprene rubber studied by RMN and X ray diffraction».* **Macromolecules, 2009**, 42, 2634-2644.

Ryu92 **RYUNAULT S.**, *«Viscoelastic properties of amorphous polymers».* **Macromolecules, 1992**, 34, 4920-4924.

Rey00 **REYSZ J.**, *«Surface-directed spinodal decomposition modified by a surface active copolymer».* **Journal of Macromolecules**, **2000**, 40, 503-508.

San98 **SANO H., YUI H.**, « *Regular phase-separated in an injection-molded blend of isotactic PP and HDPE».* **Journal of Polymer**, **1998**, 39, 5265-5267.

Sha00 **SHANKS R.**, « *PP/PE blend morphology controlled by time temperature-miscibility».* **Journal of Polymer**, **2000**, 41, 2133-2139.

Sch98 **SCHURMAN B., NIEBERGALL U.**, « *polyethylene/polypropylene blends mechanical properties, structure and morphology».* **Journal of Polymer**, **1998**, 39, 5283-5291.

Seo00 **SEO Y., KIM J.**, *« Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene ».* **Journal of Applied Polymer Science**, **2000**, 41, 2639-2646.

Sha82 **SHARMA Y., PATEL R.**, *«The effect of elastomer in the cristallinity polypropylene».* **Thermochemica Acta**, **1982**, 54, 229-232.

Sun95 **SUNDARARAJ U., MACOCK C.W.**, *«Drop break and coalescence in polymer blends: effects of concentration and compatibilization».* **Journal of Polymer**, **1995**, 28, 2647-2657**.**

Sun92 **SUNDARARAJ U., MACOSKO C.**, *«Morphology development in polymer blends».* **Journal of Polymer Engineering and Science** , **1992**, 1814-1823,181.

Sou02 **SOUZA A., DEMARQUETTRE N.**, *«Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends».* **Journal of Polymer**, **2002**, 43, 3659-3967.

Ste81 **STEHLING F., HUFF T.**, *«Structure and properties of rubber modified polypropylene impact blends».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1981**, 29, 2693-2711.

Sug97 **SUGAHARA Y.**, *«Study of co-hydrolysis processes in $Si(OEt)_3$: effect of R groups».* **Journal of Materials**, **1997**, 7, 53-59.

Sch84 **SCHMIDT H.**, *«Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes».* **Journal of Journal of Non-Crystal Solids**, **1984**, 63, 1-11.

Sug94 **SUGAHARA Y.**, *«Si^{29} NMR study of hydrolysis and polycondensation processes of organoalkoxysilanes».* **Journal of Non-Crystal Solids**, **1994**, 167, 21-28.

Sco91 **SCOTT C.**, *«Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending».* **Polymer Bulletin**, **1991**, 26, 341-348.

Ste 00 **STEIN G.**, *«Hybride inorganic-mesoporous silicates-nanoscopic reactors coming of age».* **Journal of Materials**, **2000**, 12, 1403-1419.

Sin83 **SINDORF D.W., MACIEL G.E.**, *«Si^{29} NMR study of dehydrated: rehydrated silica gel using CP and MAS».* **Journal of Physics**, **1983**, 105, 1487-1493.

Sin82 **SINDORF D.W., MACIEL G.E.,** *«Cross polarization magic-angle spinning silicon-29 NMR study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity».* **Journal of Physics**, **1982**, 86, 5208-5219.

Sil97 **SILVA C.**, *«Acid and acid base catalysts in the hybrid silica-sol-gel process».* **Journal of Colloid and Interface Science**, **1997**, 13, 195-198.

Sto90 **STOBER L.**, «*The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitate silica*». **Journal of Polymer**, **1990**, 32, 1333-1339.

Spe83 **SPERATI C.**, *«The effect of chain branching and molecular weight on physical properties».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1988**, 88, 6127-6133.

Ste88 **STEPEEK J.**, *«Additives for plastics».* **Spring Verlag**, New York, **1988**.

Sal09 **SALMAH 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.

The94 **THE J., RUDIN.**, «*A review of PE/PP blends and their compatibilization».* **Advances in Polymer Technology**, **1994**, 113, 1-23.

Tai00 **TAI C.M, LI R.**, « *Impact behavior of PP/PE blends ».* **Journal of Polymer**, **2000**, 19, 143-154.

Tan94 **TANG T., HUANG B.**, *« Interfacial behavior of compatibilizing in polymer blends».* **Journal of Polymer**, **1994**, 35, 281-285.

Tuc88 **TUCKER P., PAUL D.**, *« Simple model for enthalpic effects in photopolymer/block copolymer blends».* **Journal of Macromolecules**, **1988**, 22, 2801-2807.

Tsu95 **TSUBOKAWA N.**, *«Surface grafting of polymer onto ultrafine silica».* **Journal of Polymer**, **1995**, 35, 399-406.

Tri92 **TRIPP C.P.**, *«An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica».* **Langmuir**, **1992**, 8, 1120-1126.

Tab07 **TABET H.**, *«Elaboration et caractérisation d'un matériau hybride organique-inorganique: influence du l'interface sur les performances des composites à matrice thermoplastique».* **Mémoire de Magister**: UFA-SETIF, **2007**.

Utr98 **UTRAKI L., WALSH D.**, «*Commercial polymer blends».* **ACS Symposium series**, **1998**, 1-5.

Ung79 **UNGER K.D.**, *«Porous silica».* **Journal of Chromatography Library**, **1979**, 16, 45-54.

Van 97 **VAN DER VOORT P.**, *«Modification of the silica surface with aminosilanes».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1997**, 71, 550-567.

Var80 **VARIN R., DJOKOVIC D.**, «*The effect of annealing at 135°C on the mechanical properties on injection molded high polyethylene-polypropylene blends».* **Polymer Engineering and Science**, **1980**, 27, 1477-1483.

Vig98 **VIGNES G.L.**, *« Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ».* **Union des Physiciens SFC**, Cachan, **1998**, 134.

Van95 **VANSANT E., VAN DER VOORT P.**, *« Characterization and chemical modification of the silica surface in studies in surface science and catalysis ».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1995**, 23, 79-91.

Wig82 **WIGNAL C.**, « *Structural characterization of semicrystalline polymer blend by small angle neutron scatting ».* **Journal of Polymer**, **1982**, 23, 957-964.

Wei00 **WEI G., SUE H.**, *« toughening and strengthening of polypropylene using the rigid-rigid polymer toughening: morphology and mechanical properties investigations».* **Journal of polymer**, **2000**, 41, 2947-2960.

Whi85 **WHITMORE K., NOOLAUDI J.**, *« Theory of phase equilibrate in block copolymer-homopolymer blends».* **Journal of macromolecules**, **1985**, 118, 2486.

Wan91 **WANG L., HUANG B.**, «*Structure and properties of sequentially polymerized propylene [ethylene-co-propylene]-b-propylene».* **Journal of polymer Science**, **1991**, 29, 1447-1456.

Wit10 Fiche technique de l'organosilane A-1100 fournie par la firme **«Witco Corporation»**, (USA), disponible sur le site web ***http://www.witco co.jp.com*** **2010**.

Wu00 **WEI G.**, *«Interfase and compatibilization of polymer blends ».* **Journal of Polymer Engineering and Science**. **2000**, *36, 1574-1585.*

Wil 90 **WILLIS J.M., FAVIS B.D.**, *«Effect of mixing history on phase morphology of a polyalloy and polyblend ».* **Journal of Polymer Engineering and Science**, **1990**, 30, 1073-1080

Wil88 **WILLIS J. M., FAVIS B.D.**, *«Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends: the effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology».* **Journal of Polymer Engineering and Science**. **1988**, 28, 1416-1426.

Xan91 **XANTHOS M., DAGLI S.**, *« Compatibilization of polymer blends by reactive processing».* **Journal of Polymer Engineering and Science**, **1991**, 31, 929-935.

Xu03 **XU D., SUN L.**, *«Hydrolysis and silanization of the hydrosilicon surface of fresh prepared porous silicon by an amine catalytic reaction».* **Journal of Polymer**, **2003**, 27, 300-306.

Yan95 **YANG L., SMITH T.**, *« Melt blending of linear low density polyethylene and polystyrene in an haake internal mixer: compatibilisation and morphology development».* **Journal of Applied Polymer Science**, **1995**, 58, 117-127.

Yan84 **YANG D., ZHUNG B.**, *«Morphology and properties of blends polypropylene with ethylene-propylene-rubber».* **Polymer Engineering and Science**, **1984**, 24, 612-617.

Yan07 **YANG H., ZHANG X.**, *«Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-silica particles ».* **Journal of Polymer**, **2007**, 48, 860-869.

Yan93 **YANG S., MANCARELLA C.** *« Melt rheology, phase structure AND impact properties of injection-molded samples of isotactic propylene/ethylene propylene copolymer blends: influence of molecular structure of EPR copolymers ».* **Journal of Polymer.** 1993, 34, 3671-3681.

Yu91 **YU D.**, *«Structure/properties comparaison of peroxide modified and irradiated LDPE/PP blends ».***Journal of Polymeric Materials Science and Engineering**.1990, 2, 643-646.

Zho93 **ZHOU X.S., HAY J.**, « *Structure-property relationships in annealed blends of linear low density polyethylene with isotactic polypropylene ».* **Journal of Polymer**, **1993**, 37, 4710-4716.

Zhu87 **ZHURAVLEV L.T.**, *«Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas».* **Journal of Colloids and Surfaces**, **1987**, 3, 316-319.

Zhu00 **ZHURAVLEV L.T., FARLEN M.A.**, *«The surface chemistry of amorphous silica ».***Journal of Colloids and Surfaces**, **2000**, 173, 1-38.

Zho98 **ZHOU X.S., LU G.Q.**, *«Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study».* **Journal of Physics**, **1998**, 102, 1556-1561.

Zet77 **ZETTLEMOYER A.C., HSING H.H., «***Water on organosilane-treated silica gel by CP and MAS».* **Journal of Colloid Interface Science**, **1977**, 58, 263-274.

Zou08 **ZOUKRAMI F.**, *«Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in polypropylene».* **Journal of Polymer International**, **2008**, 57, 756-763.

RESUME

Le présent travail porte sur l'effet de l'incorporation d'une charge minérale brute et traitée sur les comportements mécaniques et morphologiques des systèmes composites. L'objectif est de combiner à la fois les avantages d'une charge renforçante et des particules de caoutchoucs. 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 des agents interfaciaux et des particules minérales modifiées en surface.

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 (PEBD/EPDM), (PP/EPDM) et de (PP/PEBD) initialement incompatibles et de particules de silice (SiO_2) nanométriques traitées par un organosilane (Silquest A-174). Le but étant d'étudier les relations entre la morphologie et les propriétés mécaniques des composites.

L'étude du dépôt de l'agent de couplage sur la surface de la silice a été faite par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF). La caractérisation a permis de mettre en évidence le traitement appliqué à la surface du solide .

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 présences en donnant des propriétés mécaniques supérieures a celles des mélanges purs.

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, Polyéthylène basse densité, nanocomposites, agents de couplage, compatibilisants, silice..

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(PEBD/EPDM), (PP/EPDM) and (PP/PEBD) . The objective is to combine at the same time the advantages of a reinforcing filler and rubber particles. 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 agents and mineral particles modified on the surface.

The investigation of the linking coupling agent on the particles of silica was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterisation has revealed the effect of the treatment applied to the surface of the solide. 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 compatibilisants 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, Polyethylene low density, nanocomposites, coupling agent, compatibilizers, silica.

ملخص:

يتعلق موضوع هذا البحث في تحضير مصفوفة مكونة في الأساس من متعدد الإيثيلين ذو كثافة منخفضة مع (EPDM) و متعدد البروبيلين مع (EPDM) مع إضافة السيليس (SiO2) الطبيعية والمعالجة بواسطة عامل الربط من نوع السيلان. الهدف من هذا البحث هو دراسة العلاقة بين المرفولوجيا و الخواص الميكانيكية للمصفوفات هذا من جهة و من جهة أخرى الحصول على مصفوفة ذات خواص ميكانيكية أقوى سواء من ناحية الصلابة أو من ناحية مقاومة الصدمات. الإستراتيجية تتمحور حول تحسين الانسجام باستعمال خواص الربط السطحية و جزيئات السيليس المعالجة سطحيا. تمت دراسة التجاذب بين عامل الربط و السيليس بواسطة التحليل الطيفي للأشعة الحمراء ذات تحويل فوري.

تحليل النتائج الكيميائية للمصفوفات أدى إلى نتائج تدل على أن العناصر تحسنت حيث أن إضافة السيليس المعالجة و غير المعالجة أدى الى تحسين صلابة المصفوفة غير أن إضافة خواص الربط أدى إلى تحسين مقاومة الصدمات بالمقارنة مع المزيج الأولي.

الدراسة المجهرية لجميع المصفوفات بينت أن هناك مرفولوجيا ضخمة حيث أن المكون الأصغر عبارة عن كريات صغيرة منتشرة في المكون الغالب. التحسين على مستوى الحد بين الجبهتين بواسطة عوامل الربط و السيليس المعالجة سطحيا تجسد عبر مرفولوجية رقيقة و منظمة على المستوى المجهري.

الكلمات المفتاحية : متعدد البروبيلين; متعدد الإيثيلين ذو كثافة منخفضة; السيليس;عامل الربط;المصفوفة.