REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET

DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

Présenté par :

Melle OUAHIBA BOURICHE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : **GENIE DES POLYMERES**

THEME :

Elaboration et Caractérisation de systèmes Modèles à Matrice Polymère Renforcée

Par Des Nanoparticules Minérales.

Devant le jury composé de :

Pr.D.BENACHOUR	**Professeur**	**Université de Sétif**	**Président**
Pr.N.HADDAOUI	**Professeur**	**Université de Sétif**	**Rapporteur**
Dr.R.DOUFNOUNE	**M.C**	**Université de Sétif**	**Examinateur**
Pr.M.T.BENANIBA	**Professeur**	**Université de Sétif**	**Examinateur**

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail à:

Mes chers père et mère que Dieu les protège de son aide, ses conseils

Et qui méritent tout le respect.

Mes chers frères : Massaud et son épouse, Sofiane et son épouse, Mouloud, Wahide, et Amire.

Toute ma famille de prés et de loin.

Qui est toujours prés de moi et qui ma aidée beaucoup. Hicham

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat ABBAS, Sétif.

Je tiens d'abord a remercié le bon Dieu, qui ma donnée la force pour accomplir ce modeste travail

Je remercie vivement le Professeur N. Haddaoui, directeur du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et qui m'a fait l'honneur d'avoir dirigé mon travail,

Je remercie vivement le professeur D.BENACHOUR, qui m'a fait l'honneur de présider le jury d'éxamen, et les membres de jury Mr M .T. BENANIBA et Melle R. Doufnoune pour leur participation au jury d'examen.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Dr R. Doufnoune sa disponibilité et son aide ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements vont également aux responsables des laboratoires du département génie des procédés.

Je remercie aussi Mr Rachid le chef de laboratoire de la cimenterie d'Ain El kebira

Je tiens aussi à remercier Mr chekroune pour son aide, et je remercie aussi Mlle Mariam de K-Plast,

Je tiens à dire particulièrement un grand merci à toute ma famille, particulièrement à Hicham.

Enfin à tous ceux ; qui de prés ou de loin ont rendu ce travail possible.

Résumé:

Le but de présent travail est l'élaboration et caractérisation de systèmes hybrides à matrice polymère renforcée par des nanoparticules minérales de silice (SiO_2) et d'étudier l'influence de la présence de cette charge et de son traitement superficiel par trois agents de traitement de type organozirconate (NZ12), l'oligomère d'oxyde d'éthylène (OEO) et l'acide stéarique (Ac.St) sur les propriétés mécaniques, rhéologiques, thermiques et spectroscopiques des nanocomposites à base de polyéthylène basse densité (PEBD).

La préparation des mélanges à été réalisée dans un mélangeur à deux cylindres. L'étude rhéologique nous a permis de connaître le comportement des nanocomposites .Les matériaux obtenus ont un comportement non Newtonien de type pseudo plastique. En effet, la viscosité augmente avec l'augmentation du taux de charge, diminue avec la température et la vitesse de cisaillement .En outre les propriétés mécaniques sont nettement améliorées à savoir une augmentation de la contrainte à la rupture, du module d'élasticité et de la dureté .L'augmentation est plus remarquable dans le cas ou la charge est traitée superficiellement par l'acide stéarique. L'étude thermique par DSC a permis de conclure que la charge n'affecte pas la température de fusion du polymère par contre elle affecte la cristallinité. En outre, les variations observées sur les taux de cristallinité déterminés par Rayon-X ont permis de conclure que la présence de la charge ainsi que son traitement affecte sensiblement la morphologie des matériaux.

Mot clé: nanocomposites, silice, traitement superficiel, agents traitants.

ملخص:

مدعم بجزيء (PEBD)الهدف من هذا العمل هو إعداد و إعطاء الميزات الخاصة للمجموعة هجين المكونة من تركيبة متعدد الايثيلين ذو الكثافة المنخفضة , ودراسة وجود هده الجزيات داخل البولمر, ومدى فاعلية المعالجة لهده الجزيات بمواد عضوية (SiO_2)معدني ذو صغر مفرط من نسبة نانو و هو السيليكا على الخصائص الريولوجية و الميكانيكية و (NZ12) , órgano ملح التيتان(OEO), وجزيء الأكسيد اثيلان(Ac.St)رباعية التكافؤ مثل حمض الستياريك الحرارية و الطيفية لهذه المركبات.

DSC تم تحضير هده المركبات على مستوى خلاط ذو اسطوانتين.وتمت الدراسة لهذه المركبات بواسطة ريومتر شعري (الضغط-التمدد مقاومة الصلابة) و على الترتيب.Rayon-Xو

الدراسة الريولوجية اظهرت أن المركبات ذات سلوك غير نيوتون نوع بسودو بلاستيك, و أن اللزوجة تزداد مع زيادة نسبة الشحنة وتقل بزيادة كل من درجة الحرارة و سرعة التمزق .كما يلاحظ تحسن واضح في كل من الاسترخاء الصدم والصلابة خاصة عندما تكون الشحنة معالجة سطحيا.ومن خلال منحنيات حيث أن Rayon-X, يمكن استنتاج أن إدخال الشحنة لا يؤثر على درجة الانصهار ,غير أنها تؤثر على التبلور,وهذا ما أثبتته الدراسة عن طريقDSC الشحنة لا تأثر على مرفلوجية البلمر.

الجزيء الرابط, المعالجة السطحية,الشحنة(السيليكا), نانومركب. :الكلمات المفتاحية

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Comparaison des propriétés physiques des silices.
Tableau I.2	Caractéristiques géométriques de différents renforts nanométriques et microniques.
Tableau II.1	Différentes propriétés du PEBD
Tableau II.2	Caractéristiques physiques de l'oxyde d'éthylène
Tableau II.3	Caractéristiques générales de l'acide stéarique
Tableau III.1	Composition chimique de la silice
Tableau III.2	Caractéristiques physiques de la silice
Tableau III.3	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/AC.ST (2%) à 170°C
Tableau III.4	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/ AC.ST (1%) à 170°C
Tableau III.5	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/OEO (1%) à 170°C
Tableau III.6	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/OEO (2%) à 170°C
Tableau III.7	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/ NZ12 (1%) à 170°C
Tableau III.8	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/NZ12 (2%) à 170°C
Tableau III.9	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/NZ12 (2%) à 160°C
Tableau III.10	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/NZ12 (1%) à 160°C
Tableau III.11	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/OEO (1%) à 160°C
Tableau III.12	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/OEO (2%) à 160°C
Tableau III.13	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/ Ac.St (2%) à 160°C
Tableau III.14	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/ Ac.St (1%) à 160°C
Tableau III.15	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/ Ac.St (1%) à 150°C
Tableau III.16	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/ Ac.St (2%) à 150°C
Tableau III.17	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/NZ12 (1%) à 150°C
Tableau III.18	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/NZ12 (2%) à 150°C
Tableau III.19	Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/OEO (1%) à 150°C

Tableau III.20 Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/OEO (2%) à 150°C

Tableau III.21 Résultats du test rhéologique (IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 2% d'OEO

Tableau III.22 Résultats du test rhéologique (IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 1% d'OEO

Tableau III.23 Résultats du test rhéologique (IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 1% d'NZ12

Tableau III.24 Résultats du test rhéologique (IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 2% d'NZ12

Tableau III.25 Résultats du test rhéologique (IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 1% d'Ac.St

Tableau III.26 Résultats du test rhéologique (IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 2% d'Ac.St

Tableau III.27 Caractéristiques mécaniques en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 non traités.

Tableau III.28 Caractéristiques mécaniques en traction des nanocomposites PEBD/SiO2 traités avec 1% de l'Ac.St

Tableau III.29 Caractéristiques mécaniques en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 traités avec 2% de l'Ac.St

Tableau III.30 Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 1% d'NZ12

Tableau III.31 Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'NZ12

Tableau III.32 Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'oligomère d'OEO

Tableau III.33 Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 1% d'oligomère d'OEO

Tableau III.34 Résultats comparatifs obtenus avec les mélanges formulés à partir de la charge traitée avec 1% d'agent traitant.

Tableau III.35 Résultats comparatifs obtenus avec les mélanges formulés à partir de la charge traitée avec 2% d'agent traitant.

Tableau III.36 Caractéristiques Thermique du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'oligomère d'Ac.St

Tableau III.37 Caractéristiques Thermique du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'oligomère d'OEO

Tableau III.38 Caractéristiques Thermique du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'oligomère d'NZ12

Tableau III.39 Caractéristiques structurales de la matrice pure et des systèmes nanocomposites traité avec 2% NZ12 par diffraction des rayons X.

Tableau III.40 Caractéristiques structurales des systèmes nanocomposites traité avec 2% Ac.st par diffraction des rayons X.

Tableau III.41 Caractéristiques structurales des systèmes nanocomposites traité avec 2% OEO par diffraction des rayons X.

PEBD/SiO_2/ Ac.St	V (mm/ min)	ΔP (kg/cm²)	$\tau \cdot 10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_w (sec^{-1})	$\mu_a \cdot 10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_w \cdot 10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/2	5	20	1,625	121,35	49,608	0,013	0,032	0.590
	10	80	6,5	242,7	99,216	0,026	0,065	
	15	102	8,2875	364,05	148,824	0,022	0,055	
	20	120	9,75	485,4	198,432	0,02	0,049	
	25	138	11,2125	606,75	248,040	0,018	0,045	
	30	150	12,1875	728,1	297,648	0,016	0,040	
	35	170	13,8125	849,45	347,256	0,016	0,039	
	40	240	19,5	970,8	396,865	0,020	0,049	
96/4/2	5	40	3,25	121,35	35,347	0,026	0,091	0.478
	10	100	8,125	242,7	70,695	0,033	0,114	
	15	122	9,9125	364,05	106,043	0,027	0,093	
	20	140	11,375	485,4	141,391	0,023	0,080	
	25	160	13	606,75	176,739	0,021	0,073	
	30	170	13,8125	728,1	212,087	0,018	0,065	
	35	180	14,625	849,45	247,435	0,017	0,059	
	40	240	19,5	970,8	282,782	0,020	0,068	
94/6/2	5	20	1,625	121,35	49,330	0,013	0,032	0,588
	10	100	8,125	242,7	98,660	0,033	0,082	
	15	130	10,562	364,05	147,990	0,029	0,071	
	20	162	13,162	485,4	197,320	0,027	0,066	
	25	180	14,625	606,75	246,651	0,024	0,059	
	30	190	15,437	728,1	295,981	0,021	0,052	
	35	210	17,062	849,45	345,311	0,020	0,049	
	40	240	19,5	970,8	394,641	0,020	0,049	
92/8/2	5	30	2,437	121,35	46,384	0,020	0,052	0,566
	10	110	8,937	242,7	92,769	0,036	0,096	
	15	140	11,375	364,05	139,154	0,031	0,081	
	20	172	13,975	485,4	185,539	0,028	0,075	
	25	190	15,437	606,75	231,923	0,025	0,066	

	30	210	17,062	728,1	278,308	0,023	0,061	
	35	220	17,875	849,45	324,693	0,021	0,055	
	40	240	19,5	970,8	371,078	0,020	0,052	
90/10/2	5	100	8,125	121,35	42,178	0,066	0,192	0.354
	10	130	10,562	242,7	84,356	0,043	0,125	
	15	150	12,187	364,05	126,535	0,033	0,096	
	20	170	13,812	485,4	168,713	0,028	0,081	
	25	190	15,437	606,75	210,892	0,025	0,073	
	30	216	17,55	728,1	253,070	0,024	0,069	
	35	230	18,687	849,45	295,249	0,021	0,063	
	40	242	19,662	970,8	337,427	0,020	0,058	

Tableau III.3: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/Ac.St à T=170°C.

PEBD/ SiO_2/Ac.St	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm^2)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
98/2/1	5	90	7,3125	121,35	29,695	0,060	0,246	0,428
	10	110	8,9375	242,7	59,390	0,036	0,150	
	15	130	10,5625	364,05	89,086	0,029	0,118	
	20	146	11,8625	485,4	118,781	0,024	0,099	
	25	160	13	606,75	148,477	0,021	0,087	
	30	174	14,1375	728,1	178,172	0,019	0,079	
	35	190	15,4375	849,45	207,868	0,018	0,074	
	40	200	16,25	970,8	237,563	0,016	0,068	
96/4/1	5	60	4,875	121,35	35,560	0,040	0,137	0,480
	10	100	8,125	242,7	71,121	0,033	0,114	
	15	120	9,75	364,05	106,682	0,026	0,091	

	20	138	11,2125	485,4	142,242	0,023	0,078	
	25	152	12,35	606,75	177,803	0,020	0,069	
	30	170	13,8125	728,1	213,364	0,018	0,064	
	35	182	14,7875	849,45	248,924	0,017	0,059	
	40	200	16,25	970,8	284,485	0,016	0,057	
94/6/1	5	40	3,25	121,35	39,372	0,026	0,082	0,511
	10	120	9,75	242,7	78,745	0,040	0,123	
	15	150	12,1875	364,05	118,117	0,033	0,103	
	20	180	14,625	485,4	157,490	0,030	0,092	
	25	190	15,4375	606,75	196,863	0,025	0,078	
	30	218	17,7125	728,1	236,235	0,024	0,074	
	35	226	18,3625	849,45	275,608	0,021	0,066	
	40	242	19,6625	970,8	314,986	0,020	0,062	
92/8/1	5	60	4,875	121,35	43,764	0,040	0,111	0,546
	10	112	9,1	242,7	87,528	0,037	0,103	
	15	158	12,8375	364,05	131,292	0,035	0,097	
	20	174	14,1375	485,4	175,056	0,0291	0,080	
	25	192	15,6	606,75	218,821	0,025	0,071	
	30	230	18,6875	728,1	262,584	0,025	0,071	
	35	218	17,7125	849,45	306,348	0,020	0,057	
	40	248	20,15	970,8	350,112	0,020	0,057	
90/10/1	5	120	9,75	121,35	26,039	0,080	0,374	0,393
	10	152	12,35	242,7	52,079	0,050	0,237	
	15	178	14,4625	364,05	78,118	0,039	0,185	
	20	200	16,25	485,4	104,158	0,033	0,156	
	25	220	17,875	606,75	130,197	0,029	0,137	
	30	234	19,0125	728,1	156,237	0,026	0,121	
	35	248	20,15	849,45	182,276	0,023	0,110	
	40	260	21,125	970,8	208,316	0,021	0,101	

Tableau III.4: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO2/Ac.St à T=170°C

Tableau III.5: résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/OEO àT=170°C

PEBD/ SiO_2/OEO	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/1	5	74	6,0125	121,35	26,975	0,049	0,222	0,402
	10	98	7,9625	242,7	53,950	0,032	0,147	
	15	110	8,9375	364,05	80,925	0,024	0,110	
	20	126	10,2375	485,4	107,900	0,021	0,094	
	25	140	11,375	606,75	134,875	0,018	0,084	
	30	162	13,1625	728,1	161,850	0,018	0,081	
	35	170	13,8125	849,45	188,825	0,016	0,073	
	40	200	16,25	970,8	215,801	0,016	0,075	
96/4/1	5	70	5,6875	121,35	38,742	0,046	0,146	0,506
	10	120	9,75	242,7	77,485	0,040	0,125	
	15	150	12,1875	364,05	116,228	0,033	0,104	
	20	179	14,54375	485,4	154,970	0,029	0,093	
	25	200	16,25	606,75	193,713	0,026	0,083	
	30	204	16,575	728,1	232,456	0,022	0,071	
	35	230	18,6875	849,45	271,198	0,021	0,068	
	40	220	17,875	970,8	309,941	0,018	0,057	
94/6/1	5	80	6,5	121,35	78,201	0,053	0,083	0,775
	10	102	8,2875	242,7	156,403	0,034	0,052	
	15	120	9,75	364,05	234,604	0,026	0,041	
	20	138	11,2125	485,4	312,806	0,023	0,035	
	25	150	12,1875	606,75	391,008	0,020	0,031	
	30	164	13,325	728,1	469,209	0,018	0,028	
	35	172	13,975	849,45	547,411	0,016	0,025	
	40	210	17,0625	970,8	625,613	0,017	0,027	
92/8/1	2	80	6,5	121,35	41,511	0,053	0,156	0,528
	10	106	8,6125	242,7	83,022	0,035	0,103	

	15	128	10,4	364,05	124,533	0,028	0,083	
	20	150	12,1875	485,4	166,044	0,025	0,073	
	25	176	14,3	606,75	207,556	0,023	0,068	
	30	190	15,4375	728,1	249,067	0,021	0,061	
	35	200	16,25	849,45	290,578	0,019	0,055	
	40	218	17,7125	970,8	332,089	0,018	0,053	
90/10/1	5	90	7,3125	121,35	27,670	0,060	0,264	0,4093
	10	104	8,45	242,7	55,340	0,034	0,152	
	15	140	11,375	364,05	83,011	0,031	0,137	
	20	156	12,675	485,4	110,681	0,026	0,114	
	25	174	14,1375	606,75	138,352	0,023	0,102	
	30	190	15,4375	728,1	166,022	0,021	0,092	
	35	200	16,25	849,45	193,693	0,019	0,083	
	40	210	17,0625	970,8	221,363	0,017	0,077	

Tableau III.6: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/OEO à T=170°C.

PEBD/ SiO_2 /OEO	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm^2)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
98/2/2	5	68	5,525	121,35	34,799	0,045	0,158	0,473
	10	100	8,125	242,7	69,598	0,033	0,116	
	15	126	10,2375	364,05	104,397	0,028	0,098	
	20	142	11,5375	485,4	139,196	0,023	0,082	
	25	160	13	606,75	173,995	0,021	0,074	
	30	170	13,8125	728,1	208,794	0,018	0,066	
	35	182	14,7875	849,45	243,594	0,017	0,060	
	40	194	15,7625	970,8	278,393	0,016	0,056	
96/4/2	5	50	4,0625	121,35	33,456	0,033	0,121	0,462
	10	100	8,125	242,7	66,913	0,033	0,121	
	15	120	9,75	364,05	100,370	0,026	0,097	
	20	140	11,375	485,4	133,827	0,023	0,084	
	25	152	12,35	606,75	167,284	0,020	0,073	
	30	164	13,325	728,1	200,741	0,018	0,066	

	35	180	14,625	849,45	234,198	0,017	0,062	
	40	190	15,4375	970,8	267,654	0,015	0,057	
94/6/2	5	40	3,25	121,35	35,147	0,026	0,092	0,476
	10	110	8,9375	242,7	70,294	0,036	0,127	
	15	146	11,8625	364,05	105,442	0,032	0,112	
	20	166	13,4875	485,4	140,589	0,027	0,095	
	25	182	14,7875	606,75	175,736	0,024	0,084	
	30	190	15,4375	728,1	210,884	0,021	0,073	
	35	204	16,575	849,45	246,031	0,019	0,067	
	40	214	17,3875	970,8	281,178	0,017	0,061	
PEBD/ SiO_2/NZ12	5	50	4,0625	121,35	35,242	0,033	0,115	
	10	120	9,75	242,7	70,484	0,040	0,138	
	V (mm/min)	**ΔP (kg/cm²)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
	15	132	12,35	364,05	105,726	0,033	0,116	
	20	152	12,35	485,4	140,969	0,025	0,087	0,477
92/8/2	5	64	5,2	121,35	36,217	0,042	0,143	
	25	190	15,4375	606,75	176,211	0,025	0,087	
	10	84	6,825	242,7	72,434	0,028	0,094	
	30	204	16,575	728,1	211,453	0,022	0,078	
	15	98	7,9625	364,05	108,651	0,021	0,073	
	35	220	17,875	849,45	246,695	0,021	0,072	
	20	110	8,9375	485,4	144,868	0,018	0,061	0,485
	40	230	18,6875	970,8	281,938	0,019	0,066	
	25	124	10,075	606,75	181,085	0,016	0,055	
98/2/1	5	80	6,5	121,35	28,186	0,053	0,230	
	30	138	11,2125	728,1	217,302	0,015	0,051	
	10	120	9,75	242,7	56,372	0,040	0,172	
	35	150	12,1875	849,45	253,519	0,014	0,048	
	15	142	11,5375	364,05	84,559	0,031	0,136	
	40	166	13,4875	970,8	289,736	0,013	0,046	
	20	160	13	485,4	112,745	0,026	0,115	0,414
90/10/2	5	78	6,3375	121,35	37,290	0,052	0,169	
	25	178	14,4625	606,75	140,931	0,023	0,102	
	10	94	7,6375	242,7	74,581	0,031	0,102	
	30	190	15,4375	728,1	169,118	0,021	0,091	
	15	112	9,1	364,05	111,872	0,024	0,081	
	35	200	16,25	849,45	197,304	0,019	0,082	
	20	126	10,2375	485,4	149,163	0,021	0,068	
96/4/1	40	219	17,79375	970,8	225,491	0,018	0,078	
	25	142	11,5375	606,75	186,454	0,019	0,061	
	30	150	12,1875	728,1	223,745	0,016	0,054	0,494
	35	164	13,325	849,45	261,036	0,015	0,051	
	40	176	14,3	970,8	298,327	0,014	0,047	
94/6/1	5	74	6,0125	121,35	32,161	0,049	0,186	0,450
	10	100	8,125	242,7	64,323	0,033	0,126	
	15	118	9,5875	364,05	96,484	0,026	0,099	

Tableau III.7: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/NZ12 à T=170°C

	20	134	10,8875	485,4	128,646	0,022	0,084	
	25	154	12,5125	606,75	160,808	0,020	0,077	
	30	168	13,65	728,1	192,969	0,018	0,070	
	35	180	14,625	849,45	225,131	0,017	0,064	
	40	194	15,7625	970,8	257,293	0,016	0,061	
92/8/1	5	80	6,5	121,35	27,438	0,053	0,236	0,407
	10	120	9,75	242,7	54,8766	0,040	0,177	
	15	144	11,7	364,05	82,3143	0,032	0,142	
	20	160	13	485,4	109,752	0,026	0,118	
	25	175	14,21875	606,75	137,190	0,023	0,103	
	30	190	15,4375	728,1	164,628	0,021	0,093	
	35	200	16,25	849,45	192,066	0,019	0,084	
	40	210	17,0625	970,8	219,504	0,017	0,077	
90/10/1	5	60	4,875	121,35	38,675	0,040	0,126	0,506
	10	120	9,75	242,7	77,350	0,040	0,126	
	15	150	12,1875	364,05	116,025	0,033	0,105	
	20	178	14,4625	485,4	154,701	0,029	0,093	
	25	200	16,25	606,75	193,376	0,026	0,084	
	30	210	17,0625	728,1	232,051	0,023	0,073	
	35	225	18,28125	849,45	270,727	0,021	0,067	
	40	232	18,85	970,8	309,402	0,019	0,060	

Tableau III.8: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/NZ12 à T=170°C.

PEBD/ SiO_2/NZ12	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm²)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
98/2/2	5	90	7,3125	121,35	33,879	0,060	0,215	0,465
	10	120	9,75	242,7	67,758	0,040	0,143	
	15	144	11,7	364,05	101,637	0,032	0,115	
	20	164	13,325	485,4	135,517	0,027	0,098	
	25	180	14,625	606,75	169,396	0,024	0,086	
	30	190	15,4375	728,1	203,275	0,021	0,075	
	35	210	17,0625	849,45	237,155	0,020	0,071	

	40	218	17,7125	970,8	271,034	0,018	0,065	
96/4/2	5	40	3,25	121,35	40,0738	0,026	0,081	0,517
	10	92	7,475	242,7	80,146	0,030	0,093	
	15	104	8,45	364,05	120,220	0,023	0,070	
	20	130	10,5625	485,4	160,293	0,021	0,065	
	25	144	11,7	606,75	200,366	0,019	0,058	
	30	160	13	728,1	240,440	0,017	0,0549	
	35	170	13,8125	849,45	280,513	0,016	0,049	
	40	180	14,625	970,8	320,586	0,015	0,045	
94/6/2	5	30	2,4375	121,35	44,112	0,020	0,055	0,549
	10	90	7,3125	242,7	88,225	0,030	0,082	
	15	120	9,75	364,05	132,337	0,026	0,073	
	20	140	11,375	485,4	176,450	0,023	0,064	
	25	152	12,35	606,75	220,563	0,020	0,055	
	30	172	13,975	728,1	264,675	0,019	0,052	
	35	180	14,625	849,45	308,788	0,017	0,047	
	40	190	15,4375	970,8	352,900	0,015	0,043	
92/8/2	5	60	4,875	121,35	31,656	0,040	0,153	0,446
	10	110	8,9375	242,7	63,313	0,036	0,141	
	15	130	10,5625	364,05	94,970	0,029	0,111	
	20	152	12,35	485,4	126,626	0,025	0,097	
	25	160	13	606,75	158,283	0,021	0,082	
	30	184	14,95	728,1	189,940	0,020	0,078	
	35	190	15,4375	849,45	221,596	0,018	0,069	
	40	206	16,7375	970,8	253,253	0,017	0,066	
90/10/2	5	80	6,5	121,35	36,445	0,053	0,178	0,487
	10	110	8,9375	242,7	72,890	0,036	0,122	
	15	130	10,5625	364,05	109,336	0,029	0,096	
	20	150	12,1875	485,4	145,781	0,025	0,083	
	25	170	13,8125	606,75	182,227	0,022	0,075	
	30	184	14,95	728,1	218,672	0,020	0,068	
	35	200	16,25	849,45	255,117	0,019	0,063	

	40	210	17,0625	970,8	291,563	0,01	0,058	

Tableau III.9: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/NZ12 à 160°C.

PEBD/ SiO_2/NZ12	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/2	10	80	6,5	242,7	84,844	0,026	0,076	0,5361
	15	120	9,75	364,05	127,267	0,026	0,076	
	20	140	11,375	485,4	169,689	0,023	0,067	
	25	160	13	606,75	212,112	0,021	0,061	
	30	172	13,975	728,1	254,534	0,019	0,054	
	35	190	15,4375	849,45	296,957	0,018	0,051	
	40	206	16,7375	970,8	339,379	0,017	0,049	
96/4/2	5	80	6,5	121,35	36,766	0,053	0,176	0,4904
	10	112	9,1	242,7	73,532	0,037	0,123	
	15	140	11,375	364,05	110,299	0,031	0,103	
	20	160	13	485,4	147,065	0,026	0,088	
	25	180	14,625	606,75	183,832	0,024	0,079	
	30	190	15,4375	728,1	220,598	0,021	0,069	
	35	210	17,0625	849,45	257,365	0,020	0,066	
	40	224	18,2	970,8	294,131	0,018	0,061	
94/6/2	5	90	7,3125	121,35	32,844	0,060	0,222	0,456
	10	125	10,15625	242,7	65,689	0,041	0,154	
	15	150	12,1875	364,05	98,534	0,033	0,123	
	20	172	13,975	485,4	131,379	0,028	0,106	
	25	190	15,4375	606,75	164,224	0,025	0,094	
	30	208	16,9	728,1	197,069	0,023	0,085	
	35	220	17,875	849,45	229,914	0,021	0,077	
	40	238	19,3375	970,8	262,758	0,019	0,073	
92/8/2	10	94	7,6375	242,7	108,527	0,031	0,070	0,623

	15	130	10,5625	364,05	162,791	0,029	0,064	
	20	150	12,1875	485,4	217,054	0,025	0,056	
	25	170	13,8125	606,75	271,318	0,022	0,050	
	30	190	15,4375	728,1	325,582	0,021	0,047	
	35	210	17,0625	849,45	379,845	0,020	0,044	
	40	220	17,875	970,8	434,109	0,018	0,041	
90/10/2	5	60	4,875	121,35	38,610	0,040	0,126	0,505
	10	100	8,125	242,7	77,220	0,033	0,105	
	15	126	10,2375	364,05	115,831	0,028	0,088	
	20	144	11,7	485,4	154,441	0,024	0,075	
	25	160	13	606,75	193,052	0,021	0,067	
	30	172	13,975	728,1	231,662	0,019	0,060	
	35	184	14,95	849,45	270,272	0,017	0,055	
	40	196	15,925	970,8	308,883	0,016	0,051	

Tableau III.10: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/NZ12 à 160°C.

PEBD/ SiO_2/NZ12	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm²)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
98/2/1	5	60	4,875	121,35	38,610	0,040	0,126	0,505
	10	100	8,125	242,7	77,220	0,033	0,105	
	15	126	10,2375	364,05	115,831	0,028	0,088	
	20	144	11,7	485,4	154,441	0,024	0,075	
	25	160	13	606,75	193,052	0,021	0,067	
	30	172	13,975	728,1	231,662	0,019	0,060	
	35	184	14,95	849,45	270,272	0,017	0,055	
	40	196	15,925	970,8	308,883	0,016	0,051	
96/4/1	5	72	5,85	121,35	42,428	0,048	0,137	0,536
	10	96	7,8	242,7	84,857	0,032	0,091	
	15	114	9,2625	364,05	127,286	0,025	0,072	
	20	128	10,4	485,4	169,715	0,021	0,061	
	25	140	11,375	606,75	212,144	0,018	0,053	
	30	156	12,675	728,1	254,573	0,017	0,049	

	35	166	13,4875	849,45	297,002	0,015	0,045	
	40	180	14,625	970,8	339,431	0,015	0,043	
94/6/1	5	100	8,125	121,35	40,720	0,066	0,199	0,522
	10	140	11,375	242,7	81,441	0,046	0,139	
	15	164	13,325	364,05	122,162	0,036	0,109	
	20	186	15,1125	485,4	162,883	0,031	0,092	
	25	202	16,4125	606,75	203,604	0,027	0,080	
	30	220	17,875	728,1	244,325	0,024	0,073	
	35	236	19,175	849,45	285,046	0,022	0,067	
	40	250	20,3125	970,8	325,767	0,020	0,062	
92/8/1	5	70	5,6875	121,35	30,876	0,046	0,184	0,439
	10	120	9,75	242,7	61,753	0,040	0,157	
	15	150	12,1875	364,05	92,630	0,033	0,131	
	20	170	13,8125	485,4	123,507	0,028	0,111	
	25	180	14,625	606,75	154,384	0,024	0,094	
	30	200	16,25	728,1	185,261	0,022	0,087	
	35	210	17,0625	849,45	216,138	0,020	0,078	
	40	220	17,875	970,8	247,015	0,018	0,072	
90/10/1	5	60	4,875	121,35	34,855	0,040	0,139	0,474
	10	120	9,75	242,7	69,710	0,040	0,139	
	15	140	11,375	364,05	104,565	0,031	0,108	
	20	160	13	485,4	139,420	0,026	0,093	
	25	170	13,8125	606,75	174,275	0,022	0,079	
	30	200	16,25	728,1	209,130	0,022	0,077	
	35	220	17,875	849,45	243,985	0,021	0,073	
	40	230	18,6875	970,8	278,841	0,019	0,067	

<u>Tableau III.11</u>: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/OEO à 160°C.

PEBD/ SiO_2/OEO	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm^2)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
	5	64	5,2	121,35	55,677	0,042	0,093	0,633
	10	80	6,5	242,7	111,354	0,026	0,058	

98/2/1	15	72	5,85	364,05	167,031	0,016	0,035	
	20	106	8,6125	485,4	222,708	0,017	0,038	
	25	118	9,5875	606,75	278,385	0,015	0,034	
	30	124	10,075	728,1	334,063	0,013	0,030	
	35	180	14,625	849,45	389,740	0,017	0,037	
	40	196	15,925	970,8	308,883	0,016	0,051	
96/4/1	5	80	6,5	121,35	25,388	0,053	0,256	0,387
	10	120	9,75	242,7	50,777	0,040	0,192	
	15	140	11,375	364,05	76,165	0,031	0,149	
	20	158	12,8375	485,4	101,554	0,026	0,126	
	25	172	13,975	606,75	126,942	0,023	0,110	
	30	184	14,95	728,1	152,331	0,020	0,098	
	35	194	15,7625	849,45	177,720	0,018	0,088	
	40	204	16,575	970,8	203,108	0,017	0,081	
94/6/1	5	90	7,3125	121,35	28,698	0,060	0,254	0,419
	10	120	9,75	242,7	57,396	0,040	0,169	
	15	142	11,5375	364,05	86,094	0,031	0,134	
	20	160	13	485,4	114,792	0,026	0,113	
	25	178	14,4625	606,75	143,490	0,023	0,100	
	30	190	15,4375	728,1	172,189	0,021	0,089	
	35	202	16,4125	849,45	200,887	0,019	0,081	
	40	210	17,0625	970,8	229,585	0,017	0,074	
92/8/1	5	90	7,3125	121,35	27,570	0,060	0,265	0,408
	10	120	9,75	242,7	55,141	0,040	0,176	
	15	140	11,375	364,05	82,712	0,031	0,137	
	20	150	12,1875	485,4	110,283	0,025	0,110	
	25	172	13,975	606,75	137,8541	0,023	0,101	
	30	184	14,95	728,1	165,425	0,020	0,090	
	35	202	16,4125	849,45	192,996	0,019	0,085	
	40	210	17,0625	970,8	220,567	0,017	0,077	
90/10/1	5	100	8,125	121,35	25,785	0,066	0,315	0,391
	10	128	10,4	242,7	51,570	0,042	0,201	

	15	150	12,1875	364,05	77,355	0,033	0,157	
	20	166	13,4875	485,4	103,140	0,027	0,130	
	25	184	14,95	606,75	128,925	0,024	0,115	
	30	200	16,25	728,1	154,711	0,022	0,105	
	35	206	16,7375	849,45	180,496	0,019	0,092	
	40	220	17,875	970,8	206,281	0,018	0,086	

Tableau III.12: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/OEO à 160°C.

PEBD/ SiO_2/OEO	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/2	5	78	6,337	121,35	29,340	0,052	0,216	0,425
	10	102	8,287	242,7	58,680	0,034	0,141	
	15	120	9,755	364,05	88,020	0,026	0,110	
	20	136	11,054	485,4	117,3605	0,022	0,094	
	25	150	12,187	606,75	146,700	0,020	0,083	
	30	160	13.555	728,1	176,040	0,017	0,073	
	35	172	13,975	849,45	205,380	0,016	0,068	
	40	190	15,437	970,8	234,720	0,015	0,065	
96/4/2	5	20	1,625	121,35	34,097	0,013	0,047	0,467
	10	100	8,125	242,7	68,194	0,033	0,119	
	15	120	9,75	364,05	102,291	0,026	0,095	
	20	138	11,212	485,4	136,388	0,023	0,082	
	25	154	12,512	606,75	170,486	0,020	0,073	
	30	168	13,654	728,1	204,583	0,018	0,066	
	35	178	14,462	849,45	238,680	0,017	0,060	
	40	190	15,437	970,8	272,777	0,015	0,056	
94/6/2	5	50	4,0625	121,35	36,457	0,033	0,111	0,487
	10	100	8,125	242,7	72,914	0,033	0,111	
	15	120	9,755	364,05	109,372	0,026	0,089	
	20	144	11,755	485,4	145,829	0,024	0,080	
	25	160	13.555	606,75	182,286	0,021	0,071	
	30	170	13,8125	728,1	218,744	0,018	0,063	

	35	182	14,7875	849,45	255,201	0,017	0,057	
	40	192	15,655	970,8	291,658	0,016	0,053	
92/8/2	5	90	7,3125	121,35	28,213	0,060	0,259	0,445
	10	120	9,755	242,7	56,427	0,040	0,172	
	15	140	11,375	364,05	84,641	0,031	0,134	
	20	160	13.555	485,4	112,855	0,026	0,115	
	25	174	14,1375	606,75	141,069	0,023	0,100	
	30	190	15,4375	728,1	169,283	0,021	0,091	
	35	200	16,25	849,45	197,497	0,019	0,082	
	40	210	17,0625	970,8	225,711	0,017	0,075	
90/10/2	5	80	6,555	121,35	28,089	0,053	0,231	0,413
	10	125	10,156	242,7	56,178	0,041	0,180	
	15	154	12,5125	364,05	84,267	0,034	0,148	
	20	170	13,812	485,4	112,356	0,028	0,122	
	25	190	15,437	606,75	140,445	0,025	0,109	
	30	200	16,255	728,1	168,535	0,022	0,096	
	35	210	17,062	849,45	196,624	0,020	0,086	
	40	220	17,875	970,8	224,713	0,018	0,079	

Tableau III.13: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/ Ac.St à 160°C.

PEBD/ SiO_2/Ac.St	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/2	5	60	4,875	121,35	46,098	0,040	0,105	0,564
	10	80	6,5	242,7	92,196	0,026	0,070	
	15	100	8,125	364,05	138,294	0,022	0,058	
	20	112	9,1	485,4	184,393	0,018	0,049	
	25	130	10,5625	606,75	230,491	0,017	0,045	
	30	140	11,375	728,1	276,589	0,015	0,041	
	35	170	13,8125	849,45	322,688	0,016	0,042	
	40	186	15,1125	970,8	368,786	0,015	0,040	
96/4/2	5	60	4,875	121,35	36,596	0,040	0,133	
	10	90	7,3125	242,7	73,193	0,030	0,099	

	15	120	9,75	364,05	109,790	0,026	0,088	0,488
	20	134	10,8875	485,4	146,387	0,022	0,074	
	25	146	11,8625	606,75	182,984	0,019	0,064	
	30	159	12,91875	728,1	219,581	0,017	0,058	
	35	170	13,8125	849,45	256,177	0,016	0,053	
	40	180	14,625	970,8	292,774	0,015	0,049	
94/6/2	5	88	7,15	121,35	29,266	0,058	0,244	0,424
	10	112	9,1	242,7	58,533	0,037	0,155	
	15	134	10,8875	364,05	87,800	0,029	0,124	
	20	150	12,1875	485,4	117,067	0,025	0,104	
	25	166	13,4875	606,75	146,334	0,022	0,092	
	30	180	14,625	728,1	175,601	0,020	0,083	
	35	190	15,4375	849,45	204,868	0,018	0,075	
	40	200	16,25	970,8	234,135	0,016	0,069	
92/8/2	5	90	7,3125	121,35	28,989	0,060	0,252	0,4218
	10	120	9,75	242,7	57,979	0,040	0,168	
	15	142	11,5375	364,05	86,969	0,031	0,132	
	20	162	13,1625	485,4	115,959	0,027	0,113	
	25	180	14,625	606,75	144,949	0,024	0,100	
	30	192	15,6	728,1	173,939	0,021	0,089	
	35	201	16,33125	849,45	202,929	0,019	0,080	
	40	218	17,7125	970,8	231,919	0,018	0,076	
90/10/2	5	80	6,5	121,35	27,959	0,053	0,232	0,412
	10	126	10,2375	242,7	55,918	0,042	0,183	
	15	150	12,1875	364,05	83,878	0,033	0,145	
	20	170	13,8125	485,4	111,837	0,028	0,123	
	25	186	15,1125	606,75	139,797	0,024	0,108	
	30	200	16,25	728,1	167,756	0,022	0,096	
	35	210	17,0625	849,45	195,716	0,020	0,087	
	40	220	17,875	970,8	223,675	0,018	0,079	

Tableau III.14: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/ Ac.St à 160°C.

PEBD/ SiO_2/Ac.St	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/1	5	78	6,3375	121,35	22,974	0,052	0,275	0,362
	10	108	8,775	242,7	45,948	0,036	0,190	
	15	124	10,075	364,05	68,922	0,027	0,146	
	20	138	11,2125	485,4	91,897	0,023	0,122	
	25	150	12,1875	606,75	114,871	0,020	0,106	
	30	160	13.555	728,1	137,845	0,017	0,094	
	35	170	13,8125	849,45	160,820	0,016	0,085	
	40	184	14,95	970,8	183,794	0,015	0,081	
96/4/1	5	92	7,475	121,35	22,933	0,061	0,325	0,362
	10	122	9,9125	242,7	45,867	0,040	0,216	
	15	144	11,7	364,05	68,801	0,032	0,170	
	20	160	13	485,4	91,735	0,026	0,141	
	25	172	13,975	606,75	114,669	0,023	0,121	
	30	184	14,95	728,1	137,603	0,020	0,108	
	35	192	15,6	849,45	160,536	0,018	0,097	
	40	204	16,575	970,8	183,470	0,017	0,090	
94/6/1	5	90	7,3125	121,35	26,468	0,060	0,276	0,397
	10	118	9,5875	242,7	52,936	0,039	0,181	
	15	138	11,2125	364,05	79,405	0,030	0,141	
	20	154	12,5125	485,4	105,873	0,025	0,118	
	25	170	13,8125	606,75	132,342	0,022	0,104	
	30	182	14,7875	728,1	158,810	0,020	0,093	
	35	194	15,7625	849,45	185,279	0,018	0,085	
	40	206	16,7375	970,8	211,747	0,017	0,079	
92/8/1	5	96	7,8	121,35	24,327	0,064	0,320	0,376
	10	130	10,5625	242,7	48,654	0,043	0,217	
	15	150	12,1875	364,05	72,981	0,033	0,166	
	20	166	13,4875	485,4	97,309	0,027	0,138	
	25	182	14,7875	606,75	121,636	0,024	0,121	
	30	196	15,925	728,1	145,963	0,021	0,109	

	35	208	16,9	849,45	170,290	0,019	0,099	
	40	220	17,875	970,8	194,618	0,018	0,091	
90/10/1	5	100	8,125	121,35	36,678	0,066	0,221	0,489
	10	138	11,2125	242,7	73,356	0,046	0,152	
	15	176	14,3	364,05	110,034	0,039	0,129	
	20	200	16,25	485,4	146,712	0,033	0,110	
	25	220	17,875	606,75	183,390	0,029	0,097	
	30	240	19,5	728,1	220,068	0,026	0,088	
	35	258	20,9625	849,45	256,746	0,024	0,081	
	40	260	21,125	970,8	293,424	0,021	0,071	

Tableau III.15: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/ Ac.St à T=150°C.

PEBD/ SiO_2/AC.St	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/1	5	100	8,125	121,35	26,660	0,066	0,304	0,399
	10	128	10,4	242,7	53,321	0,042	0,195	
	15	150	12,1875	364,05	79,982	0,033	0,152	
	20	170	13,8125	485,4	106,643	0,028	0,129	
	25	184	14,95	606,75	133,304	0,024	0,112	
	30	200	16,25	728,1	159,965	0,022	0,101	
	35	210	17,0625	849,45	186,626	0,020	0,091	
	40	230	18,6875	970,8	213,287	0,019	0,087	
96/4/1	5	100	8,125	121,35	31,166	0,066	0,260	0,441
	10	140	11,375	242,7	62,332	0,046	0,182	
	15	168	13,65	364,05	93,499	0,037	0,145	
	20	190	15,4375	485,4	124,665	0,031	0,123	
	25	210	17,0625	606,75	155,832	0,028	0,109	
	30	230	18,6875	728,1	186,998	0,025	0,099	
	35	242	19,6625	849,45	218,165	0,023	0,090	
	40	250	20,3125	970,8	249,331	0,020	0,081	
94/6/1	5	100	8,125	121,35	31,071	0,066	0,261	0,440
	10	146	11,8625	242,7	62,142	0,048	0,190	

	15	174	14,1375	364,05	93,213	0,038	0,151	
	20	194	15,7625	485,4	124,285	0,032	0,126	
	25	220	17,875	606,75	155,356	0,029	0,115	
	30	240	19,5	728,1	186,427	0,026	0,104	
	35	250	20,3125	849,45	217,499	0,023	0,093	
	40	254	20,6375	970,8	248,570	0,021	0,083	
92/8/1	5	120	9,75	121,35	29,068	0,080	0,335	0,488
	10	150	12,1875	242,7	58,136	0,050	0,209	
	15	180	14,625	364,05	87,204	0,040	0,167	
	20	210	17,0625	485,4	116,272	0,035	0,146	
	25	226	18,3625	606,75	145,340	0,030	0,126	
	30	240	19,5	728,1	174,409	0,026	0,111	
	35	254	20,6375	849,45	203,477	0,024	0,101	
	40	268	21,775	970,8	232,545	0,022	0,093	
90/10/1	5	100	8,125	121,35	36,587	0,066	0,222	0,488
	10	140	11,375	242,7	73,174	0,046	0,155	
	15	180	14,625	364,05	109,761	0,040	0,133	
	20	210	17,0625	485,4	146,349	0,035	0,116	
	25	230	18,6875	606,75	182,936	0,030	0,102	
	30	244	19,825	728,1	219,523	0,027	0,090	
	35	260	21,125	849,45	256,111	0,024	0,082	
	40	270	21,9375	970,8	292,698	0,022	0,074	

Tableau III.16: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/ Ac.St à 150°C.

PEBD/ SiO_2/AC.St	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/2	5	100	8,125	121,35	31,719	0,066	0,256	0,446
	10	130	10,5625	242,7	63,438	0,043	0,166	
	15	160	13	364,05	95,157	0,035	0,136	
	20	180	14,625	485,4	126,876	0,030	0,115	
	25	200	16,25	606,75	158,595	0,026	0,102	
	30	212	17,225	728,1	190,315	0,023	0,090	

	35	230	18,687	849,45	222,034	0,021	0,084	
	40	250	20,3125	970,8	253,753	0,020	0,080	
96/4/2	5	94	7,6375	121,35	33,114	0,062	0,230	0,459
	10	130	10,5625	242,7	66,228	0,043	0,159	
	15	152	12,35	364,05	99,342	0,033	0,124	
	20	178	14,4625	485,4	132,457	0,029	0,109	
	25	200	16,25	606,75	165,571	0,026	0,098	
	30	210	17,0625	728,1	198,685	0,023	0,085	
	35	230	18,6875	849,45	231,800	0,021	0,080	
	40	246	19,9875	970,8	264,914	0,020	0,075	
94/6/2	5	110	8,9375	121,35	26,280	0,073	0,340	0,395
	10	154	12,5125	242,7	52,561	0,051	0,238	
	15	182	14,7875	364,05	78,842	0,040	0,187	
	20	210	17,0625	485,4	105,122	0,035	0,162	
	25	225	18,28125	606,75	131,403	0,030	0,139	
	30	242	19,6625	728,1	157,684	0,027	0,124	
	35	250	20,3125	849,45	183,965	0,023	0,110	
	40	260	21,125	970,8	210,245	0,021	0,100	
92/8/2	5	110	8,9375	121,35	29,724	0,073	0,300	0,428
	10	144	11,7	242,7	59,449	0,048	0,196	
	15	170	13,8125	364,05	89,174	0,037	0,154	
	20	190	15,4375	485,4	118,898	0,031	0,129	
	25	200	16,25	606,75	148,623	0,026	0,109	
	30	234	19,0125	728,1	178,348	0,026	0,106	
	35	248	20,15	849,45	208,072	0,023	0,096	
	40	256	20,8	970,8	237,797	0,021	0,087	
90/10/2	5	130	10,5625	121,35	23,249	0,087	0,454	0,365
	10	164	13,325	242,7	46,499	0,054	0,286	
	15	200	16,25	364,05	69,748	0,044	0,232	
	20	220	17,875	485,4	92,998	0,036	0,192	
	25	240	19,5	606,75	116,24	0,032	0,167	
	30	250	20,3125	728,1	139,497	0,027	0,145	

	35	260	21,125	849,45	162,747	0,024	0,129	
	40	280	22,75	970,8	185,997	0,023	0,122	

Tableau III.17: Résultats expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/NZ12 à T=150°C

PEBD/ SiO_2/NZ12	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/1	5	90	7,312	121,35	29,439	0,060	0,248	0,425
	10	150	12,187	242,7	58,878	0,050	0,206	
	15	180	14,625	364,05	88,317	0,040	0,165	
	20	206	16,737	485,4	117,757	0,034	0,142	
	25	226	18,362	606,75	147,196	0,030	0,124	
	30	242	19,662	728,1	176,635	0,027	0,111	
	35	254	20,637	849,45	206,074	0,024	0,100	
	40	262	21,287	970,8	235,514	0,021	0,090	
96/4/1	5	100	8,125	121,35	30,088	0,066	0,270	0,431
	10	140	11,375	242,7	60,177	0,046	0,189	
	15	166	13,487	364,05	90,266	0,037	0,149	
	20	190	15,437	485,4	120,354	0,031	0,128	
	25	206	16,737	606,75	150,443	0,027	0,111	
	30	226	18,362	728,1	180,532	0,025	0,101	
	35	240	19,522	849,45	210,621	0,022	0,092	
	40	250	20,312	970,8	240,709	0,020	0,084	
94/6/1	5	90	7,312	121,35	0	0,060	#DIV/0!	0,457
	10	130	10,562	242,7	65,803	0,043	0,160	
	15	158	12,837	364,05	98,704	0,035	0,130	
	20	178	14,46251	485,4	131,606	0,029	0,109	
	25	200	16,255	606,75	164,501	0,026	0,098	
	30	216	17,556	728,1	197,409	0,024	0,088	

	35	230	18,687	849,45	230,311	0,021	0,081	
	40	244	19,825	970,8	263,213	0,020	0,075	
92/8/1	5	96	7,877	121,35	32,601	0,064	0,239	0,454
	10	122	9,912	242,7	65,202	0,040	0,152	
	15	148	12,025	364,05	97,803	0,033	0,122	
	20	170	13,812	485,4	130,405	0,028	0,105	
	25	180	14,625	606,75	163,006	0,024	0,089	
	30	200	16,254	728,1	195,607	0,022	0,083	
	35	220	17,875	849,45	228,209	0,021	0,078	
	40	230	18,687	970,8	260,810	0,019	0,071	
90/10/1	5	90	7,312	121,35	33,782	0,060	0,216	0,464
	10	120	9,758	242,7	67,565	0,040	0,144	
	15	144	11,769	364,05	101,347	0,032	0,115	
	20	162	13,162	485,4	135,1301	0,027	0,092	
	25	180	14,625	606,75	168,913	0,024	0,086	
	30	194	15,762	728,1	202,695	0,021	0,07	
	35	220	17,875	849,45	236,478	0,021	0,075	
	40	230	18,687	970,8	270,261	0,019	0,069	

Tableau III.18: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/NZ12 à T=150°C

PEBD/ SiO_2/NZ12	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm²)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
98/2/2	5	98	7,962	121,35	31,378	0,065	0,253	0,443
	10	124	10,075	242,7	62,756	0,041	0,160	
	15	144	11,7	364,05	94,135	0,032	0,124	
	20	166	13,487	485,4	125,513	0,027	0,107	
	25	180	14,625	606,75	156,891	0,024	0,093	
	30	200	16,25	728,1	188,270	0,022	0,086	
	35	216	17,555	849,45	219,648	0,020	0,079	
	40	230	18,68	970,8	251,026	0,019	0,0749	
96/4/2	5	83	6,743	121,35	35,670	0,055	0,189	
	10	120	9,75	242,7	71,340	0,040	0,136	

	15	140	11,375	364,05	107,010	0,031	0,106	0,407
	20	164	13,325	485,4	142,681	0,027	0,093	
	25	180	14,625	606,75	178,351	0,024	0,082	
	30	200	16,25	728,1	214,02	0,022	0,075	
	35	219	17,793	849,45	249,692	0,020	0,071	
	40	230	18,687	970,8	285,362	0,019	0,065	
94/6/2	5	120	9,756	121,35	27,518	0,080	0,354	0,481
	10	150	12,187	242,7	55,0371	0,050	0,221	
	15	180	14,625	364,05	82,555	0,040	0,177	
	20	206	16,737	485,4	110,074	0,034	0,152	
	25	220	17,875	606,75	137,592	0.033	0,129	
	30	238	19,337	728,1	165,111	0.028	0,117	
	35	250	20,312	849,45	192,630	0,023	0,105	
	40	260	21,125	970,8	220,148	0,021	0,095	
92/8/2	5	110	8,937	121,35	29,817	0,073	0,299	0,429
	10	150	12,187	242,7	59,635	0,050	0,204	
	15	180	14,625	364,05	89,453	0,040	0,163	
	20	204	16,575	485,4	119,271	0,034	0,138	
	25	224	18,299	606,75	149,089	0,029	0,122	
	30	240	19,533	728,1	178,907	0,026	0,108	
	35	258	20,962	849,45	208,725	0,024	0,1001	
	40	268	21,775	970,8	238,543	0,022	0,091	
90/10/2	5	124	10,075	121,35	28,908	0,083	0,348	0,421
	10	160	13	242,7	57,817	0,053	0,2242	
	15	172	13,975	364,05	86,725	0,038	0,161	
	20	210	17,0625	485,4	115,634	0,035	0,147	
	25	230	18,6875	606,75	144,542	0,0301	0,129	
	30	250	20,3125	728,1	173,451	0,027	0,117	
	35	260	21,125	849,45	202,360	0.033	0,104393 12	
	40	272	22,1	970,8	231,2686	0.028	0,095	

Tableau III.19: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/OEO à T=150°C

PEBD/ SiO_2/OEO	V (mm/min)	ΔP (kg/cm^2)	$\tau.10^{-5}$ (Pa)	γ_a (sec^{-1})	γ_c (sec^{-1})	$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)	$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)	n
98/2/1	5	108	8,775	121,35	31,158	0,072	0,281	0,441
	10	122	9,912	242,7	62,31	0,040	0,159	
	15	150	12,187	364,05	93,476	0,033	0,130	
	20	170	13,812	485,4	124,631	0,028	0,110	
	25	180	14,625	606,75	155,793	0,024	0,093	
	30	200	16,255	728,1	186,952	0,02	0,086	
	35	216	17,555	849,45	218,111	0,020	0,0806	
	40	230	18,687	970,8	249,269	0,019	0,074	
96/4/1	5	84	6,825	121,35	29,466	0,056	0,231	0,426
	10	130	10,562	242,7	58,932	0,043	0,179	
	15	154	12,51	364,05	88,3988	0,034	0,141	
	20	170	13,812	485,4	117,865	0,028	0,117	
	25	190	15,437	606,75	147,331	0,025	0,104	
	30	210	17,062	728,1	176,797	0,023	0,096	
	35	220	17,875	849,45	206,263	0,021	0,086	
	40	240	19,555	970,8	235,730	0,020	0,082	
94/6/1	5	110	8,937	121,35	30,026	0,073	0,297	0,4314
	10	138	11,212	242,7	60,053	0,046	0,186	
	15	166	13,487	364,05	90,079	0,037	0,149	
	20	186	15,112	485,4	120,106	0,031	0,125	
	25	204	16,575	606,75	150,133	0,027	0,110	
	30	220	17,875	728,1	180,159	0,024	0,099	
	35	240	19,5	849,45	210,186	0,022	0,092	
	40	250	20,312	970,8	240,213	0,020	0,084	
92/8/1	5	100	8,125	121,35	27,510	0,066	0,295	0,407
	10	150	12,187	242,7	55,0206	0,050	0,221	
	15	180	14,625	364,05	82,530	0,040	0,177	
	20	200	16,25	485,4	110,040	0,033	0,147	
	25	220	17,875	606,75	137,551	0,029	0,129	
	30	240	19,544	728,1	165,061	0,026	0,118	

	35	248	20,154	849,45	192,571	0,023	0,104	
	40	260	21,125	970,8	220,081	0,021	0,095	
90/10/1	5	90	7,3125	121,35	38,535	0,060	0,189	0,505
	10	140	11,375	242,7	77,071	0,046	0,147	
	15	190	15,437	364,05	115,607	0,042	0,133	
	20	210	17,062	485,4	154,143	0,035	0,110	
	25	230	18,687	606,75	192,678	0,030	0,096	
	30	248	20,15	728,1	231,214	0,0276	0,087	
	35	260	21,125	849,45	269,750	0,024	0,078	
	40	274	22,262	970,8	308,286	0,022	0,072	

Tableau III.20: Résultat expérimentaux de l'étude rhéologique du PEBD/SiO_2/OEO à T=150°C

PEBD/ SiO_2/OEO	**V (mm/min)**	**ΔP (kg/cm^2)**	**$\tau.10^{-5}$ (Pa)**	**γ_a (sec^{-1})**	**γ_c (sec^{-1})**	**$\mu_a.10^{-5}$ (Pa.s)**	**$\mu_c.10^{-5}$ (Pa.s)**	**n**
98/2/2	5	84	6,825	121,35	29,241	0,056	0,233	0,424
	10	130	10,562	242,7	58,4823	0,043	0,180	
	15	150	12,187	364,05	87,723	0,033	0,138	
	20	170	13,812	485,4	116,964	0,028	0,118	
	25	190	15,437	606,75	146,205	0,025	0,105	
	30	204	16,575	728,1	175,446	0,022	0,094	
	35	220	17,875	849,45	204,687	0,021	0,087	
	40	240	19,555	970,8	233,928	0,020	0,083	
96/4/2	5	112	9,155	121,35	29,184	0,074	0,311	0,423
	10	143	11,618	242,7	58,368	0,047	0,199	
	15	166	13,487	364,05	87,552	0,037	0,154	
	20	190	15,437	485,4	116,736	0,031	0,132	
	25	200	16,25	606,75	145,920	0,026	0,111	
	30	228	18,525	728,1	175,104	0,025	0,105	
	35	244	19,825	849,45	204,288	0,023	0,097	
	40	254	20,637	970,8	233,472	0,021	0,088	
94/6/2	5	100	8,125	121,35	29,247	0,066	0,277	0,424
	10	138	11,212	242,7	58,495	0,046	0,11	

	15	160	13.111	364,05	87,742	0,035	0,148	
	20	182	14,787	485,4	116,990	0,030	0,126	
	25	200	16,254	606,75	146,237	0,026	0,111	
	30	218	17,712	728,1	175,485	0,024	0,100	
	35	234	19,012	849,45	204,732	0,022	0,092	
	40	244	19,825	970,8	233,980	0,0204	0,084	
92/8/2	5	90	7,312	121,35	31,882	0,060	0,229	0,4482
	10	140	11,375	242,7	63,764	0,046	0,178	
	15	162	13,162	364,05	95,647	0,036	0,137	
	20	186	15,112	485,4	127,529	0,031	0,118	
	25	210	17,062	606,75	159,411	0,028	0,107	
	30	224	18,255	728,1	191,294	0,024	0,095	
	35	244	19,825	849,45	223,176	0,023	0,088	
	40	250	20,312	970,8	255,059	0,020	0,079	
90/10/2	5	100	8,125	121,35	28,377	0,066	0,286	0,4160
	10	150	12,187	242,7	56,754	0,050	0,214	
	15	174	14,137	364,05	85,131	0,038	0,166	
	20	198	16,087	485,4	113,508	0,033	0,141	
	25	216	17,555	606,75	141,885	0,028	0,123	
	30	238	19,337	728,1	170,262	0,026	0,113	
	35	250	20,312	849,45	198,639	0,023	0,102	
	40	260	21,125	970,8	227,016	0,021	0,093	

Tableau III.21: Résultats du test rhéologique(IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 2% d'OEO.

PEBD/SiO_2/OEO	**IF**
90/10/2	0,559
92/8/2	0,627
94/6/2	0,686
96/4/2	0,755
98/2/2	0,902

Tableau III.22 : Résultats du test rhéologique(IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 1% d'OEO.

PEBD/SiO_2/OEO	**IF**

90/10/1	0,512
92/8/1	0,592
94/6/1	0,568
96/4/1	0,765
98/2/1	0,728

Tableau III.23 : Résultats du test rhéologique(IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 1% d'NZ12.

PEBD/SiO_2/NZ12	**IF**
90/10/1	0,504
92/8/1	0,552
94/6/1	0,592
96/4/1	0,784
98/2/1	0,795

Tableau III.24 : Résultats du test rhéologique(IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 2% d'NZ12.

PEBD/SiO_2/NZ12	**IF**
90/10/2	0,254
92/8/2	0,355
94/6/2	0,404
96/4/2	0,390
98/2/2	0,468

Tableau III.25: Résultats du test rhéologique(IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 1% d'Ac.St.

PEBD/SiO_2/Ac.St	**IF**
90/10/1	0,277
92/8/1	0,355
94/6/1	0,355
96/4/1	0,390

98/2/1	0,490

Tableau III.26: Résultats du test rhéologique(IF) en fonction de la variation de taux de charge pour les mélanges traité avec 2% d'Ac.St.

PEBD/SiO_2 /AC.St	**IF**
90/10/2	0,277
92/8/2	0,322
94/6/2	0,386
96/4/2	0,404
98/2/2	0,468

Tableau III.27 : Caractéristiques mécaniques en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 non traités.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	7.535	46.87	18,33	21,38
4	7.483	36.206	22,86	15,75
6	7.075	28.42	23,44	11,908
8	6.148	39.65	21,88	20,28
10	-	-	-	--

Tableau III.28 : Caractéristiques mécaniques en traction des nanocomposites PEBD/SiO2 traités avec 1% de l'Ac.St.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	10,93	45,41	110,9	21,38
4	8,514	52,55	131,4	15,7
6	9,841	68,25	76,06	26,5
8	8,255	91,53	30,74	27,61
10	0,3257	205,7	92,38	25,92

Tableau III.29 : Caractéristiques mécaniques en traction des nanocomposite PEBD/SiO_2 traités avec 2% l'Ac.St.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	9,065	55,85	110,9	19,48
4	9,411	61,12	74,4	25,58
6	10,12	72,25	52,53	20,195
8	9,286	124,6	30,34	32,59
10	0,3044	195,9	21,36	20,195

Tableau III.30: Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 1% d'NZ12.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	8,575	36,65	65,32	10,91
4	8,439	47,92	19,88	15,67
6	9,743	50,1	24,24	16,79
8	9,054	64,05	26,02	20,32
10	8,26	221,8	88	37,75

Tableau III.31: Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'NZ12.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	10,29	44,37	73,2	18,91
4	8,92	71,295	--	21,51
6	8,09	43,33	53,195	12,26
8	7,956	81,38	68,46	38,27

10	0,3258	206,7	64	31,66

Tableau III.32 : Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'OEO.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	9,3769	43,35	40,22	13,49
4	9	66	40	21,51
6	9,325	68,92	39,15	19,13
8	8,396	90,53	34,04	25,695
10	9,135	75,03	25,21	21,315

Tableau III.33 : Caractéristiques mécaniques en traction du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 1% d'OEO.

Charge %	Comportement en traction			
	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (MPa)	Energie (joule)
2	8,22	38	35	19,22
4	8,43	47,92	21,9	16,65
6	8,706	45,11	16,21	12,65
8	8,92	26,82	23,04	25,06
10	0,36	38	10	25,06

Tableau III.36: Caractéristiques thermique du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'Ac.St.

X(%) de PEBD vierge =49.88

Nanocomposite	% charge	% agent de couplage	ΔH_f	Tf	% cristallinité
PEBD/SiO_2/Ac.St	2	2	52.67	116.74	52.67
	6	2	49.70	117.18	49.70

	10	2	46.51	115.95	46.51

Tableau III.37: Caractéristiques thermique du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'OEO.

Nanocomposite	% charge	% agent de couplage	ΔH_f	Tf	% cristallinité
PEBD/SiO_2/OEO	2	2	48.68	114.87	48.68
	6	2	36.74	117.36	36.74
	10	2	35.22	118.063	35.22

Tableau III.38 : Caractéristiques thermique du nanocomposite PEBD/SiO2 traité avec 2% d'NZ12.

Nanocomposite	% charge	% agent de couplage	ΔH_f	Tf	% cristallinité
PEBD/SiO_2/NZ12	2	2	55.36	116.86	55.36
	6	2	42.44	116.95	42.44
	10	2	40.33	117.40	40.33

Tableau IIII-39 : Caractéristiques structurales de la matrice pure et des systèmes nanocomposites traité avec 2% NZ12 par diffractions des rayons X.

Nanocomposites	**Niveau d'intensité**	**Cristallinité χ (%)**
PEBD vierge	3269	50
PEBD/ SiO_2/NZ12 (98/2/2)	2214	52.33
PEBD/ SiO_2/NZ12 (94/6/2)	2200	47.97
PEBD/ SiO_2/NZ12 (90/10/2)	2172	46.91

Tableau IIII-40 : Caractéristiques structurales des systèmes nanocomposites traité avec 2% Ac.st par diffractions des rayons X.

Nanocomposites	Niveau d'intensité	Cristallinité χ (%)
PEBD/ SiO_2/Ac.st (98/2/2)	5731	50.69
PEBD/ SiO_2/ Ac.st (94/6/2)	4927	49.09
PEBD/ SiO_2/ Ac.st (90/10/2)	2994	47.43

Tableau IIII-41 : Caractéristiques structurales des systèmes nanocomposites traité avec 2% OEO par diffractions des rayons X.

Nanocomposites	Niveau d'intensité	Cristallinité χ (%)
PEBD/ SiO_2/ OEO (98/2/2)	3888	41.00
PEBD/ SiO_2/ OEO (94/6/2)	3748	37.55
PEBD/ SiO_2/ OEO (90/10/2)	2575	46.11

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Principales catégories de silice de synthèse

Figure I.2 Schéma du procédé industriel de synthèse de la silice pyrogénée

Figure I.3 Structure multi-échelle des silices de pyrohydrolyse

Figure I.4 Les trois différents types de silanols présents à la surface de la silice (a):Silanols isolé; (b): silanols vicinaux; (c): silanols géminés

Figure I.5 Spectres de RMN du 29Si pour (a) des particules de silice préformées et une silice Sol gel

Figure I.6 Déshydroxylation thermique d'une silice

Figure I.7 Modification de gel de silice par i) triethoxysilane ii) chlorosilane

Figure I.8 Modification de la surface de silice par une longue chaine alcool aliphatique

Figure I.9 Mécanisme de greffage d'un a) mono et b) trialcoxysilane à la surface de la silice

Figure I.10 Interactions possibles entre un organosilane et une surface de silice

Figure I.11 Mécanisme de silylation par ouverture de pont siloxane

Figure I.12 Chloration de la surface de silice suivie par une modification par un agent de Grignard

Figure I.13 Post-modification d'amonopropyl- silice

Figure I.14 Le couplage : polymère / charge

Figure I.15 Mécanisme d'action des organosilanes

Figure I.16 Mécanisme d'adhésion Résine- Substrat fonctionnels

Figure I.17 Mécanisme d'adhésion résine- résine fonctionnelle

FigureI.18 Evolution du module des systèmes composites PP/$CaCO_3$ traite avec différentes concentrations de Lica 12

Figure I.19 Evolution de la déformation à la rupture des systèmes composites PP/$CaCO_3$ traite avec différentes concentrations de Lica 12

Figure I.20 Les différents modes de réalisation des nanocomposites

Figure II.1 Organigramme de l'imprégnation de la silice par l'organozirconate

Figure II.2 Organigramme de l'imprégnation de la silice par l'oligomère d'oxyde d'éthylène

Figure II.3 Description de la méthodologie expérimentale

Figure II.4 Définitions de Ic et de Ia.

Figure III.1 Les étapes d'analyse chimique de SiO_2

Figure III.2 Diffractogramme RX de gel de silice.

Figure III.3 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de composite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'Ac. St à **T=150°C**.

Figure III.4 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'Ac.St à **T=160°C**

Figure III.5 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'Ac.St à **T=170°C**

Figure III.6 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'Ac.St à **T=150°C**

Figure III.7 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'Ac.St à **T=160°C**

Figure III.8 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de composite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'Ac. St à **T=170°C**

Figure III.9 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'NZ12 à **T=150°C**

Figure III.10 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'NZ12 à **T=160°C**

Figure III.11 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'NZ12 à **T=170°C**

Figure III.12 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'NZ12 à **T=150°C**

Figure III.13 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de composite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'NZ12 à **T=160°C**

Figure III.14 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'NZ12 à **T=170°C**

Figure III.15 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de composite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'OEO à **T=150°C**

Figure III.16 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'OEO à **T=160°C**

Figure III.17 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'OEO à **T=170°C**

Figure III.18 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'OEO à **T=150°C**

Figure III.19 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'OEO à **T=160°C**

Figure III.20 Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'OEO à **T=170°C**

Figure III.21 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(90/10/2)** avec la vitesse de cisaillement à **T=150, 160,170°C**

Figure III.22 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(92/8/2)** avec la vitesse de cisaillement à **T=150, 160,170°C**

Figure III.23 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(94/6/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.24 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(96/4/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.25 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(98/2/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.26 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(90/10/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.27 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(92/8/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.28 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(94/6/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.29 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(96/4/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.30 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/OEO **(98/2/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.31 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(90/10/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.32 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(92/8/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.33 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite. PEBD/SiO_2/NZ12 **(94/6/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.34 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(96/4/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.35 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(98/2/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.36 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(90/10/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.37 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(92/8/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.38 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(4/6/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.39 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(96/4/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.40 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(98/2/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.41 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(90/10/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.42 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(92/8/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.43 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/NZ12 **(94/6/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.44 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(96/4/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.45 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(98/2/1)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.46 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(90/10/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.47 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(92/8/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.48 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(94/6/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.49 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(96/4/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.50 Variation de la viscosité corrigé de mélange nanocomposite PEBD/SiO_2/ Ac. St **(98/2/2)** avec la vitesse de cisaillement

Figure III.51 Variation de l'indice de fluidité des mélanges PEBD/Silice traité avec 1% de OEO ; NZ12 ; Ac. St en fonction du taux de silice

Figure III.52 Variation de l'indice de fluidité des mélanges PEBD/Silice traité avec 2% de OEO ; NZ12 ; Ac. St en fonction du taux de silice

Figure III.53 Variation de la résistance à la rupture en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

Figure III.54 Variation de la déformation à la rupture en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

Figure III.55 Variation de l'énergie d'activation des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

Figure III.56 Variation de module en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

Figure III.57 Variation de la dureté des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

FigureIII.58 Variation de flux de chaleur en fonction de la température du nanocomposite PEBD/SiO_2 traité avec 2% de l'Ac. St

Figure III.59 Variation de flux de chaleur en fonction de la température du nanocomposite PEBD/SiO_2 traité avec 2% d' NZ12

Figure III.60 Variation de flux de chaleur en fonction de la température du nanocomposite PEBD/SiO_2 traité avec 2% d'OEO

Figure III.61 Variation de taux de cristallinité avec le pourcentage de la silice traité avec 2% de l'Ac.St; l'OEO; l' NZ12

Figure III.62 Variation de la température de fusion avec le pourcentage de la silice traité avec 2% de l'Ac. St; l'OEO; l' NZ12

Figure III.63 Spectre FTIR de la silice brute

Figure III.64 Spectre FTIR de la silice traité avec OEO

Figure III.65 Spectre FTIR de la silice traité avec NZ12

Figure III.66 Spectre FTIR de la silice traité avec Ac.st

Figure III.67 Spectre de diffraction des rayons X suivant l'ordre de haut vers le bas : Nanocomposite PEBD contient 2%,6%,10% de SiO_2 traité avec 2% d'OEO et PEBD vierge

Figure III.68 Spectre de diffraction des rayons X suivant l'ordre de haut vers le bas : Nanocomposite PEBD contient 2%,6%,10% de SiO_2 traité avec 2% d'Ac.st et PEBD vierge

Figure III.69 Spectre de diffraction des rayons X suivant l'ordre de haut vers le bas : Nanocomposite PEBD contient 2%,6%,10% de SiO_2 traité avec 2% de NZ12 et PEBD vierge

II.1. MATERIAUX

II.1.1.La résine

La résine utilisée dans cette étude est le polyéthylène basse densité, (PEBD). C'est un produit commercialisé sous la marque LD 150 BW, fabriqué en l'ARABIE SAOUDITE. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en émulsion. Il se présente sous forme de granulés opaques dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau II-1

Tableau II.1 : Différentes propriétés du PEBD **[44].**

PROPRIETES	UNITE	PEBD
PHYSIQUES ET CHIMIQUES		
➢ Masse volumique. ➢ Taux de cristallinité. ➢ Masse moléculaire $\overline{M}_n$	g/cm³ % g/mol	0,915-0,935 40-50 26000

PROPRIETES MECANIQUES		
➢ Contrainte à la rupture ➢ Module de traction ➢ Module de flexion ➢ Structure	MPa MPa MPa	10-13 200-300 60-400 Branchée
THERMIQUES		
➢ Température de fusion ➢ Plage de T° de résistance ➢ Retrait au moulage	°C °C %	112 De -70 à +60 1,5-3,5

II.1.2.Le renfort

Le renfort utilisé dans cette étude est le gel de silice vendu par Aldrich.

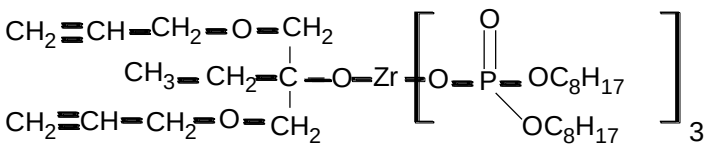
II.1.3.Les agents de couplage (de traitement)

Trois qualités d'agent traitant ont été utilisés : l'organozirconate (NZ12) ; l'oligomère d'oxyde d'éthylène (OEO) et l'acide stéarique (Ac.St).

II.1.3.1.Organozirconate(NZ12) : c'est un composé organométallique qui se caractérise par une double réactivité chimique associée d'une part à la flexibilité de la chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue, et d'autre part à la présence de divers hétéroatomes offrant un degré de polarité très intense permettant la formation de véritables liaisons chimiques avec diverses natures de surface. Cette polyfonctionnalité des composés entraîne un meilleur comportement à haute et basse température ; une excellente résistance aux produis chimiques agressifs et au feu.

C'est une substance onctueuse au toucher, se présentant sous la forme d'un liquide plus dense que l'eau et se dissout dans la plupart des solvants organiques.

Le NZ12 est de type néoalkoxy, se caractérise par sa grande pureté et son activité chimique élevée. Sa nature lui confère une compatibilité particulière avec les polyoléfines et les substrats de nature organique ou inorganique, Les caractéristiques du NZ12 sont les suivantes:

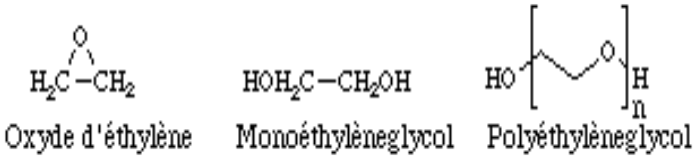
Description chimique	**Neopentyl,(diallyl)oxy tri (di iso octyl)phosphatozirconate**
Structure chimique	

Propriétés :

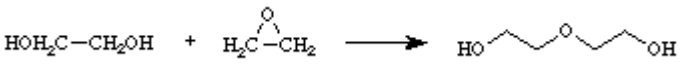
- Forme physique liquide
- Couleur orange
- Viscosité Cps,25°C 200-400
- Point d'inflammabilité,°C 70
- Point d'ébullition,°C 71
- pH(solution saturée) 5.3
- solubilité xylène, toluène, plastifiants aromatiques

II.1.3.2.L'oligomère d'oxyde d'éthylène :

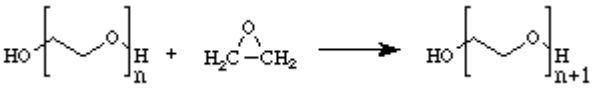
L'oxyde d'éthylène (époxy éthane) possède la formule brute C_2H_4O. Il s'hydrolyse pour donner le monoéthylèneglycol (éthane-1,2-diol), ou MEG, de formule brute $C_2H_6O_2$. Par condensation, on obtient le diéthylèneglycol (DEG), le triéthylèneglycol (TEG) ou des polyoxyéthylènes (POE) polymères pouvant comporter plusieurs centaines d'unités monomériques que l'on rencontre aussi sous le nom de polyéthylène glycol (PEG) [47,48].



Les polyéthylènes glycols : ils s'obtiennent par polyaddition sur l'oxyde d'éthylène :



(II.1)



(II.2)

Ils sont utilisés comme solvants, lubrifiants ou plastifiants. Ils sont liquides à température ambiante lorsqu'ils contiennent moins de 500 unités monomériques, et solides au delà (utilisation en cosmétique et pharmacie).

L'oxyde d'éthylène est soluble en toutes proportions avec l'eau, les alcools, les éthers et la plupart des solvants organiques. Les caractéristiques physiques de l'oxyde d'éthylène sont représentées dans le tableau II.2.

Tableaux II.2: Caractéristiques physiques de l'oxyde d'éthylène [47]

Poids moléculaire	100-800
Point de fusion	-112°C
Point d'ébullition	10.6°C
Densité du liquide (D^{10}_{10})	0.882
Densité du gaz (air =1)	1.49

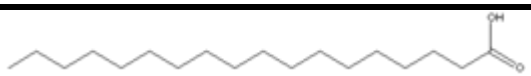
II.1.3.3.Acide stéarique :

L'**acide stéarique** (du grec « *stear* », qui signifie graisse) ou **acide octadécanoïque** (nom IUPAC) est un acide gras à chaîne longue, qu'on symbolise par les nombres 18:0 pour indiquer qu'il a 18 atomes de carbone et aucune liaison covalente double : c'est un acide gras saturé. A température ambiante, il forme un solide blanc. Sa température de fusion est d`environ 70 °C. L'acide stéarique est abondant dans toutes les graisses animales sous la forme de l'ester tristéarate de glycérine (stéarine) $C_{57}H_{110}O_6$ (surtout chez les ruminants) ou végétales. Il sert industriellement à faire des huiles, des bougies et des savons [49].

L'acide stéarique est un acide gras saturé : il ne possède donc pas d'insaturation pouvant être oxydée par l'oxygène de l'air. Ainsi, il ne polymérise pas comme les acides gras insaturés. Il reste donc sous sa forme de solide mou à l'air libre et à température ambiante et il est utilisé comme plastifiant des liants huileux polymérisés (avec l'acide palmitique), liant ou pigments pour le caoutchouc ; agent de polymérisation du phényléthylène (styrolène ou vinylbenzène) et du butadiène

afin d'obtenir du caoutchouc synthétique. Les caractéristiques de l'acide stéarique sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Caractéristiques générales de l'acide stéarique [49].

 Structure de l'acide stéarique	
Général	
Formule brute	$C_{18}H_{36}O_2$
Nom	acide octadécanoïque
Apparence	solide blanc mou à température ambiante
Propriétés physiques	
Masse moléculaire (amu)	284,48
Température de fusion (°C)	69,6
Température de vaporisation (°C)	361

II.1.4.Imprégnation de la silice

II.1.4.1. Imprégnation de la silice par l'organozirconate:

Le dépôt du l'organozirconate sur la silice a été réalisé à partir d'une solution obtenue en dissolvant l'organozirconate dans le toluène, Un bain aqueux d'imprégnation a été préparé avec une concentration pondérale égale à 1% et 2%. La suspension est agitée vigoureusement pendant 24h; Le minéral ainsi traité est filtré puis séché à une température de 110°C afin d'obtenir la condensation des groupes silanols à la surface de la charge et d'évacuer l'eau et/ou les traces de toluène. Les étapes d'imprégnation de la charge par l'acide stéarique sont représentées dans la figure II.1.

II.1.4.2. Imprégnation de la silice par l'oligomère d'oxyde d'éthylène :

Le dépôt du l'oligomère d'oxyde d'éthylène sur la silice a été réalisé à partir d'une solution obtenue en dissolvant l'oligomère d'oxyde d'éthylène dans l'éthanol, Un bain aqueux d'imprégnation a été préparé avec une concentration pondérale égale à 1% et 2%. La suspension est agitée vigoureusement pendant 3h; Le minéral ainsi traité est filtré puis séché à une température de 78°C

afin d'obtenir la condensation des groupes silanols à la surface de la charge et d'évacuer l'eau et/ou les traces de l'éthanol. La **Figure II.2** illustre les étapes d'imprégnation de la charge par l'oligomère d'oxyde d'éthylène.

II.1.4.3. Imprégnation de la silice par l'acide stéarique :

Le dépôt du l'acide stéarique sur la silice a été réalisé à partir d'une solution obtenue en dissolvant l'acide stéarique dans le toluène, Un bain aqueux d'imprégnation a été préparé avec une concentration pondérale égale à 1% et 2%. La suspension est agitée vigoureusement pendant 24h; Le minéral ainsi traité est filtré puis séché à une température de 110°C afin d'obtenir la condensation des groupes silanols à la surface de la charge et d'évacuer l'eau et/ou les traces de toluène. Les étapes d'imprégnation de la charge par l'acide stéarique sont représentées dans la figure II.1.

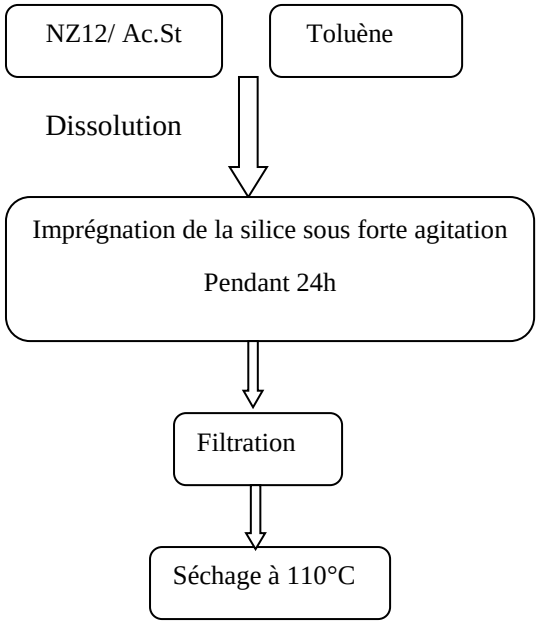


Figure II.1: Organigramme de l'imprégnation de la silice par l'organozirconate et l'acide stéarique

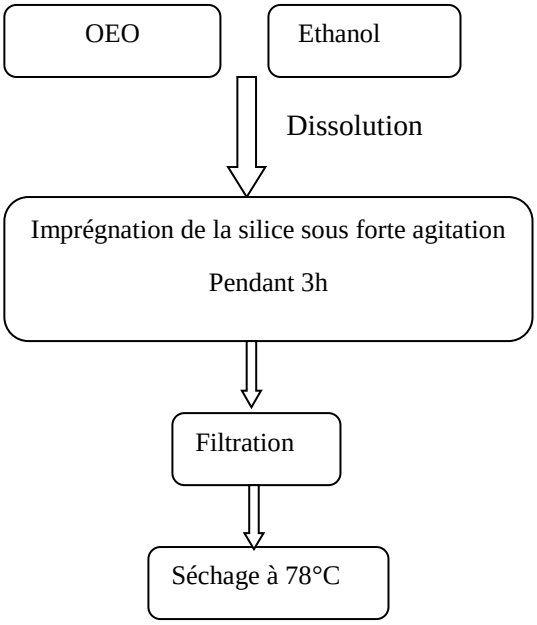


Figure II.2: Organigramme l'imprégnation de la silice par l'oligomère d'oxyde d'éthylène

II.1.5.Elaboration des matériaux nanocomposites

II.1.5.1.Préparation des mélanges : Tous les mélanges à base de polyoléfines s'obtiennent en dispersant la charge dans la résine préalablement fondue dans un mélangeur à deux cylindres type

POLYMIX 80 T, à la température de 150°C pendant un temps égal à 15 minutes. Pour la préparation des échantillons destinés à la détermination des propriétés mécaniques, les mélanges obtenus sont soumis à un broyage puis directement moulés par compression sur presse type CONTROLAB à la température de 150°C et sous une pression de 150Kg/cm².La figure II.4 illustre la méthodologie expérimentale.

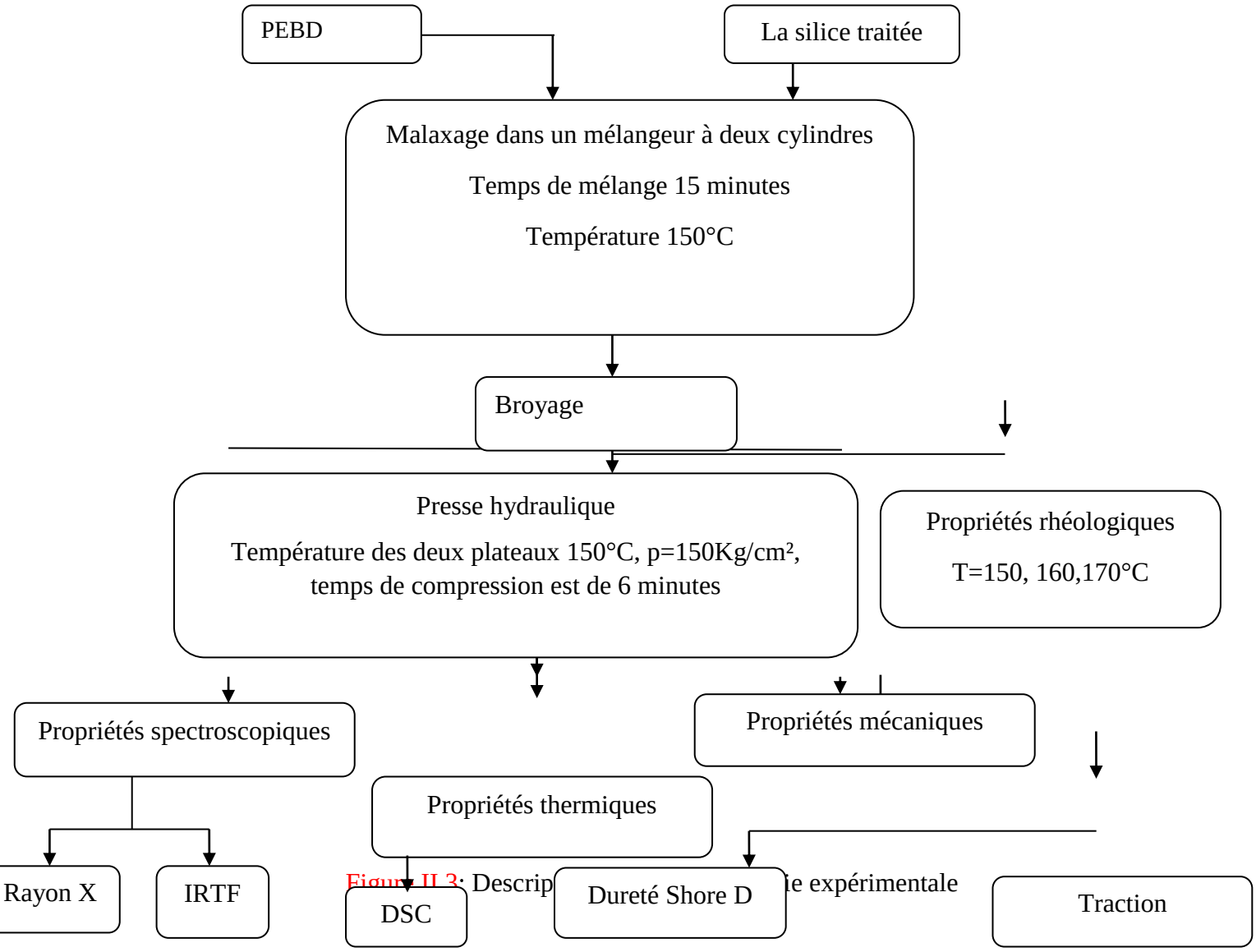


Figure II.3: Descrip ie expérimentale

II.2.Techniques expérimentales

II.2.1.Caractéristique spectroscopique

II.2.1.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « PERKIN-ELMER » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes. La résolution est de $4cm^{-1}$pour un domaine d'étude de

4000 à400 cm^{-1}. Le dépôt de l'agent sur la surface minérale est analysée en transmission à partir des pastilles SiO_2 /KBr. La technique consiste à mélanger intimement l'échantillon avec le bromure de potassium pulvérulent et les pastiller dans un moule convenable sous une pression d'environ 6 tonnes par cm^2.

L'analyse est effectuée sur des films fins (100-200micro mètre). Les spectres infrarouges sont enregistrés à partir des échantillons réalisés avec un nombre d'accumulations égales à 120.

II.2.1.2.Caractérisations par Rayon –X (R-X)

Les essais sont effectués sur un diffractomètre des R-X à goniomètre verticale marque PHILIPS modèle PW/050/01. Le domaine d'analyse varie de 6 à 30 balayages, les cellules utilisée est à base de cuivre 'Cu' dont la longueur d'onde est de 1.5mA

La diffraction des rayons X donne des informations capitales, dont la quelle on peut déterminer la dimension des particules à partir de l'équation de Scherrer (équation II.2). En effet, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, il est possible d'évaluer la taille de l'objet diffractant.

$$L_p = 0.9\,\lambda / \Delta(2\theta)\cos\theta \quad \text{……II.3}$$

Avec **Lp** : dimension de l'objet diffractant (particule).

λ : longueur d'onde utilisée et égale à 1.54A°.

2 θ : angle du pic principal de diffraction.

Δ (2 θ): largeur du pic à mi-hauteur.

La loi de Bragg permet de relier la distance d_{hkl} entre plans cristallins d'une famille donnée et l'angle de diffraction θ (équation II.4):

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{…….II.4}$$

- Taux de cristallinité :

L'aire du pic de diffraction est directement reliée à la quantité de la phase cristalline et la somme des aires des pics de diffraction donne la quantité de la phase cristalline. La cristallinité d'un matériau peut donc être calculée à partir de la courbe de la diffraction de rayons X par :

$$X_c = \frac{\int_0^\infty q^2 I_c(q)dq}{\int_0^\infty q^2 I(q)dq} \quad \text{……....II.5}$$

Avec :

q : est le vecteur d'onde

I(q): est l'intensité totale diffusée et I (q) c'est l'intensité diffusée par la phase cristalline

Expérimentalement, la cristallinité peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$X_C = \frac{I_c}{I_a + I_c} \quad \text{..... II.6}$$

Avec Ic : est la surface des pics cristallins (hachurée dans la figure II.5)

Ia : est la surface des parties amorphes. La figure explique comment ces deux surfaces sont définies

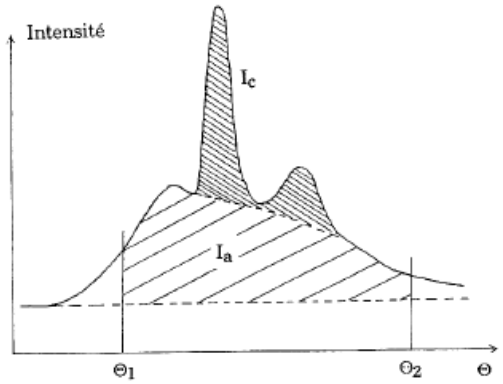


Figure II.4 : Définitions d'Ic et d'Ia.

II.2.2.Comportement rhéologique des nanocomposites :

II.2.2.1. Propriétés rhéologiques en régime permanent

La détermination des propriétés rhéologiques en régime permanent a été effectuée au moyen d'un rhéomètre à capillaire type « CONTROLAB » modèle 102 Cop 10.

L'étude rhéologique des nanocomposites à été examinée à trois températures à savoir : 150°C, 160°C et 170°C.Les vitesses linéaires du piston sont comprises entre 5 et 40 mm/min, dans ces conditions, les vitesses de cisaillement apparentes à la paroi varient de 40 à 365.6 sec^{-1} ces mesures ont été effectuées pour un capillaire dont le rapport L/D est 25.

La vitesse de cisaillement apparente à la paroi est calculée selon l'équation (II.7), connaissant la vitesse imposée du déplacement du piston et la chute de pression dans le capillaire.

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R_C^3} = \frac{4 Vp \cdot Rp^2}{R_C^3} \quad \text{.....II.7}$$

Ou : Rp : Rayon du piston.

Vp : vitesse de déplacement du piston.

Rc : Rayon du capillaire

L'indice d'écoulement n est calculé, en traçant les courbes d'écoulement qui représente les variations de la tension de cisaillement réelle à la paroi au moyen de l'expression (II.4).

$$\dot{\gamma}_{réelle} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}_{app} \text{ ……..... .... … II.8}$$

La valeur de la viscosité est donnée par le rapport de la contrainte de cisaillement réelle sur la vitesse de cisaillement réelle selon l'équation (II.5)

$$\eta = \eta_0 = \frac{\tau_{app}}{\dot{\gamma}_{app}} \text{ …….. ……II.9}$$

II.2.2.2. Détermination de l'indice de fluidité (IF)

L'objectif de cet essai est de détermine l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, dans des conditions définies de température et de pression, et il est utile pour contrôler la qualité la qualité du matériau, il consiste à mesurer la masse de la matière thermoplastique traversant une filière de diamètre 120 mm et longer de 8mm sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston.

L'essai a été éjecté à une température de 150C° sous une charge de 2,16 kg selon la norme **ASTMD1238-82**

Les échantillons doivent être d'une forme appropriée pour pouvoir être introduit dans la cavité du cylindre (petit morceau).

L'indice de fluidité à chaude en masse (**MFI)** est obtenu en gramme pour 10 minutes ; par la formule.

IF=600.M/t……II.10

Avec:

M : la masse moyen des extrudas, en grammes.

t : l'intervalle de temps, en secondes, entre les deux coupes de l'extrudât.

II.2.3-Comportement mécanique des nanocomposites

II.2.3.1. Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type **« ZWICK modèle matériel Prufung 1445 »** assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme ASTD-638.

L'éprouvette de géométrie parfaitement définie, qui est reliée à un système d'entrainement à vitesse de déplacement égale à 50 mm/min .Les essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

II.2.3.2. Essais de la dureté

Les essais ont été effectués selon la norme R-868 sur un duromètre type D comportant un pied presseur, un pénétrateur permettant de lire directement l'enfoncement au bout de 15 minutes.

Les mesures sont effectuées dans les conditions normales de température et de pression en cinq emplacements de l'éprouvette, puis une valeur moyenne est calculée.

II.2.4.Propriétés thermiques :

II.2.4.1.Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes et semi cristallins ; la température de transition vitreuse (Tg), la température de fusion, la température de dégradation, ainsi que les variations de chaleur spécifique (ΔCp) associées à ces paramètre.

Les échantillons ont été analysés dans les conditions suivantes :

- poids de l'échantillon 20mg
- vitesse de balayage 10°C/mn
- sensibilité 1mV
- température initiale température ambiante
- température finale 450°C

Le point de fusion est pris au sommet du pic, point qui correspond à la fusion totale ou quasi-totale du composite; l'aire du pic correspond à l'enthalpie de fusion de l'échantillon $\mathbf{\Delta H_f}$ exprimée en mV/mg.

Pour la détermination de pourcentage de cristallinité, la méthode ADT proposée consiste en une mesure de l'enthalpie de fusion $\mathbf{\Delta H_f}$, et s'appuie sur l'hypothèse raisonnable que cette grandeur est proportionnelle au pourcentage de cristallinité, en tenant compte de la valeur d'enthalpie de fusion $\mathbf{\Delta H_{fx}}$ pour un échantillon dont le pourcentage de cristallinité est de 100%; alors, on peut calculer le pourcentage de cristallinité de l'échantillon comme suit:

$$\mathbf{\% \text{ cristallinité} = (\Delta H_f / \Delta H_{fx}) * 100\%.}$$

INTRODUCTION

Chapitre I.BIBLIOGRAPHIE

Chapitre II. Matériaux et Techniques Expérimentales

Chapitre III. Résultats et discussions

SOMMAIRE

CONCLUSIONS

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Introduction

On désigne par nanocomposites les matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique. Leur particularité, par rapport aux composites classiques, est de présenter une très grande quantité d'interface (de l'ordre de 10^8 m^2/m^3), et une petite distance inter particulaire (de l'ordre de 10^{-8} m). Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface, vont jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique de ces matériaux. Les forces d'interaction entre particules de renforts (charges), mêmes faibles, peuvent donner lieu a une agrégation des charges, allant jusqu'`a l'échelle de l'échantillon (percolation). La percolation des charges peut entrainer une augmentation très importante des propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques et retardatrices de feu ou barrière.

C'est ainsi que les silices synthétiques traité ou non sont devenus des renforts très courants dans les revêtements et les adhésifs. Et leur utilisation dans l'élaboration des matériaux composites permet d'associer un matériau dur, résistant et à faible coût avec de nombreux polymères tels que les polyoléfines.

Les matériaux à base de polyéthylène sont très largement utilisés et font l'objet d'un développement constant depuis de nombreuses années. Néanmoins l'antagonisme entre la silice et le polyéthylène est une difficulté majeure sachant que l'interface est le lieu privilégié du transfert des contraintes. En particulier, il apparaît nécessaire d'introduire au préalable des modifications de surface aux particules. Cette modification à été faite avec des trois agents de traitement pour augmenter l'adhésion entre les différentes phases.

Les nanocomposites élaborés sont caractérisés aussi bien sur le plan des propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques ou encore spectroscopiques.

Le plan de notre travail comporte trois chapitres :

CHAPITRE BIBLIOGRAPHIE : Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les matériaux composites et nanocomposites. Il comporte: une présentation générale sur les charge et précisément sur la silice utilisées dans les matériaux composites et trouvées dans la littérature, et notamment leurs caractéristiques physico-chimiques, Il expose quelques notions sur les traitements de surface des charges et les agents de couplage. Une attention particulière a été accordée aux mécanismes d'actions des organosilanes et des organotitanates avec les charges. Plus particulièrement il a été mis l'accent sur quelques points bibliographiques décrivant les synergismes issus des modifications chimiques apportées par les agents de couplage sur les propriétés globales des systèmes composites.

CHAPITRE II : Ce chapitre est consacré à l'ensemble de nos investigations expérimentales. Il décrit les matériaux et les techniques de caractérisations expérimentales mises en œuvre. Ceux-ci concernent d'une part, les essais rhéologiques (en régime statique), mécaniques (traction, dureté), thermique (DSC) et d'autre part, les essais spectroscopiques (IRTF et RX).

CHAPITRE III : Ce dernier chapitre est consacré aux résultats trouvés et à l'interprétation des phénomènes observés. Enfin, dans la conclusion sont rassemblés les principaux résultats et les perspectives envisagées pour une poursuite potentielle de ce travail.

I.APERCU GENERAL SUR LES CHARGES

On désigne sous le nom de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé. Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à certains nombres d'exigences.

- Compatibilité avec la résine de base;
- Mouillabilité;
- Uniformité de qualité et de granulométrie;
- Faible action abrasive;
- Bas prix de revient;
- Stabilité thermique;
- Facilité de manipulation [1]

I.1. CLASSIFICATION DES CHARGES :

Il n'y a pas un système unique et pratique pour classifier les charges Particulaires destinées à l'industrie des polymères et pour faciliter leur distinction on assiste généralement à des classifications d'ordre technique.

I.1. 1. Classification selon l'origine des charges

I.1.1.1. Charges organiques

Elles sont moins coûteuses, elles s'emploient pour les résines phénoplastes et aminoplastes ainsi que les résines thermodurcissables. Ces charges améliorent la résistance au choc et diminuent le retrait au moulage, elles donnent des produits d'une grande régularité de surface et de brillance moyenne [2]

On peut les diviser en deux classes :

A) Charges organiques naturelles

- Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.
- Farine de bois et de coton.
- Farine d'écorce de fruit et de noyaux.
- Fibres végétales.
- Pâte de cellulose.
- Amidons [3].

B) Charges organiques synthétiques

On constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères comme par exemple : l'addition de matières thermoplastiques finement divisées, telle que le polyéthylène, à un taux entre 1 et 2% améliore les caractéristiques de surface des résines polyesters [3].

I.1.1.2. Les charges minérales

Ces charges offrent certains avantages par rapport aux charges organiques, mais les deux types de charges sont à plusieurs points de vue complémentaires l'un avec l'autre. Leurs principaux avantages par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et une plus grande résistance aux produits chimiques [2]. Dans cette classe, on trouve les craies, les carbonates, les silices, les talcs, la wollastonite, les argiles, les alumino-silicates, les oxydes, les hydrates métalliques et le verre [3].

Les argiles et les aluminosilicates sont constitués d'une grande partie de silice (42 à 70%) et de l'alumine (14 à 45%). On trouve dans cette catégorie : la vermiculite, le mica et le kaolin.

I.1. 2.Classification selon l'objet

Lorsque la charge considérée améliore les propriétés. On dit qu'elle est renforçante. Lorsque son rôle est simplement de diminuer le prix de revient des mélanges, on dit qu'elle est inerte ou diluante.

Une charge renforçante est une charge qui, par addition au polymère, augmente son module et ses propriétés ultimes, contrainte à la rupture, résistance à la déchirure et à l'usure, et surtout l'énergie de rupture qui est un critère important de renforcement.

La classification des charges en type inertes et renforçantes est seulement une convention qui est réellement non convenable et inadéquate. Actuellement, il n'existe pas de charge complètement inerte car les propriétés du polymère changent toujours par addition de la charge. L'amélioration dans quelques propriétés est souvent accompagnée par une détérioration dans d'autre.

Généralement, chaque charge peut être considérée comme étant active et qui ajuste la valeur demandée pour une propriété donnée. Cependant, la détérioration dans les propriétés ne peut être d'une façon ambiguë. Par exemple si 30% de charge sont ajoutés au polymère et la détérioration de la propriété observée n'est qu'a 20%, mais le prix diminue par plus de 30%, on peut considérer ceci comme un effet d'amélioration causé par la charge. Cependant, ceci est seulement une approche purement pratique [4].

I.1.3.Classification selon la couleur des charges

Un autre classement est basé sur la couleur, c'est -à- dire à la possibilité qu'elles ont ou non de donner des mélanges clairs.

I.1. 3.1.Charges blanches

Les charges blanches comprennent la plupart des charges minérales ayant des compositions chimiques différentes. En premier lieu, elles ont été utilisées dans le caoutchouc naturel principalement dans le but d'obtenir des couleurs claires et des produits bon marché.

Ces charges étaient le calcaire, l'oxyde de zinc, les barytes, l'acier, l'oxyde de plomb, l'argile, le mica, le talc, l'amiante, le carbonate de calcium précipité, la silice et le carbonate de magnésium. Ces charges inertes ou faiblement renforçantes ont été satisfaisante jusqu'au début de 1940. Mais l'introduction de nouveaux polymères nécessitant un renforcement adéquat surtout après 1950 avec une consommation croissante, a provoqué le développement et la production des charges blanches renforçantes.

La classification des charges blanches ne peut pas être établie convenablement à cause de la différence dans la composition chimique, la structure et la méthode de production. En plus les différentes charges blanches produites de la même manière ne se comportent pas de la même façon, ainsi leur classification selon le procédé de production n'est pas un critère fiable [4].

I.1.3.2.Charges noires

L'introduction du noir de carbone dans le caoutchouc naturel à révolutionner l'industrie pneumatique en permettant une augmentation considérable du kilométrage. Cette grande découverte de 1910 était à l'origine du développement de la technologie du noir de carbone.

Avant 1940, il était utilisé en parallèle avec les charges blanches, surtout dans les domaines techniques ou la couleur des produits n'étaient importante. A ce temps, l'industrie des caoutchoucs n'utilisait que le naturel qui cristallise sous l'effet des contraintes et possède de ce fait un caractère auto renforçant. Après l'introduction du caoutchouc synthétique, leurs utilisations croissantes ont nécessité le développement et la production de nouveaux grades de noir de carbone qui seront capables de les renforcer. Ces derniers différents dans le degré d'agglomération, dimension de la particule, nature chimique de la surface et caractère renforçant. Les types de noir de carbone les plus importants sont les « Channel blacks » qui sont obtenus par combustion du gaz naturel avec des quantités limités en air, laissant le carbone se déposer sur des surfaces de fer refroidies donnant ainsi des particules ayant 200 à 300 A° de diamètre et les « Furnace blacks » qui ont tendance à remplacer les « Channel blacks » dans de nombreuses applications, ils sont obtenus par combustion incomplète du gaz ou bien du pétrole dans un four avec une élimination du noir de carbone par centrifugation et précipitation électrostatique. Avec ce procédé, les particules ont des diamètres de 300 à 800 A°. Les noirs de carbone ayant de grosses particules (thermal blacks, acétylène blacks, lamp blacks) généralement ne sont pas utilisés comme charges renforçantes dans le caoutchouc.

Concernant leur structure, ils sont constitués de feuilles de noyaux aromatiques condensés .Par ailleurs, la surface des particules est oxydée et comporte des fonctions diverses en particulier phénoliques. La microscopie électronique a montré que les noirs de carbone sont sphériques avec une tendance, dans certains cas, de s'aligner pour donner des structures continues avec formation de chaînes. Des mesures de surfaces par absorption d'azote indiquent que les particules sont relativement non poreuses. Les surfaces des particules contiennent des corps surtout hydrogénés et oxygénés qui sont absorbés donnant un pH (2.5-11) pour les différents noirs.

Les trois paramètres suivants : dimensions des particules, pH, et la tendance à s'agglomérer ou former des chaînes restent déterminants dans le renforcement des caoutchoucs surtout parce que dans les plastiques ou ils sont généralement en faibles doses peuvent aussi agir comme colorants ou bien stabilisants **[4]**.

Les paramètres qui permettent de caractériser les charges sont :

• **La structure** : La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La

structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations.

• **La surface Spécifique** : C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Plus la taille de la particule est petite plus la surface spécifique est grande. Elle est de 10 à 40 m²/g pour les kaolins, de quelques m²/g à 150 m²/g pour les noirs de carbone et elle peut atteindre 400 m²/g pour certaines silices. On verra ultérieurement que plus la surface spécifique est grande plus le renforcement potentiel est important.

• **L'activité chimique de surface** : Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge - charge et polymère – charge. Elle comprend deux composantes :

$$\gamma = \gamma^{d}_{s} + \gamma^{sp}_{s} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Où γ^{d}_{s} est la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge, γ^{sp}_{s} est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge –charge.

Les noirs de carbone s'incorporent très facilement dans les élastomères hydrocarbonés du fait de leurs natures chimiques proches, comme la silice dans les silicones. La chimie de surface de la charge permet grâce à différents traitements de surface de moduler l'activité chimique de celle-ci. Ainsi, dans le cas de noirs de carbone, le traitement de la charge est possible par acide, par plasma, par l'ozone. Ces traitements modifient la charge dans sa totalité et ne permettent que de limiter le nombre d'interactions.

Dans le cas de la silice, son incorporation au sein d'élastomères hydrocarbonés nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface afin d'améliorer leur compatibilité. Un tel traitement peut être réalisé par greffage de chaînes alkyles par estérification en milieu alcoolique. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions, soit d'agents de couplage qui permettent l'établissement de liaisons covalentes avec la silice. La différence entre ces deux voies (estérification ou utilisation de silanes) est que la première est un traitement global de la surface alors que la seconde permet de contrôler le traitement de surface en variant la quantité (surface traitée) et la fonctionnalité du greffage (formation de liaison covalente ou non).

Les trois paramètres caractéristiques des charges que sont la structure, la surface spécifique et l'activité chimique vont être déterminants lors de l'incorporation et la dispersion de la charge au sein de la matrice. Ainsi, dans le cas de charges renforçantes avec une grande surface spécifique et une

structure élevée, la mise en œuvre nécessite un très fort cisaillement afin de désagglomérer et de mouiller le maximum de surface de charges [5].

I.2. Présentation des nanocharges silice

1.2.1. Définition

La silice, ou dioxyde de silicium, de formule générale SiO_2, est composée de l'enchaînement de tétraèdres SiO_4 liés entre eux. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline.

La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux. A l'état naturel, la silice se présente principalement sous forme cristalline. Plusieurs phases peuvent exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation. Ainsi, à pression atmosphérique la silice cristalline anhydre se présente sous quatre phases différentes en fonction de la température. Le quartz est la forme la plus stable en dessous de 1143K, la tridymite entre 1143K et 1743K, la cristobalite entre 1743K et 1973K. Au dessus de 1973K la cristobalite se transforme en verre de silice amorphe.

La structure cristalline implique une structure ordonnée et dense, ainsi la surface active qui participe aux interactions chimiques ou physiques avec d'autres composés est limitée à la surface externe des particules cristallines. La surface spécifique est dans ce cas équivalente à la surface géométrique.

Les silices synthétiques amorphes conduisent à des surfaces spécifiques plus importantes en raison de leur géométrie (arrangement aléatoire des tétraèdres SiO_4) et de leur porosité. Ceci leur confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou d'interactions physico-chimiques [6,24].

La figure I.1 présente les différentes catégories de silice de synthèse classées suivant leur mode de préparation

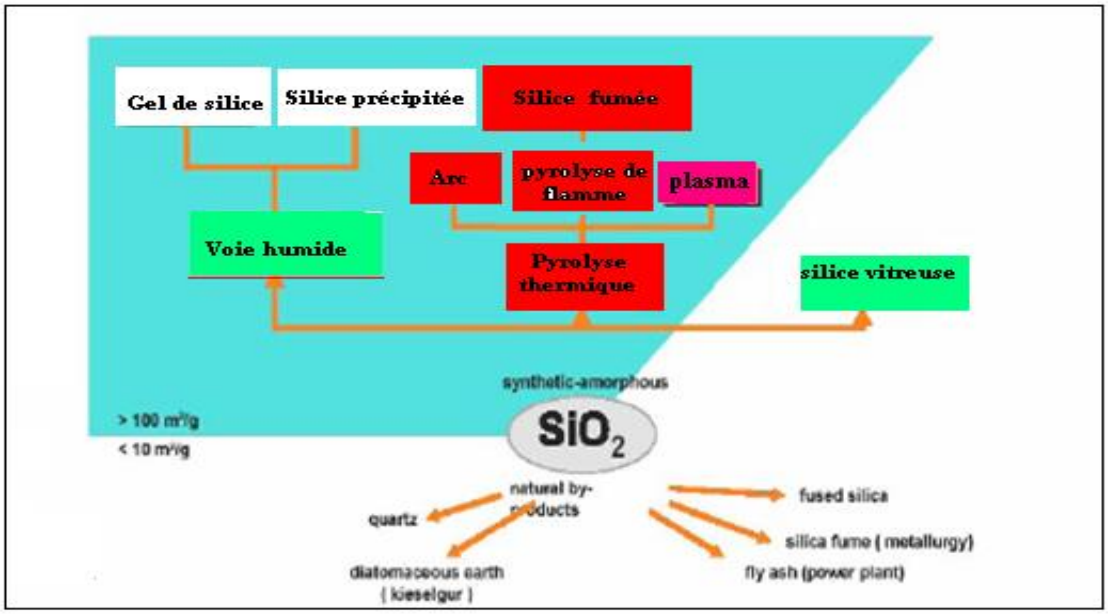


Figure I.1 : principales catégories de silices de synthèse [7].

1.2.2. Mode de préparation des silices de synthèse

a)Les silices de précipitation :

Ont été développées au début des années 1940 comme charges blanches de renforcement pour les caoutchoucs, les silices de précipitation ont vu leur usage augmenter depuis. L'utilisation de ce type de silice en renfort dans les polyépoxydes et les adhésifs est relativement courante En général, les silices de précipitation sont peu coûteuses et ont une taille de particules supérieure à 10 µm. Préparées pour la première fois par le chimiste allemand Klopfer en 1941, les silices de précipitation sont obtenues par voie humide, c'est-à-dire que les silicates sont traités avec des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, pour produire après précipitation de fines particules de silice hydratées Réaction(I.2) .

Ce sont les conditions de réaction et de séchage qui déterminent la porosité, la surface spécifique, la chimie de surface et le degré d'impuretés dans la silice de précipitation. Durant la préparation de ces silices, l'état de gel macroscopique est évité et des particules individuelles sont obtenues [6,24].

$$Na_2OXSiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow XSiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O \qquad \textbf{(I.2)}$$

b) Les silices pyrogénées ou silices de pyrohydrolyse (silice fumée) :

Sont synthétisées lors d'une hydrolyse à haute température du tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ dans une flamme selon la réaction décrite (réaction I.5) .Lors de ce procédé, le tétrachlorure de

silicium est converti en une phase gazeuse puis réagit spontanément et quantitativement dans la flamme avec l'eau formée de manière intermédiaire pour produire le dioxyde de silicium désiré [7].

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O \qquad \textbf{(I.3)}$$

$$SiCl_4 + 2\ H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\ HCl \qquad \textbf{(I.4)}$$

$$2\ H_2 + O_2 + SiCl_4 \rightarrow SiO_2 + 4\ HCl \qquad \textbf{(I.5)}$$

Lors de cette réaction chimique, une grande quantité de chaleur est dégagée et éliminée dans une ligne de refroidissement. Le seul produit secondaire de cette réaction est l'acide chlorhydrique gazeux qui est séparé de la silice en sortie du procédé présenté à la ***Figure I.2***. Celui-ci peut ensuite être recyclé pour former, par réaction avec le silicium, du tétrachlorure de silicium.

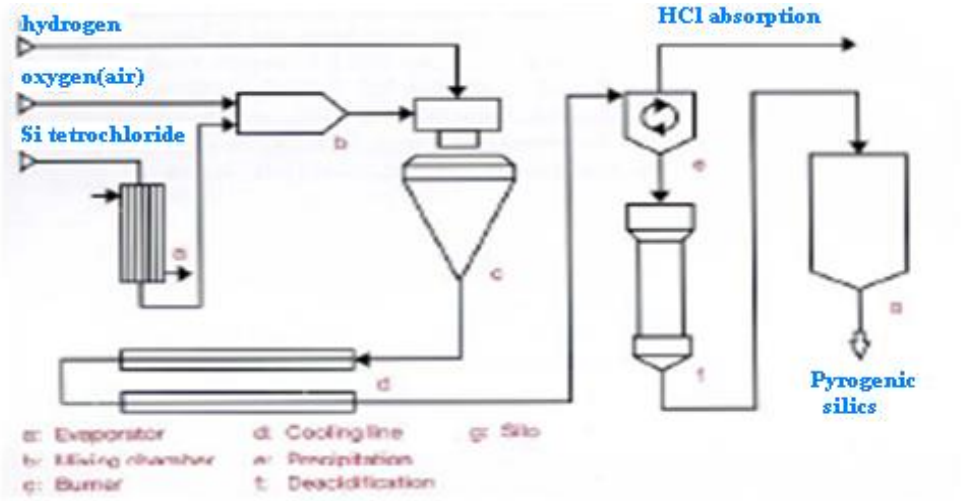


Figure I.2 : Schéma du procédé industriel de synthèse de la silice pyrogénées [6].

En variant la concentration des réactifs, la température de la flamme et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer la taille des particules, la distribution de tailles des particules, la surface spécifique et les propriétés de surface des silices. Ceci est particulièrement intéressant pour adapter les charges aux propriétés recherchées dans les matériaux.

c) Polymérisation inorganique: procédé "sol-gel"

La silice, qu'elle soit introduite dans la matrice sous forme de monomère ou de solide préformé, est généralement synthétisée par voie sol-gel (sauf pou les silices fumées).Cette synthèse se fait à partir d'un précurseur moléculaire inorganique (alcoxysilane $Si(OR)_n$), hydrolysé, puis polymérisé par oxolation (polycondensation avec formation d'eau ou l'alcool):

Hydrolyse:

$$Si\text{-}OR + H_2O \longrightarrow Si\text{-}OH + ROH \qquad \textbf{(I.6)}$$

Oxolation: formation de ponts oxygène par condensation:

$$Si\text{-}OH + HO\text{-}Si \longrightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O \qquad \textbf{(I.7)}$$

$$Si\text{-}OH + OR\text{-}Si \longrightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + ROH \qquad \textbf{(I.8)}$$

La nature de l'alcoxysilane choisi, et plus précisément l'encombrement stérique des groupements alcoxydes, joue un rôle prépondérant sur leur stabilité hydrolytique. Ainsi, le TMOS (tétraméthoxysilane) $Si(OCH_3)_4$ s'ydrolyse plus vite que le TEOS (tétraéthoxysilane) $Si(OC_2H_5)_4$.

La texture et la morphologie des silices formées dépendent d'équilibre entre les mécanismes de croissance (polymérisation/polycondensation) et d'agrégation (floculation), équilibre conditionné par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH ou la force ionique. Afin d'obtenir la silice colloïdale, on arrête la condensation lorsque les particules colloïdales sont formées, et on stabilise la suspension par l'ajout d'électrolytes, comme par exemple les ions ammonium NH_4^+.

d) Autres voies de synthèse

Des silices de pyrolyse peuvent être également synthétisées par un procédé à l'arc électrique, par réduction du quartz à 2000°C en présence de coke : le monoxyde de silicium ainsi créé est ensuite oxydé par l'air, pour former de la silice. Ce procédé est très peu employé en raison de son coût élevé et des propriétés moins intéressantes de cette silice en comparaison avec la silice de pyrohydrolyse. Enfin, la projection plasma est une technique également très peu employée [6].

I.2.3. Propriétés physiques des silices

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration, que nous venons de décrire. Les caractéristiques physiques déterminantes sont en particulier la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité. Le Tableau I.1 rassemble les principales caractéristiques physiques des silices en fonction de leur mode de préparation.

Tableau I.1: Comparaison des propriétés physiques des silices [7].

En effet, on peut distinguer 3 échelles de structure dans les silices pyrogénées.

Les particules primaires, dont la taille varie de 3 à 500 nm de diamètre, n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales, pour donner naissance à une seconde structure de particules secondaires, les agrégats.

Dans le cas de la silice pyrogénée, ce phénomène est irréversible, et même sous l'action de forces de cisaillement, il est impossible de casser cette structure secondaire. Notons que la silice dite « Stöber » (c'est-à-dire préparée par hydrolyse d'un alcoxyde) est quant à elle bien constituée de particules colloïdales individualisées.

Dans certaines conditions, les agrégats de la silice pyrogénée peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats, dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns. Ces agglomérats peuvent être séparés dans certaines conditions sous l'effet de forces de cisaillement et retourner à l'état d'agrégats. Ces 3 niveaux d'échelle sont schématisés sur la *Figure I.3* dans le cas d'une silice pyrogénées **[6]**.

Caractéristique	Silice pyrogénées		Silice préparé par d'autre méthode		
	Silice fumé	Silice de l'arc	Silice de précipitation	xéorogeles	aérogels
Surface spécifique BET (m^2/g)	50-600	25-300	30-800	100-250	250-400
Dimension des particules primaire (nm)	5-50	5-500	5-100	3-20	3-20
Dimension d'agrégat-agglomérat	*	2-15	1-40	1-20	1-15
Densité (g/cm^3)	2.2	2.2	1.9-2.1	2.0	2.0
Volume (ml/100g)	1000-2000	500-1000	200-2000	100-200	800-2000
Diamètre moyenne des pores (nm)	Non poreux jusqu'au $300m^2/g$	Non poreux	>3	2-20	>25
Diamètre de distribution des pores	*	*	Grand large pore	Plus étroite	Plus étroite

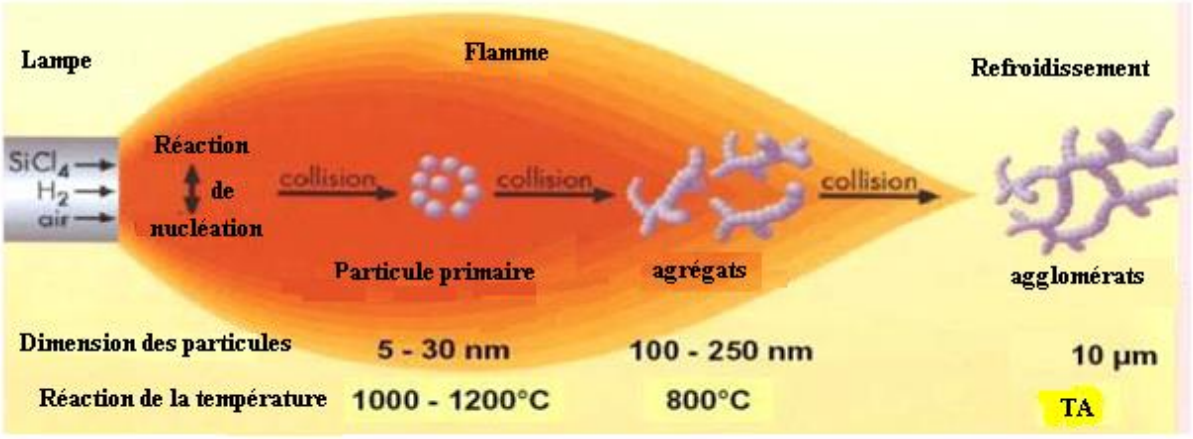


Figure I.3: Structure multi-échelle des silices de pyrohydrolyse [7].

La taille des particules primaires, ainsi que la densité et le degré d'agrégation et d'agglomération détermine la porosité et la surface spécifique des silices.

L'agglomération des silices pyrogénées sous forme de chapelets conduit à une structure non poreuse: elles ne présentent pas de surface interne, contrairement aux gels de silice.

Les gels ont donc généralement une surface spécifique plus élevée que les silices pyrogénées. Or, les propriétés de renforcement des élastomères proviennent du rôle joué par la surface externe, ce qui explique que l'on utilise plutôt les silices pyrogénées. Par ailleurs, plus les particules primaires sont petites, plus la formation d'agrégats est marquée.

La taille des particules primaires influence également la surface spécifique: plus la taille des particules primaires est importante, plus la surface spécifique est faible.

Ainsi, les atomes de silicium développent des liaisons covalentes avec quatre atomes d'oxygène directement adjacents. La distance interatomique Si-O vaut 0,152 nm, la distance Si-Si 0,312 nm, alors que la valeur de l'angle Si-O-Si couvre une large gamme de 120 à 180 degrés. De plus, la silice ne présente aucun phénomène de diffraction aux rayons X.

I.3. Chimie de surface

A la surface, plusieurs espèces chimiques sont présentes et jouent un rôle important dans les interactions de la silice avec d'autres composés. La structure de la silice présente à la surface soit un pont siloxane Si-O-Si où l'oxygène est à la surface, soit un groupement silanol Si-OH. Il existe trois types de silanols, représentés sur la *Figure I.4*.

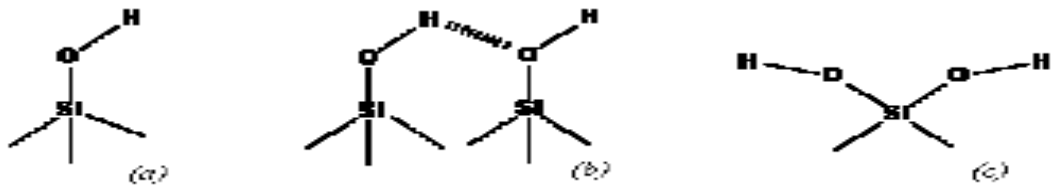


Figure I.4: Les trois différents types de silanols présents à la surface de la silice (a): silanol isolé; (b):silanols vicinaux; (c): silanols géminés.

Les silanols libres, ou isolés, possèdent un atome de silicium dont trois des liaisons sont rattachées à la silice et la quatrième au groupement hydroxyle.

Les silanols vicinaux, ou silanols liés, sont deux groupements hydroxyle, chacun rattachés à un atome de silicium différent, qui est assez proches pour se lier entre eux par liaison hydrogène. Enfin, les silanols géminaux sont deux groupements hydroxyle portés par le même atome de silicium.

Les silanols géminaux sont trop proches pour créer une liaison hydrogène entre eux, tandis qu'à l'inverse les silanols libres sont trop loin pour interagir.

L'eau, qui est toujours présente à la surface de la silice, même après séchage, peut donc non seulement être physisorbée à la surface de la silice, mais également réagir avec les groupements siloxane de surface, lors du processus déshydroxylation de la silice, décrit dans le paragraphe suivant.

1.3.1. 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.

Les calculs théoriques précis se sont limités à des silices possédant une structure cristalline bien définie, du type cristobalite, où il est possible de développer un modèle simple. Pour des silices amorphes, le taux de silanols peut être estimé sur la base de la surface spécifique mesurée [8].

1.3.1.1. Taux d'hydroxyles par RMN du ^{29}Si

La **figure I-5** montre l'allure typique de spectres RMN de silices de synthèse préformées *(a)* et d'une silice obtenue par voie sol-gel *(b)* réalisés par RMN du 29Si. On peut distinguer trois résonances : les silanols géminés Q^2 vers –90 ppm, les silanols simples Q^3 vers –100 ppm et les ponts siloxane Q^4 vers –110 ppm. On peut voir que les particules de silice préformées sont

largement plus avancées dans leur condensation que la silice de type sol-gel, car les espèces Q^4 sont majoritaires.

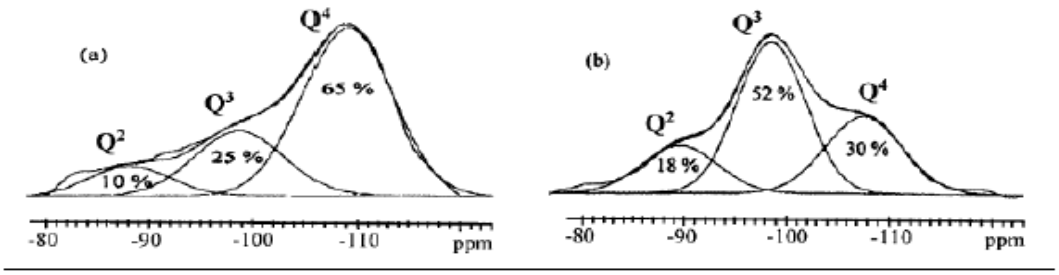


Figure I.5. Spectres de RMN du 29Si pour *(a)* des particules de silice préformées et *(b)* une silice sol gel [8].

Cette technique permet donc de différencier les silanols simples des silanols géminés, contrairement à la spectrométrie infrarouge. En revanche, à l'intérieur du groupe de silanols simples, il n'est pas possible de distinguer ceux qui sont appariés de ceux qui sont isolés. Les populations respectives des espèces Q^i, déduites des intensités intégrées des signaux RMN correspondants, permettent alors de déterminer la densité surfacique en hydroxyles. Il s'agit d'une densité totale en fonctions silanols car on ne peut pas séparer les silanols de surface majoritaires des silanols éventuellement contenus dans le cœur de la particule de silice.

1.3.1.2. Taux d'hydroxyles par Analyse thermogravimétrique

Plusieurs auteurs Ek *et al* [9], Peussa *et al* [10], de Farias *et al* [11] ont déterminé le taux d'hydroxyles à la surface de particules de silice par analyse thermogravimétrique. En effet, grâce à cette méthode, on peut suivre la perte de masse des particules de silice en fonction de la température. Cette perte de masse est attribuée à deux phénomènes :

- L'évacuation de l'eau adsorbée en surface par augmentation de la température jusqu'à 150 à 200°C selon les auteurs,

- La condensation des silanols de surface, donnant lieu au dégagement d'une molécule d'eau pour le départ de deux – OH (Figure I.6) [8].

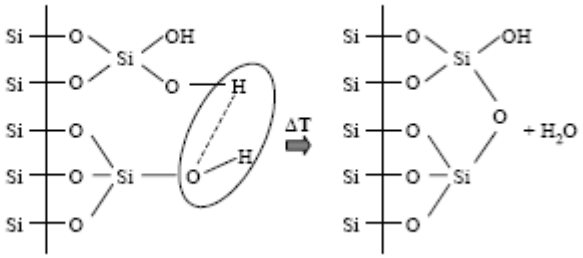


Figure 1.6 : Déshydroxylation thermique d'une silice [8].

Les termes de déshydratation et de Déshydroxylation sont souvent confondus dans la littérature car ces deux processus sont difficiles à dissocier. Lors d'une élévation de température, la

déshydratation correspond à l'élimination de l'eau physisorbée tandis que la Déshydroxylation représente la condensation de groupements hydroxyle pour former une liaison siloxane (Figure I.6).

La température à laquelle la déshydratation est complète est difficile à déterminer sans ambiguïté. Celle-ci dépend de la porosité, de la taille et de la morphologie des pores et diffère suivant les auteurs **[6]**.

I.4. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE LA SILICE

Différentes solution ont déjà été proposées pour augmenter l'adhérence et pallier le manque d'affinité des charges vis-à-vis de matériaux comme les polymères.

La silice est un matériau inorganique à base de silicium, qui contient à la surface des groupements OH pouvant être transformés à l'aide de différentes méthodes pour obtenir une silice fonctionnalisée. La littérature donne de nombreux exemples de traitement superficiel de la silice [61-62] dans le but de greffer ultérieurement des chaines polymères. De ce fait, ce matériau inorganique peut être inclus dans des matrices polymères avec lesquelles il devient compatible.

Les [12] études montrent que lorsqu'ont fait la modification de surface de nanoparticules de silice en milieu aqueux par greffage d'acides alkylphosphoniques. La liaison Si-O-P n'étant pas stable vis-à-vis de l'hydrolyse, le greffage a été effectué par l'intermédiaire d'espèces aluminiques déposées en surface des nanoparticules de silice donc par des liaisons Si-O-Al-O-P. Une étude préalable de greffage d'acides alkylphosphoniques sur des nanoparticules modèles d'alumine a été réalisée. Puis deux stratégies ont été suivies pour modifier la surface de nanoparticules de silice : (a) le greffage d'acide alkylphosphonique sur des nanoparticules modifiées en surface industriellement par des espèces aluminiques et (b) le greffage de nanoparticules de silice par ajout successif d'un sel d'aluminium puis d'acide alkylphosphonique.

Les différentes nanoparticules ainsi fonctionnalisées par des chaînes alkyles ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique, RMN MAS 31P, analyse élémentaire, spectroscopie infra-rouge, adsorption-désorption d'azote à 77 K, adsorptions d'hexane et d'eau à 25 °C et par un test de flottaison dans des mélanges eau/méthanol. Les paramètres de greffage ont été optimisés ce qui nous a permis de synthétiser des nanoparticules avec différents taux de recouvrement et ainsi de contrôler leur hydrophobie et leur polarité de surface sur une large échelle. La méthode (b) permet d'obtenir rapidement le recouvrement des nanoparticules de silice et constituerait une avancée économique.

Il existe aussi autres méthodes pour modifier chimiquement la surface de la silice par une fonction organique. 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, suivie de la modification de la liaison Si-Cl par un réactif fonctionnel approprié.

Les [13] études montrent que lorsque l'on traite une poudre de silice avec un organosilane, on obtient une composition chargée avec excellente propriété de résistance au choc. Un agent de revêtement connu, destiné aux charges minérales est constitué des silanes. Le silane est un composé

organo fonctionnel de formule générale **RnSiX (4-n)** (n=1, 2, 3) où **X** désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate R'CO_2) 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 **[9].**

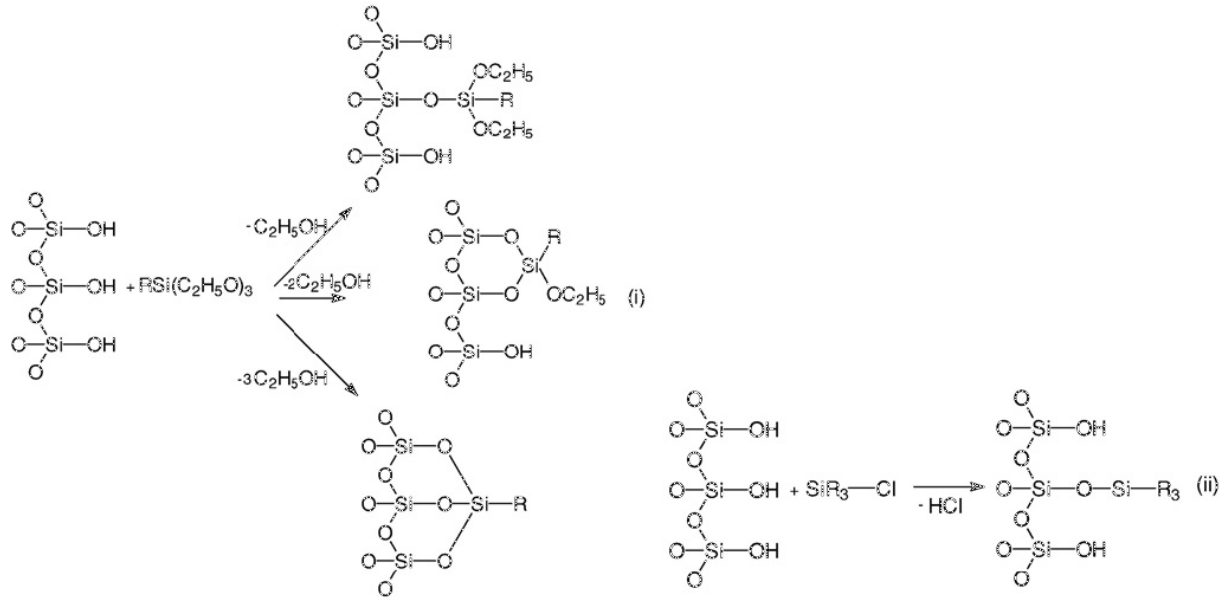


Figure I.7: Modification de gel de silice par i) triethoxysilane ii) chlorosilane.

Certains auteurs **[61]** font appel pour la fonctionnalisation de la silice à des précurseurs comme par exemple le triméthoxypropyl (méthacrylate) silane (MPS), le propylthiol triméthoxysilane (PTTS) ou l'aminopropyl triéthoxysilane (APS). Dans ce dernier cas, le précurseur peut réagir ultérieurement avec l'acide 4,4-azobiscyanovalérianique.

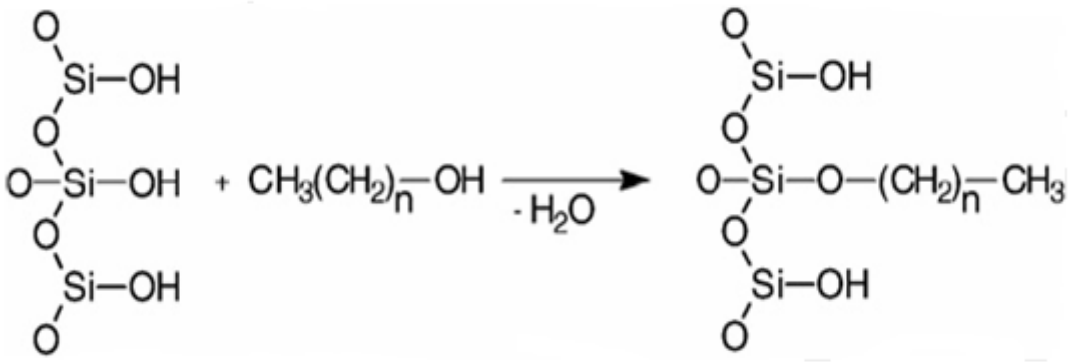
La silice transformée de cette manière peut alors être utilisée comme Co-monomère, agent de transfert ou encore comme amorceur dans des réactions ultérieures de polymérisation par voie radicalaire avec des monomère mono- ou multifonctionnels.

De même, la silice peut être fonctionnalisée par l'introduction en surface de groupements vinyliques ou peroxydes qui peuvent amorcer ultérieurement la polymérisation d'un monomère. Certains auteurs **[61,60]** mentionnent le traitement de la silice avec un agent usuel de couplage comme le vinyltriéthoxysilane; par la suite le groupement vinyle facilite la réaction avec le poly (hydro-génométhylsilane) en présence de l'acide hexachloro-platinique et, finalement, une deuxième hydrosililation est conduite en présence de chlorure de vinylbenzyle. C'est de cette manière qu'ont été obtenus des produits jouant le rôle d'échangeur d'ions.

De la même façon, on peut introduire sur la surface de la silice [62] des groupements peroxydes, ceux-ci se transformant par effet thermique en amorceur capable d'amorcer la polymérisation de monomères vinyliques. A la surface de la silice on peut aussi introduire le groupement azo [60] par réaction avec un précurseur comme le γ –glycidoxypropyltryméthoxysilane (GPS) qui ensuite réagit par l'intermédiaire de groupements époxydes, avec l'acide 4,4-azobiscryanovalérianique (ACVA).

Halarsz et Sébastian développeront une autre méthode de modification dont le gel de silice est modifié par une longue chaine alcool aliphatique [16].

Figure I.8: Modification de la surface de silice par une longue chaine alcool aliphatique [7].



1.4.1. Mécanisme "classique"

Le mécanisme représenter dans la Figure I.9 consiste tout d'abord l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui même et/ou peut simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice.

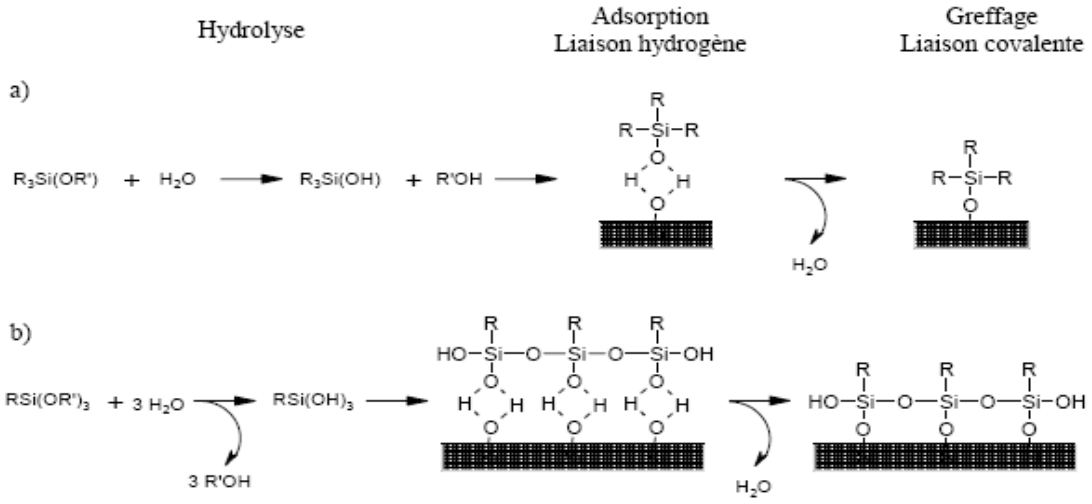


Figure I.9 : Mécanisme de greffage d'un a) mono et b) trialcoxysilane à la surface de la silice [6].

Le mode de synthèse choisi permet ici de contrôler la formation de la monocouche de silane en surface de la silice. Ceci est beaucoup plus difficile à réaliser en milieu purement aqueux.

L'intérêt du greffage est la formation d'un lien covalent entre la structure inorganique et le groupement organique. Le schéma présenté sur la Figure I.10 montre que la création de liaisons covalentes silane / silice n'est pas un processus immédiat.

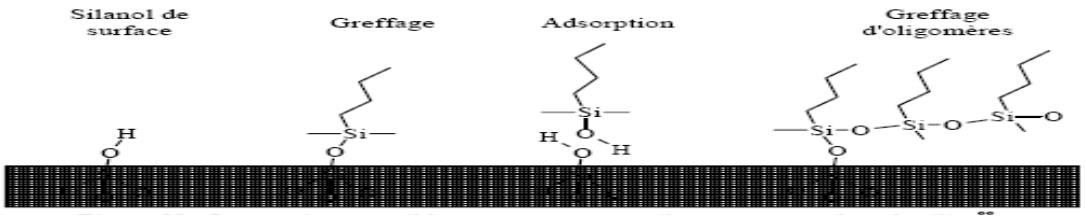


Figure I.10: Interactions possibles entre un organosilane et une surface de silice [6].

Les différentes techniques de caractérisation ont permis de montrer que les molécules s'adsorbent, condensent et interagissent avec les silanols de surface de différentes manières. Dans la plupart des cas, la proportion de molécules réellement liées à la surface n'est pas connue et une forte saturation du recouvrement peut être due, soit à l'adsorption compacte d'une monocouche d'organosilane ou à de la polymérisation verticale des molécules (greffage d'oligomères).

1.4.2. Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes

La réaction doit alors se produire directement entre la surface et les groupements réactifs de l'organosilane. En phase gazeuse, il a été mis en évidence que le silane réagit exclusivement sur les ponts siloxanes selon le mécanisme décrit ci-dessous (Figure I.11).

Dans la première étape, l'ouverture de ponts siloxanes selon une attaque nucléophile concertée d'un atome d'oxygène du pont siloxane et d'un oxygène du groupe alcoxy du silane a lieu. Selon ce mécanisme, le rapport Q^3/Q^4 n'est pas modifié, ce qui implique alors, qu'il y a condensation d'un second alcoxy sur un silanol voisin. C'est le mécanisme qui semble avoir lieu en milieu apolaire et anhydre [43].

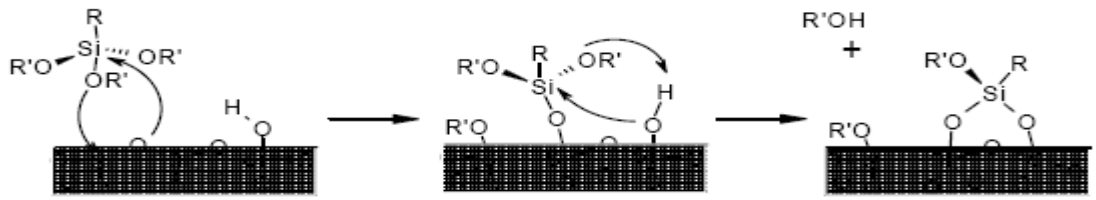


Figure I.11: Mécanisme de silylation par ouverture de pont siloxan. [9].

1.4.3. La chloration d'une surface de silice

La chloration d'une surface de silice, suivie de la modification de la liaison Si-Cl par un réactif fonctionnel approprié [14,15]**.** Le Si-Cl qui se trouve à la surface de silice est ensuite traité avec un réactif de grignard(ou un autre réactif organométallique) pour formé Si-C (figure I.12), le tétrachlorure de carbone est utilisé comme un agent de chloration [18].

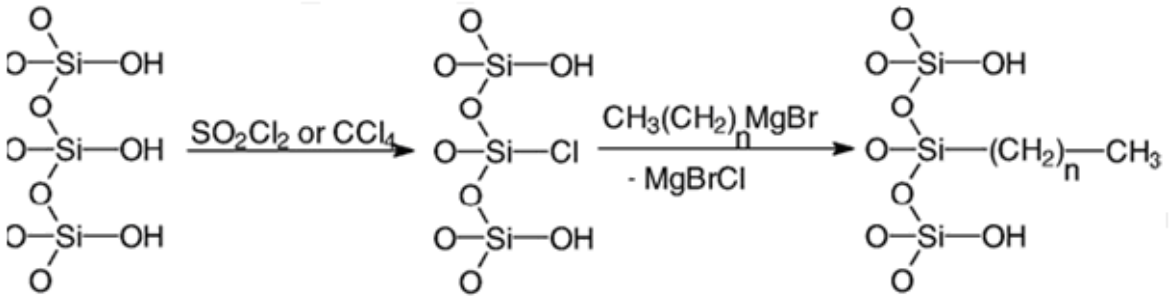


Figure I.12 : Chloration de la surface de silice suivie par une modification par un réactif de grignard [18].

Une autre méthode à été utilisé pour modifier la surface de silice par l'alkylamine suivie par une réaction avec une différente molécule organique (figure I.13) [19]

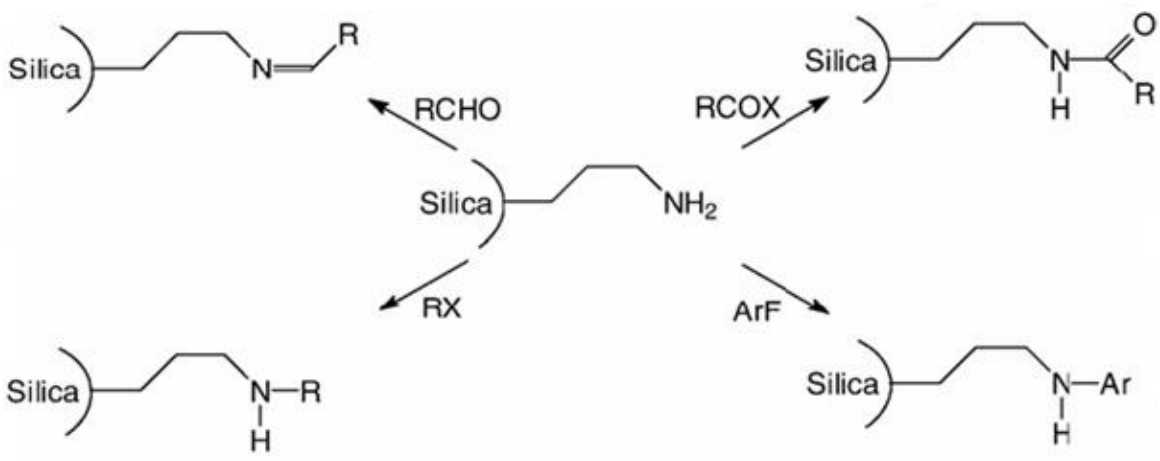


Figure I.13 : Post-modification d'alkylaminopropyle- silice [19].

I.5. LES AGENTS DE COUPLAGE

I .5.1. INTRODUCTION

La différence de nature entre le polymère organique et la charge inorganique influent sur le comportement mécanique et thermique du matériau composite obtenu. L'interface : polymère/charge peut être modifiée par l'introduction d'un agent de couplage qui sert à augmenter l'adhérence entre les deux phases.

Le but principal des traitements de la surface de la charge par un agent de couplage est de la conférer des fonctions comme par exemple, la rendre hydrophobe et de créer des groupements fonctionnels réactifs vis à vis de la matrice polymérique [25,26].

I.3.2.DEFINITION DES AGENTS DE COUPLAGE

Les agents de couplages sont des ponts moléculaires situés à l'interface de deux substrats qui sont habituellement mais pas exclusivement une charge inorganique et une matrice polymérique organique. L'agent de couplage est un composé dont la présence sur l'interface de la charge et du polymère augmente remarquablement l'adhérence entre la charge et le polymère. Les agents de couplage peuvent être fixés aux charges avant leur addition aux polymères [27].

Les effets des agents de couplages dans les matériaux sont comme suit :

* **Les faibles couches limites :** qui sont éliminées par les agents de couplage;

* **Les couches déformables :** qui sont produites par les agents de couplage. Ces couches sont solides et flexibles;

* **Les couches contraintes :** qui correspondent à l'interphase fortement réticulée, développée par l'agent de couplage. Le module de l'interphase est intermédiaire entre le polymère et le substrat;

* **Le mouillage :** qui est amélioré via la diminution de l'angle de contact entre les deux matériaux;

* **Les liaisons chimiques :** qui sont crées par les agents de couplage sous la forme de liaisons covalentes (distance interatomique et haute énergie) entre le polymère et le substrat;

* **Les effets acido-basiques :** qui sont une altération de l'acidité de la surface du substrat par l'agent de couplage.

Ces mécanismes de couplage sont complexes, et au même titre que l'adhésion, ne peuvent s'expliquer par l'unique théorie des liaisons chimiques. A l'instar de ces mécanismes de couplage, il existe aussi un certain nombre de techniques capables de générer ces couplages.

Les agents de couplages sont employés pour fournir une liaison stable entre deux surfaces incompatibles. En plastiques renforcés, l'obligation forme une plus longue durée de vie et une plus grande force entre le composant renforçant inorganique et la matrice polymère.

La réactivité des agents de couplage est possible avec divers substrats tels que le carbonate de calcium, la silice, le sulfate de baryum, le noir de carbone, l'azodicarbonamide, les nitrates, les hydrates, les dérivés cellulosique, les pigments de phtalocyanine et des laques à mordant, les peroxydes, les aramides, et les fibres de carbone, les substances organiques et les polymères ainsi que les minéraux classiques [27].

Les organosilanes sont les meilleurs agents de couplages connus, et leur effet est basé sur leur structure chimique spéciale. La figure I.14 illustre la liaison d'un polymère avec une charge par l'intermédiaire d'un agent de couplage

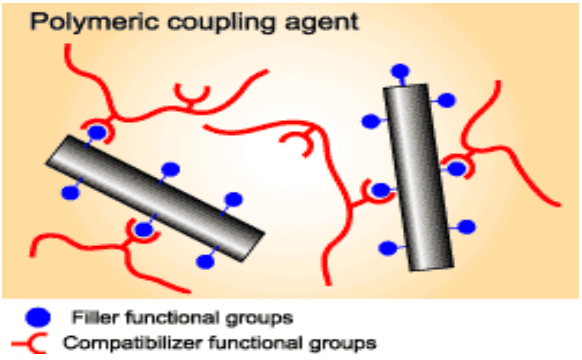


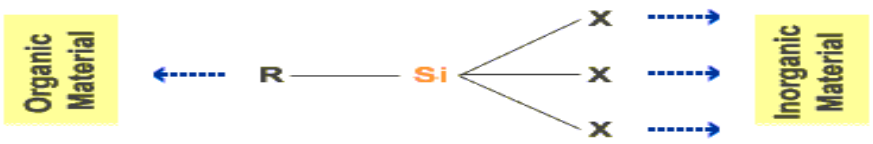
Figure I.14 : Le couplage : polymère / charge [27].

I.5.3 LES TYPES DES AGENTS DE COUPLAGE

I.5.3.1. LES ORGANOSILANES

Les agents de couplages à base de silane possèdent un grand pouvoir de liaison entre le polymère organique et la charge inorganique à base de verre, de minéraux, de métaux et d'oxyde de métaux. Le mécanisme d'adhérence est dû à deux groupements dans la structure des silanes. Une partie réagit avec le renfort inorganique, alors que l'organofonctionnel (vinyle -, aminé -, époxydes -, etc...) est le groupement qui réagit avec la résine [28].

L'agent de couplage peut être appliqué aux matériaux inorganiques (par exemple, fibres de verre) comme traitement préalable ou être ajouté à la résine. Ils sont illustrés d'une façon générale comme ci-dessous (équation (I.9)) :



(I.9)

Le silicium contient une chaîne de carbone **(R)** avec des groupes fonctionnels (par exemple : vinyle, amine, chloro, époxyde, methacryroxy, etc...) qui réagissent avec les matériaux organiques tels que des polymères, et le **(X)** (par exemple : chloro, méthoxy, ethoxy, etc...) qui réagissent avec les matériaux inorganiques.

Les agents de couplages à base de silane sont largement répandus comme médiateurs liants les matériaux organiques aux matériaux inorganiques. Ils ont le caractère d'améliorer les propriétés électriques et la résistance mécanique des matériaux dans des conditions humides ou ordinaires [15].

I.5.3.2.Mécanisme d'action: [29].

$$RSi(OR')_3 + 3H_2O \xrightarrow{-3R'OH} RSi(OH)_3 \xrightarrow{-\frac{3}{2}H_2O} RSiO_{3/2}$$

(I.10)

Un agent de couplage à base de silane s'hydrolyse en premier lieu pour produire les silanols qui forme des liaisons métal-oxygène ou liaison siloxane avec la surface du matériau inorganique d'un coté, de l'autre coté le groupement **R** qui possède des groupements fonctionnels réagi avec le matériau organique (polymère) qui conduit à la formation des liaisons chimiques. En conséquence, le matériau organique et le matériau inorganique sont étroitement liés entre eux [15].

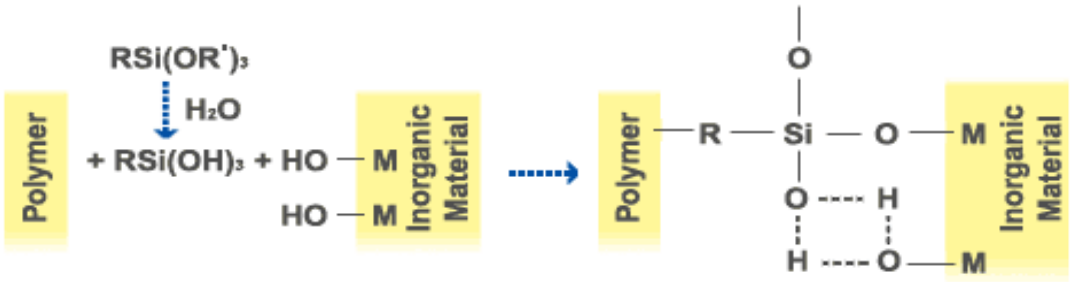


Figure I.15 : Mécanisme d'action des organosilanes [15].

I.5.3.2. LES ORGANOTITANATES ET LES ORGANOZIRCONATES

Les organotitanates sont des agents de couplages exceptionnels dans la mesure où leur réaction avec les protons libres de l'interface inorganique se traduit par la formation sur celle-ci de couches monomoléculaires [26].

La structure chimique et les applications des zirconates sont complètement analogues à ceux des titanates. L'avantage principal des zirconates est leur grande stabilité thermique.

Les agents de couplages dérivés du titane et du zirconium sont exceptionnels dans la mesure où leur réaction avec les protons libres de l'interface inorganique se traduit par la formation sur celle-ci de couches monomoléculaires organiques. L'absence de couches polymoléculaires à l'interface, ainsi que les la structure chimique de titanates ou zirconates modifie l'énergie de surface du substrat. Les interactions avec le polymère se traduisent souvent par une réduction de la viscosité des composites polymères chargés ou non [27].

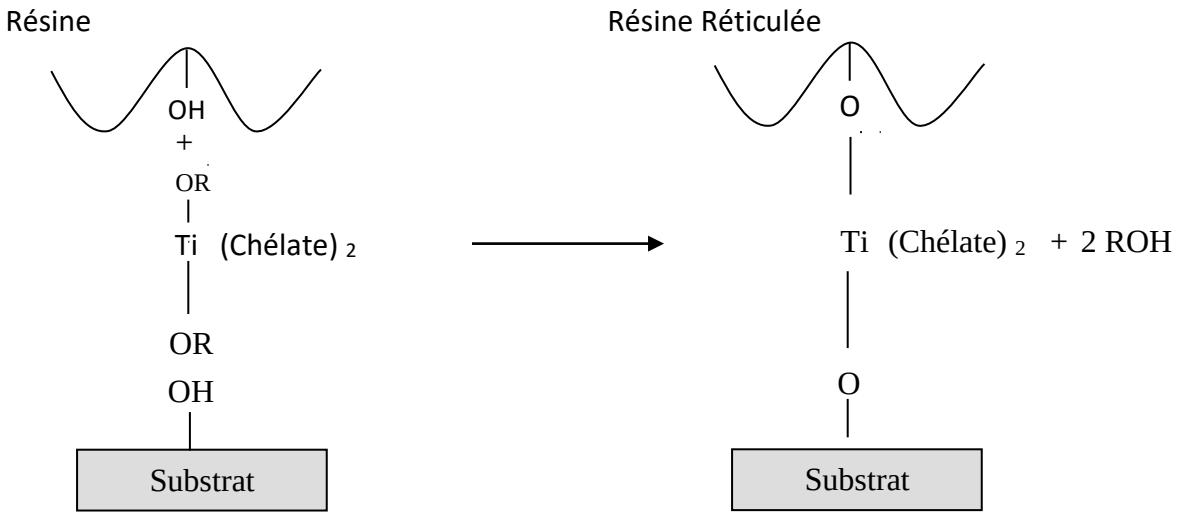


Figure I.16: Mécanisme d'adhésion Résine- Substrat fonctionnels [27].

Les substances inorganiques traitées par les titanates sont spécifiquement hydrophobes et organophiles organofonctionnelles. Lorsqu'elles sont incorporées dans des compositions de polymères elles déterminent souvent les effets suivants :

1. Promotion de l'adhésion;

2. Catalyse;
3. Amélioration de la dispersion de la charge et de la rhéologie;
4. Amélioration de la résistance au choc;
5. Absence de fragilisation;
6. Amélioration des propriétés mécaniques;
7. Taux de charge inorganique supérieur à 50% souhaitables;
8. prévention des séparations de phase;
9. L'inhibition de la corrosion ….etc

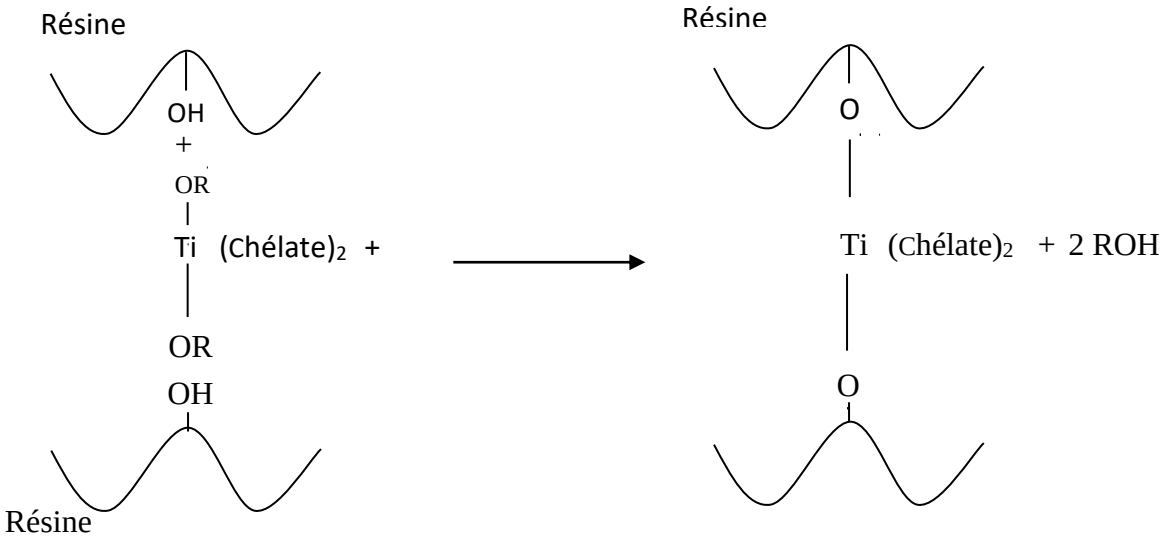


Figure I.17: Mécanisme d'adhésion résine- résine fonctionnelle [27].

I.5.3.2.1.Mécanisme d'action :

La connaissance de mécanisme de couplage avec les organotitanates ou les organozirconates a fait l'objet de recherches scientifiques très poussé. D'après les constatations pratiques, il apparaît que la partie hydrolysable de la molécule d'agent de couplage est adapte à réagir avec la plupart des substances portant des protons.

La structure chimique des titanates est [27]:

$$(RO)_m - Ti - (O - X - R^3 - Y)_N \qquad (I.11)$$

En général, les mécanismes de couplage dépendent du type de l'agent de couplage proprement dit, du substrat, du plastifiant et/ou du solvant ainsi que du liant. Ils appartiennent à l'une ou plusieurs des catégories réactionnels suivantes : alcoolyse, (solvolyse), chélation de surface, échange coordonné, coordination avec formation de sel, catalyse par échange de ligands polymères, interaction de ligands organiques.

Selon le mécanisme proposé, l'agent de couplage dérivé du titane ou zirconium, du type monoalkoxy, réagissent avec les protons de surface du substrat à l'interface inorganique. Ils entraînent la formation de couches monomoléculaires organiques, compatibles ou réactives avec la matrice sur la surface inorganique selon le mécanisme d'alcoolyse suivant :

$$MOH + R'O + Ti\text{-}(O\text{-}X\text{-}R\text{-}Y)_3 \longrightarrow MO\text{-}Ti\text{-}(O\text{-}X\text{-}R\text{-}Y)_3 + R'OH \qquad (I.12)$$

M : Substrat

H : Proton de surface

R'O : Groupe monohydrolysable

Ti : Titane tétravalent

X : Groupe fonctionnel : liant

R : Groupe fonctionnel : thermoplastique

Y : Groupe fonctionnel : thermodurcissable

3 : Triple fonctionnalité organique.

I.3.4. ILLUSTRATION DE QUELQUES EFFETS DES ORGANOSILANES ET DES ORGANOTITANATES SUR LES PROPRIETES DES COMPOSITES

Chabert et al [30] ont entrepris des recherches mettant en évidence la structure et le mode de fixation d'un agent de pontage aminosilane **(γ-aminopropyléthoxysilane**) déposé sur des fibres de verre, devant être utilisées comme renfort dans un composite verre / polyépoxyde.

La structure de la couche déposée et les interactions de celle ci avec les fibres ont été étudiées principalement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Pour la compréhension des mécanismes d'interaction à l'interface fibre / matrice lors de la réalisation du composite, il a été adopté une méthodologie basée sur la mesure des interactions entre la surface des fibres modifiées

ou non et entre des composés monofonctionnels modèles de faibles masses moléculaires et vaporisables, représentatifs de l'état initial de la résine époxyde auxquels il a été ajouté l'eau.

Le système expérimental est un couplage microcalorimétrie-microgravimétrie, qui permet de mesurer les prises de poids et les effets énergétiques correspondant, pour des incréments de pression de vapeur allant jusqu'à la pression de vapeur saturante. Il apparaît que la quantité **d'aminosilane A-1100** déposée sur les fibres de verre dépend de la concentration du bain aqueux d'imprégnation mais seulement en ce qui concerne la partie physisorbée. La partie chimisorbée qui s'adsorbe beaucoup plus rapidement sur la fibre semble constante en équivalents monocouches théoriques.

Un autre aspect qui a fortement retenu l'attention de **Doufnoune** [31] et qui consiste à l'étude de la structure et du mode de fixation de deux organosilanes sur le carbonate de calcium. La structure de la couche déposée et les interactions de celle-ci avec les particules de charges ont été étudiées par **IRTF**.

L'étude met en évidence l'existence de deux fractions dans le dépôt des silanes, une première fraction constituée de monomères et oligomères physisorbée à la surface de la charge et une seconde fraction chimisorbée plus aux moins polymérisée.

Les résultats font ressortir notamment la formation d'oligomères cycliques de polysiloxanes pontées à la surface de la charge. Cette structure est fortement influencée par les conditions du traitement et est sensiblement affectée par le pH du bain d'imprégnation.

Sung et al [32] montrent qu'il est possible d'améliorer l'adhésion entre le polyéthylène (**PE**) et l'alpha alumine **(α-Al_2O_3)** par l'emploi du γ-aminopropyléthoxysilane comme agent de jonction.

Le mécanisme d'adhésion d'un tel assemblage est d'abord mis en évidence par diffraction des **Rayons–X** l'étude avance le dépôt d'un film multimoléculaire qui peut se polymérisé par séchage à l'interface du polymère, ce qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel ayant une température de transition vitreuse égale à 108°C. Il a été établi après plusieurs expériences que ce réseau prend naissance lors d'une thermoréticulation à 149 °C de la partie physisorbée du silane.

Les auteurs suggèrent qu'il se produit une interdiffusion entre les deux substrats. La constante de diffusion estimée à 10-12 cm^2/s a été déterminée après mesure du profil de la concentration du silane à l'interface.

L'analyse calorimétrique différentielle (**DSC**) indique une miscibilité partielle du silane polymérisé dans la région amorphe du polyéthylène. Un séchage prolongé conduit plutôt à une dégradation de la couche déposée.

Salvatore [33] par une étude réalisée sur les effets de six néoalkoxytitanates sur dix propriétés mécaniques importantes de onze polymères thermoplastiques largement utilisés a établi une corrélation entre les caractéristiques des composites et la concentration des agents de couplage choisies.

Le module de flexion était l'une des propriétés qui semblaient parfois s'accroître avec l'augmentation du dosage. Les propriétés telles que le choc et l'allongement à la rupture chute lorsque le dosage excédait les valeurs optimales.

Doufnoune [34] se sont penchés sur l'influence du traitement de surface de $CaCO_3$ par un organotitanate type néoalkoxy (Lica 12) le module de Young **(Figure I-18)** et la déformation à la rupture **(Figure I-19)** de leurs matériaux. Les auteurs soulignent également une augmentation sensible du module avec le taux d'incorporation de la charge et atteinte des valeurs très élevées par la présence du traitement **(Figure I-18)**. Cette plus grande rigidité élastique est attribuée à l'existence d'une adhésion interfaciale entre charge / agent de couplage et polymère / agent de couplage. L'effet de l'introduction des particules minérales et de leur traitement sur la déformation à la rupture à été également analysé, la **Figure I-19**est l'illustration des variations observées. Il apparaît qu'aux faibles taux de charge, il y a une augmentation modérée de la déformation à la rupture de l'ensemble des composites formulés à partir de $CaCO_3$ traité avec 0.3 et 0.4 % de Lica 12. Cependant cette propriété est perdue des qu'on atteint 40 % de charge. Selon eux cette chute est associée à une rigidité excessive des zones interfaciales ce qui entraîne une transition ductile-fragile dans le comportement des matériaux étudiés.

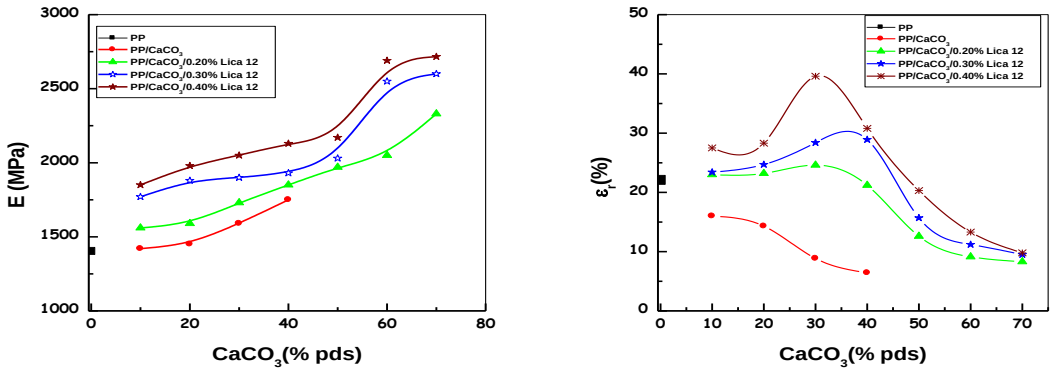


Figure I.18 : Evolution du module des systèmes composites PP/$CaCO_3$ traite avec différentes concentrations de Lica 12 [34]

Figure 1.19: Evolution de la déformation à la rupture des systèmes composites PP/$CaCO_3$ traite avec différentes concentrations de Lica 12

Zoukrami [63] se sont étudiées l'effet de la porosité de la charge ($CaCO_3$) sur l'adsorption du stabilisant dans les formulations à base de PVC rigide, ainsi que l'effet de la réduction de la taille des particules et du traitement de surface de la charge locale sur les propriétés rhéologiques, la résistance au choc et la dispersion au sein de la matrice de PEBD, ainsi que la viscosité Brookfield de la résine polyester insaturée. Ils sont observé que le CaCO3 locale et importé présente de porosité différentes, leur incorporation n'a montré aucun effet sur la stabilité thermique du PVC prouvant le phénomène d'adsorption du stabilisant supposé qui n'a pas eu lieu, les pertes de masse ainsi que les temps de stabilité pour les deux formulations sont presque identique. Le traitement de la surface de la $CaCO_3$ (Sig TH) a entrainé une augmentation de la résistance au choc et une amélioration de la dispersion.

Le renforcement des polymères ou des élastomères par **la silice** nécessite l'addition d'agent de couplage afin de limiter le caractère hydrophile de ce type de charges. Ainsi de nombreux travaux se sont intéressés à optimiser l'agent de couplage ou de recouvrement en fonction de la nature du polymère utilisé.

A titre d'exemple, **Becker et al** [35] ont montré l'influence de la fonctionnalisation des charges sur la morphologie et les propriétés mécaniques de nanocompsites (copolymère PMMA-PHEMA renforcé par la silice) en modifiant la nature des interactions entre silice et matrice .En effet, ils ont analysé les effets de l'agent de couplage Aminopropyl-trimethoxysilane : l'APTS pour améliorer la compatibilité polymère-silice, et Metacryloxypropyl-trimethoxysilane MPTS, pour créer des liaisons covalentes entre polymère et silice.

Ils sont observé une amélioration de la dispersion des charges en utilisant ces agents de couplages par rapport à la silice non traitée, particulièrement lorsque les liaisons silice-polymère sont de type covalent. De plus, ils ont remarqué une forte amélioration des propriétés mécaniques dynamiques, accompagnée d'une diminution importante du maximum de tanδ associé à la relaxation principale du polymère avec l'augmentation du taux de silice. Ils ont conclu que la présence de l'agent de couplage Metacryloxypropyl-trimethoxysilane : MPTS induisait la formation

d'une structure similaire aux réseaux interpénétrés avec une forte immobilisation des chaines macromoléculaires à la surface des charges.

Albérola et al [36] ont étudié les conséquences de l'addition de différents agents de couplage sur le comportement viscoélastique linéaire de composites SBR- silice précipitée. Ces auteurs ont montré que selon le type d'agent de couplage (couplage chimique ou agents de recouvrement de différentes longueurs), le comportement viscoélastique de la matrice SBR pouvait être modifié, soit globalement, soit localement à l'interface SBR-silice, la longueur des chaines alkyle jouant un rôle important.

Les travaux de **Bergeret et Albérola** [37] sur un copolymère styrène-acide méthacrylique chargé de billes de verre micrométriques (5µm et 20µm) montrent que l'influence du traitement de surface du renfort observée sur la transition vitreuse dépend notamment de la compatibilité chimique entre l'agent couplant et la matrice.la diminution de la mobilité due à l'ajout des particules de renfort résulte principalement de la formation de liens physico-chimiques entre les chaines de polymère et le renfort.

Pour améliorer la dispersion des charges dans une matrice poly(éthyle acrylate)(PEA), **Espiard et al** [38]ont utilisé la technique d'encapsulation des particules de silice par des particules de latex [39-41] pour cela, les auteurs ont fonctionnalisé la silice avec du Propyl Thiol Triéthoxy Silane(PTTS) .Ils ont observé une amélioration de la dispersion des charges, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du taux de charges. Les propriétés élastiques à l'état caoutchoutique sont également plus élevées dans le cas des charges fonctionnalisées.

1.6.LES NANOCOMPOSITES :

La formulation des polymères par mélange avec des charges minérales est presque aussi ancienne que les polymères eux-mêmes. Des charges telles que le carbonate de calcium, le talc ou le kaolin sont aujourd'hui couramment utilisées pour ajuster le profil des performances d'un matériau polymère au besoin d'une application. Mais ces deux dernières décennies ont vu l'émergence de charges minérales de dimensions de plus en plus petites pour augmenter les performances globales du matériau.

Les nanomatériaux sont généralement considérés comme le domaine des nanosciences qui a profité de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années : tant au niveau de la recherche fondamentale, de la recherche appliquée, que du transfert des technologies, ils ont su mobiliser un

nombre toujours croissant de scientifiques et d'ingénieurs. Dans ce contexte, les matériaux nanocomposites à matrice polymère et à charge lamellaire occupent un place particulière et constituent une classe de matériaux à part entière. Bien qu'ils aient la même composition que les composites, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les nanocomposites sont des complexes comportant des matériaux de différents types dans lesquels la dimension de référence pour l'une des phases présentes est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire très inférieure à celle des composites usuels. Ils sont constitués d'une dispersion de nano charges, dans une matrice polymère. Les dimensions de ces charges individuels sont de l'ordre du nanomètre, ce qui leur confère un coefficient de surface très élevé (de 100 à 1000 $m^2.g^{-1}$) et un très grand facteur de forme (L/e > 100). Ces caractéristiques ont une influence déterminante sur leurs propriétés puisque les interactions entre phases prennent alors le pas sur la constitution chimique pour régir les caractéristiques physiques du matériau et ce, pour quelques pour cent de charges seulement [20].

I.6.1. DIFFERENTS TYPES D'ELABORTION DES NANOCOMPOSITES

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour élaborer des nanocomposites. Elles résultent de la combinaison des différents modes d'introduction de chacune des deux phases par ces méthodes, on peut obtenir des nanocomposites par **:** [8]

a) Mélange en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser la silice dans un solvant dans lequel le polymère est soluble qui est ensuite évaporé lentement afin d'éviter la formation de bulles d'air, On obtient le nanocomposites .L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les nanocharges de s'agréger à nouveau [43].

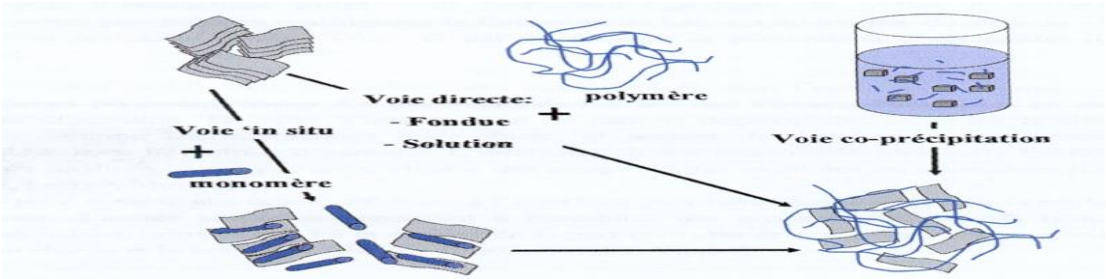


Figure I.20: Les différents modes de réalisation des nanocomposites [7].

b) La polymérisation in situ

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

c) Mélange à l'état fondu

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est rapporté pour la première fois par Vaia *et al.* en 1993. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec la nanocharges modifiée ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et les nanocharges est bonne, pour former un nanocomposites intercalé ou exfolié.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classique des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel.

I.7. INTERACTIONS POLYMERE-CHARGE

Les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, van der Waals) ou chimique (liaison covalente) en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le réacteur.

Dans le cas des élastomères renforcés par de la silice précipitée présentant certains agents de couplage, il a été montré qu'une couche de polymère lié, ou immobilisé, se développait à la surface des charges. Les propriétés finales du composite dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de cette interphase.

Selon le type d'interactions entre polymère et charge, on peut obtenir du polymère :

- chimiquement lié, ou chimisorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.
- physisorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymère reste soluble **[8].**

Ces interactions charges-matrice, et la notion même de renforcement en général, dépendent de 3 facteurs concernant les charges : la surface spécifique, l'activité chimique, et la structure géométrique.

I.8.Effet de taille des particules : du micro au nano

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente plusieurs avantages directs comparés aux charges microniques classiques.

Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, **le coût global de revient** d'un nanocomposites diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la **taille du renfort** rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nanocharges permet également la **combinaison d'un faible poids avec de hautes performances**. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges (Tableau I.2) confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques **[21].**

Tableau I.2 : Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts microniques et nanométriques **[21].**

Géométrie	**Renfort**	**Dimension Caractéristiques**	**Facteur de forme (L/ϕ, L/e)**	**Surface (m^2/g)**
Sphérique	Noir de carbone Silice pyrogénées	250 nm Φ=5-40nm	1	7-12 50-400
Tubulaire	Nanotube de Carbone	Φ=1-50nm L=10-100µm	>1000	100-400
Lamellaire	Talc Montmorillonite	L=1-20µm L=0.6-1µm	5-20 600-1000	2-35 700-800

Par exemple lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort, ...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite.

Pour les renforts de taille microniques, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du microcomposite.

Au contraire, il sera difficile de faire abstraction des **paramètres moléculaires de la matrice** dans le cas de renforts nanométriques. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nano renfort, ..., vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites. **[22]** De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les **interactions inter particules** seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite. De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une

augmentation de leur surface spécifique (Tableau. I.2). Par exemple, à même pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort microniques classique comme le talc.

De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- être **réactives vis-à-vis de la matrice**, et ainsi participer à sa polymérisation, comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone.
- avoir un **effet nucléant** et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines.
- provoquer la **formation de liaisons covalentes** à l'interface.

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la **formation d'une troisième phase** dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée **interphase.** Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles (<5%) **[23].**

Enfin, les **propriétés variées des renforts** (module élastique, stabilité thermique, etc...) et leur **géométrie** (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le **développement de matériaux multifonctionnels** promettant des combinaisons infinies des propriétés. Par exemple, l'insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin par exemple de minimiser le retrait de la matrice. À l'inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d'obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité (ex : amélioration des propriétés choc).

De même, le **facteur de forme** élevé de certains renforts permet également d'améliorer les propriétés barrière aux gaz de films (O_2, CO_2) et représente une alternative aux emballages multicouches.

III.1. Les caractéristiques physico chimique des particules de silice :

Toutes les caractéristiques physicochimiques dans cette étude sont réalisées au niveau de laboratoire de la société des ciments d'**AIN EL KEBIRA**

III.1.1. Les caractéristiques chimiques :

La silice que nous avons utilisée pour notre étude est le gel de silice (c'est un gel de silice sans plâtre pour la chromatographie analytique sur couche mince), le tableau III.1 illustre la composition chimique de gel de silice analysé.

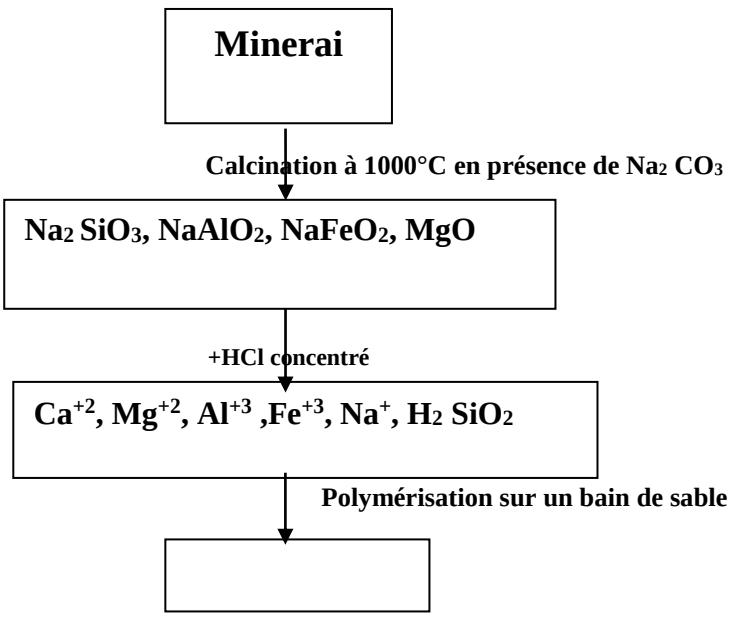
Le **tableau III-1** présente la composition chimique de la silice.

Composition chimique (%)

SiO_2	89.68
Fe_2O_3	0.00
Cl	0.02
Al_2O_3	0.73
MgO	0.44

Il s'agit donc d'une substance minérale est formée de grains de silice auxquelles s'associent quelques éléments accessoires définis chimiquement par une détermination aussi bien qualitative que quantitative des divers éléments ou combinaisons qui entrent dans la composition du corps étudié.

La substance soumise à l'analyse a été décomposée en présence d'un sel fondant à une température de l'ordre de 1000 °C, puis traitée avec une quantité d'acide chlorohydrique concentré jusqu'à dissolution complète de la masse fondue ; à ce niveau, la totalité des métaux se trouvent sous forme ionique. La teneur de chaque élément a été obtenue par dosage complexométrique en utilisant le sel sodique à double substitution de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA).Ce complexons forme avec la plupart des métaux des complexes internes qui sont très stables et suivant l'élément à doser, le dosage s'effectue dans un intervalle de pH limité en présence de l'indicateur coloré approprié, à l'exception de la silice qui a été déterminée par analyse gravimétrique en pesant le précipité, obtenu par polymérisation. Les étapes de l'analyse chimique sont résumées dans la figure III.1 suivi de la composition exprimée en pourcentage [45,46].



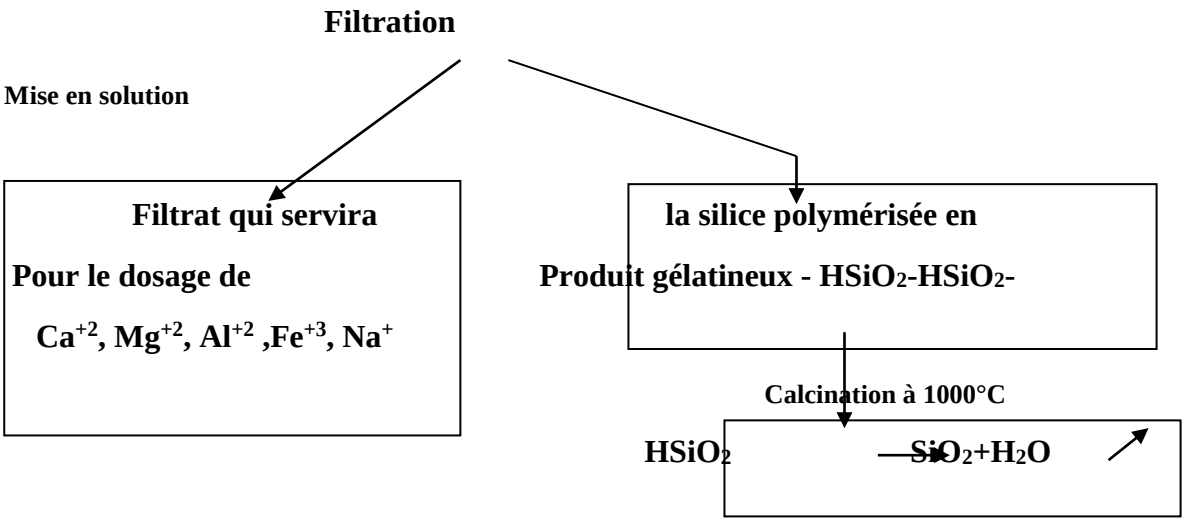


Figure III.1: Les étapes d'analyse chimique de SiO_2

Le gel de silice utilisé c'est une silice obtenue par voie humide, En effet la composition chimique montre que la silice n'est pas 100% pure (89.68 % seulement de SiO2), les 10.68% sont des impuretés.

Plusieurs métaux peuvent être existés. Les analyses sont faites par la méthode classique (dosage) seulement pour certain métaux, à cause de non disponibilité de l'appareil de la composition chimique.

III.1.2.Caractéristiques physiques

III.1.2.1.Masse volumique:

La masse volumique a été déterminée par la méthode au pycnomètre. La mesure est utilisée pour calculer la quantité de matière nécessaire pour remplir un volume donné.

III.1.2.2.Surface spécifique :

La mesure a été réalisée selon la méthode de Blaine, sur un appareil de perméabilité à l'air. Le principe du procédé est basé sur le temps t mis par un niveau de liquide manométrique pour aller du niveau N_2 au niveau N_1 (N1 et N_2 étant des repères placés au dessus des niveaux du manomètre au repos). En créant une dépression d'un coté de la branche manométrique ou une suppression de l'autre, l'air traverse le lit de poudre de volume apparent et de masse connue, donc de porosité ε connue. La surface massique est donnée par la relation :

$$S = K.\frac{\sqrt{\varepsilon^3}.\sqrt{t}}{\rho(1-\varepsilon)\sqrt{\eta_a}} \qquad \text{III.1}$$

Avec ρ : masse volumique du matériau ;

η_a : Viscosité de l'air ;

K : constante de l'appareil déterminée par étalonnage avec une poudre de surface connue.

Les valeurs de la surface spécifique et la masse volumique ainsi que d'autres caractéristiques principales sont résumés dans le tableau III-2.

Tableau III.2 les caractéristiques physiques de la silice

Nom commercial	Gel de silice sans plâtre pour la chromatographie analytique sur couche mince
Propriétés physiques	
Surface(Blaine) [m²/g]	288,3
Taille moyenne des particules primaires [nm]	97
Masse volumique [g/L]	1.22
Perte à la dessiccation (à 150°C) [%]	% max 9
pH(en dispersion aqueuse à [%])	C=10% suspension6.5

Les propriétés physiques de silice dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration, les caractéristiques physiques déterminantes sont : la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats.

La taille des particules (les agrégats) ont été déterminé par la granulométrie, et elle est <<< de 32 micromètre, c'est agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'aggromérat, dont la taille atteindre plusieurs dizaines de microns. Par ailleurs, plus les particules primaires sont petites, plus la formation d'agrégat est marquée.

Nous avons réalisé une Analyse par diffraction des rayons X (au niveau de l'université de Bejaia) de gel de silice, à partir de cette diffractogramme on détermine la taille des particules primaire de cette silice, (figure III.2),

Le diffractogramme RX de gel de silice présente un faible pic de cristallinité.

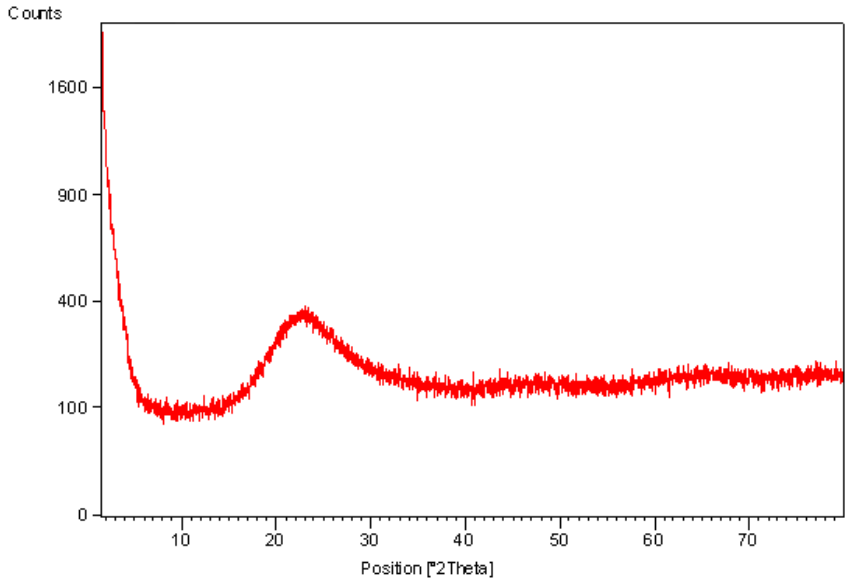


Figure III.2: Diffractogramme RX de gel de silice.

La dimension des particules primaire à été déterminer, et donne une valeur de 97 nm dont la quelle on peut dire qu'on à des particules nanométrique.

III.2.Etude des propriétés rhéologiques de nanocomposite polyéthylène basse densité/ silice:

Les courbes d'écoulements représentant les variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle, sont reportées aux températures 150, 160 et 170°C, respectivement sur les **(Figures III.3…III.20)** pour les différents mélanges.

De l'ensemble des résultats obtenus, on peut formuler les observations suivantes:

Les courbes d'écoulement montrent que les matériaux étudiés ont un comportement non Newtonien de type **« pseudoplastique »** dans tout le domaine de cisaillement exploré. En effet dans les conditions opératoires choisies, il semble que l'indice d'écoulement est inférieur à l'unité et décroît constamment pour des gradients de vitesse de cisaillement croissants. De l'ensemble des résultats obtenus, on peut formuler les observations suivantes:

- A une vitesse de cisaillement constante, l'indice d'écoulement relatif à chaque matériau augmente avec la température.
- L'indice d'écoulement décroît avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ceci pourrait être dû au fait que lorsque le cisaillement croît, les macromolécules s'orientent de plus en plus dans la direction de l'écoulement. Le mouvement Brownien ne permet plus

aux macromolécules de se relaxer, ce qui conduit à une diminution de la densité d'enchevêtrement avec l'augmentation du gradient de vitesse de cisaillement. Ce résultat explique l'augmentation du caractère pseudoplastique des matériaux.

- L'indice d'écoulement diminue avec l'accroissement du taux de charge dans mélange, surtout aux faibles vitesses de cisaillement. Ceci pourrait être attribué à la présence des particules solides de silice qui peuvent constituer un obstacle au libre écoulement des chaînes macromoléculaires. Cet état d'écoulement rend compte des interactions spécifiques qui s'établissent entre la charge et le compatibilisant, réduisant ainsi la mobilité des chaînes au voisinage de la charge.

- A une température donnée et pour un taux de charge constant, l'indice d'écoulement décroît avec le taux des agents compatibilisants. L'augmentation du nombre d'interactions et éventuellement des liaisons covalentes charge-matrice par l'intermédiaire des agents compatibilisants conduit à accentuer d'autant plus le caractère pseudoplastique des matériaux étudiés.

- La modification chimique de la charge par les trois agents traitant a toutefois conservé le caractère pseudoplastique des matériaux. Néanmoins globalement, l'indice d'écoulement reste légèrement inférieur à celui des matériaux formulés à partir de la silice non traité. Ceci pourrait être dû aux enchevêtrements ancrés sur les particules de charge par l'intermédiaire des agents de traitement qui forment une interface ou plutôt une interphase moins mobile que la matrice. Tout cela confirme la théorie selon laquelle il y a modification de l'activité superficielle de la charge sous l'action de l'agent traitant , il y a variation de l'effet qu'elle exerce sur la matrice de polymère en modifiant la structure et en créant d'autres phases différentes de celle d'origine.

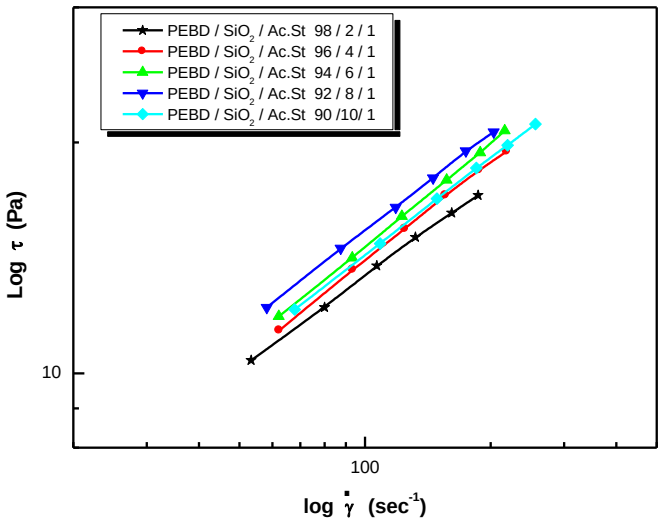


Figure III.3: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de L'acide stéarique à T=150°C.

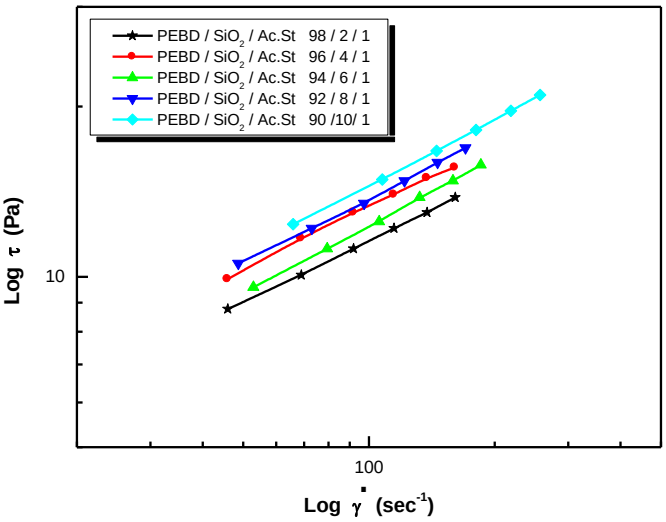


Figure III.4: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de L'acide stéarique à T=160°C.

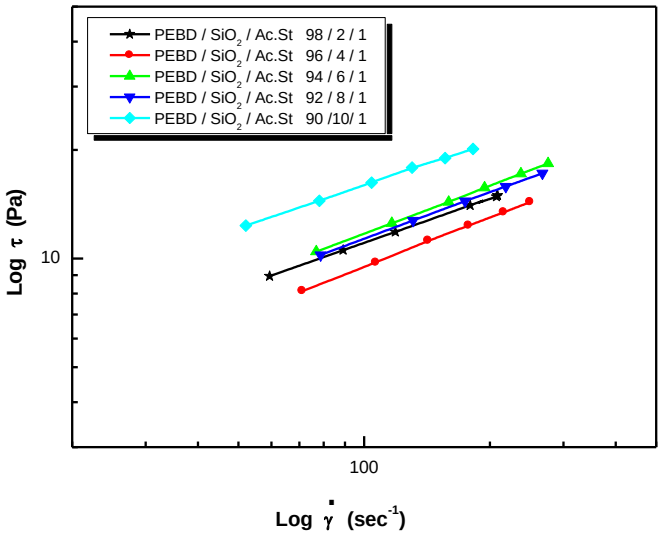


Figure III.5: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de L'acide stéarique à T=170°C.

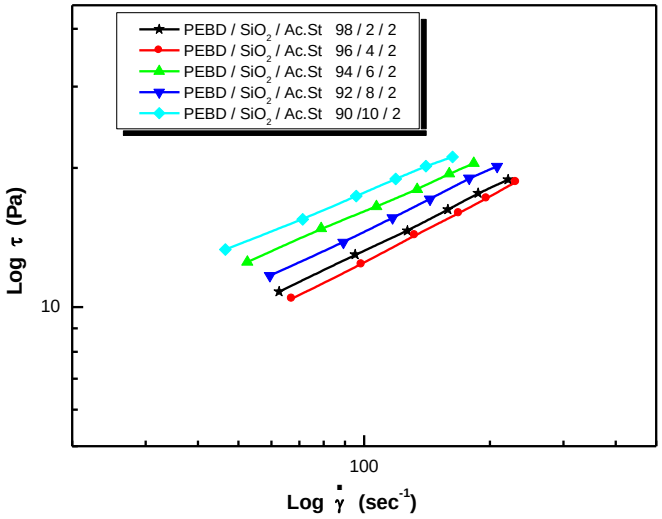


Figure III.6: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'acide stéarique à T=150°C.

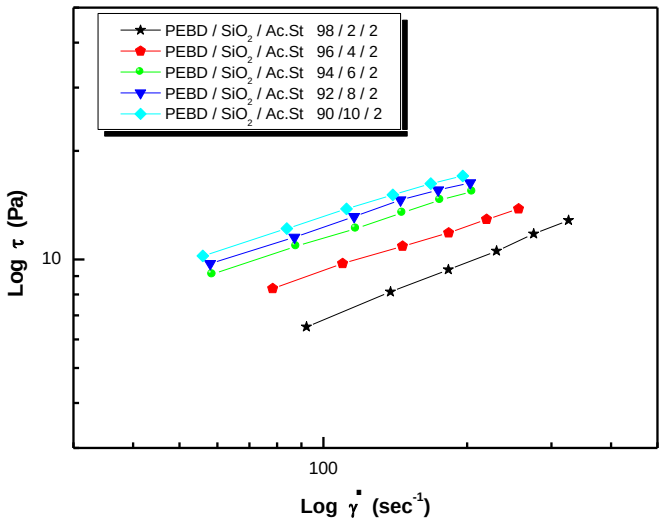


Figure III.7: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'acide stéarique à T=160°C.

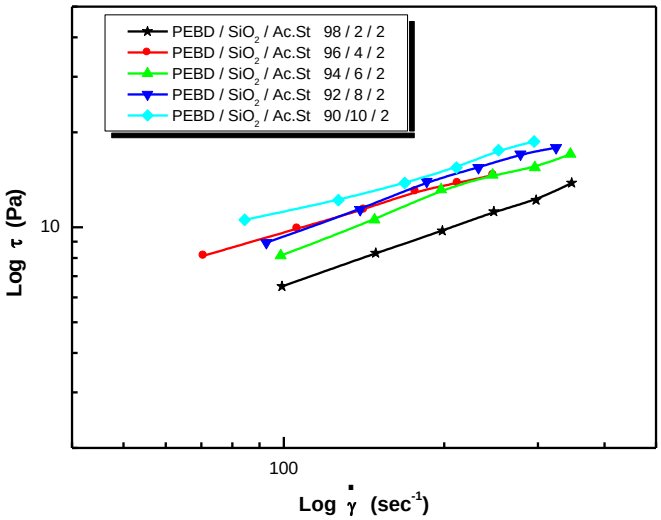


Figure III.8: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'acide stéarique à T=170°C.

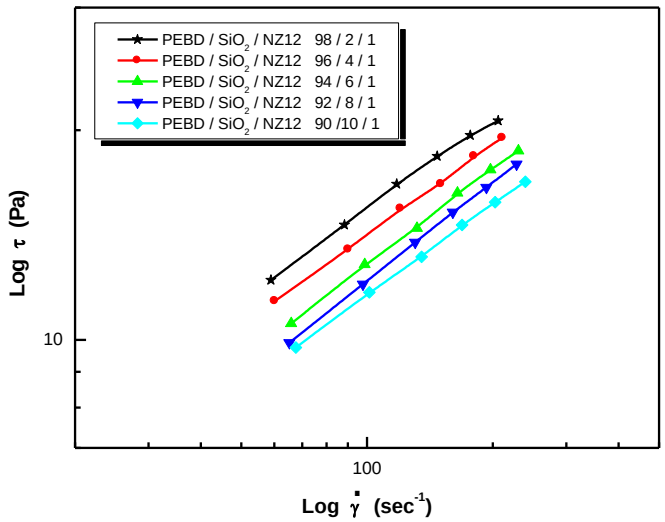


Figure III.9: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'organozirconateà T=150°C.

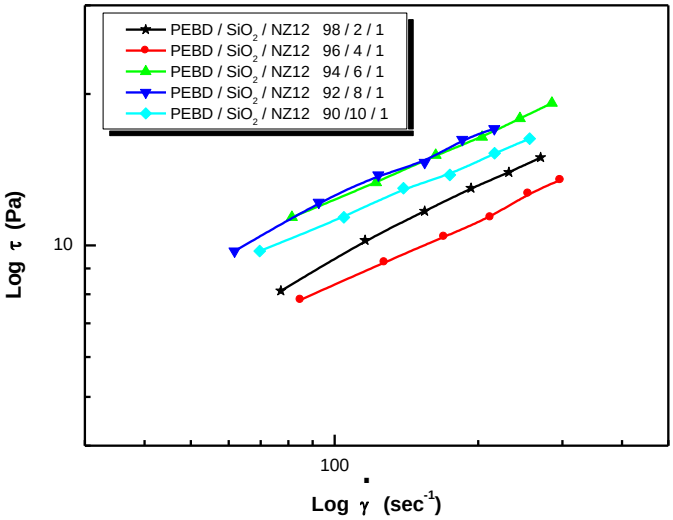


Figure III.10: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'organozirconate à T=160°C.

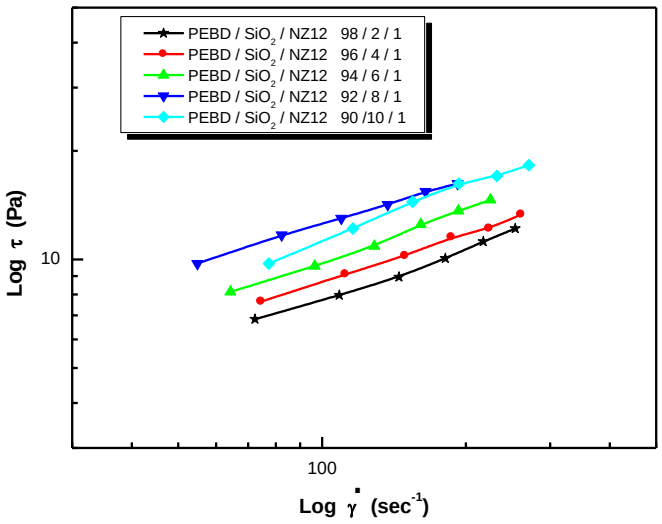


Figure III.11: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de l'organozirconate à T=170°C.

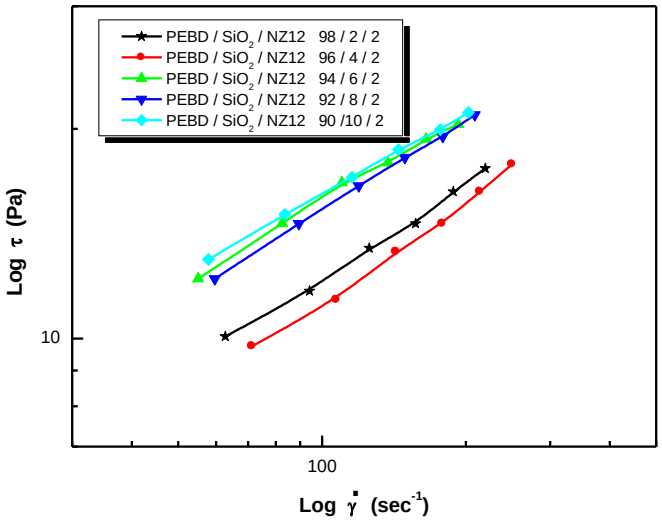


Figure III.12: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'organozirconate à T=150°C.

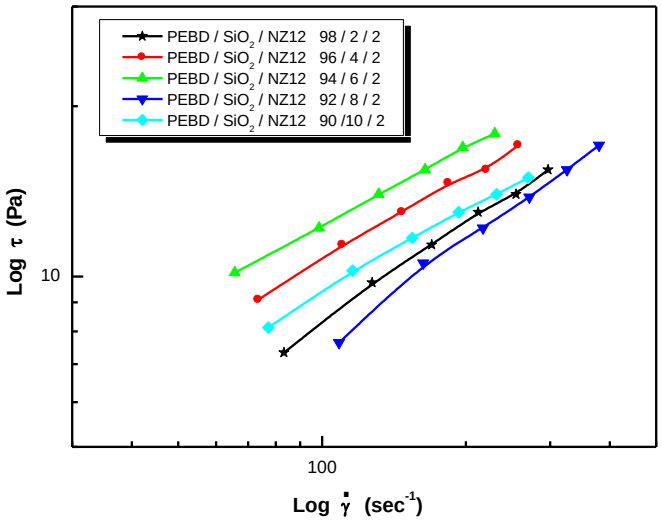


Figure III.13: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'organozirconate à T=160°C.

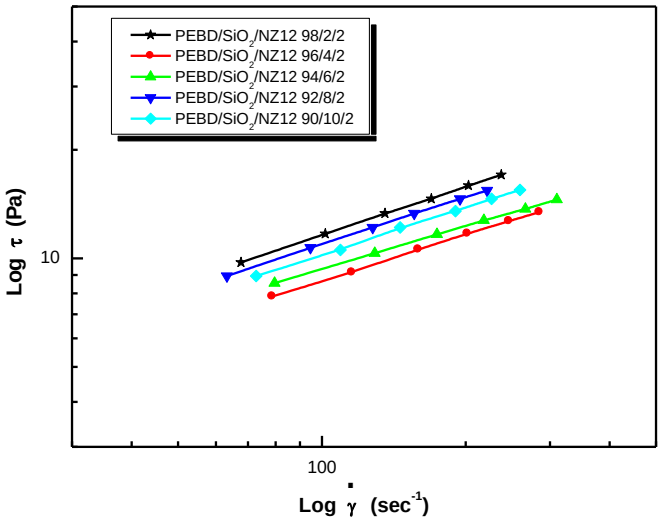


Figure III.14: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de l'organozirconate à T=170°C.

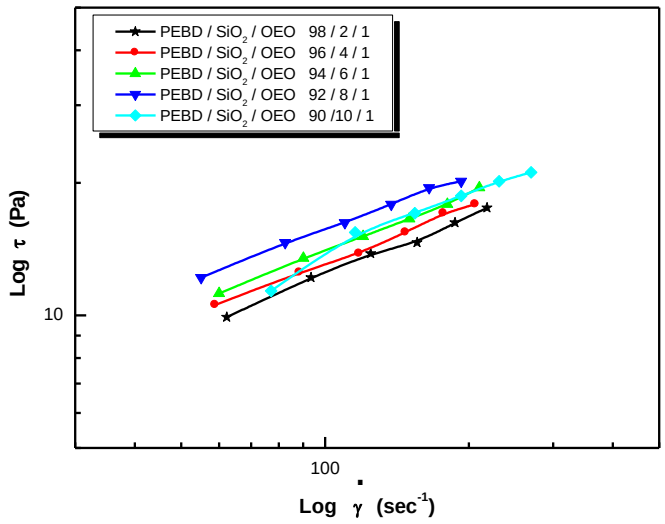


Figure III.15: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de L'oligomère d'oxyde d'éthylène à T=150°C.

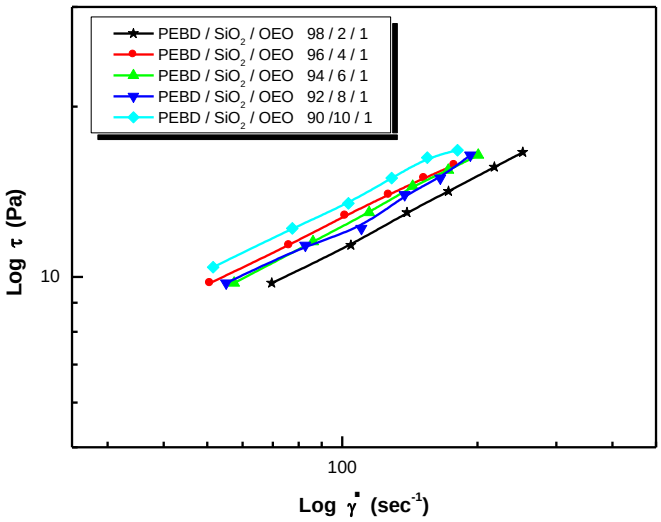


Figure III.16: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de L'oligomère d'oxyde d'éthylène à T=160°C.

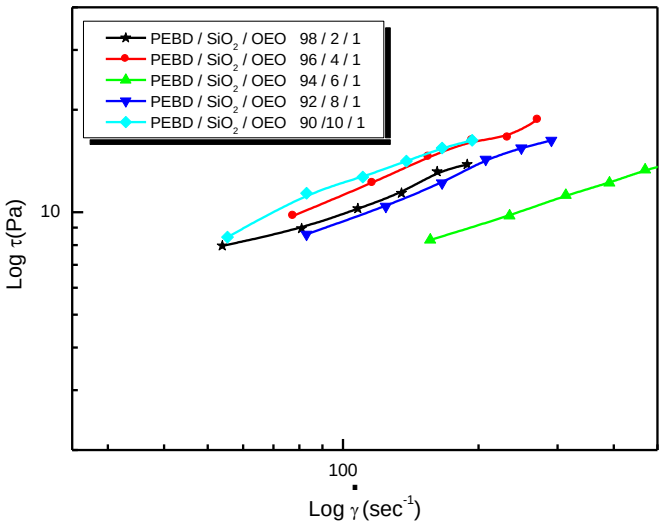


Figure III.17: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 1% de L'oligomère d'oxyde d'éthylène à T=170°C.

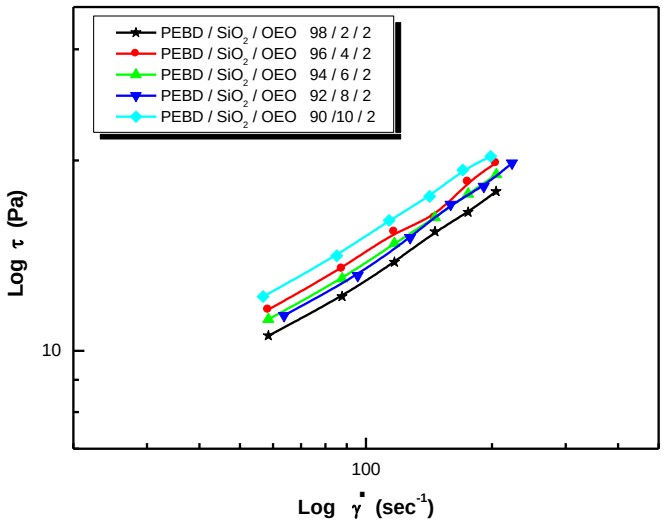


Figure III.18: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'oligomère d'oxyde d'éthylène à T=150°C.

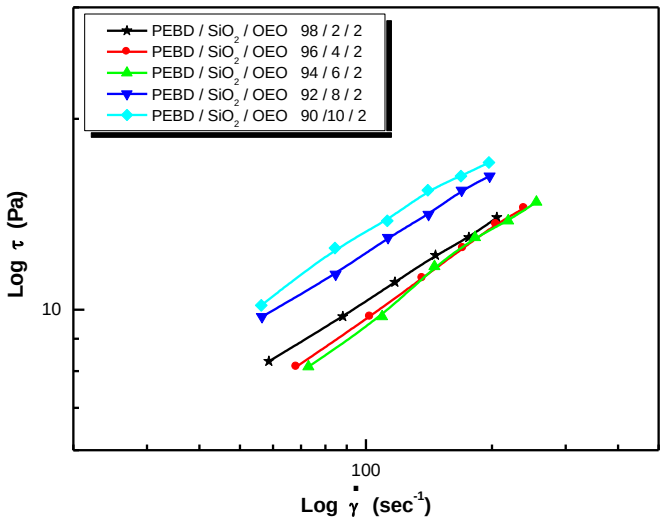


Figure III.19: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'oligomère d'oxyde d'éthylène à T=160°C.

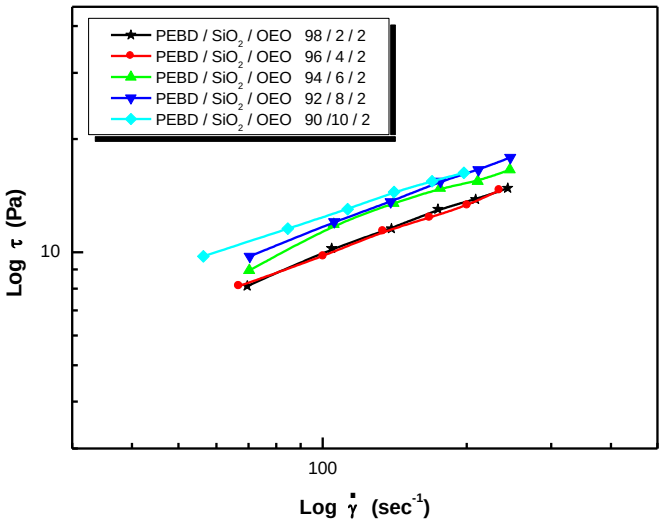


Figure III.20: Courbes des variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement réelle de nanocomposite à base de PEBD/ silice Traité avec 2% de L'oligomère d'oxyde d'éthylène à T=170°C

Les relations entre la contrainte de cisaillement et le gradient réel de vitesse de cisaillement permettent de déduire l'expression de la viscosité corrigée des matériaux à l'état fondu. Les courbes

des variations de la viscosité corrigé en fonction de la vitesse de cisaillement réelle pour les mêmes températures sont reportées sur les **(Figures III.21… III.50)**. Ainsi il ressort de cette étude un certain nombre d'observations qui méritent d'être soulignées; il s'avère donc que :

- L'évolution de la viscosité en fonction du gradient réel de vitesse de cisaillement pour tous les matériaux chargés ou non n'est pas linéaire.
- La viscosité des matériaux chargés est sensiblement supérieure à celle de la matrice pure, signe de l'augmentation du caractère pseudoplastique.
- La viscosité de l'ensemble des matériaux élaborés décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Ceci, nous faisons supposer que pour des vitesses de cisaillement élevées, la contribution de la charge devient de moins en moins importante. En cela la décroissance de la viscosité pourrait être associée comme déjà évoqué à une diminution de la densité d'enchevêtrement lorsque la vitesse de cisaillement augmente.
- Une nette diminution de la viscosité est observée pour l'ensemble des matériaux étudiés lorsque la température croît. Ceci pourrait être le signe de la destruction des enchevêtrements ancrés sur les particules de SiO_2.
- La viscosité des nanocomposites étudiée diminue avec l'augmentation du taux d'incorporation des agents compatibilisant. Une explication pausible à cette diminution est l'affinité respective entre les phases en présence.

.

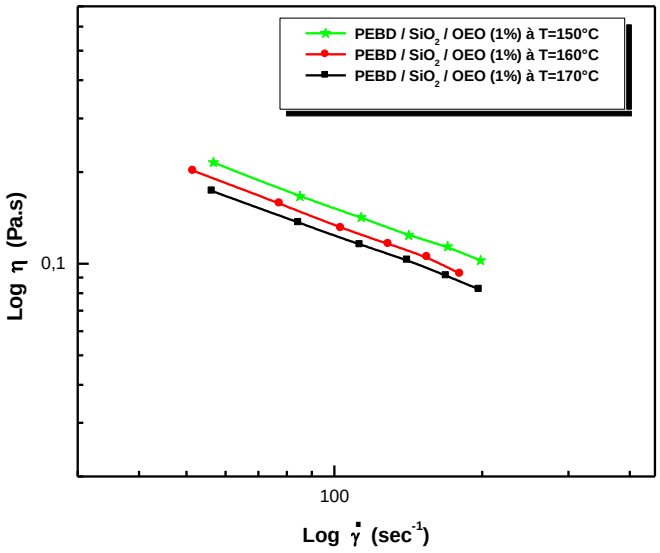


Figure III.21: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 10% de SiO_2

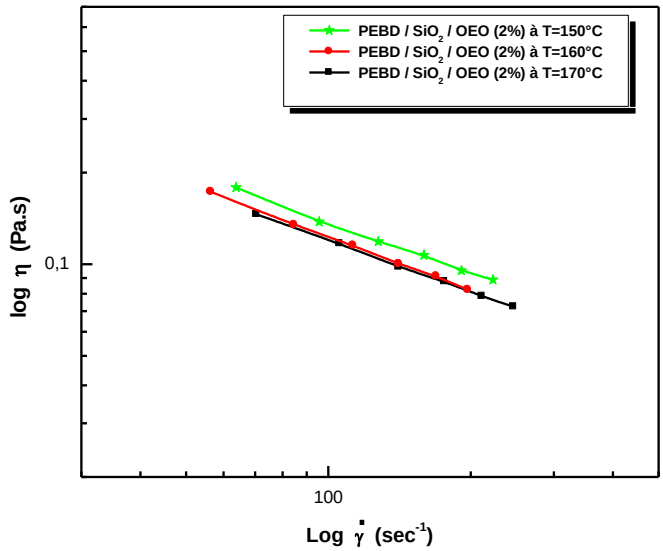


Figure III.22: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 8% de SiO_2

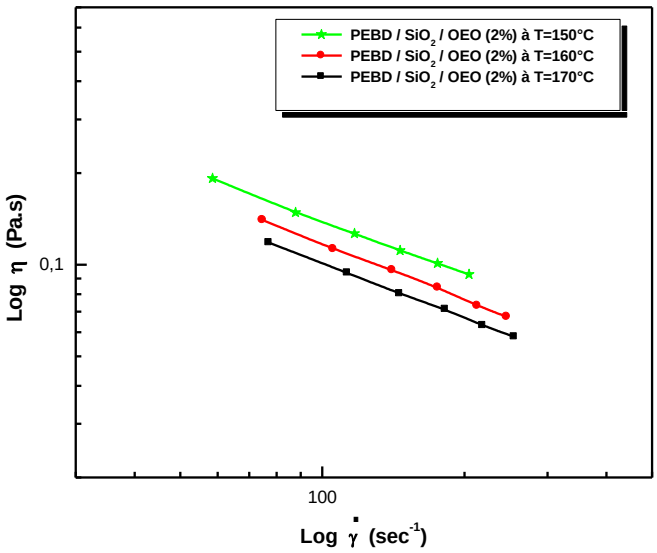


Figure III.23: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 6% de SiO_2

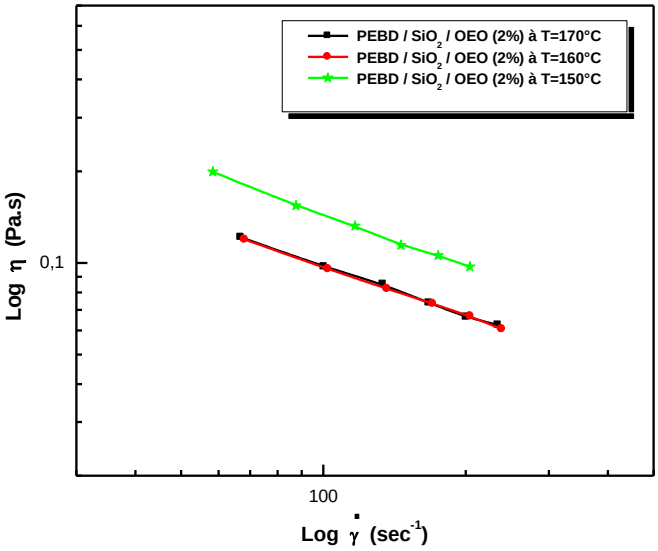


Figure III.24: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 4% de SiO_2

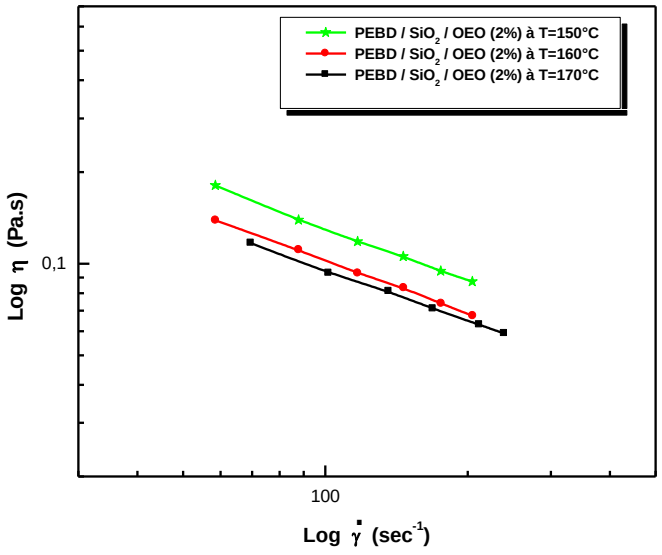


Figure III.25: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 2% de SiO_2

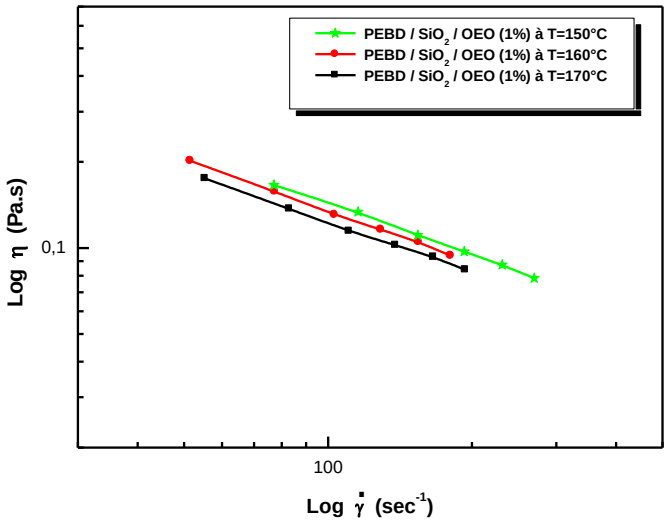


Figure III.26: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 10% de SiO_2

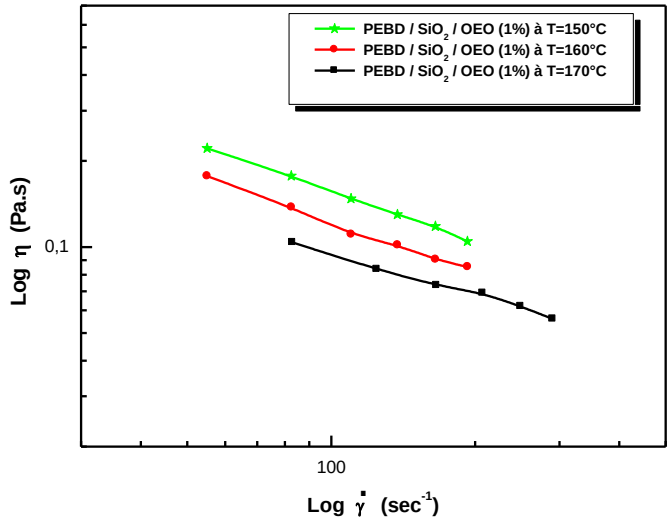


Figure III.27: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 8% de SiO_2

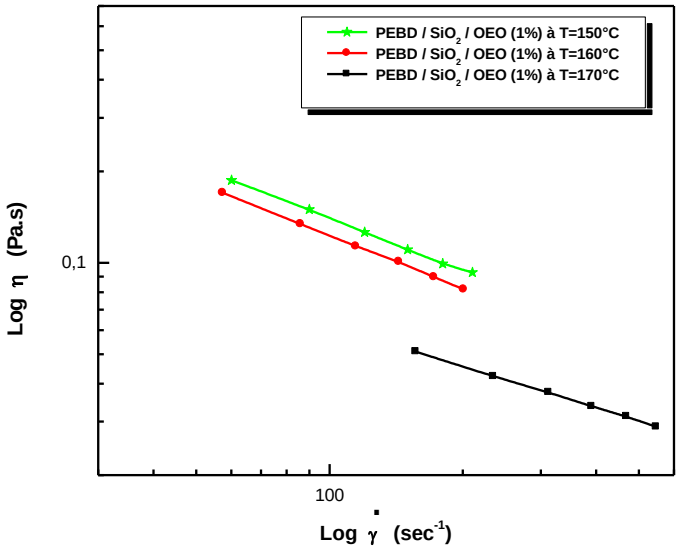


Figure III.28: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 6% de SiO_2

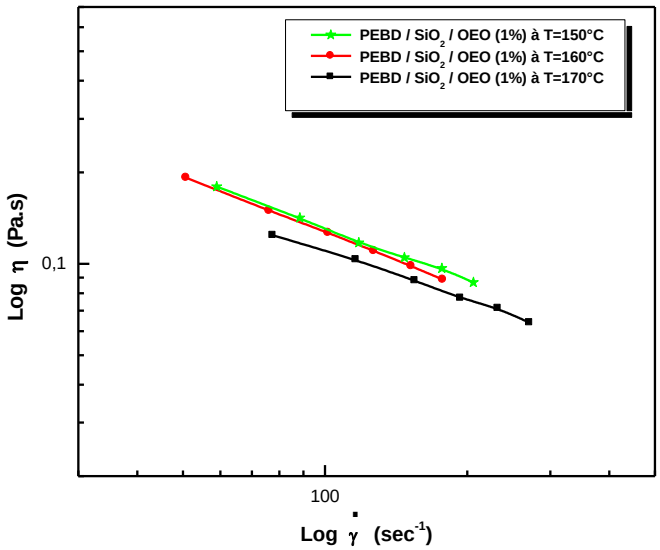


Figure III.29: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 4% de SiO_2

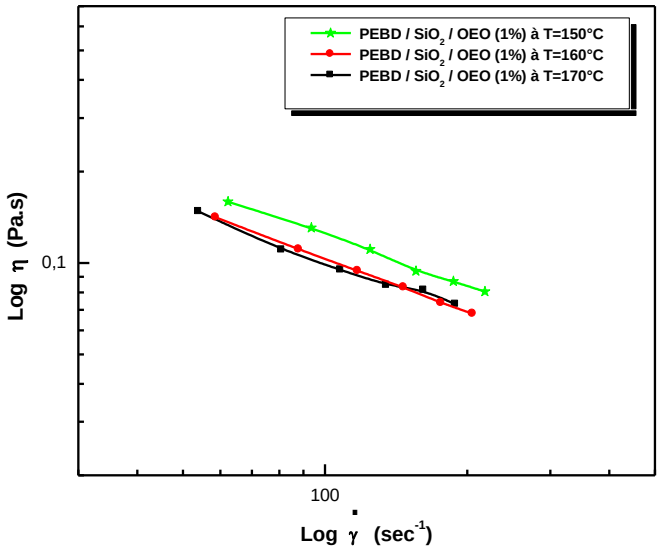


Figure III.30: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 2% de SiO_2

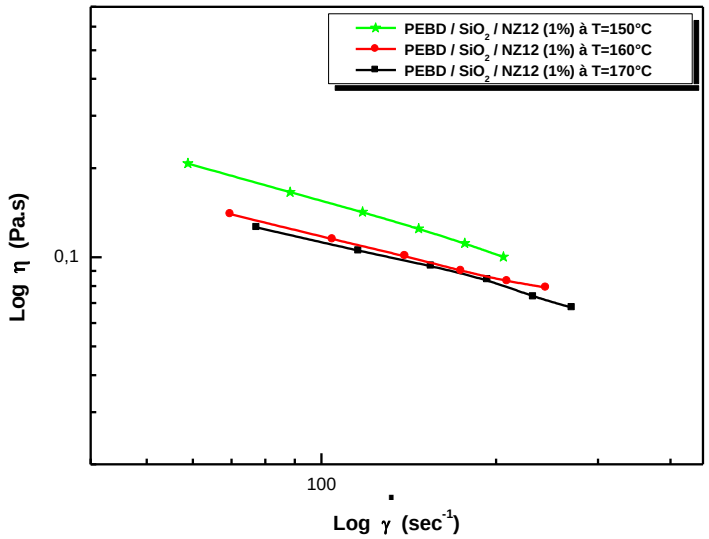


Figure III.31: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 10% de SiO_2

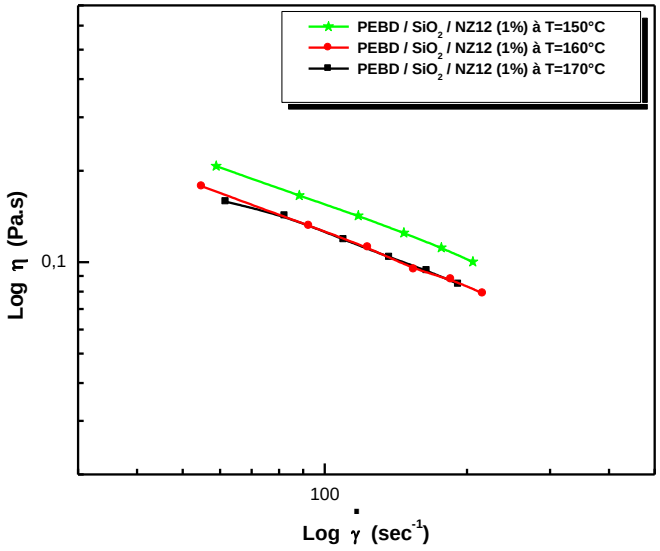


Figure III.32: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle cisaillement de du nanocomposite PEBD contenant 8% de SiO_2

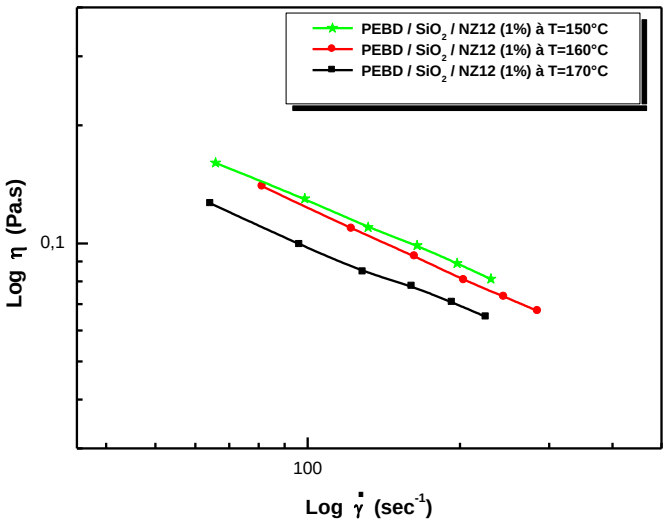


Figure III.33: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 6% de SiO_2

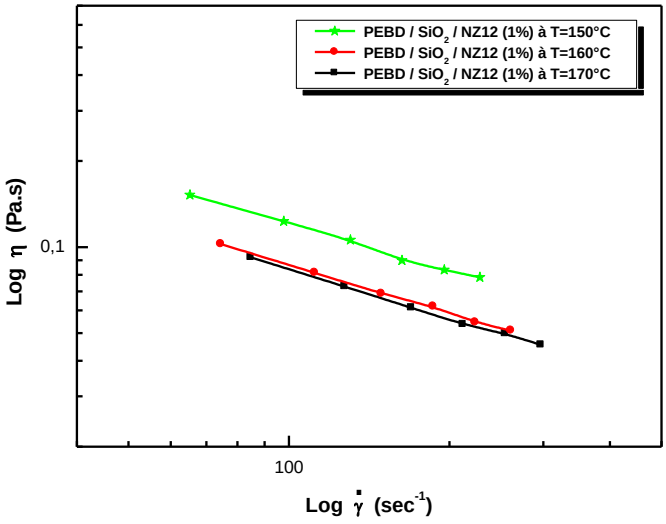


Figure III.34: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 4% de SiO_2

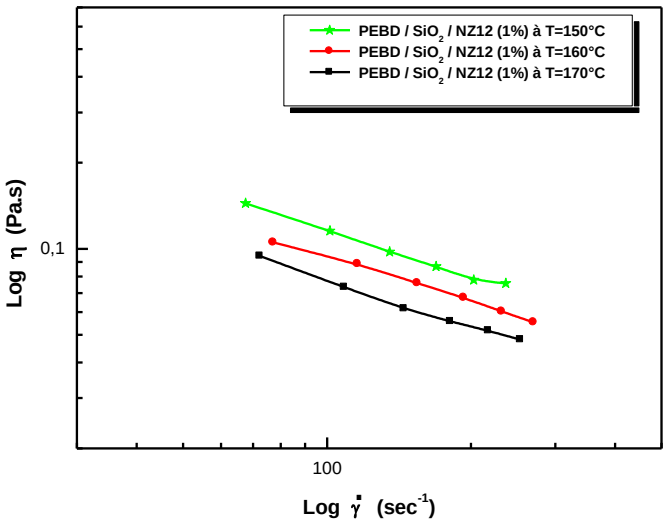


Figure III.35: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 2% de SiO_2

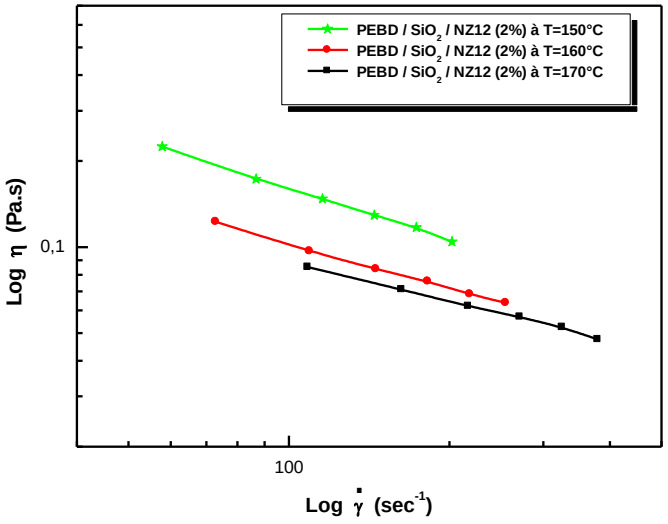


Figure III.36: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 10% de SiO_2

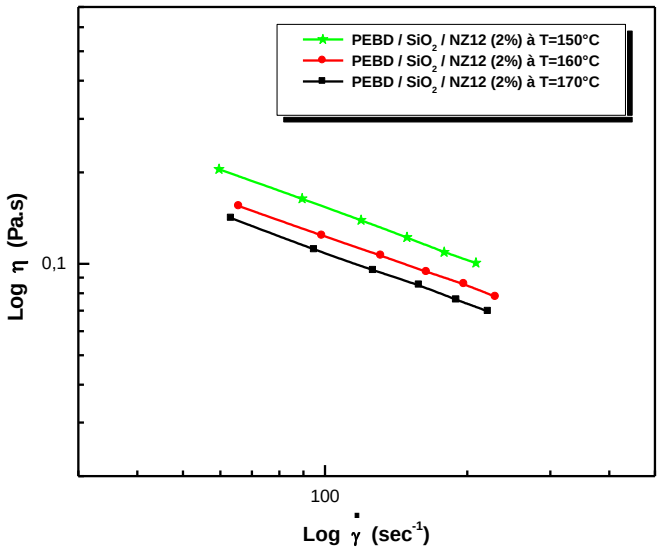


Figure III.37: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 8% de SiO_2

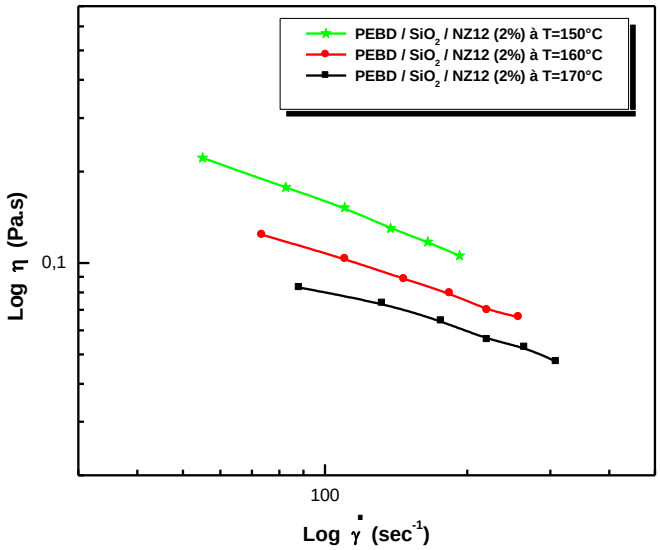


Figure III.38: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 6% de SiO_2

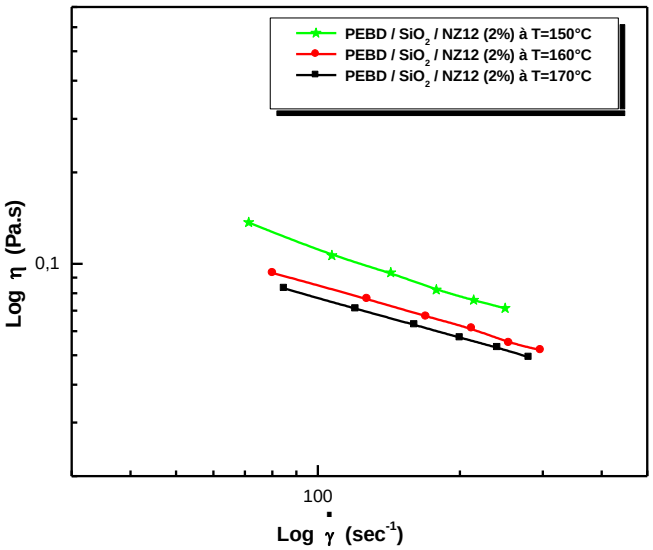


Figure III.39: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 4% de SiO_2

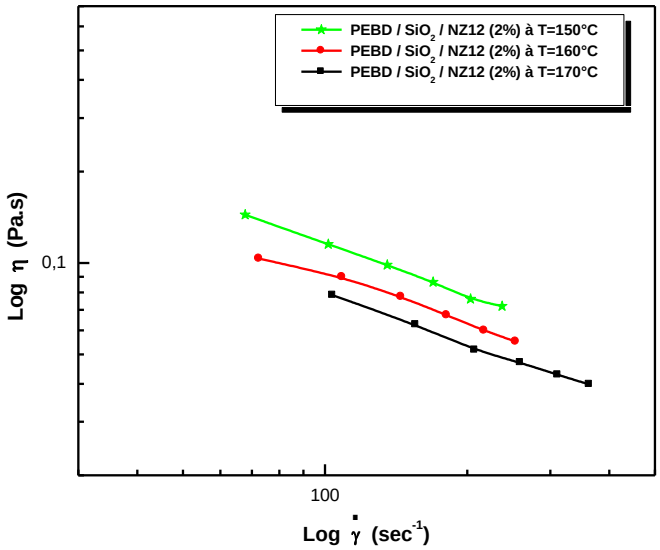


Figure III.40: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 2% de SiO_2

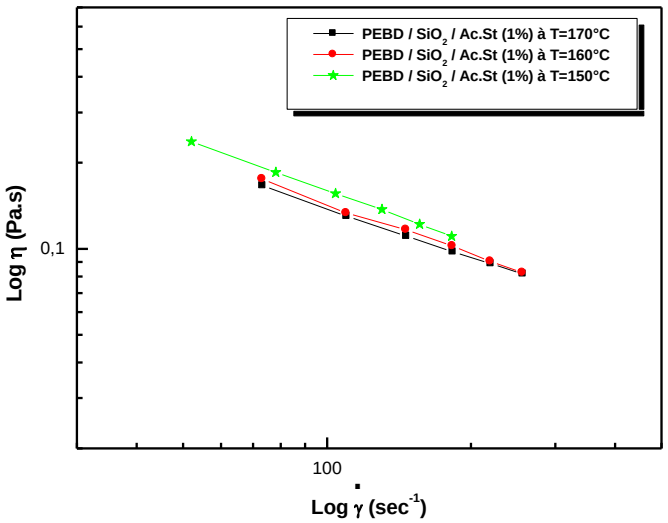


Figure III.41: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 10% de SiO_2

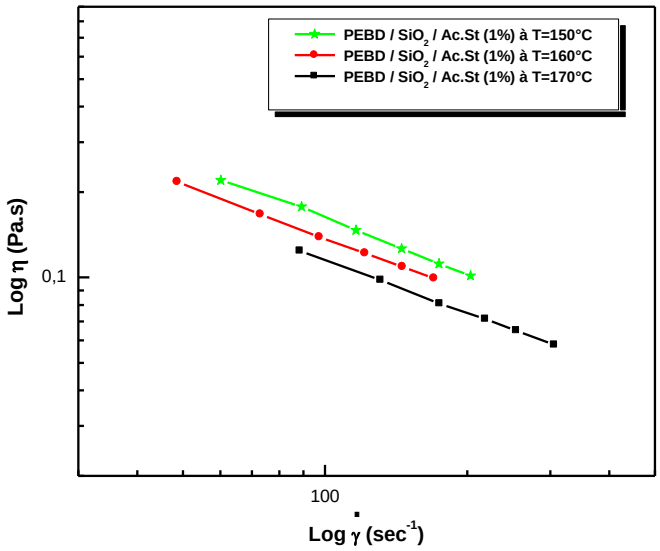


Figure III.42: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 8% de SiO_2

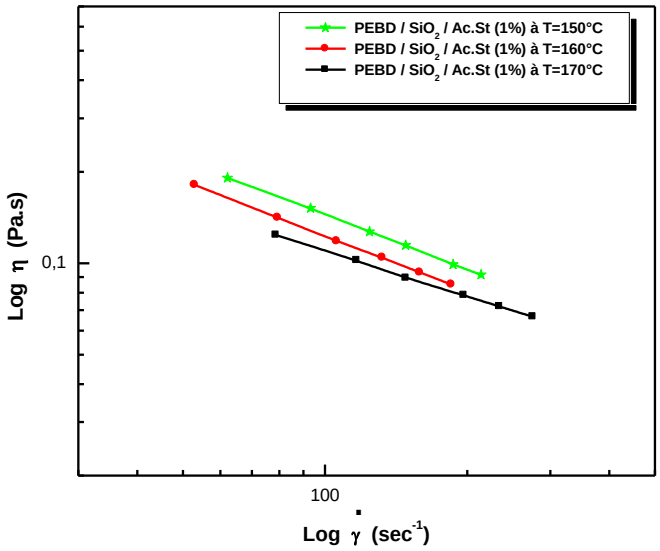


Figure III.43: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 6% de SiO_2

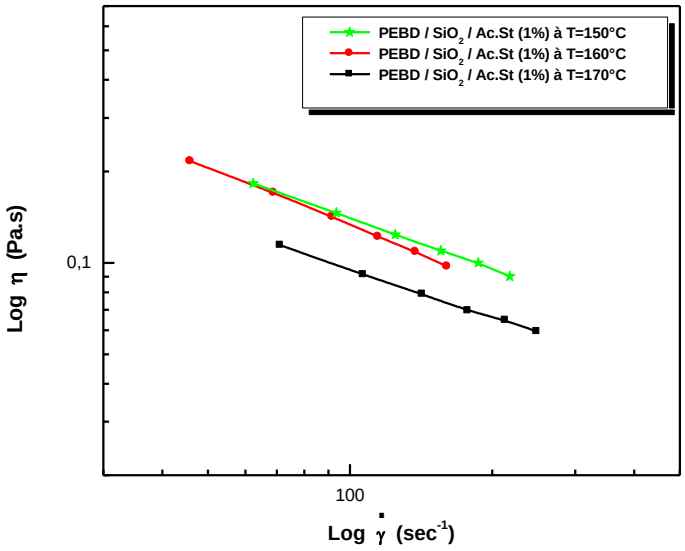


Figure III.44: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 4% de SiO_2

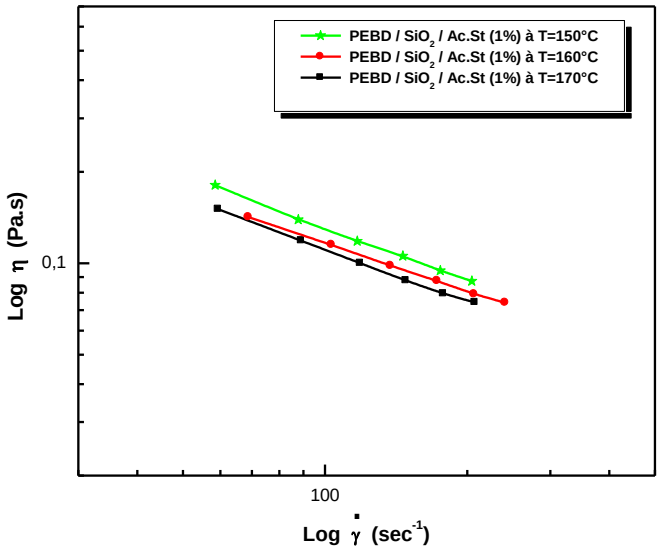


Figure III.45: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 2% de SiO_2

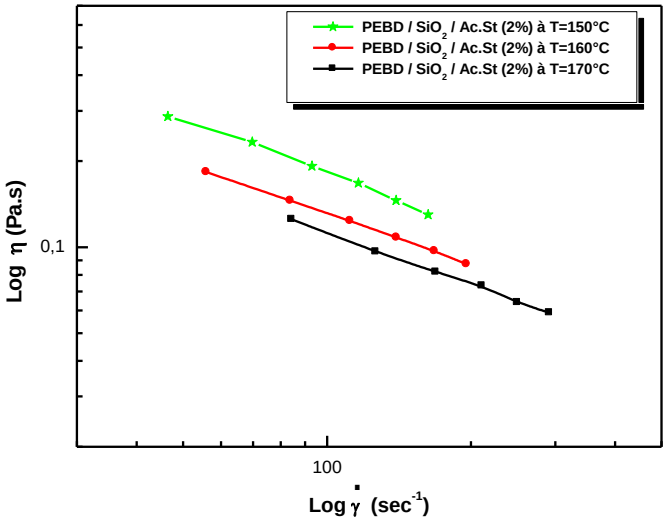


Figure III.46: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 10% de SiO_2

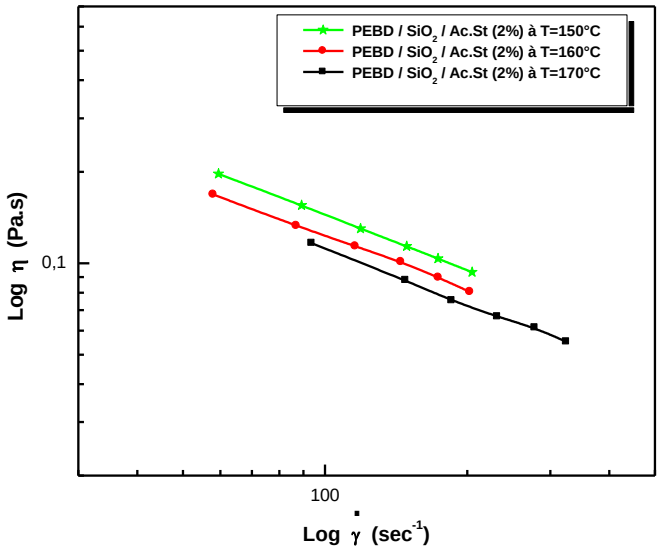


Figure III.47: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 8% de SiO_2

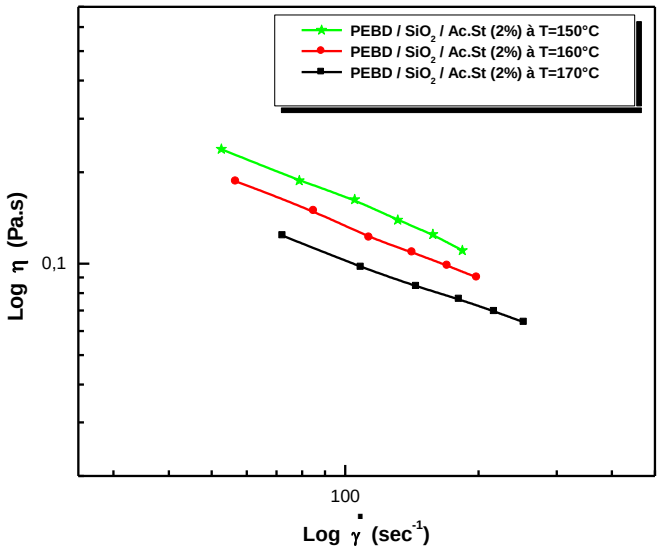


Figure III.48: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 6% de SiO_2

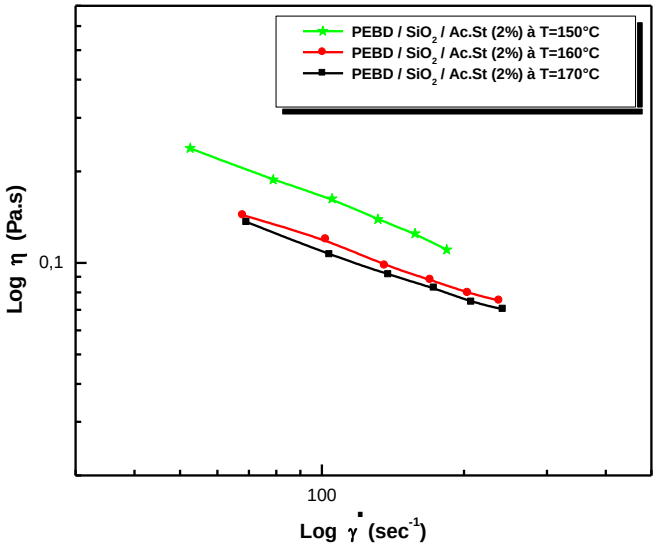


Figure III.49: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 4% de SiO_2

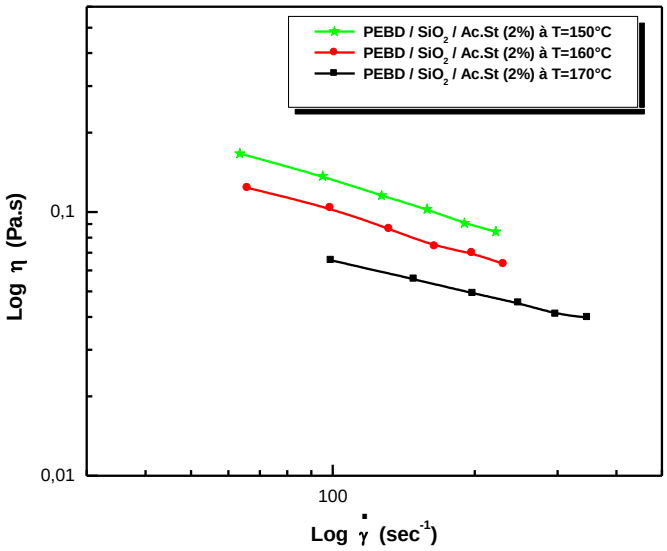


Figure III.50: Courbes des variations de la viscosité corrigé en fonction de vitesse réelle de cisaillement du nanocomposite PEBD contenant 2% de SiO_2

III.3.L'indice de fluidité :

L'indice de fluidité est un paramètre simple à obtenir, et très utile qui nous donne des indications sur la viscosité d'un polymère, le taux de branchement, le volume libre entre les chaines et le taux de cristallinité.

Les valeurs des variations de l'indice de fluidité en fonction de la vitesse de cisaillement sont reportées aux températures de 150, 160,170°C, respectivement sur les tableaux **(Tableau III.21…Tableau III.25)** et sur les figures **(Figure III.51…figure III.52)**

Les résultats obtenus montrent clairement que l'indice de fluidité diminue avec l'augmentation du taux de la silice, ceci signifie que l'introduction des charges, même de dimensions nanométriques, dans une matrice polymérique induit une augmentation de la viscosité, ceci s'explique par l'existence d'interactions entre la silice traité avec différentes agents de traitement et la matrice.

Les mélanges traité avec l'oligomère d'oxyde d'éthylène et le l'organozirconate présentent des valeurs de l'indice de fluidité supérieur a celle des mélanges traité avec l'acide stéarique. Cette différence s'explique par la mouillabilité de ces deux agent ; qui conduit a une faible interaction entre les chaines c'est à dire une diminution de la viscosité des mélanges, qui implique un grand écoulement, cette effet est clairement obtenue avec l'augmentation de pourcentage des deux agents traitant, Alors on peut parler d'interaction de type liaison covalent

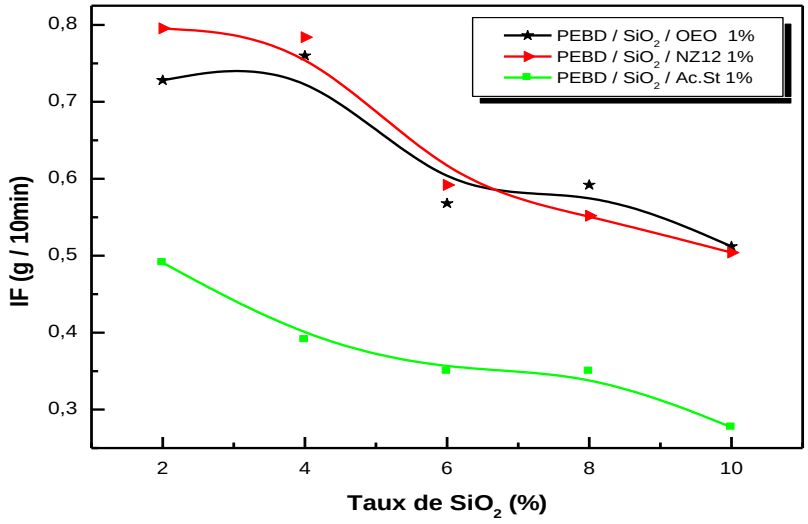


Figure III.51: Variation de l'indice de fluidité des mélanges PEBD/Silice traité avec 1% de OEO ; NZ12 ; Ac.st en fonction du taux de silice.

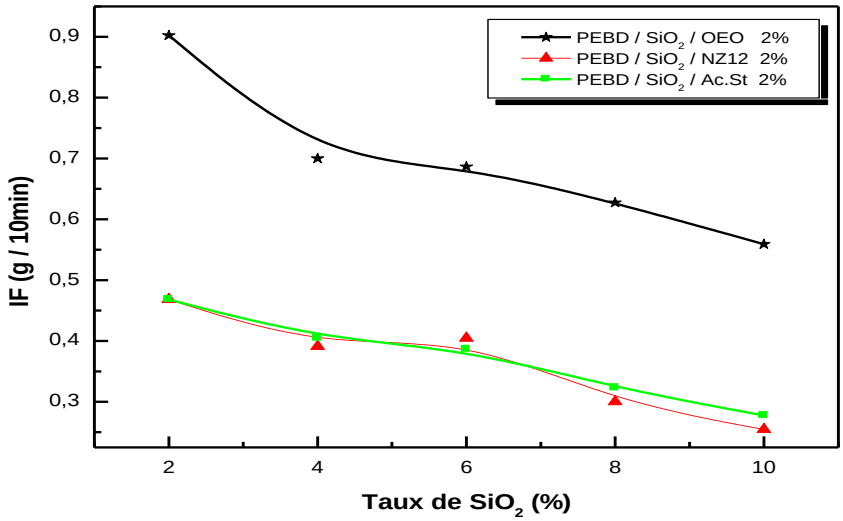


Figure III.52 : Variation de l'indice de fluidité des mélanges PEBD/Silice traité avec 2% de OEO ; NZ12 ; Ac.st en fonction du taux de silice

III.4.Etude des Propriétés mécaniques:

III.4.1.Comportement en traction

Les résultats obtenus à partir du test de traction (Figures53….. Figures56) nous permettent de mieux évaluer le degré des interactions créées entre la matrice polymérique et la charge modifié ou non et qui se traduisent généralement par une variation du module d'élasticité, de la contrainte et de l'allongement à la rupture. Les résultats chiffrés ont été rassemblés dans les tableaux (III.26…..III.33)

III.4.1.1. Module d'élasticité

III.4.1.a. Effet de la charge

L'incorporation de la charge augmente d'une façon très significative le module des nanocomposites. En effet il atteint des valeurs élevées pour les mélanges formulés à partir de la charge traitée avec 1% de l'acide stéarique; ceci est évident puisque toute charge rigide accroit le module (figure 56).

Les silices possèdent une surface très active et leurs particules ont tendance à se regrouper sous formes d'agrégats à l'intérieur des nanocomposites.

La nature de la charge joue aussi un rôle dans la détermination des propriétés finales des nanocomposites. La silice constitué de fine particules et possédant une surface spécifique grande, qui donne des nanocomposites ayant un module plus élevé. Comme indique dans les littératures [50-53].

III.4.1.b.Effet de traitement

Les résultats obtenus avec le polyéthylène basse densité prouvent qu'il existe une meilleure affinité entre la silice modifié et le polymère, ainsi qu'on peut l'observer en comparant les résultats obtenus avec la charge non traité. Les incidences du traitement de surface sur le comportement de ces mélanges confirment que les agents traitants peuvent jouer un rôle comptabilisant entre la matrice et la charge.

Les deux tableaux suivant a regroupés les résultats comparatifs obtenus avec les mélanges formulés à partir de la charge traitée avec 1% d'agent traitant et 2%.

Tableau III.34: Les résultats comparatifs obtenus avec les mélanges formulés à partir de la charge traitée avec 1% d'agent traitant.

Nature de l'agent traitant	Conc de SiO_2(%)	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E(MPa)
------	4	6.148	39.65	21,88
	6	7.075	28.42	23,44
NZ12	4	9,054	64,05	26,02
	6	9,743	50,1	24,24
OEO	4	8,920	26,82	23,04
	6	8,706	45,11	16,21
Ac.St	4	8,255	91,53	30,74
	6	9,841	68,25	76,06

Tableau III.35: Les résultats comparatifs obtenus avec les mélanges formulés à partir de la charge traitée avec 2% d'agent traitant.

Nature de l'agent traitant	Conc de SiO_2(%)	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E(MPa)
------	4	6.148	39.65	21,88
	6	7.075	28.42	23,44
NZ12	4	7,956	81,38	68,46
	6	8,09	43,33	53,195
OEO	4	8,396	90,53	34,04
	6	9,325	68,92	39,15
Ac.St	4	9.286	124,6	30,74
	6	10,12	72,25	76,06

La modification de la charge avec l'acide stéarique par 1% et 2% semble contribuer à une forte augmentation de l'adhésion charge-matrice, ainsi qu'en témoignent les valeurs de la contrainte, du module et de l'allongement à la rupture.

A travers ces résultats, nous pouvons distinguer l'efficacité relative du l'acide stéarique par rapport les autres agents traitants. On peut conclure qu'une modification chimique adéquate de la charge minérale facilite la dispersion de la silice dans la matrice et améliore le mouillage du minéral par le polymère.

III.4.1.2. Contrainte à la rupture

A partir des résultats de la figure (III.53), il apparaît que pour de faibles concentration en charge, il ya augmentation de la contrainte à la rupture des nanocomposites, l'accroissement de la résistance à la rupture est une conséquence, d'une part, des interactions chimique accrues entre la charge et le polymère, et d'autre part d'une excellente dispersion des particules de silice dans polymère. L'effet bénéfique de la modification superficielle de la charge se manifeste plus nettement encore par mesure de la dureté des matériaux composites.

III.4.1.3. Allongement à rupture

L'allongement à la rupture des nanocomposites chutes brusquement en fonction de la concentration en charge. La formation rapide à de faibles concentrations en charge d'un réseau réduit la mobilité des chaînes polymériques (figure III.54).

III.5. Résultat du test de dureté

L'examen de figure (III.57) semble confirmer que le traitement superficiel de la charge, ainsi que son taux d'incorporation dans les différentes matrices influencent positivement sur la dureté. Evidemment, la dureté dépend tout autant de la nature de la matrice que de la nature de l'agent traitant.

Comme la montre les résultats, même en absence de l'agent de traitement, on note une amélioration de la dureté, ceci est logique compte tenu de la dureté des particules de silice. Par contre, l'accroissement de la dureté avec le taux des agents traitantes une conséquence de la présence d'une interface complexe et d'une forte adhésion charge-polymère, la nature de cette interface varie en fonction du type d'activité qu'elle possède face à la matrice polymérique, c'est ce qui démontre le fait que quand on en modifier la surface au moyen d'un réactif organique, le comportement du matériau varie de façon notable, quelle que soit la propriété considérée.

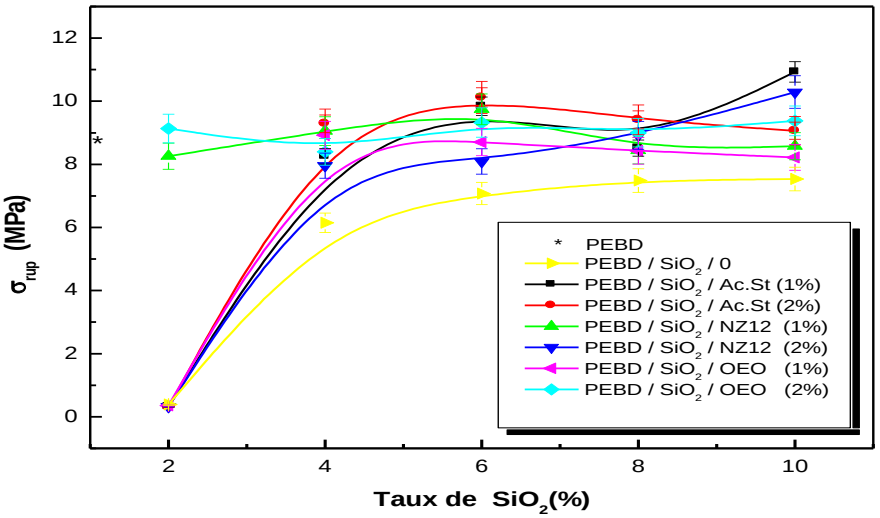
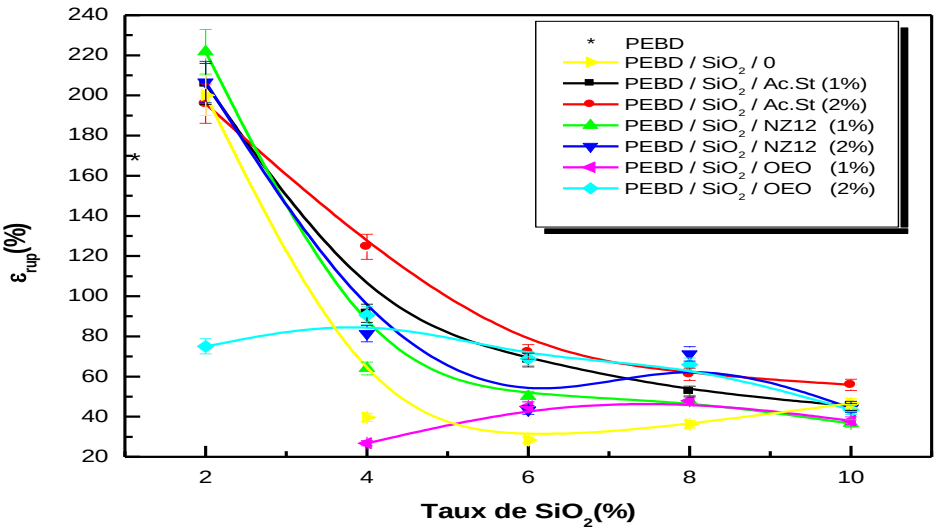


Figure III.53:Variation de la résistance à la rupture en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité.

Figure



III.54:Variation de la déformation à la rupture en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

Figure III.55 : Variation de l'énergie des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

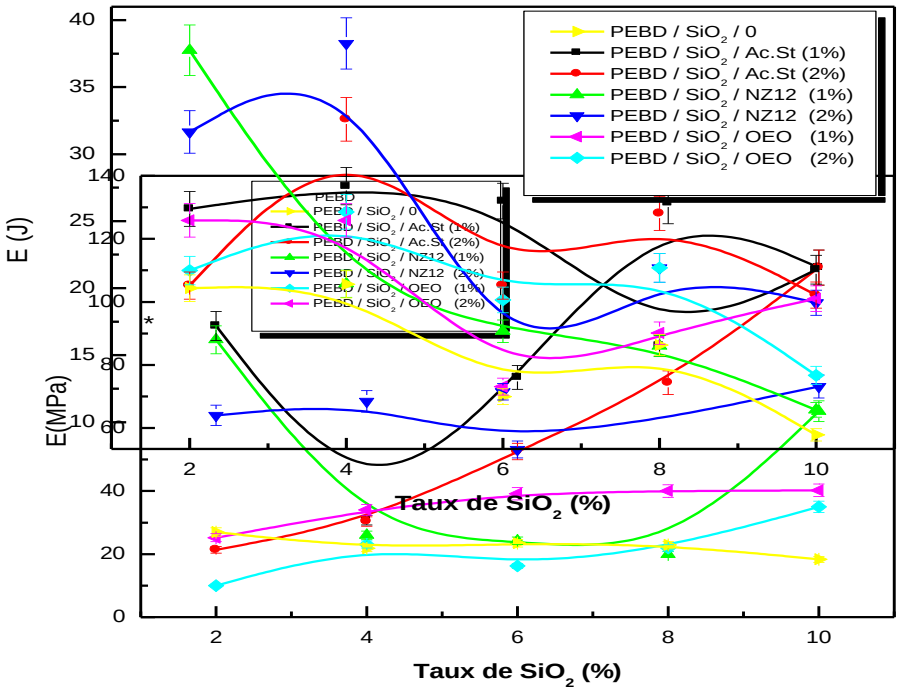


Figure III.56:Variation de module en traction des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

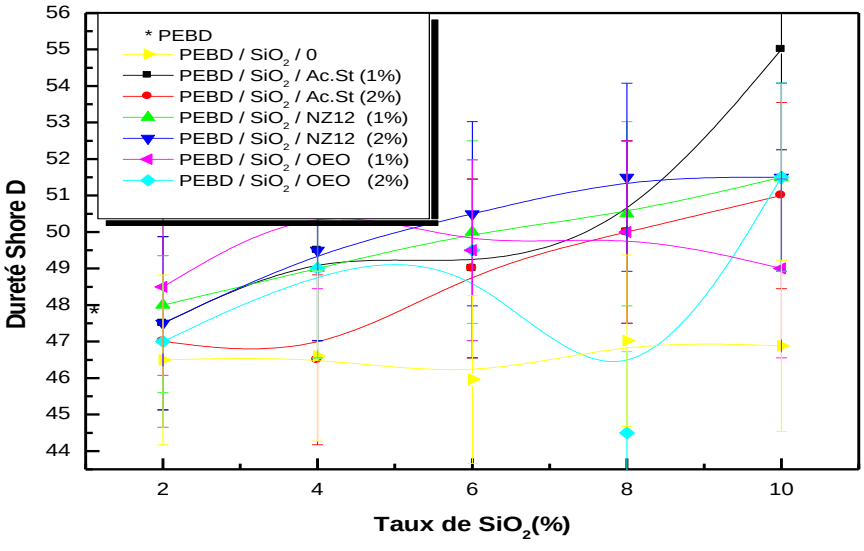


Figure III.57: Variation de la dureté des nanocomposites PEBD/SiO_2 Traité et non traité

III.6.Etude des Propriétés thermiques: Les données auxquelles aboutissent les essais de fusion sont résumées dans les tableaux **(Tableau III.36…Tableau III.38).** En fournissent la représentation graphique **(Figure III.58……Figure III.62).**Les données d'enthalpies apparentes de fusion et de cristallinité des différents échantillons ont été calculées en tenant compte des valeurs d'enthalpies de fusion du polyéthylène 100% cristallin qu'indique la bibliographie [54].

L'incorporation de la silice traitée n'influe pas la température de fusion de polymère.

La cristallinité de tous les échantillons diminue au fur et à mesure qu'augmente la concentration de la charge traité dans les nanocomposites, ce ci est un résultat d'une entrave au processus de fusion de PEBD causé par la présence de particules de silice. Mais dans tous les cas, nous mettons en évidence une augmentation de la cristallinité par rapport au polymère vierge. Il a été rapporté dans la littérature [55,56], que les particules de noir de carbone soumis à la phase amorphe de polypropylène au cours de cristallisation qui retarde la mobilité des segments de polymère dans les régions de lamelles durant le processus de fusion des polymères. Tous cela confirme qu'il ya formation d'une liaison entre la silice traité et la matrice.

Alors on peut dire que la surface des charges (silice) agit comme des sites de nucléation qui modifient la cinétique de cristallisation du polyéthylène basse densité. Ils conduisent en général

à une augmentation du nombre de sphérolites et à une diminution de leur diamètre, avec une modification plutôt limitée du degré de cristallinité comme indique dans la littérature [57,58]. Ils entraînent une plus grande imperfection des structures cristallines, se manifestant par la présence de cristallites à bas point de fusion. Cet effet peut être réduit ou éliminé par un traitement de surface de la charge. Quelques études soulignent même le cas de particules pouvant bloquer la cristallisation, générant ainsi des structures moins ordonnées à l'interface [55,56].De plus, quand le polymère peut cristalliser suivant différentes phases, il est parfois observé que l'emploi d'un type de particules peut favoriser une phase au détriment des autres. Par exemple, il est reporté que le carbonate de calcium traité par de l'acide stéarique peut favoriser la phase métastable β du polypropylène [58,59], de même que la présence de montmorillonite peut stabiliser la phase γ du polyamide 6 [57].

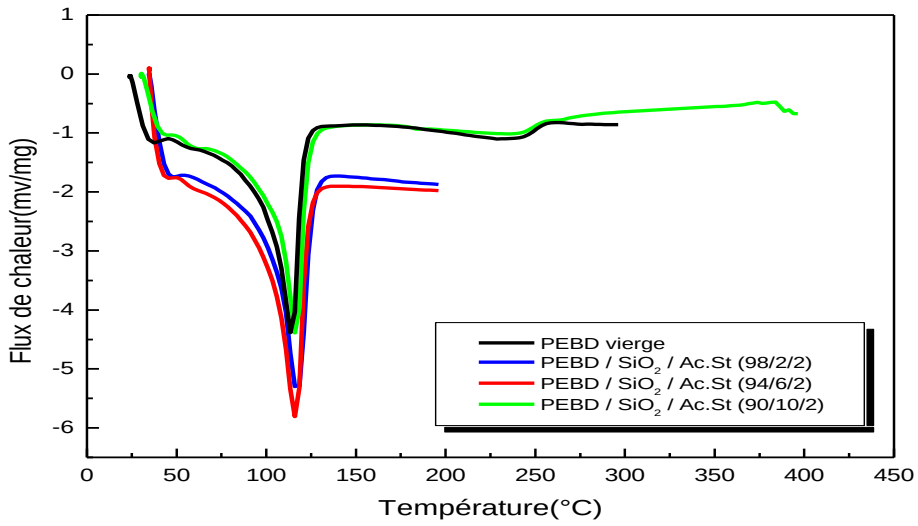


Figure III.58 : Variation de flux de chaleur en fonction de la température du nanocomposite PEBD/SiO_2 traité avec 2% de l'acide stéarique.

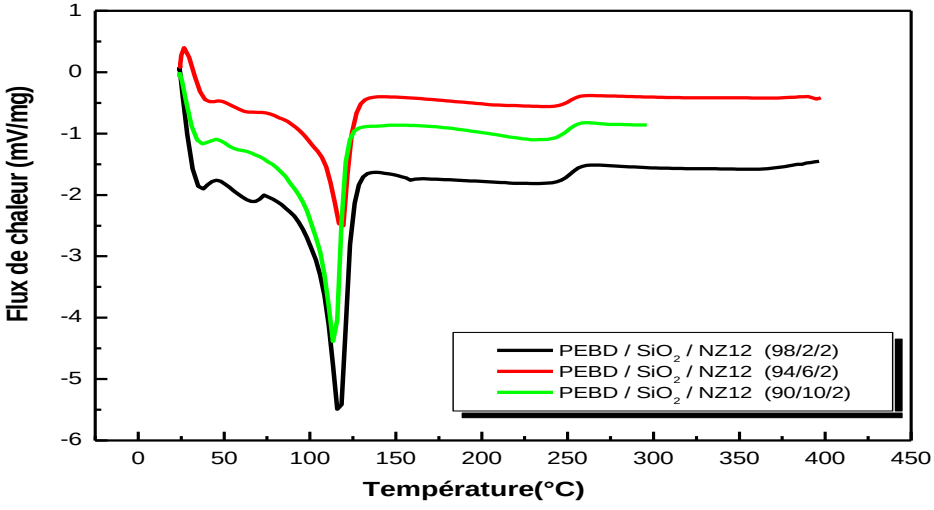


Figure III.59 : Variation de flux de chaleur en fonction de la température du nanocomposite PEBD/SiO_2 traité avec 2% d'organozirconate.

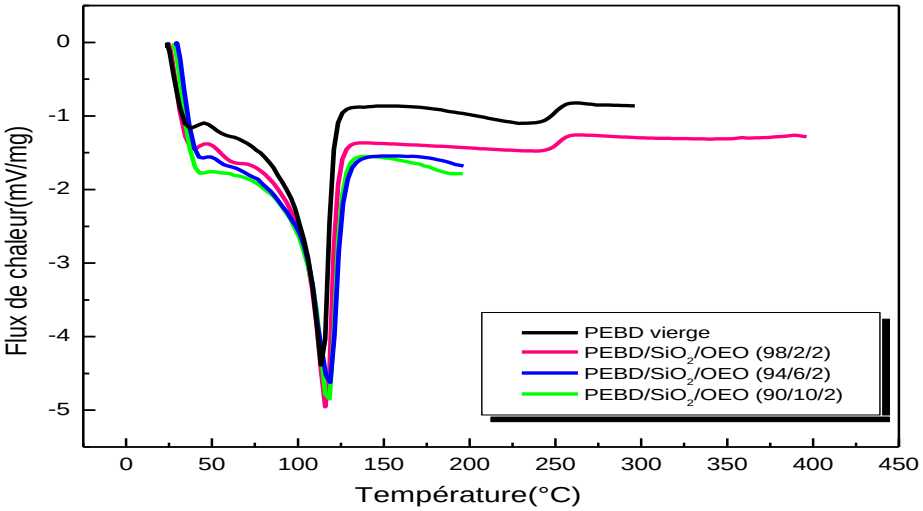


Figure III.60 : Variation de flux de chaleur en fonction de la température du nanocomposite PEBD/SiO_2 traité avec 2% d'oligomère d'oxyde d'éthylène.

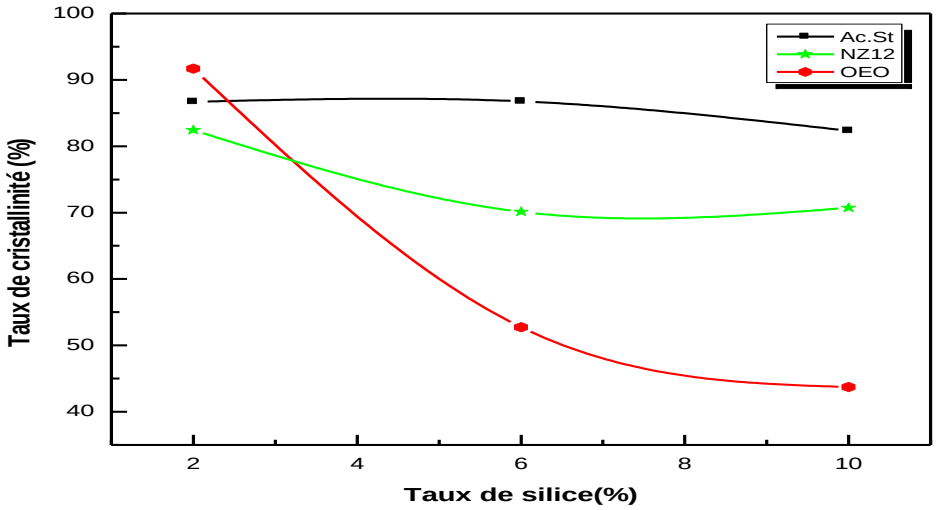


Figure III.61 : Variation de taux de cristallinité avec le pourcentage de la silice traité avec 2% de l'acide stéarique ; l'oligomère d'oxyde d'éthylène ; l'organozirconate.

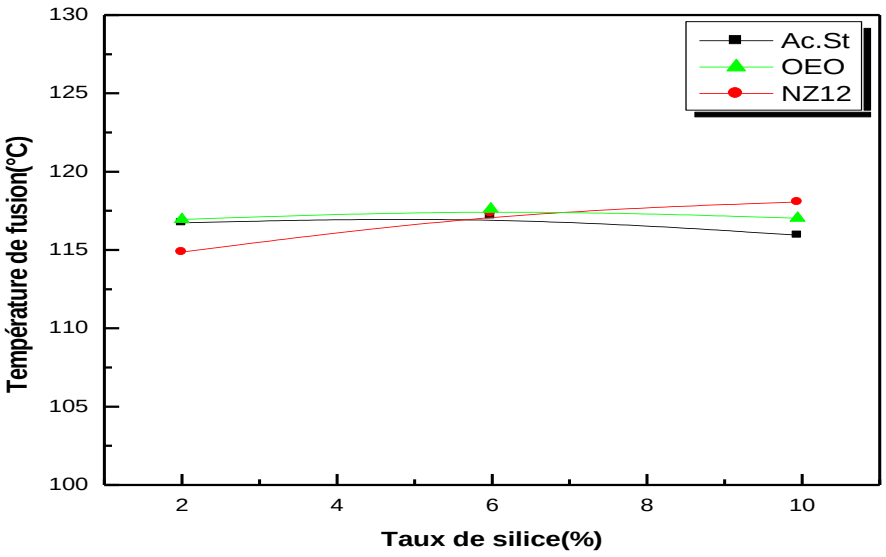


Figure III.62 : Variation de la température de fusion avec le pourcentage de la silice traitée avec 2% de l'acide stéarique ; l'oligomère d'oxyde d'éthylène ; l'organozirconate.

III.7.Caractérisation spectroscopique :

III.7.1.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, interprétation des résultats:

La caractérisation spectrales **FTIR** est une importance capitale, elle permet de prédire les différents phénomènes qui se produire.

La présence des différents groupements d'atomes à la surface de la silice a été identifiée par spectroscopie **FTIR**. Ainsi on confirme l'efficacité du traitement chimique effectué pour modifier les caractéristiques de surface de la silice. Les figures **(Figure III.63…figure III.66)**; montrent respectivement les spectres **IR** de la silice non –traité et traité.

L'analyse FTIR de la silice montre la présence de certaine bande :

- Le pic d'absorption à 3200-3700cm^{-1} correspondant au groupement Si-OH.
- Le pic d'absorption à 1088 cm^{-1} correspondant au groupement Si-O-Si symétrique
- Il apparaît également une bande intense située entre 900 et 1200 cm^{-1} centré vers 1040cm^{-1} celle-ci correspond aux vibrations de la liaison Si-O
- Les autres bandes à 524 cm^{-1} et plus droite vers 480cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg, Si-O-Cl.
- L'analyse FTIR de la silice traitée avec 2% de NZ12, l'OEO et de L'Ac.St montre l'apparition de certain bandes, on observe également la présence des bande compris dans les zones 1800-2300 et 1000-700 cm^{-1} attribués aux groupements C =N, COOH,-NH-,-CH_2-CO, C-OH.
- Les absorptions à 2924 cm^{-1}et 2852 cm^{-1}correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H apparues dans les spectres de la silice traité avec les trois agents de couplage confirme le dépôt de ces agents sur SiO2

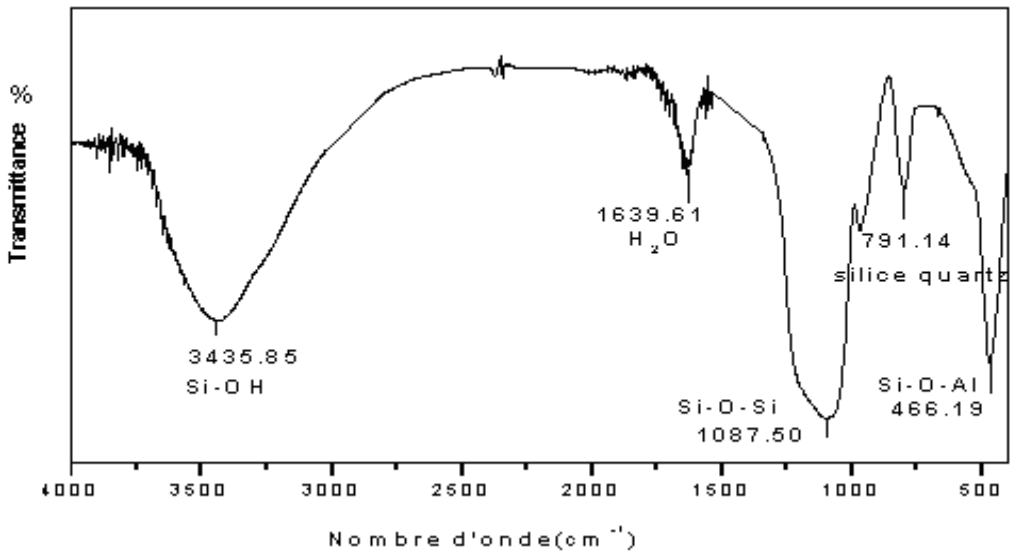


Figure III.63: Spectre FTIR de la silice brute.

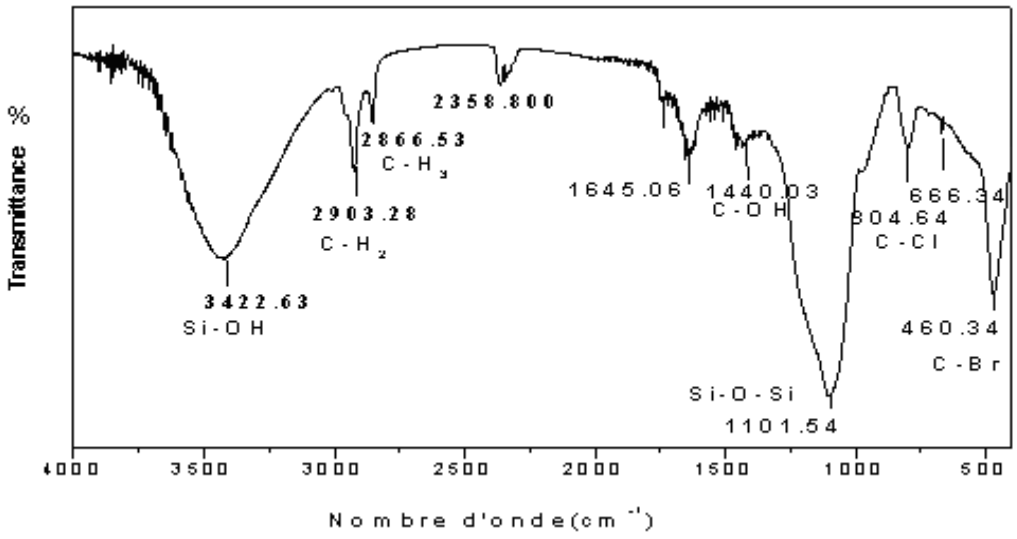


Figure III.64: Spectre FTIR de la silice traité par OEO.

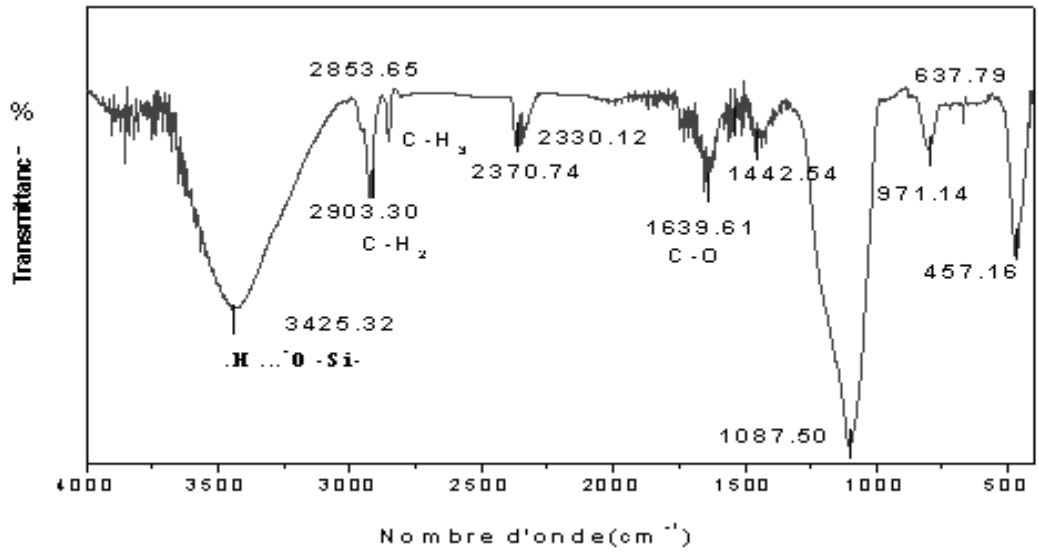


Figure III.65: Spectre FTIR de la silice traité par NZ12.

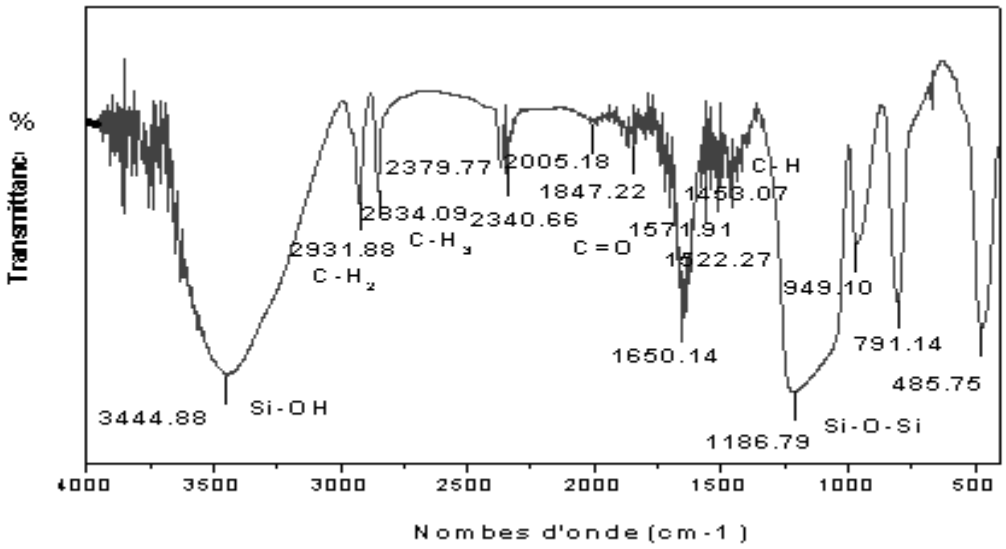


Figure III.66: Spectre FTIR de la silice traité par Ac. St.

III.8.Caractérisation par diffraction des rayons –X :

L'analyse par diffraction des rayons X des nanocomposites vient pour confirmer les résultats de l'analyse thermique différentielle, et pour estimer la dimension des particules de silice.

En toute rigueur, il faut pour déterminer L, tenir compte de la position dans le cristal des plans cristallographiques donnant lieu au pic de diffraction.

- Alors on estime que la taille des particules de la silice est de l'ordre de 97nm.

Le taux de cristallinité des échantillons est calculé à partir du dépouillement des profils d'intensité par la combinaison d'un holomorphe et d'un pic cristallin. Le pic principal représente la majeure partie de la diffraction par la phase cristalline.

Les figures III.67-69 montre les profils de diffraction pour les pics principaux des divers systèmes nanocomposites, le taux de cristallinité et le niveau d'intensité sont regroupés dans les **Tableaux** III.39-41.

Il faut mentionner que les deux méthodes ne mettent exactement pas en jeu les mêmes phénomènes, c'est pourquoi les valeurs diffèrent assez notablement.

Les variations observées sur les taux de cristallinité déterminés par Rayon-X ont permis de conclure que la présence de la charge ainsi que son traitement affecte sensiblement la morphologie des matériaux. La diminution observée du taux de cristallinité serait due à l'entrave que constituent la charge et l'agent compatibilisant à la formation de germes responsables de la cristallisation du polymère.

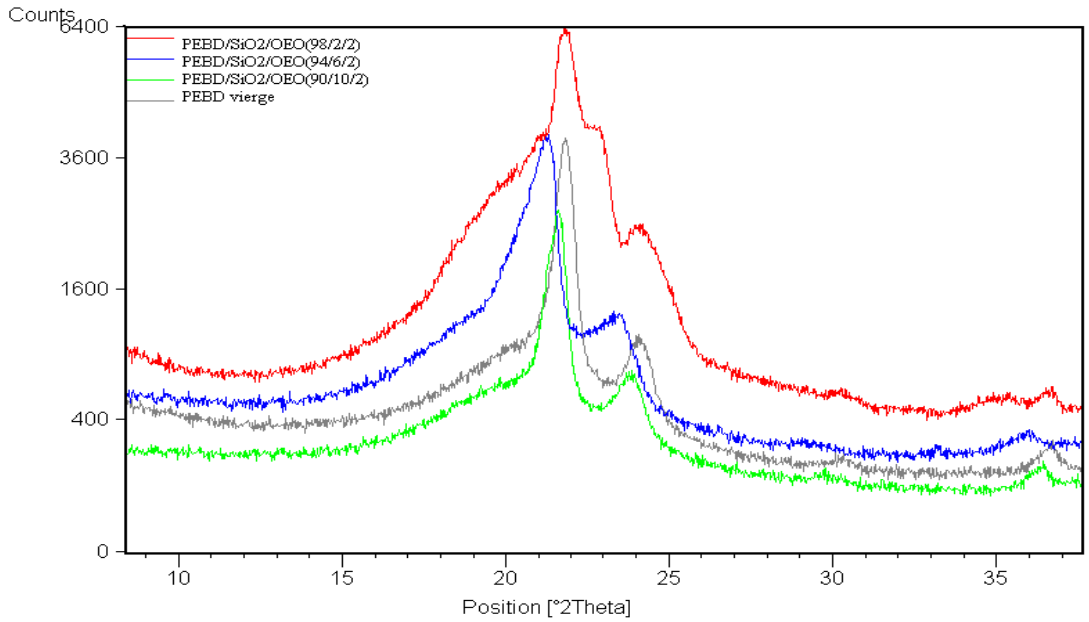


Figure III.67: Spectre de diffraction des rayons X suivant l'ordre de haut vers le bas : Nanocomposite PEBD contenant 2%,6%,10% de SiO_2 traité avec 2% de OEO et PEBD vierge.

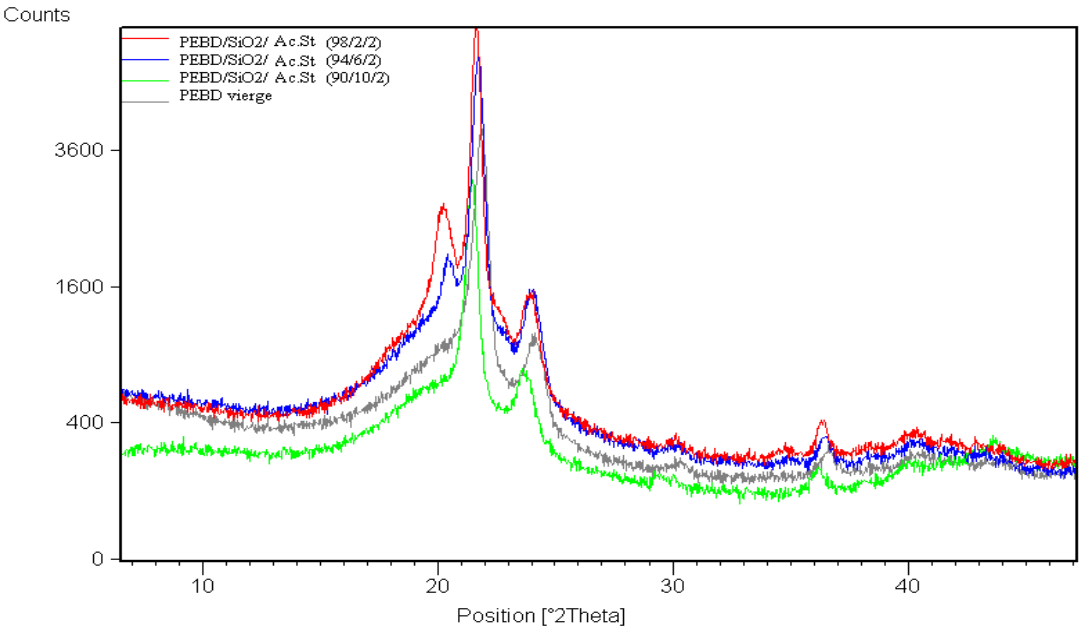


Figure III.68: Spectre de diffraction des rayons X suivant l'ordre de haut vers le bas :

Nanocomposite PEBD contenant 2%,6%,10% de SiO_2 traité avec 2% d'Ac.St et PEBD vierge.

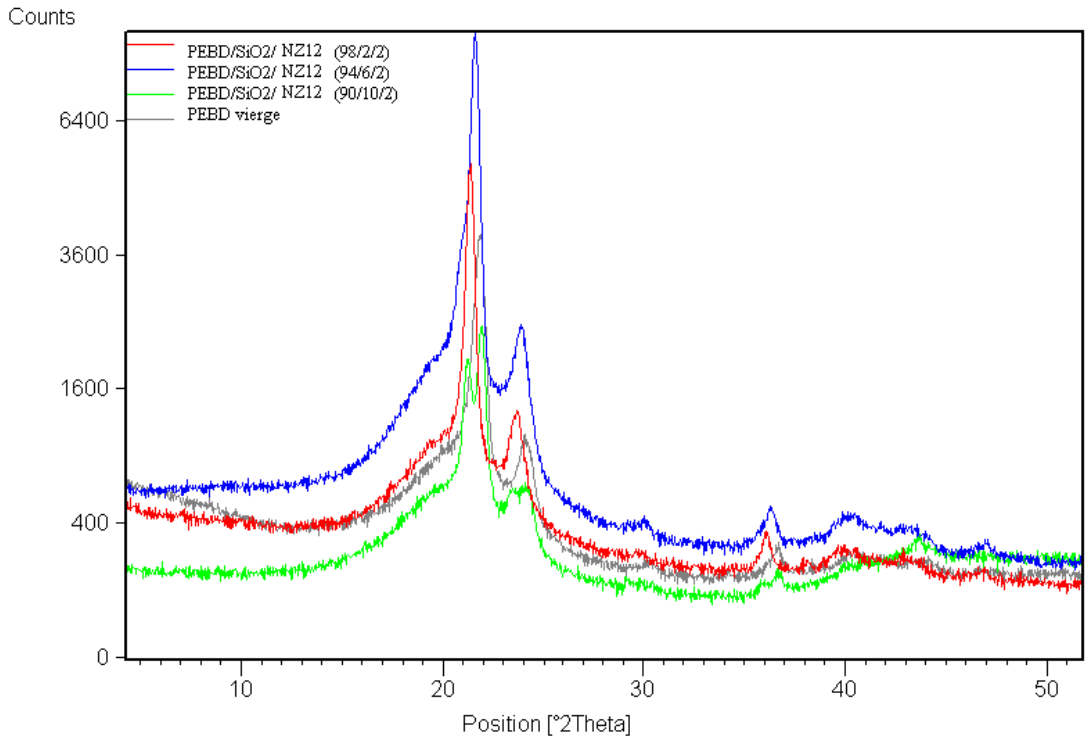


Figure III.69: Spectre de diffraction des rayons X suivant l'ordre de haut vers le bas : Nanocomposite PEBD contenant 2%,6%,10% de SiO_2 traité avec 2% de NZ12 et PEBD vierge.

CONCLUSIONS

Lors de cette étude, nous avons cherché à élaborer des matériaux composites à base de polyéthylène basse densité renforcé en nanocharges inorganiques, de type gel de silice modifier superficiellement par trois agent de traitement (acide stéarique, organozirconate et l'oligomère d'oxyde d'éthylène).

Pour ce faire, nous avons articulé notre étude en deux étapes: nous avons tout d'abord traité les nanocharges de silice par les agents de traitement, puis nous avons ajouté les nanocharges minérales modifiées à la matrice, ensuite les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux ont été analysées.

La modification superficielle de la charge entraine des conséquences importantes sur les caractéristiques mécaniques des nanocomposites. Ceci se manifeste par une augmentation importante du module, mais surtout par l'augmentation de la résistance à la traction et la dureté.

Cette augmentation est liée à une rigidification de la zone interfaciale certainement due à la formation de liaisons covalentes entre les agents traitants et les fonctions réactives présentes à la surface de silice ou la matrice.

L'étude des propriétés rhéologiques en régime permanent des polymères chargés de silice a conduit à la connaissance des lois d'écoulement, sous diverses conditions de température et de cisaillement.

Elle a permis de montrer que la mise en œuvre de ces matériaux nanocomposites peut être conduite de la même manière que pour la matrice pure. Par ailleurs, d'un point de vue plus fondamental, elle confirme l'hypothèse de l'existence d'une interphase moins mobile que la matrice; qui peut être constituée d'enchevêtrements ancrés sur les particules de silice par l'intermédiaire des agents traitants.

L'étude thermique par DSC a permis de conclure que la charge n'affecte pas la température de fusion du polymère par contre elle affecte la cristallinité. Enfin la diminution observée du taux de cristallinité serait due à l'entrave que constituent la charge et les agents comptabilisants à la formation des germes responsables de la cristallisation du polymère. Tandis que la présence du traitement favorise le développement des sphérolites et à une diminution de leur diamètre, avec une modification de cristallisation ou du degré de cristallinité.

Jusqu'ici, il été fait abstraction de l'aspect le plus classique de l'utilisation des charges minérales de taille nanométrique, à savoir leur emploi en vue de baisser le prix de revient matière. Grace aux nouvelles possibilités d'introduction de la charge dans les différents thermoplastiques, on peut espérer, tout en conservant les avantages techniques, réduire sensiblement le prix de revient de matière et par là élargir le champ d'application des mélanges chargés, même si le prix des agents de traitement est élevé; cela ne devrait cependant pas constituer un obstacle du fait de l'intérêt que présente, pour certaines application, les caractéristiques spéciales de tels nanocomposites.

Pour une poursuite potentielle de ce travail on suggère :

- L'étude des propriétés rhéologiques en régime dynamique des nanocomposites (DMA);
- L'étude de la morphologie des nanocomposites par Microscopie Electronique à Balayage (MEB);
- Détermination de la taille des particules de la silice par Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Suivre la dispersion des particules de la silice au sein des matrices polymères par Microscopie électronique à balayage (MEB).

CONCLUSIONS

Lors de cette étude, nous avons cherché à élaborer des matériaux composites à base de polyéthylène basse densité renforcé en nanocharges inorganiques, de type gel de silice modifier superficiellement par trois agent de traitement (acide stéarique, organozirconate et l'oligomère d'oxyde d'éthylène).

Pour ce faire, nous avons articulé notre étude en deux étapes: nous avons tout d'abord traité les nanocharges de silice par les agents de traitement, puis nous avons ajouté les nanocharges minérales modifiées à la matrice, ensuite les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux ont été analysées.

La modification superficielle de la charge entraine des conséquences importantes sur les caractéristiques mécaniques des nanocomposites. Ceci se manifeste par une augmentation importante du module, mais surtout par l'augmentation de la résistance à la traction et la dureté.

Cette augmentation est liée à une rigidification de la zone interfaciale certainement due à la formation de liaisons covalentes entre les agents traitants et les fonctions réactives présentes à la surface de silice ou la matrice.

L'étude des propriétés rhéologiques en régime permanent des polymères chargés de silice a conduit à la connaissance des lois d'écoulement, sous diverses conditions de température et de cisaillement.

Elle a permis de montrer que la mise en œuvre de ces matériaux nanocomposites peut être conduite de la même manière que pour la matrice pure. Par ailleurs, d'un point de vue plus fondamental, elle confirme

l'hypothèse de l'existence d'une interphase moins mobile que la matrice; qui peut être constituée d'enchevêtrements ancrés sur les particules de silice par l'intermédiaire des agents traitants.

L'étude thermique par DSC a permis de conclure que la charge n'affecte pas la température de fusion du polymère par contre elle affecte la cristallinité. Enfin la diminution observée du taux de cristallinité serait due à l'entrave que constituent la charge et les agents comptabilisant à la formation de germes responsables de la cristallisation du polymère. Tandis que la présence du traitement favorise le développement des sphérolites et à une diminution de leur diamètre, avec une modification de cristallisation ou du degré de cristallinité.

Jusqu'ici, il été fait abstraction de l'aspect le plus classique de l'utilisation des charge minérales de taille nanométrique, à savoir leur emploi en vue de baisser le prix de revient matière. Grace aux nouvelles possibilités d'introduction de la charge dans les différents thermoplastiques, on peut espèrer, tout en conservant les avantages techniques, réduire sensiblement le prix de revient de matière et par là élargir le champ d'application des mélanges chargés, même si le prix des agents de traitement est élevé; cela ne devrait cependant pas constituer un obstacle du fait de l'intérêt que présente, pour certaines application, les caractéristiques spéciales de tels nanocomposites.

Pour une poursuite potentielle de ce travail on suggère :

- L'étude des propriétés rhéologiques en régime dynamique des nanocomposites (DMA);
- L'étude de la morphologie des nanocomposites par Microscopie Electronique à Balayage (MEB);
- Détermination de la taille des particules de la silice par Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Suivre la dispersion des particules de la silice au sein des matrices polymères par Microscopie électronique à balayage (MEB).

[1] C.A. Naudin., C.C. Clozza. "Les charges". In : C.Michel. "Plastiques et composites (polymères et plasturgie)".Paris. Techniques de l'ingénieur, 1996, Vol.AM2, P.1-12.

[2] D.C. Miles., J.H . Briston."Technologie des polymères". Paris: Dunod, 1968.

[3] M. Carma." Glossaire des matériaux composites". [En ligne].USA: National Press, 2006.Disponiblesur:<http://www.materiatech.carma.net / glossaimatcom carma-pdf.> (Consulté le 25/01/2007).

[4] J. Ramier."Comportement mécaniques d'élastomères, influence de l'adhésion charge – polymère, influence de la morphologie". [En ligne]. Thèse L'Institut National Des Sciences Appliquées. Lyon: INSA de Lyon, 2004, P .17-21. Disponible sur :< http://docinsa. insa-lyon.fr/these/ pont.php?id=ramier>. (consulté le 10/11/2007).

[5] M. Thomine."Relations viscoélasticité /tribologie des élastomères chargés. Application aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes". [En ligne]. Thèse L'Institut National Des Sciences Appliquées. Lyon: INSA de Lyon, 2004, P.16-45.Disponible sur : *<http://docinsa.insalyon.fr/ these/ pont.php?id = thomine.>* (consulté le 15/11/2007).

[6] J.N. Paquien."Étude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice". [En ligne]. Thèse L'Institut National Des Sciences Appliquées. Lyon: INSA de Lyon, 2003, P.28-36. Disponible sur :< http: // docinsa.insa-lyon.fr/ these/ pont.php?id=paquien.>(consulté le 15/11/2007).

[7] E. Bugnicour."Development of sub-micro structured composites based on an epoxy matri and pyrogenic silica ". [En ligne]. Thèse L'Institut National Des Sciences Appliquées. Lyon: INSA de Lyon, 2005, P .55-60 .Disponible sur : < http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=bungnicour.> (consulté le 15/11/2007).

[8] S. Marceau." Architecture multi échelle et propriétés mécaniques de nanocomposites". [En ligne]. Thèse L'Institut National Des Sciences Appliquées. Lyon: INSA de Lyon, 2003, P.6-11. Disponible sur :<http : // archives-ouvertes.fr/docs/00/04/70/24/PDF/chap1.pdf>(consulté le 15/11/2007)

[9] S. Ek., A. Root., M. Peussa., L. Niinisto ."Application of PLS multivariate calibration for the determination of the hydroxyl group content in calcined silica by DRIFTS". Journal of Chemiometrics, 2000, vol.14, P201-212.

[10] M. Peussa., S.Harkonen., J.Peussa., L.Niinisto. "Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a compaison with ^{1}H MAS RMN results". Thermochimica Acta, 2001, vol.379, P.201-212

[11] R.F. Fariasm., C .Airoldi**.** " Thermogravimertry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface". Journal of Thermal Analysis, 198, vol.53, P.751-756

[12] M. Phocia. " Modification de surface d'alumine et de silice en milieu aqueux par greffage d'acide alkylphosphonique "Stéphanie Lassiaz LCMOS Univ. Montpellier II**.** Séminaire SCM, 2005

[13] F. Peditto."Photopolymerised micro-and nano-composites: interface chemistry and its role on interfacial adhesion ". [en ligne].Thèse l'Institut National Des Sciences Appliquées .Lyon: INSA de Lyon, 2004, P.33. Disponible sur: < http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=peditto.>(consulté le 15/11/2007)

[14] S. Dash., S. Mishra., S. Patel., K. Bijay., P. Mishra."Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules". Advances in Colloid and Interface Science, 2008, Vol. 140,N° 2, 5, P. 77-94

[15] P.M. Price., J.H. Clark., D.J. Macquarrie., J.Chem. "Susceptibility and semantics: Comparing PET and fMRI on a language task ".Soc Dalton Trans, 2000,P.101

[16] I. Halasz, I. Sebastian., A.Chem., I.E .Engl. "Monitoring the structure of water soluble silicates, catalysis Today", 2007, Vol. 126, *N°* 1-2, 15, P. 196-202

[17] J.H. Clark., C. J. Williamson .Mater Chem ,1993, 3, P.575

[18] M.A. Marshall., H.A. Mottola. Anal Chem ;1983,55, P.2089

[19] L.A. Stigter. "Journée d'étude sur les hauts polymères, charges, renforts et comptabilisant", facette du renforcement minéral des polyamides, organisée par la société française des ingénieurs plasticiens, SFIP, D1, Paris(France), Novembre, 1986.

[20] S. Bruzaud. "Travaux de Recherche, Propriétés aux Interfaces & Composites La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites". [En ligne].Thèse Laboratoire Polymères, Propriétés aux Interfaces & Composites : l'université de Bretagne-Sud, 2006, P .32. Disponible sur :< http://docinsa.insa-lyon.fr / these/ pont.php?id=bruzaud.> (consulté le 15/11/2007).

[21] A. Vermogen. "Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires". [en ligne].Thèse L'Institut National Des Sciences Appliquées. Lyon: INSA de Lyon, 2006, P.13-16 Disponible sur : < http://docinsa.insa Lyon.fr/these/pont.php?id=vermogen.> (consulté le 15/11/2007).

[22] V. Marcadon. "Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique des nanocomposites particulaires. " [en ligne].Thèse PhD. Palaiseau : Ecole Polytechnique, 2005, P.156.Disponible sur :< http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=marcadon.>(consulté le 15/11/2007).

[23] Groupe Technologique Sur Les Nanocomposites Polymères –PNC-Tech *Puisant dans les ressources du CNRC, le Groupe technologique sur les nanocomposites polymères (PNC-Tech).*

[24] S. Hibon."Élaboration de formulations Polyuréthane/Nanocharges minérales : influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux". [en ligne].Thèse l'Institut National Des Sciences Appliquées .Lyon: INSA de Lyon, 2006, P.13-16. Disponible sur :<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/pont.php?id=boucard>(consulté le 15/11/2007)

[25] S.J. Monte., G. Sugerman, polym.Plast.Technol.Eng, 1981, Vol. 17, N°1, P.95- 122

[26] P.F. Bruins., E. Plueddemann. "Kenrich Petrochemicals Inc".Polym.Prep, 1983, vol.24, N°1, P.186-188

[27] S.J. Monte., G. Sugerman, kenrich Pitrochemicals Inc; S.M. Gabayson et W.E.Chitwood, 33 rd International Sampe Symposium, Araheim, 1988, P.7-10.

[28] E.P. Plueddemann."Silane coupling agent", Plenum press, 1986, vol.5, N°1, P.125-355.

[29] J. Stepeek., H. Daoust. "Additives for Plastics". Spring Verlag, New York, 1988

[30] J.Chauchard., B.Chabert., P.Jeanne ., G.Nemoz., D.Angewandte. " Fixation sur Fibre de Verre d'un Agent de pontage". Bulletin de la Société Française Chimique de France, 1986, N°1, P.11.

[31] R. Doufnoune." Contribution à l'étude du comportement des composites a base de carbonate de calcium modifiée superficiellement par des Néonéoaltony-Titanates". Mémoire de Magistère Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas de Sétif, 1997, P.120

[32] A. Kaul., N.H. Sung., I. Chin., C.S.P. Sung. "Mechanistic Studies of Adhesion Promotion by γ-Aminopropylene Triethoxysilane in α-Al_2O_3/polyethylene joint". Poly.Eng.Sci., 1982, vol.22, N°7, P.142

[33] J. M. Salvatore. "Agents de Couplage Néoalkoxy titanates et Zirconates dans les Plastiques Charges et non Chargés" .Journée d'étude sur les Hauts Polymères Charges, Renforts et Compatibilisants, organisée par la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP), Paris. Novembre, 1986, P.H1.

[34] R. Doufnoune." Contribution à l'étude du comportement des mélanges Polymère / Charge et la présence d'agent de couplage ". Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2005, P.250

[35] C. Becker., P. Mueller., H.K. Schmidt. "Optical and thermomechanical investigations on thermoplastic nanocomposites with surface-modified silica nanoparticles, Proceedings of the SPIE", International Society for Optical Engineering, 1998, 3469(1998), P.88-98.

[36] N.D. Alberola., K. Benzarti., C. Bas., Y. Bomal ."Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica". Polymer composites, 2001, 22, p.312-325.

[37] A. Bergeret., N.D. Albérola. "A study of the interphase in styrene-methacrylic acid copolymer/glass bead composites". Polymer, 1996,37(13):2759-2765

[38] P. Espiard., A. Guyot., J. Perez., G. Vigier., L. David. "poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 3.Morphology and mechanical properties of reinforced films", polymer, 1995, 36(23), P.4397-4403

[39] P.P. Espiard. "Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion: latex filmogènes". Thèse de l'Université Claude Bernard, 1992, P.210-264.

[40] P. Espiard., A. Guyot. "Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica 2.Grafting process onto silica, polymer". 1995, 36(23), P.4391-4395.

[41] E. Bourgeat-Lami., J. Lang. "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media 1.Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene". Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 197, P.293-308.

[42] Y. Komori., K. Kuroda. "Layered Silicate-Polymer Intercalation Compounds" In: T.J.Pinnavaia; G.W.Beall et G.W. Beall Wiley series in polymer science. « Polymer-clay nanocomposites ».John Wiley et Sons, Ltd Chichester. New York.Weinheim. Brisbane. Singapore. Toronto, 2000, P.4.

[43] S.D. Monredon-Senani. "Interaction organosilanes/silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux". [en ligne].Thèse l'université Pierre et Marie Curie .Paris VI, 2004, P.69.Disponible sur :<http : //hal.ccsd.cnrs.fr/docs/00/06/53/80/PDF/These-s-de-Monredon.pdf>(consulté le 16/10/2007)

[44] J. P. Trotignon., J. Verdu . "Matières plastiques ".Nathan Ed. Paris, 1996.

[45] Fiche technique de la société des Ciments de Ain el kebira "préparation des solutions et indicateurs colorés ",2001.

[46] Fiche technique de la société des Ciments de Ain el kebira "Analyse des matières premières, produits semi finis et finis",2001.

[47] Wikimedia Foundation, Inc. Oxyde d'éthylène [en ligne].disponible sur : « http :// fr.wikipedia.org/ wiki /Oxyde_d'Ã©thylÃ¨ne ». (Consulté le 12 janvier 2008)

[48] Société Française de Chimie, oxyde d'éthylène – ethyleneglycol. D'éthylène [en ligne].disponible sur:«http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_d'Ã©thylÃ¨ne ». (Consulté le 12 janvier 2008)

[49] Documents B.P. Chemicals, BP 6, 13117 Lavéra. [En ligne].disponible sur: «http://www.bp.com/» (Consulté le 29 janvier 2008)

[50] S.W. Shang., J.W. Williams., and K.J.M. Söderholm, *J.Mater.Sci*, 1994,P.29- 2406

[51] M.Z. Rong., M.Q. Zhang., Y.X. Zheng., H.M. Zeng., and K. Friedrich, Polymer Com, 2001,P.42- 3301

[52] E.J. Pope., M. Asami., J.D. Mackenzie. "Transparent silica-gel-PMMA composites ". Jour. Mater.Res., 1989, Vol 4, N°4.P.1018-1026.

[53] B. Abramoff., J. Covino. "Transmittance and mechanical properties of PMMA Fumed Silica Composites". Jour. Appl. Polym. Sci., 1992, vol 46, P. 1785-1791.

[54] W.P. Brennan. "Caoutchoucs et plastiques". N°602, 1980,P.91-92.

[55] G. Curiel., M. Monserrat. D.E. Laluz."Polymer-Inorganic Nanocomposites" Thesis University of Twente, English and Spanish. M.M.L, 2004, P.12-66.

[56] A. Carton., S.W. Kim., D.M. Willes**. "**Modification of the interface morphology in mica-reinforced polypropylene"**.** Jour. Polym. Sci. Polym. Letter, 1982, vol 20, P.273-278

[57] J. Jancr. "Structure-Properties relationships in thermoplastic matrices". Advances in polymer Science, 1999, Vol 139.P.1-65

[58] J.M. Adams. "Nucleation and crystallisation of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength. Polymer ". 1992, Vol 33, P.5215-5224.

[59] T. Labour. "Microstructure et Comportement mécanique du polypropylène chargé ". Thèse Génie Matériaux: INSA-Lyon, 1999,P.167

[60] E. Carlier., A. Revillon ., A. Guyot and P. Baumgartner. " Functional silica supported polymers IV. Synthesis and catalytic activity of silica-grafted sulfonated polyphenylsilsesquioxane ".Reactive Polymers,1993, Vol. 21, Issues 1-2**,** P. 15-25

[61] M.J.M. Abadie., M. Popa., M. Zaharia-Arnautu., V. Bulacovschi., and A. A. Popa. "Cinétique de polymérisation photochimique de monomères acryliques en présence de silice fonctionnalisée."European Polymer Journal, 2000,Vol. 36, Issue 3 , P. 571-581

[62] N. Tsubokawa., M. Hosoya. "Reactive carbon black having acyl imidazole or acid anhydride groups: Preparation and reaction with functional polymers having hydroxyl or amino groups ".Reactive Polymers, 1991,Vol. 14, Issue 1, P. 33-4

[63] F. Zoukrami. "Valorisation d'une charge locale $CaCO_3$: effet de la taille des particules, de la porosité et de la composition chimique sur les propriétés des polymères". Mémoire de Magistère Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2002, P.94.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

SOMMAIRE

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE **3**

I.APERCU GENERAL SUR LES CHARGES…….. 3

I.1.CLASSIFICATION DES CHARGES…… 3

I.1.1.CLASSIFICATION SELON L'ORIGINE DES CHARGES…… 3

I.1.1.1. CHARGES ORGANIQUES…….. 3

A) CHARGES ORGANIQUES NATURELLES…… 4

B) CHARGES ORGANIQUES SYNTHETIQUES…….. 4

I.1.1.2.LES CHARGES MINERALES…….. 4

I.1.2.CLASSIFICATION SELON L'OBJET…….. 4

I.1.3.CLASSIFICATION SELON LA COULEUR …….. 5

I.1.3.1.CHARGES BLANCHES…… 5

I.1.3.2.CHARGES NOIRES…… 6

I.2.PRESENTATION DES NANOCHARGES SILICE…….. **8**

I.2.1.DEFINITION…… 8

I.2.2.MODE DE PREPARATION DES SILICES DE SYNTHESE…… 9

A) LES SILICES DE PRECIPITATION…….. 9

B) LES SILICES PYROGENEES OU SILICE DE PYROHYDROLYSE…….. 10

C) POLYMERISATION INORGANIQUE : PROCEDE SOL-GEL……. 11

D) AUTRES VOIES DE SYNTHESE……. 11

I.2.3.PROPRIETES PHYSIQUES DES SILICES…… 12

I.3.CHIMIE DE SURFACE…… 14

I.3.1.QUANTIFICATION DES SILANOLS…….. 15

I.3.1.1.TAUX D'HYDROXYLES PAR RMN DU ^{29}Si ……. 15

I.3.1.2. TAUX D'HYDROXYLES PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE…….. 16

I.4. MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DE SILICE 17

I.4.1.METHODE CLASSSIQUE…… 20

I.4.2.METHODE PAR OUVERTURE DES PONTS SILOXANES…….... 21

I.4.3.AUTRES METHODES…….. 21

I.5 .LES AGENTS DE COUPLAGE **23**

I.5.1INTRODUCTION…… 23

I.5.2.DEFINITION DE L'AGENT DE COUPLAGE……. 23

I.5.3.LES TYPES DES AGENTS DE COUPLAGE…… 24

I.5.3.1.LES ORGANOSILANES…… 24

I.5.3.2.LES ORGANOTITANATES ET LES ORGANOZIRCONATES……. 26

I.5.3.2.1.MECANISME D'ACTION…….. 27

I.5.4.ILLUSTRATION DE QUELQUES EFFET DES ORGANOSILANES ET DES ORGANOTITANATES SUR LES PROPRIETEES DES COMPOSITES…… 28

I.6 .LES NANOCOMPOSITES **33**

I.6.1.DIFFERENTS TYPES D'ELABORATION DE NANOCOMPOSITES…….. 33

A) MELANGE EN SOLUTION…….. 34

B) LA POLYMERISATION IN SITU…….. 34

C) MELANGE A L'ETAT FONDU……. 34

I.7 .INTERACTION POLYMERE-CHARGE 35

I.8. EFFET DE TAILLE DES PARTICULES: DU MICRO AU NANO 35

CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1.MARETIAUX 38

II.1.1.MATRICE POLY ETHYLENE BASSE DENSITE…… 38

II.1.2.GEL DE SILICE…….. 39

II.1.3.LES AGENTS DE COUPLAGE…….. 39

II.1.3.1.L'ORGANOZIRCONATE (NZ12)…….. 39

II.1.3.2.L'OLIGOMERE D'OXIDE D'ETHYLENE (OEO)…….. 40

II.1.3.3.ACIDE STEARIQUE(Ac.St)…….. 41

II.1.4.IMPREGNATION DE LA SURFACE DE SILICE…….. 42

II.1.4.1.IMPREGNATION PAR L'ORGANOZIRCONATE…….. 42

II.1.4.2.IMPREGNATION PAR L'OLIGOMERE D'OXYDE D'ETHYLENE…….. 42

II.1.4.3.IMPREGNATION PAR L'ACIDE STEARIQUE…… 43

II.1.5.ELABORATION DES MATERIAUX NANOCOMPOSITES…….. 44

II.1.5.1.PREPARATION DES MELANGES…… 44

II.2.TECHNIQUES EXPERIMENTALES 45

II.2.1.CARACTERISTIQUE SPECTROSCOPIQUE DES MELANGES…… 45

II.2.1.1.SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)…….. 45

II.2.1.2. SPECTROSCOPIE RAYONS X (R-X)…….

II.2.2.COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES NANOCOMPOSITES…… 47

II.2.2.1.PROPRIETES RHEOLOGIQUES EN REGIME PERMANENT……

II.2.2.2.DETERMINATION DE L'INDICE DE FLUIDITE…….. 47

II.2.3.COMPORTEMENT MECANIQUE DES NANOCOMPOSITES…….. 48

1. ESSAIS DE TRACTION…….. 48
2. ESSAIS DE DURETE……..

II.2.4.PROPRIETES THERMIQUES…….. 49

1. DSC…… 49

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS 50

CONCLUSIONS 99

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 101

ANNEXES