

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministre de l'Enseignement supérieure

et de la recherche scientifique

Université Abbas LAGHROUR

-Khenchela-

Faculté des Sciences et de la  
Technologie

Département de Génie  
Industriel



جامعة عباس لغرور -خنشلة-

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة صناعية

No. Réf. : ...../...../2020

Mémoire de fin d'étude pour obtenir le Grade de Master

en Génie des Procédés et de l'Environnement

Présenté par:

✚ BenTaher Imane

✚ Khelalfa Karima

**THEME**

**ETUDE DES PROPRIETES MECANIKES ET  
MORPHOLOGIQUES D'UN  
NANOCOMPOSITE PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>**

Devant le jury

Mme.S.Radjil  
Mme.A.Touti  
Mr. Safi Eddine BAHLOULI

Président  
Examination  
Rapporteur

U.A.L.K  
U.A.L.K  
U.A.L.K

2019-2020



# *Remerciement*

*Après avoir grâce à DIEU le tout puissant et le miséricordieux  
Nous exprimons nos profondes  
gratitudes et respectueuse reconnaissance à notre cher encadreur et  
enseignant :*

*Mr. Bahlouli Safieddine*

*pour son encadrement.*

*Nous remercions tous les professeurs de notre spécialité :*

*« Génie des Procédés »*



# Dédicace

*Ce travail est dédié à :*

*A mon très cher père pour tous les efforts consentis afin de nous armer du savoir,*

*A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé pendant toute ma vie,*

*A mon mari,*

*A ma petit chère Inass et maya,*

*A toute ma famille,*

*A tous ceux qui m'aiment,*

*A tous amis de promotion de 2<sup>ème</sup> année Master Génie des procédés de l'Environnement.*

*Bentaher Imane*



# Dédicace

*Je dédie ce projet :*

*A mes chérs parents pour leur patience, leur amour, leur soutien  
et leur encouragement,*

*A mon Chér frère Khelalfa Khereddine,*

*A mes chérs cousine, Yamina, Keneza et ma petite chère Anfale qui  
m'aide et supporté dans les moments difficiles,*

*A tous amis de promotion de 2<sup>ème</sup> année Master Génie des procédés  
de l'Environnement*

*Khelalfa Karima*

---

## Sommaire

Liste des Figures .....	v
Liste des Tableaux .....	ix
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Notion sur les polymères Polypropylène (PP) Ethyène-Propylène-Diène-Monomère (EPDM)

I. Concept de base sur les polymères.....	5
I.1. Introduction :.....	5
I.2. Définition et classification : .....	5
I.3 .L'origine des macromolécules :.....	6
I.4. Architecture : .....	6
I.5. Degré de polymérisation :.....	7
II. Généralité sur le polypropylène (PP) :.....	7
II.1. Le thermoplastique : .....	7
II.2. Définition de polypropylène (PP) : .....	9
II.3. Présentation du polymère : .....	10
II.4. Chimie de polymérisation du propylène : .....	11
II.5. Configuration chimique :.....	13
II.5.1. Polypropylène atactique :.....	13
II.5.2. Polypropylène isotactique : .....	13
II.5.3. Polypropylène syndiotactiques :.....	14
II.6. Structures cristallines de polypropylène : .....	14
II.6.1. La Forme $\alpha$ de Polypropylène isotactique : .....	14
II.6.2. La Forme $\beta$ de Polypropylène isotactique : .....	15
II.6.3. La Forme $\gamma$ de polypropylène isotactique :.....	16
II.7. Domaine d'application de PP : .....	16

<b>III. Les-Ethylène-Propylène-Diène-Monomères (EPDM) :</b>	<b>17</b>
<b>III.1. Généralité sur les élastomères :</b>	<b>17</b>
<b>III.2. Classification des élastomères :</b>	<b>18</b>
<b>III.3. Les élastomères EPDM :</b>	<b>18</b>
<b>III.3.1. Composition:</b>	<b>18</b>
<b>III.3.1.1. Ratio PE/PP :</b>	<b>18</b>
<b>III.3.1.2. Le diène</b>	<b>19</b>
<b>III.4. Formulation:</b>	<b>20</b>
<b>III.4.1. Les plastifiants :</b>	<b>20</b>
<b>III.4.2. Charge :</b>	<b>20</b>
<b>III.4.3. Vulcanisation :</b>	<b>21</b>
<b>III.5. Conclusion.....</b>	<b>21</b>

## Chapitre II : Composition à charge particulaire silice SiO<sub>2</sub>

<b>I. Généralité sur les nanocomposites.....</b>	<b>23</b>
<b>I.1. Définition.....</b>	<b>23</b>
<b>I.1.1. Nonosphère :</b>	<b>23</b>
<b>I.1.2. Nanotubes ou Nanofibres :</b>	<b>23</b>
<b>I.1.3. Les silicates en feuillets :</b>	<b>23</b>
<b>I.2. Caractérisation de la morphologie et des propriétés :</b>	<b>24</b>
<b>I.3. Méthodes des préparations :</b>	<b>25</b>
<b>I.3.1. Méthode sol-gel :</b>	<b>25</b>
<b>I.3.2 méthode d'intercalation :</b>	<b>25</b>
<b>II. La Silice (SiO<sub>2</sub>) :</b>	<b>27</b>
<b>II.1. Généralité sur la Silice :</b>	<b>27</b>
<b>II.2. Présentation de la silice:</b>	<b>28</b>

II.3. Structure en cristal de quelques silices superposées des minéraux argileux : .....	29
II.3.1. Tétraèdre de silice et sa feuille de cristal : .....	29
II.3.2. Octaèdre d'alumine et feuille de cristal octaèdre : .....	29
II.4. Les différents types de la silice : .....	30
II.4.1. Gel de silice : .....	30
II.4.2. Silice précipitée : .....	32
II.4.3. La Fumée de silice: .....	34
II.4.4. Les silice à l'arc : .....	35
II.5. Les propriétés de la silice : .....	35
II.6. Formation de la silice par la méthode Stöber : .....	37
III. Chimie de surface de la silice: .....	40
III.1. Propriétés de l'acide-base de la surface de silice : .....	41
III.2. Déshydratation et Réhydratation : .....	42
III.3. Conclusion : .....	42

**Chapitre III : Partie Expérimentale**  
**Résultat et Discussion**

Matériaux .....	45
III.1. Polypropylène .....	45
III.2. Ethylène-Propylène-Diène-Monomère : .....	45
III.3. Silice (Renfort) : .....	46
III.4. Mélanges étudiés : .....	47
III.5. Caractérisation des mélanges : .....	50
III.5.1. Propriétés spectroscopique IRTF : .....	50
III.5.2. Propriétés mécaniques : .....	51
III.5.2.1. Essai de traction : .....	51
III.5.2.2. Propriétés morphologiques : .....	51

---

---

<b>III.6.Résultats et discussions :</b>	<b>52</b>
<b>III.6.1.Infra rouge à transformé de fourrier :</b>	<b>52</b>
<b>III.6.1.1.Identification du spectre de polypropylène vierge :</b>	<b>52</b>
<b>III.6.1.2.Identification du spectre de la silice vierge :</b>	<b>53</b>
<b>III.6.1.3.Identification du spectre de l'éthylène-Propylène diène monomère EPDM :</b>	<b>53</b>
.....	
<b>III.7.Etude des propriétés mécaniques :</b>	<b>54</b>
<b>III.7.1.Etude de la traction :</b>	<b>54</b>
<b>a-Approche Théorique :</b>	<b>54</b>
<b>b.Poursuite de la déformation :</b>	<b>56</b>
<b>III.7.2.Résistance aux chocs :</b>	<b>62</b>
<b>III.8.Etude des propriétés morphologiques par la microscopie électronique à balayage MEB :</b>	<b>64</b>
.....	
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>70</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>.....</b>

---

---

## Liste des Figures

<b>Figure I. 1 :</b> Monomère.....	.....
<b>Figure I. 2 :</b> Structure stérique des chaînes .....	.....
<b>Figure I.3 :</b> Polymères ramifiés et polymère en étoile et Demdrimère .....	.....
<b>Figure I.4:</b> Distribution des masses molaires dans polymère .....	.....
<b>Figure I.5 :</b> Structure d'un thermoplastique .....	.....
<b>Figure I.6:</b> Schéma représente la polymérisation de PP .....	.....
<b>Figure I.7:</b> Consommation projetée de polypropylène au monde.....	.....
<b>Figure I.8:</b> Formule développé de PP .....	.....
<b>Figure I.9:</b> Isomerisme pour les positions en polypropylène .....	.....
<b>Figure I.10:</b> Exemples des catalyseurs Ziegler-Natta homogènes .....	.....
<b>Figure I.11:</b> La structure des molécules PP aléatoires et copolymères .....	.....
<b>Figure I.12:</b> Schéma de la configuration atactique du polypropylène .....	.....
<b>Figure I.13:</b> Schéma de la configuration isotactique du polypropylène .....	.....
<b>Figure I.14:</b> Schéma de la configuration syndiotactiques du polypropylène .....	.....
<b>Figure I.15:</b> Projection des cellules de l'unité cristalline de $\alpha$ forme dans les cristaux PPI .....	.....
<b>Figure I.16:</b> Projection de la cellule de l'unité cristalline de la forme $\beta$ dans les cristaux PPI .....	.....
<b>Figure I.17:</b> Projection de cellule d'unité de cristal de la forme $\gamma$ dans les cristaux PPI .....	.....
<b>Figure I.18:</b> Illustration de la notion de monomère .....	.....
<b>Figure I.19 :</b> Structure de l'Ethylène et le Propylène .....	.....

---

<b>Figure I.20:</b> Structure du monomère diène .....	.....
<b>Figure I.21:</b> Charges (photographies aimablement communiquées par la société Bridgestone)	
<b>Figure II.1:</b> Géométrie des différents types de nanocharges .....	.....
<b>Figure II.2:</b> Les différentes morphologies possibles de nanocomposites argile/polymère .....	.....
<b>Figure II.3:</b> Schéma représentatif de la technique de polymérisation insitu .....	.....
<b>Figure II.4:</b> Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant .....	.....
<b>Figure II.5:</b> Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu .....	.....
<b>Figure II.6:</b> Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz rose .....	.....
<b>Figure II.7:</b> (a) Tétraèdre de silice ; (b) Octaèdre en aluminium .....	.....
<b>Figure II.8:</b> Principales catégories de silices de synthèse .....	.....
<b>Figure II.9:</b> le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits .....	.....
<b>Figure II.10:</b> Préparation des silices de précipitation .....	.....
<b>Figure II.11:</b> Représentation schématique des chemins de synthèse envisageables en précipitation des silices selon les conditions les conditions physicochimiques et morphologies qui en découlent .....	.....
<b>Figure II.12:</b> Représentation des niveaux d'organisation d'une silice de renforcement .....	.....
<b>Figure II.13:</b> Particules individuelles de FS vues au MEB .....	.....
<b>Figure II.14:</b> Procédé de fabrication de silice fumé .....	.....
<b>Figure II.15:</b> Structure multi-échelle des silices de pyrohydrolyse .....	.....
<b>Figure II.16:</b> Représentation schématique du processus Stober pour atteindre SiO <sub>4</sub> MAG .....	.....
<b>Figure II.17:</b> Hydrolyse du TEOS .....	.....

---

<b>Figure II.18:</b> Condensation de l'acide silicique .....	
<b>Figure II.19:</b> Croissance de la silice .....	
<b>Figure II.20:</b> Trois différents types des silanols présents à la surface de la silice .....	
<b>Figure II.21:</b> Différents groupements silanols de surface répertoriés suivant la nomenclature...	
<b>Figure II.22:</b> Réactions de déshydratation et déshydroxylation .....	
<b>Figure III.1:</b> Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives. ....	
<b>Figure III.2:</b> Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges	
<b>Figure III.3:</b> Spectre IRTF du Polypropylène vierge .....	
<b>Figure III.4:</b> Spectre IRTF de la silice SiO <sub>2</sub> vierge .....	
<b>Figure III.5:</b> Spectre IRTF de l'éthylène-Propylène diène monomère EPDM .....	
<b>Figure III.6:</b> Variation de la contrainte des différents matériaux .....	
<b>Figure III.7:</b> Variation de la contrainte des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	
<b>Figure III.8:</b> Variation de l'allongement à la rupture des différents matériaux .....	
<b>Figure III.9 :</b> Variation de l'allongement à la rupture des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	
<b>Figure III.10:</b> Variation du module de Young des différents matériaux .....	
<b>Figure III.11:</b> Variation du module de Young des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	
<b>Figure III.12:</b> variation de la résistance aux chocs des différents matériaux .....	
<b>Figure III.13:</b> variation de la résistance aux chocs des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	
<b>Figure III.14 :</b> Représentation schématique des nodules d'élastomère noyés dans la matrice polypropylène .....	
<b>Figure III.15:</b> Morphologie du composite PP/EPDM (x3000).....	

---

**Figure III.16:** Morphologie du composite PP/EPDM/1% SiO<sub>2</sub> (x3000).....

**Figure III.17 :** Morphologie du composite PP/EPDM/3% SiO<sub>2</sub> (x3000).....

**Figure III.18:** Morphologie du composite PP/EPDM/5% SiO<sub>2</sub> (x3000) .....

---

---

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Les types des thermoplastique et leurre producteurs .....	
<b>Tableau I.2:</b> Températures des transitions vitreuses $T_g$ pour quelque semi-cristallin .....	
<b>Tableau I.3 :</b> Présentation de polypropylène .....	
<b>Tableau I.4 :</b> Applications typiques de PP .....	
<b>Tableau II.1 :</b> Indice caractéristique de la silice .....	
<b>Tableau II.2:</b> Propriétés physiques des diverses silices .....	
<b>Tableau III.1:</b> Les principales caractéristiques physico-chimiques de la silice .....	
<b>Tableau III.2 :</b> Valeurs de la contrainte et de l'allongent à la rupture des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	
<b>Tableau III.3:</b> Valeurs du module de Young des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	
<b>Tableau III.4 :</b> Valeurs de la résistance aux chocs des composites PP/EPDM/SiO <sub>2</sub> .....	

# **Introduction Générale**

# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale**

Ces dernières années, les recherches consacrées aux systèmes polymères/nano renforts se sont considérablement amplifiées sous l'impulsion notamment des travaux de recherche chez Toyota. Cet engouement est essentiellement motivé par l'amélioration qu'il est possible d'obtenir en terme de propriétés et ce dès les faibles taux d'éléments renforçant comparativement aux composites traditionnels.

Par contraste avec les microcomposites conventionnels à matrice polymère, où les dimensions ou diamètres typiques des charges sont de l'ordre de plusieurs micromètres, la révolution en termes de propriétés obtenues grâce au passage aux échelles de tailles nanométriques résulte principalement de deux paramètres:

**1**-l'accroissement considérable de la surface d'interfaces; **2**-la réduction, à fraction volumique de renfort identique, des distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice.

Dans ces systèmes organiques-inorganiques, la dispersion ultrafine et les interactions locales entre matrice et phase de renfort aboutissent à des niveaux de propriétés supérieures à ceux de leurs équivalents micro ou macrocomposites. Ces avantages se manifestent aussi bien dans la tenue au feu ou les propriétés barrière que dans la rigidité ou les propriétés mécaniques ultimes [1,2].

Les polyoléfines sont de très loin les polymères les plus utilisés depuis une cinquantaine d'années. En effet, entre autres caractéristiques, les polyoléfines présentent une faible masse volumique, leur formulation est prête à l'emploi, elles sont recyclables et manifestent souvent une bonne tenue au choc et à l'impact. Toutefois, leur usage est limité lorsque les propriétés thermomécaniques alliant une rigidité importante avec une tenue en température sont requises. D'où l'idée d'étendre leur domaine d'emploi en conjuguant leurs avantages à ceux d'une phase inorganique donnant ainsi naissance à un matériau composite aux propriétés améliorées.

L'augmentation des interactions polymères/particules est la principale idée ayant conduit à l'incorporation de charges nanométriques. Celles-ci peuvent effectivement présenter une très grande surface spécifique accessible au polymère. Par mis ce charge la « **Silice (SiO<sub>2</sub>)** ». Afin de bénéficier pleinement des avantages de la silice, il est nécessaire de contrôler :

**a/** Sa dispersion au sein de la matrice, via; **b/** les interactions entre les nanoparticules et la matrice via la création d'une interphase rigide.

## *Introduction générale*

---

Les travaux effectués dans le domaine mettent en avant le rôle que peut jouer le facteur de forme et la complexité des phénomènes qui peuvent intervenir : les concentrations des contraintes autour des formes anguleuses sont plus sévères qu'autour des formes sphériques, créant ainsi des domaines de forte perturbation au sein du polymère chargé. De plus, en diminuant la taille des particules, il devient impératif de pouvoir d'une façon ou d'une autre, maîtriser l'état de dispersion de ces renforts. Le développement d'agents de modification de surface, d'agents de couplage et autres traitements des particules ainsi que leur utilisation sont actuellement en pleine croissance [3,4].

De façon assez générale, l'expérience acquise sur les microcomposites notamment dans le laboratoire [5,6] montre qu'une diminution des performances mécaniques se produit lorsque des renforts de taille micrométrique sont introduits dans un mélange de polymères.

Cependant, peu d'études équivalentes sont référencées dans la littérature pour les nanocomposites multiphasiques. Une étude de ces matériaux du point de vue de leurs propriétés macroscopiques au sens large est donc intéressante pour définir les champs d'application que l'on peut envisager et les voies d'amélioration qui sont souhaitables.

Ce travail contribue à ces objectifs en s'attachant à améliorer la compréhension des propriétés globales de cette nouvelle classe de matériaux. Pour cela, nous avons considéré des nanocomposites polypropylène/silice qui, historiquement, constituent l'une des premières classes de nanocomposites élaborés et caractérisés en tant que tel, et pour lesquels on dispose aujourd'hui de diverses connaissances sur leurs relations propriétés/microstructure. Mais, si ces matériaux ont les propriétés de rigidité désirées, l'ajout d'un renfort de fort module s'accompagne en général d'une perte du caractère ductile du polymère et de la résistance au choc. L'incorporation d'une phase élastomère de faible température de transition vitreuse est potentiellement la solution à ce problème car grâce à l'association de ces polymères, de nouveaux matériaux présentant une grande versatilité de caractéristiques peuvent être fabriqués.

L'étude s'appuie sur des mélanges binaires constitués d'une phase majoritaire de polypropylène (PP) et d'une phase minoritaire d'élastomère éthylène-propylène diène monomère (EPDM). Cependant, les études ont montré que le PP et l'EPDM sont quasiment insolubles l'un par rapport à l'autre à température ambiante et demeurent incompatibles à l'état fondu. Ce mémoire se divise en trois chapitres:

le premier est consacré à une recherche bibliographique sur les polymères (polyoléfines) et sur les élastomères (caoutchoucs), tandis que le deuxième chapitre est une recherche sur les

## ***Introduction générale***

---

nanocomposite, elle nous permettra notamment de faire état des travaux effectués dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère/silice. Dans un premier temps, nous y aurons introduit conceptuellement les nanocomposites en décrivant les intérêts de cette classe de matériau. Il s'agira de donner plus précisément quelques aspects physico-chimiques des nanocomposites à matrice thermoplastique et renfort nanométrique. Le troisième chapitre nous présenterons les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration ainsi que la caractérisation des nanocomposites.

A l'issue de ces trois parties, nous exposerons notre conclusion générale et les perspectives ouvertes pour une poursuite potentielle de ce travail.

**Chapitre I :**

**Notions sur les Polymères**

**Polypropylène (PP)**

**Ethylène-Diène-Monomère**

**(EPDM)**

# Chapitre I. Généralités sur les polymères

## I. Concepte de base sur les polymères :

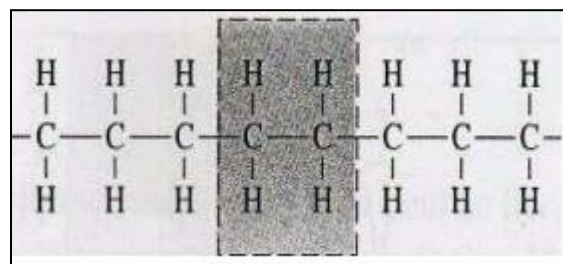
### I.1. Introduction :

Les matières plastiques sont d'une grande importance dans le domaine de l'industrie, la technique des polymères ayant développé des nombreux matériaux aux propriétés très spécifiques. Parmi les plus importants de ces polymères, qui ont un rôle majeur dans la technologie moderne le polypropylène (PP) et l'Éthylène-Propylène-Diène-Monomère (EPDM). Le polypropylène (PP) a été produit pour la première fois par G.Natta, à la suite des travaux de K.Ziegler par la polymérisation du propylène monomère en 1954 [7], ces dernières années, le polypropylène c'est développé grâce à son introduction dans le monde industriel, comme l'industrie automobile ...etc. C'est l'un des types des plastiques les plus couramment utilisés dans les maisons. La technologie des polymères a développé des nombreux types des caoutchoucs synthétiques comme l'EPDM. L'EPDM, est un matériau composé principalement des chaînes polymères nature des molécules d'éthylène et de propylène [8].

### I.2. Définition et classification :

Un *polymère* est une macromolécule obtenu par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [9].

Les *monomères* sont des molécules organiques essentiellement constituées d'un atome de carbone comme montre dans la **Figure I.1** ; (ou de silicium, dans les cas des polymères siliconés), donc par la définition les monomères sont liés par des liaisons covalentes pour former un polymère [10, 11].



**Figure I.1** : Monomère [12].

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

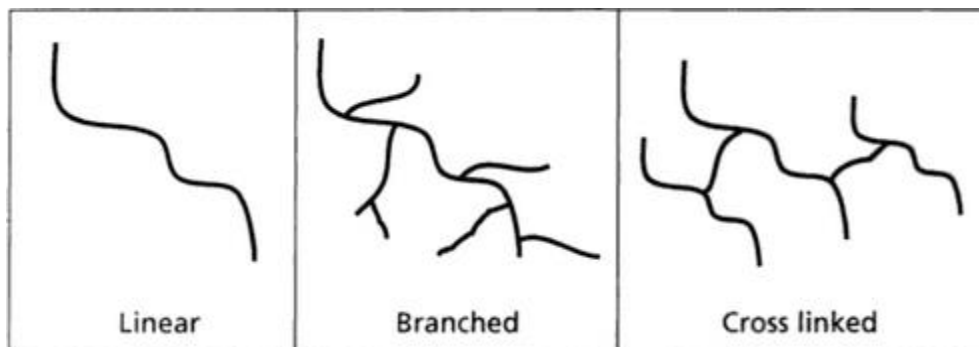
---

### I.3 .L'origine des macromolécules :

- **Les polymères naturels** : comme la cellulose, la protéine, l'ARN et l'ADN et qui ont comme origine les matières vivantes (le bois, le cuir, le coton, la soie, la laine). [13].
- **Les polymères artificiels** : sont fabriqués par l'homme des macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure [13].
- **Les polymères synthétiques** : qui sont fabriqués par l'homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents [13].

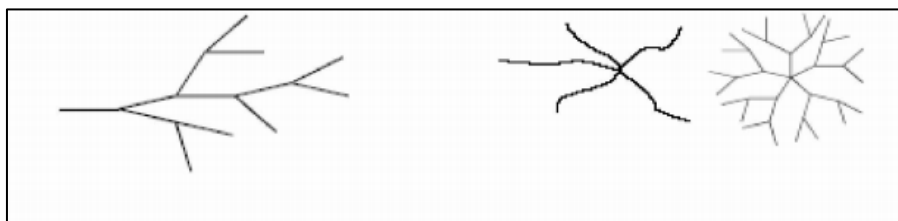
### I.4.Architecture :

L'architecture moléculaire traite de la forme d'une molécule de polymère. Un exemple de polymères avec une architecture moléculaire différente est illustré à (**la Figure I.2**) [14].



**Figure I.2** : Structure stérique des chaînes [15].

La chaîne linéaire n'a pas de branches ou de lien chimique avec les chaînes voisines (bien qu'avec l'existence des liens physiques, appelés enchevêtrements). Le polymère ramifié, plusieurs cas peuvent se présenter selon la nature des ramifications (polymère ramifié, greffe et polymère en étoile), les schémas des polymères ramifiés sont présentés dans (**la Figure I.3**) [15-16].



**Figure I.3** : Polymères ramifiés et polymère en étoile et Dendrimère [16].

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

---

Les polymères sont dits réticulés et sont caractérisés par leur densité de réticulation, ou degré de réticulation ; qui est directement lié au nombre de points de jonction par unité de volume [17].

### I.5. Degré de polymérisation :

Degré de polymérisation (DP), fournit la taille du polymère. Il s'agit d'un nombre total d'unités structurales, y compris les groupes terminaux, et concerne à la fois la longueur de la chaîne et le poids moléculaire [18]. Les propriétés physiques et mécanique d'un polymère dépendent à la fois de sa masse moléculaire et de degré moyen de polymérisation. Par définition ; le degré moyen de polymérisation  $\bar{x}$  correspond du nombre moyen de monomère présent dans les macromolécules [11]. La masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  est déterminée par la relation suivante :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Où  $n_i$  est la fraction molaire de macromolécules qu'une masse moléculaire  $M_i$  [11].

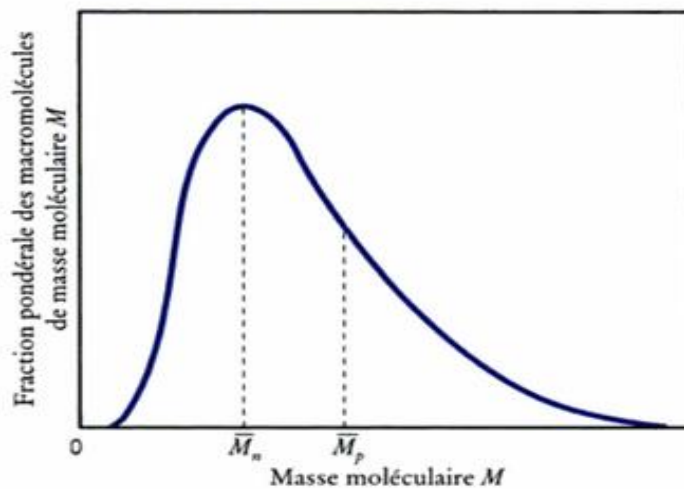
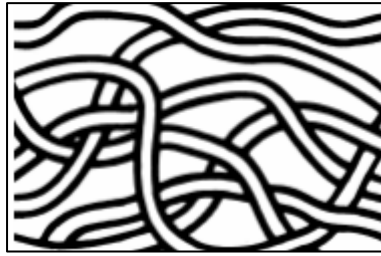


Figure I.4 : Distribution des masses molaires dans polymère [11].

## II. Généralité sur le polypropylène (PP) :

### II.1. Le thermoplastique :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié comme montre dans (la Figure I.5) pouvant être ramolli par chauffage et durci refroidissement dans un intervalle de température spécifique ; les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et recyclés.



**Figure I.5 :** Structure d'un thermoplastique [19].

Leur mise en œuvre est aisée car par simple chauffage ils sont transformés en liquides visqueux et ainsi une gamme d'objets peut être obtenue après solidification [20]. Le tableau ci-dessous (**Tableau I.1**) présente quelques types de thermoplastiques et leurs producteurs.

**Tableau I.1 :** Les types de thermoplastiques et leurs producteurs [21].

Type de plastique	Structure Chimique	Producteur
PE (Polyéthylène)	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Union Carbide (Etats-Unis)
PP (Polypropylène)	$\text{-(CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n\text{-}$	Courtauds (Grande-Bretagne)
PS (Polystyrène)	$\text{-(CH}_2\text{-}\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n\text{-}$	Koppers (Etats-Unis).

Il existe une zone appelée zone de **transition vitreuse**, ce phénomène est défini seulement pour les polymères amorphes et les phases amorphes des thermoplastiques semi-cristallins. La température de transition vitreuse  $T_g$ , elle caractérise le passage du polymère d'un état dur et fragile à un état mou et souple lors d'une élévation de température. En générale, les thermoplastiques se trouvent à l'état vitreux à température ambiante  $23^\circ\text{C}$ , le (**Tableau I.2**) présente les valeurs de  $T_g$  de quelques polymères semi-cristallins [19].

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

Tableau I.2 : Températures des transitions vitreuses  $T_g$  pour quelque semi-cristallin [19].

Polymères	$T_g$ (C°)
PEHD	-125
PP	20
PET	80
PA66	90
PA6	70

### II.2. Définition de polypropylène (PP) :

Le polypropylène a été commercialisé pour la première fois en 1957 par la compagnie Montecatini. C'est le premier polymère produit industriellement dans le monde à l'aide d'un catalyseur stéréospécifique du type Ziegler-Natta, à partir de propylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) à travers la réaction de polymérisation par addition [21,22].

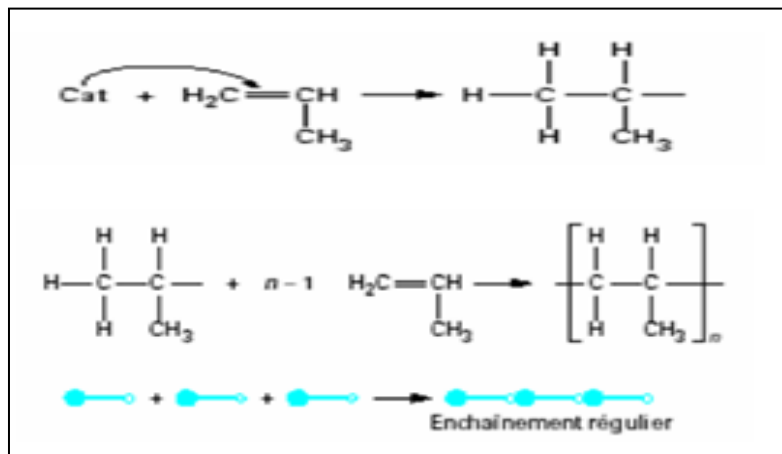
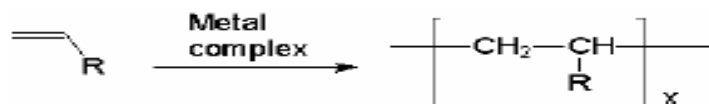


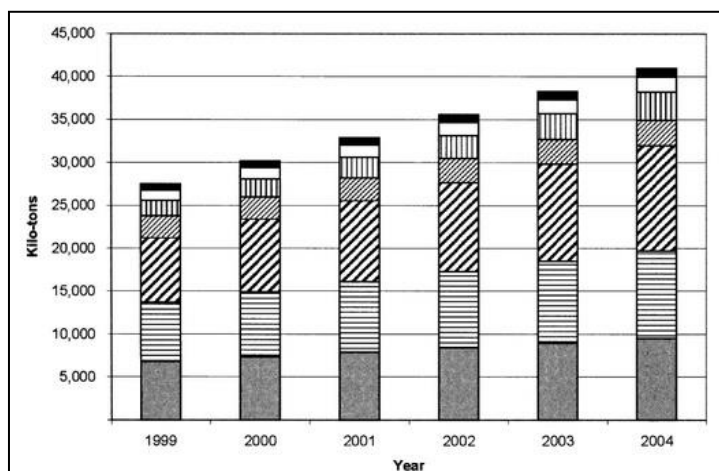
Figure I.6 : Schéma représente la polymérisation de PP [22].

Plusieurs molécules monomères propylènes s'additionnent à travers une réaction entre groupe fonction métallique et la liaison insaturée du monomère propylène.

## Chapitre I. Généralités sur les polymères



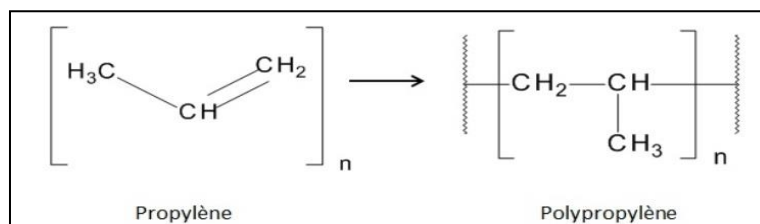
Aujourd'hui dans le domaine public pour ce qui est des procédés et des produits dans la plupart des pays. En 1984, la consommation mondiale du polypropylène a atteint 6,5 millions de tonnes [21]. Il s'agit sur des nombreux enjeux économiques qui influent sur la consommation régionale et les taux de croissance (**Figure I.7**). Les variés facteurs contributifs sont donnés ci-dessous pour chaque région géographique [23].



**Figure I.7:** Consommation projetée de polypropylène au monde. Europe de l'Est, □ Amérique de Soude, ▨ l'Afrique et le Moyen-Orient, ▩ Japon, ▤ Asie-Pacifique du Nord, ▧ Amérique de Nord, ■ Europe de l'Ouest [23].

### II.3. Présentation du polymère :

Le PP est obtenu par polymérisation du propylène. Comme le montre (**la Figure I.8**) ci-dessous. Le polypropylène industriel le plus utilisé est celui où les groupements méthyles sont du même côté (PP isotactique) [24].



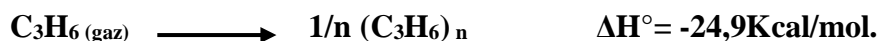
**Figure I.8 :** Formule développée de PP [24].

Tableau I.3 : Présentation de polypropylène [24].

Numéro CAS	9003-07-0
Famille du polymère	Polyoléfines Polypropène isotactique
Synonymes	Poly (1-méthyléthylène)

### II.4. Chimie de polymérisation du propylène :

La synthèse du polypropylène est très proche de celle du polyéthylène basse pression, mais la chaleur de polymérisation est légèrement inférieure à celle dégagée lors de la polymérisation de l'éthylène [21] :



La polymérisation de la molécule de propylène non symétrique  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$  conduit à trois séquences possibles. (Figure I.9) [21].

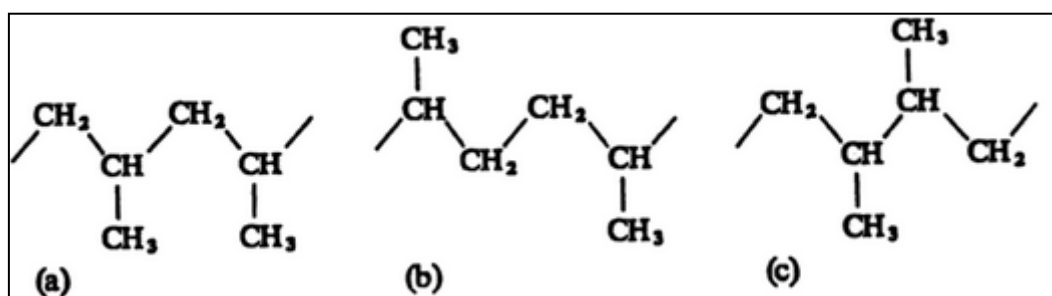
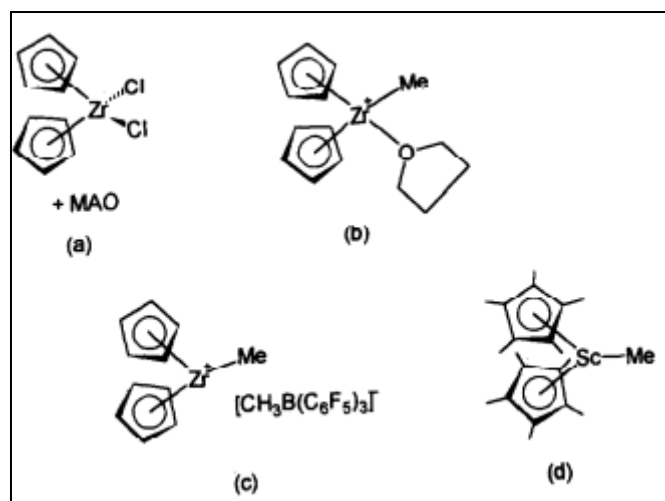


Figure I.9 : Isomerisme pour les positions en polypropylène, a) tête à queue; b) tête à tête;(c) queue à queue [25].

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

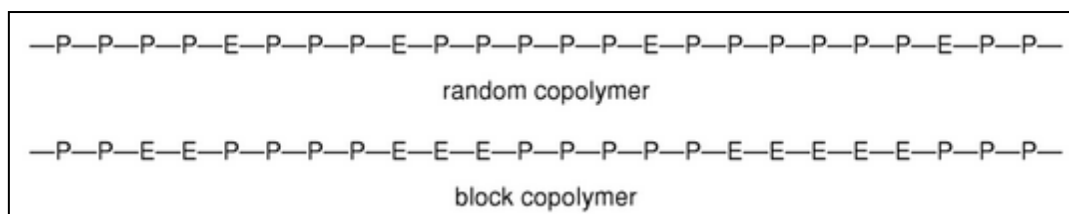
La polymérisation peut se faire en présence des catalyseurs se faire en présence de catalyseurs métallique ou Ziegler-Natta. Les catalyseurs Ziegler-Natta sont les catalyseurs commerciaux.

Les plus courants [21], développé au cours des quatre décennies qui ont suivi l'original découverte de ces types des catalyseurs. En effet, récemment catalyseurs homogènes, basés sur  $Cp_2MX_2$ , ont fourni l'impulsion d'une nouvelle génération de polymérisation catalyseurs. Quelques exemples de ces catalyseurs sont montrés dans (**Figure I.10**) [26].



**Figure I.10 :** Exemples des catalyseurs Ziegler-Natta homogènes, a)  $Cp_2ZrMe/MAO$  ; b)  $Cp_2Zr (Me) (thf)$  ; c)  $[Cp_2ZrMe] [MeB(C_6F_5)_3]$  ; d)  $Cp^*_2Zr Me$  [26].

La polymérisation de PP permet de fabriquer l'Homopolymère PP et Copolymère PP, les Homopolymères sont plus rigides et ont une meilleure résistance aux températures élevée que les Copolymères, il existe deux types de Copolymères : Copolymère aléatoire et Copolymère bloc (**Figure I.11**) [21].



**Figure I.11:** La structure des molécules PP aléatoires et copolymères P et E représentent respectivement le monomère de propylène et d'éthylène. [27]

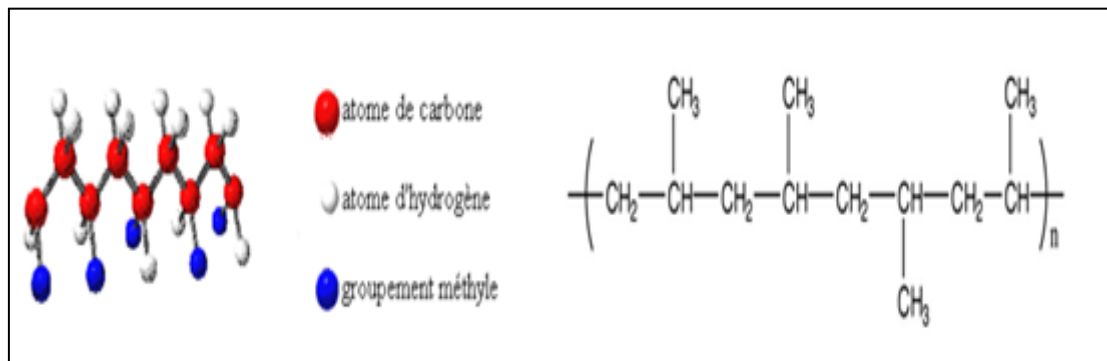
# Chapitre I. Généralités sur les polymères

## II.5. Configuration chimique :

Compte tenu de carbone asymétrique du monomère, la polymérisation du propylène peut conduire à une chaîne macromoléculaire possédant plusieurs types possibles de configuration spatiale : c'est à partir des résultats obtenus lors des premières synthèses de ce polymère que Natta a pu définir les notions de stéréorégularité [21].

### II.5.1. Polypropylène atactique :

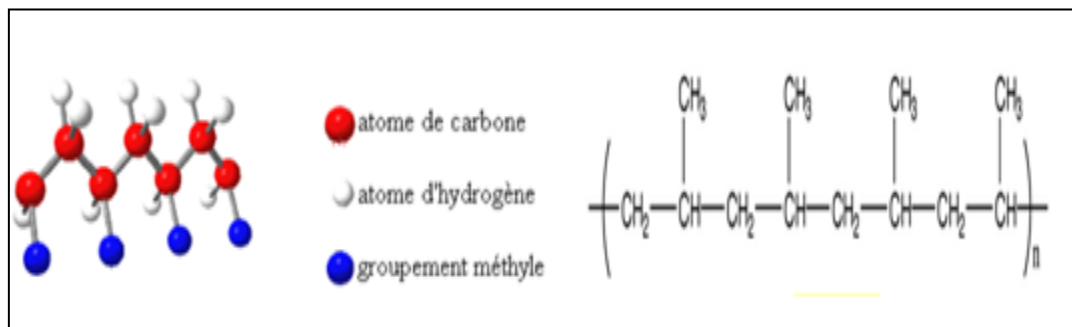
La répartition des groupes CH<sub>3</sub> du carbone tertiaire se fait au hasard le long de la chaîne polymérique (**Figure I.12**). Ce polymère est soluble dans le n-heptane et l'éther éthylique à chaude. C'est un produit amorphe, valorisable en tant qu'adhésif (hot melt), le PPa et amorphe qui reste dissous [18 ,28].



**Figure I.12:** Schéma de la configuration atactique du polypropylène [22, 27].

### II.5.2. Polypropylène isotactique :

Les groupements CH<sub>3</sub> des atomes de carbone tertiaire ont la même configuration stérique dans la chaîne polymérique c'est à dire tous les substituant identiques sont situés d'une même coté (**Figure I.13**). Le PPI a une cristallinité compris entre 70et 80 %. Il fond entre 165 et 170C° ; il est insoluble dans le n-heptane à chaude [21 ,29].

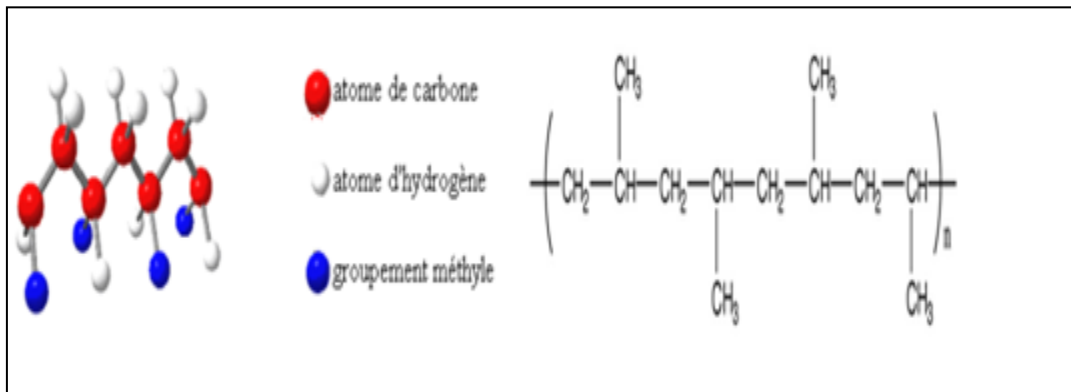


**Figure I.13 :** Schéma de la configuration isotactique du polypropylène [22, 27].

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

### II.5.3. Polypropylène syndiotactiques :

Le polypropylène syndiotactiques a des chaînes méthyles pendentif disposées sur les côtés alternés de l'os arrière de polymère dans dépatérons symétriques (**Figure I.14**). Une telle caractéristique structurale offre un plus grand impact, une plus grande résistance et plus de flexibilité que le polypropylène isotactique conventionnel ; la synthèse d'un polypropylène syndiotactiques dans l'espoir d'obtenir un polymère ayant un point de fusion à celui (170C°) du PPI [30 ,31].



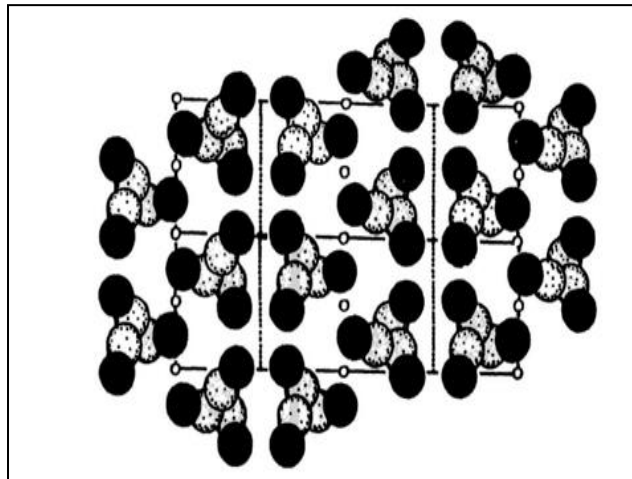
**Figure I.14** : Schéma de la configuration syndiotactiques du polypropylène [22, 27].

### II.6. Structures cristallines de polypropylène :

Le PP est un polymère semi-cristallin dont les propriétés sont déterminées par ses phases cristallines, la modification des cristaux, la taille et la perfection des cristaux, les dégradations des sphéroulites et le nombre des molécules de liaison influencent tous la performance des produits en PP [32]. On distingue trois formes cristallines de PP : la forme monoclinique ( $\alpha$ ), la forme hexagonale ( $\beta$ ) et la forme triclinique ( $\gamma$ ).

#### II.6.1. La Forme $\alpha$ de Polypropylène isotactique :

Les chaînes des polymères dans la forme  $\alpha$  de PPI forment une structure hélicoïdique dans une cellule monoclinique, avec des dimensions de  $20,8 \text{ \AA} \times 6,6 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$  et se plient en lamelle avec des épaisseurs de  $50-200 \text{ \AA}$  et  $\beta=99,2^\circ$  [33] (**Figure I.15**).

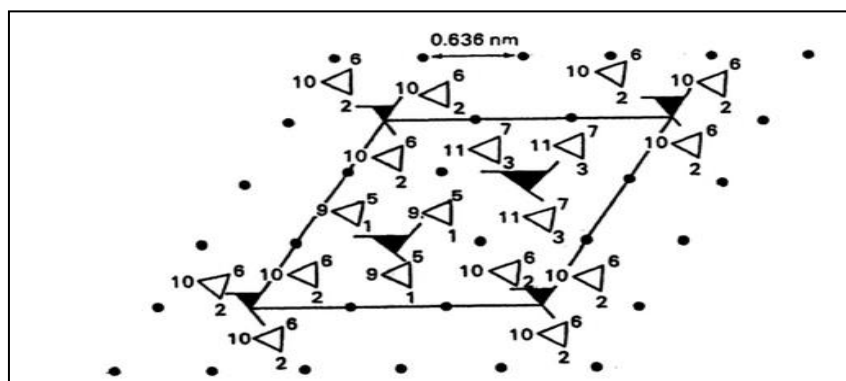


**Figure I.15 :** Projection des cellules de l'unité cristalline de  $\alpha$  forme dans les cristaux PPI [32].

La densité cristallographique de la forme devrait  $0,936 \text{ g/cm}^3$ , la forme de PPI à également deux isomorphes hélices [32]. Dans la phase cristalline; la phase  $\alpha$  ou monoclinique est la forme cristalline domaine de PP avec un point de fusion d'environ  $160\text{C}^\circ$  [23].

### II.6.2.La Forme $\beta$ de Polypropylène isotactique :

Le polypropylène isotactique de forme  $\beta$  a une structure cellulaire d'unité hexagonale (**Figure I.16**) avec plus de désordre que la forme  $\alpha$ , cette structure comme conséquence le modèle élastique [33].



**Figure I.16 :** Projection de la cellule de l'unité cristalline de la forme  $\beta$  dans les cristaux PP [32].

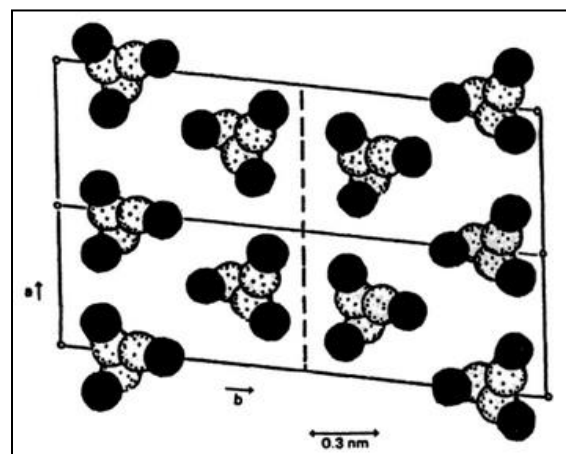
La détermination de la cellule d'unité cristalline de la forme  $\beta$  dans PPI était plus tôt basée sur des expériences WAXD ; souhait a montré deux réflexions à l'espacement  $d$  de  $0,553 \text{ nm}$  et  $0,417 \text{ nm}$ . On croyait que les deux sommets s'inscrivaient dans le treillis hexagonal avec

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

$a=1,274\text{nm}$  ;  $c=0,635\text{nm}$  ;  $\gamma=120^\circ$  et  $\alpha=\beta=90^\circ$ , ce dernier a un point de fusion d'environ  $145\text{C}^\circ$  [23].

### II.6.3. La Forme $\gamma$ de polypropylène isotactique :

La forme  $\gamma$  est une forme cristalline rencontrée plus rarement que les formes  $\alpha$ ,  $\beta$  [35]. Les paramètres des cellules triclinique proposés sont de  $a=0,654\text{nm}$  ;  $b=2,14\text{nm}$  ;  $c=0,650\text{nm}$  ;  $\alpha=89^\circ$  ;  $\beta=99,6^\circ$  ;  $\gamma=99^\circ$  (La Figure I.17) la densité cristallographique était de  $0,954\text{g}/\text{cm}^3$ . En commun Ziegler-Natta, la formation PPI du  $\gamma$ -polymorphe est prononcée lors de la cristallisation sous des pressions élevées 1,25 Kbar à des températures comprises entre  $145$  et  $155\text{C}^\circ$  [32, 34].



**Figure I.17** : Projection de cellule d'unité de cristal de la forme  $\gamma$  dans les cristaux PPI [32].

### II.7. Domaine d'application de PP :

Le polypropylène n'est utilisé plus que pour des applications spécifiques, comme matériau de base. Les applications principales de pp dans des différents secteurs du marché sont données dans **(le tableau I.4)** [28,36].

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

Tableau I.4 : Applications typiques de PP [28].

Secteur	Applications typique
Marchandises du ménage.	Seaux, bols, caisses à bouteilles, jouets, bouteilles, boîtier du robot culinaire, cassettes vidéo, bagages.
Industrie automobiles.	Les réservoirs d'expansion de radiateur, l'essayage de réservoir de liquide de frein, les couvertures de roue de barre, le paquebot d'arc de roue, les pare-chocs, les couvertures de pare-chocs, les bandes de côté, les becquets, les garde-boue, les cas de batterie, les boîtes à outils.
Fibres.	Surfaces de sport artificielles, monofilaments pour cordes et cordages, rubans étirés, doublure de tapis tissé, sacs d'emballage et taepaulines, fibres discontinues, fibres grossières, fils de filament, fibres fines.

### III. Les-Ethylène-Propylène-Diène-Monomères (EPDM) :

#### III.1. Généralité sur les élastomères :

Les élastomères sont des matériaux polymères synthétiques, tels que les copolymères statistiques de styrène et butadiène SBR, d'éthylène propylène et diène EPDM, ou d'origine naturelle telle que le caoutchouc naturel tiré de l'hévéa. Les élastomères sont composées de la répétition d'atomes, principalement de carbone et d'hydrogène, se distinguant par leur agencement, et formant un motif unitaire appelé monomère (**Figure I.18**) [37].

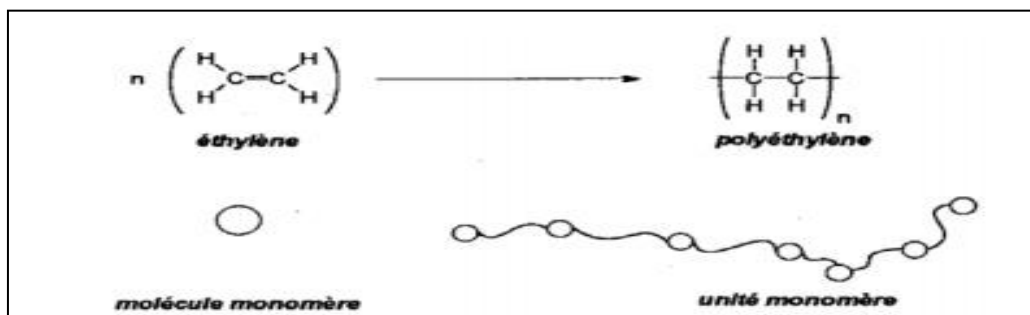


Figure I.18 : Illustration de la notion de monomère [37].

## ***Chapitre I. Généralités sur les polymères***

---

La plupart des élastomères courant possèdent un point de transition vitreuse compris entre -80 et -50C° et les forces de cohésion entre les chaînes d'un élastomère sont très faibles [31], les principales qualités que l'on recherche dans un élastomère sont les suivantes :

- ✓ Grande élasticité.
- ✓ Résistance élevée à la rupture.
- ✓ Faible dissipation d'énergie par hystérésis.
- ✓ Bonne tenue au vieillissement et bonne résistance aux agents chimique de dégradation [38].

### **III.2. Classification des élastomères :**

Parmi lesquels on peut citer :

- ❖ **Les caoutchoucs à usage généraux :** (le Polyisoprène de synthèse, les copolymères styrène butadiène, les polybutadiènes,...).
- ❖ **Les caoutchoucs à usage spéciaux :** (copolymères de butadiène acrylonitrile, les caoutchoucs butyles, les copolymères d'éthylène et de propylène, les polychloprènes,...).
- ❖ **Les élastomères à usage très spéciaux :** (les polyuréthanes (PU), les élastomères silicones, les polyacrylates,...) [39].

### **III.3. Les élastomères EPDM :**

Les Ethylène-Propylène-Diène-Monomère (EPDM) appartiennent à la famille des élastomères. Ils sont composés d'unités éthyléniques (PE), propyléniques (PP) et d'un diène. Les diènes les plus employés pour la préparation des EPDM sont de trois types: l'hexa-1.4-diène (HD), le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) et le dicyclopentadiène (DCPD). De couleur blanche, le polymère ne devient noir que par adjonction de noir de carbone ; ou à cause d'une purification peu poussée (les traces de catalyseurs ; d'additifs colorant la gomme sèche). Le EPDM possède une excellente résistance à l'oxydation (ozone ; air) ; aux intempéries ; à la lumière et au froid ainsi qu'une très bonne résistance aux acides [40,41].

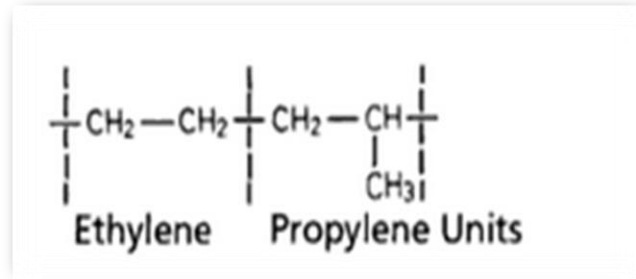
#### **III.3.1. Composition:**

##### **III.3.1.1. Ratio PE/PP :**

L'éthylène (PE) et le propylène (PP) étant les composants majoritaires des EPDM, leur proportion respective est déterminante dans les propriétés du mélange, et est à l'origine des

## Chapitre I. Généralités sur les polymères

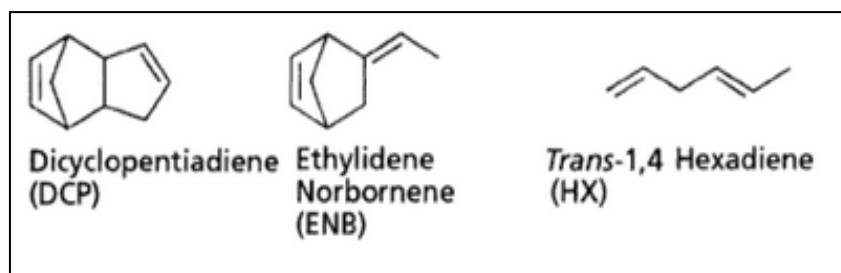
principales différences de comportement entre EPDM utilisation d'un croisement chimique, d'un faisceau d'électrons ou d'un rayonnement  $\gamma$ . La comptabilisation réactive est généralement réalisée par l'ajout d'un peroxyde ; généralement la proportion de PE est comprise entre 50% molaire et 75% [37, 42].



**Figure I.19** : Structure de l'Éthylène et le Propylène [42].

### III.3.1.2. Le diène :

D'une façon générale, le polymère EPDM analogue contient en plus 1,5% de diène non conjugué tel que l'éthylidène norbornène ou le dicyclopentadiène et 1,4 hexadiène (Figure I.22), il est important pour la qualité de l'élastomère que l'instauration du diène ajouté ne se situe pas dans la chaîne principale, car cela diminuerait la stabilité contre l'oxydation [43, 44].



**Figure I.20** : Structure du monomère diène [43].

Différents travaux des recherches ont montré que le comportement des EPDM vis-à-vis de la vulcanisation; la réversion, le vieillissement et l'oxydation dépend, outre des agents de réticulation utilisés, de la nature du diène introduit [45]. Le choix de ces diènes est lié à quatre conditions essentielles :

- Une seule double liaison doit être copolymérisable pour éviter le phénomène de gélification pendant la copolymérisation.
- Aucune des doubles liaisons ne doit désactiver le site catalytique par complication.
- Le diène doit être suffisamment réactif pour être incorporé dans la chaîne.
- La double liaison résiduelle doit être réactive lors de la réticulation [41].

## ***Chapitre I. Généralités sur les polymères***

---

### **III.4. Formulation:**

Les copolymères ou terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène (EPM ou EPDM) sont des synthétiques largement utilisés. Des additifs sont utilisés pour l'éthylène propylène diène mélange de monomère (EPDM) afin de se conformer avec les propriétés souhaitées par le marché, les additifs les plus utilisés sont [46, 47] :

#### **III.4.1. Les plastifiants :**

Augmentent la souplesse en diminuant la température transition vitreuse les plastifiants peuvent être soit à base d'huile minérale, soit à base des produits d'origine animale ou de synthèse. Un plastifiant a été employé afin de réduire la viscosité initiale de l'EPDM [48,49, 50].

#### **III.4.2. Charge :**

Sont utilisées pour leur propriétés ignifugeantes, car lorsqu'elles sont soumises à une température supérieure à 200C°-250C° l'eau qu'elles contiennent est libérée dans le matériau retardant ainsi la propagation des flammes on distingue [37] :

- Les charges renforçant (le noir de carbone et la silice avec un agent permettant une compatibilité avec l'élastomère) ;
- Les charges semi-renforçant : le kaolin, etc.
- Les charges de dilution : la craie, le talc, la sciure de bois, les poudrettes provenant du retraitement ; etc. [51].



**Figure I.21:** Charges (photographies aimablement communiquées par la société Bridgestone)

[51].

## ***Chapitre I. Généralités sur les polymères***

---

### **III.4.3.Vulcanisation :**

Le choix du système de vulcanisation dépend du type de vulcanisation (au soufre ou par peroxyde principalement) [47]. La vulcanisation par le soufre s'applique aux élastomères diéniques qui conservent une double liaison dans leur molécule. Le principe réside dans la création de ponts de soufre entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons [52]. mais la vulcanisation met en jeu un processus radicalaire. Sous l'action de la chaleur, le peroxyde se décompose en radicaux libres qui vont arracher un atome d'hydrogène à la macromolécule [53].

### **III.5.Conclusion :**

Les polymères forment un groupe de matériaux, constitués de longues molécules appelées macromolécules, dont les noms usuels sont les matières plastiques, les caoutchoucs...etc. Le polypropylène est un polymère dont la consommation mondiale est très importante, de ce fait, il fait partie des composants majoritaires des déchets plastiques et peut être retenu comme matériau « type » pour développer des méthodes de recyclage conduisant à des produits d'intérêt économique, PP c'est le premier polymère produit industriellement dans le monde à l'aide d'un catalyseur stéréospécifique du type Ziegler-Natta, Il existe 3 types de polypropylène, les plus importants polypropylène atactique. L'EPDM est un **élastomère synthétique** qui est obtenu en polymérisant de l'éthylène, du propène et un diène. Des additifs sont utilisés pour l'éthylène propylène diène mélange de monomère (EPDM) afin de se conformer avec les propriétés souhaitées par le marché, les plastifiants peuvent être soit à base d'huile minérale et charge. Ou, pour le dire clairement, l'EPDM est une sorte de caoutchouc élaboré en laboratoire, ensuite traité pour être utilisé comme étanchéité de toiture.

**Chapitre II**

**Composites à charge  
particulaire**

**Silice (SiO<sub>2</sub>)**

## ***Chapitre II. Composites à charge particulière***

---

### **I. Généralité sur les nanocomposites :**

#### **I.1 Définition :**

La définition la plus générale d'un nanocomposite est un composé multiphasique dans lequel l'une des phases a une échelle de longueur dans la gamme nanométrique [54], ce qui signifie <100 nm, les différents types des nanocomposites sont généralement classés par leur matériau matriciel [55], de nombreux facteurs affectent les propriétés des nanocomposites polymères:

- Les méthodes de synthèse telles que le mélange à l'état fondu ; le mélange de solvants, la polymérisation in situ et la polymérisation en émulsion.
- La morphologie des nanocomposites polymères.
- Types des nanoparticules et leurs traitements de surface.
- Matrice polymère telle que cristallinité, poids moléculaire, chimie des polymères et si thermoplastique ou thermodurcissable [56].

Les nanocomposites sont classés en fonction de leur forme d'où : longueur, épaisseur ou diamètre de la charge incorporée, les principaux types de nanocharges sont [57] :

**I.1.1.Nonosphère :** Ce sont des systèmes matriciels polymériques constitués d'un cœur solide de structure poreuse, les nanosphères sont des particules dont la taille comprise entre 10 et 200 nm qui sont présentent des nouvelles tailles améliorées des propriétés dépendantes des grandes sphères des mêmes matériaux [58,59].

**I.1.2.Nanotubes ou Nanofibres :** Les nanotubes sont constitués d'une longue bande de largeur finie, découpée d'un plan bidimensionnel (2D) d'un monocristal parfait, puis enroulée dans un long tube cylindrique [60].

**I.1.3.Les silicates en feuillets :** Ce sont des particules par une seule dimension (1D), ce forme de feuille, ces charges a des propriétés barrières des matériaux **Figure II.1** [57].

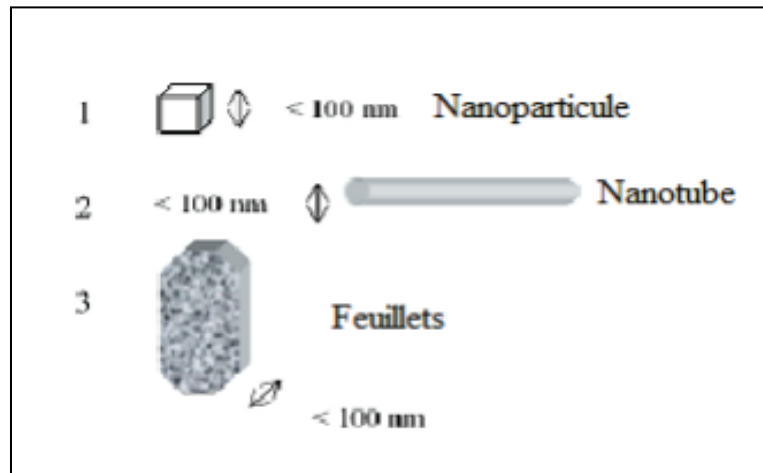


Figure II.1 : Géométrie des différents types des nanocharges [61].

### I.2. Caractérisation de la morphologie et des propriétés :

La caractérisation des matériaux nanocomposites est nécessaire pour comprendre / analyser les différentes facettes des nanocomposites polymères. En général, il existe trois types des structures peuvent être couramment employés pour décrire les nanocomposites cela est dû à la méthode de préparation et à la nature d'argile ou de la matrice polymère (comme montre dans la **Figure II.2** à savoir: la structure microcomposite, la structure Intercalée et la structure exfoliée [62,63].

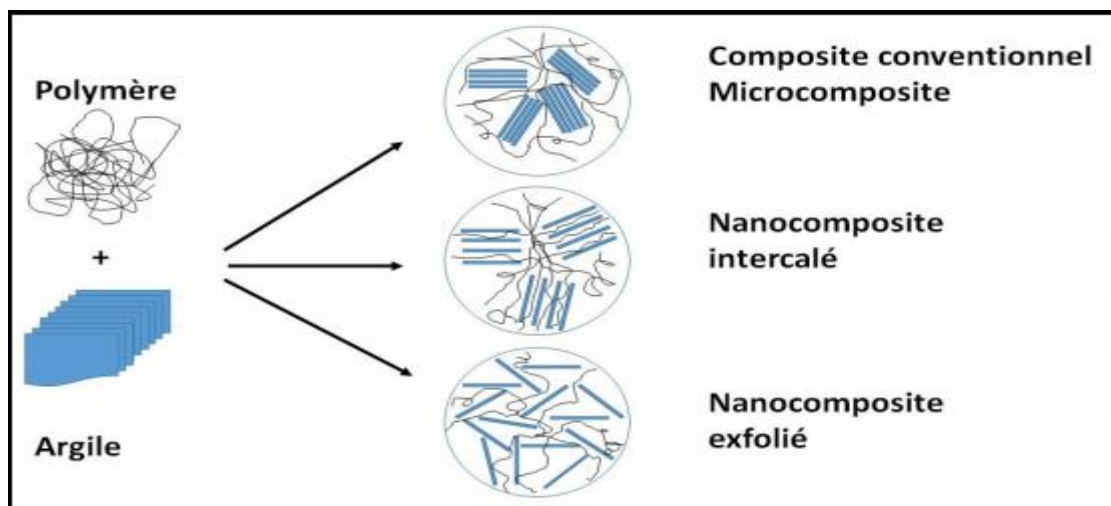


Figure II.2 : Les différentes morphologies possibles des nanocomposites argile/polymère [63].

## ***Chapitre II. Composites à charge particulaire***

---

### **I.3.Méthodes des préparations :**

La préparation des nanoparticules inclut des traitements de surface pour les disperser homogènement dans les matrices nanocomposites [64].

#### **I.3.1.Méthode sol-gel :**

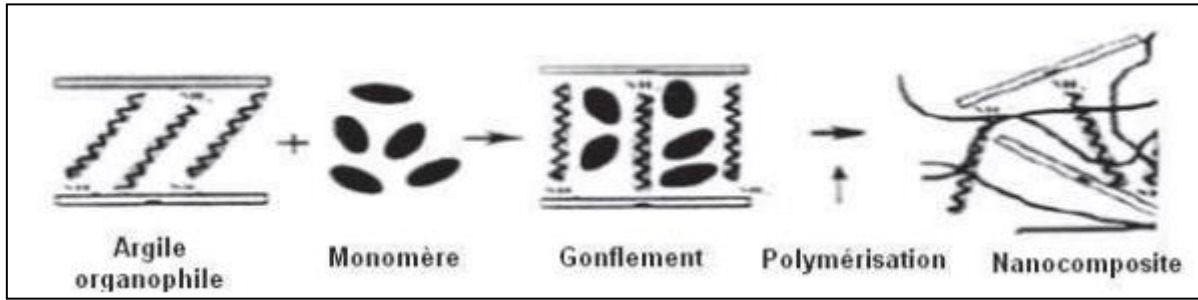
Le terme « sol-gel » fait allusion à l'étape première de transformation matérielle d'un sol « semblable à un liquide » sol à « solide » gel [65], Le procédé sol-gel est une méthode très intéressante pour former la nanoentité inorganique pour une nanocomposite. Ceci est basé sur le fait qu'il permet des moyens servals de traitement de la phase inorganique:

- Le nanomatériau inorganique est formé dans un premier temps et est subséquemment mélangé avec un polymère préformé.
- Le remplissage inorganique préformé est mélangé avec le monomère qui est polymérisé dans une deuxième étape.
- Un polymère est mélangé avec le processus de sol-gel est commencé.
- Polymérisation et procédé sol-gel en même temps.
- Les monomères ou les polymères contiennent des groupes précurseurs de sol-gel, qui peuvent être traités avant ou après le polymère [56].

#### **I.3.2 méthode d'intercalation :**

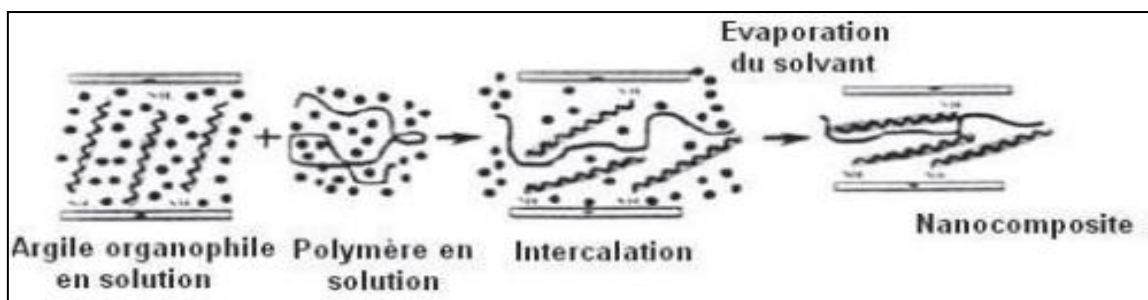
Le polymère peut être insertion dans l'inter-couche de l'argile soit sous forme de polymère ou de monomère qui est ensuite polymériser in situ. Dans le cas de la montmorillonite ; trois stratégies peuvent être utilisées [61] :

- **Polymérisation intercalative insitu :** cette technique a été la première méthode utilisée pour la préparation de polymère / nanocomposite d'argile par le groupe de recherche Toyota dans la préparation de Nylon-6 nanocomposite à partir de caprolactame monomère (Usuki et Al 1993) [66]. Dans cette méthode, l'argile est gonflée par un monomère liquide ou une solution monomère afin que la formation de polymère puisse se produire entre les feuilles intercalées. La polymérisation peut être initiée soit par la chaleur ou le rayonnement, par la diffusion d'un initiateur approprié, ou par un initiateur organique ou un catalyseur fixé après l'étape de gonflement, ceci est illustré schématiquement dans **(la Figure II.3)** [67].



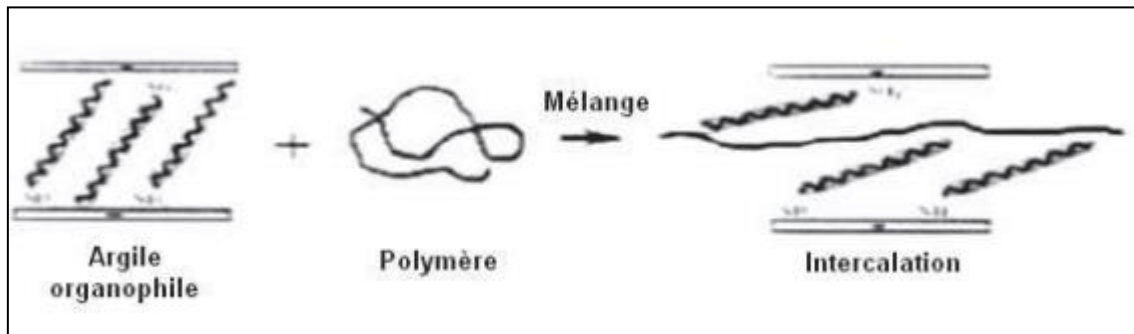
**Figure II.3 :** Schéma représentatif de la technique de polymérisation insitu [68].

- **Intercalation du polymère ou du pré-polymère à partir d'une solution :** polymère soluble dans l'eau, tels que PEO, PVA, PVP, PEVA ont été intercalés dans les galeries d'argile en utilisant cette méthode [69], ceci est basé sur un système de solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les particules d'argile sont gonflées, l'argile est d'abord gonflée dans un solvant ; comme l'eau, le chloroforme ou le toluène. Lorsque la solution polymère et argile est mélangée, les chaînes de polymères s'intercalent et déplacent le solvant dans l'intercalaire du silicate (comme montre dans la **Figure II.4**) [67].



**Figure II.4:** Schéma représentatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites par voie solvant [70].

- **Méthode d'intercalation de fonte :** Dans l'intercalation de fonte (**Figure II.5**), l'argile et le polymère sont additionnés au-dessus de la température de fusion du polymère, le peut être maintenu à cette température pendant une période de temps, sous cisaillement, ou d'autres conditions peuvent être imposant à l'intercalation encourage ou exfoliation de l'argile. L'intercalation de fonte est une approche attrayante en raison de sa polyvalence, sa compatibilité avec les équipements actuels de traitement des polymères tels que l'extrusion et le moulage par injection, et son caractère respectueux de l'environnement en raison de l'absence de solvants [71].

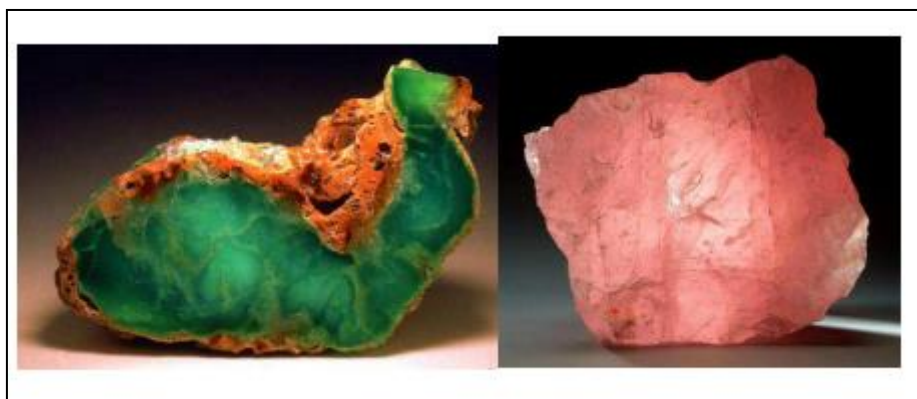


**Figure II.5 :** Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu [68].

## II. La Silice (SiO<sub>2</sub>) :

### II.1.Généralité sur la Silice :

Dioxyde de silicium ou la silice qui est généralement de la formule chimique (SiO<sub>2</sub>), c'est l'un des minéraux les plus présents à la surface de la Terre, elle existe à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, trydimite, cristoballite...) mais également à l'état amorphe [72], Il se présente à l'état naturel sous forme des cristaux de grandes dimensions, incolores et homogènes **Figure II.6** [73].



**Figure II.6 :** Chrysoprase (quartz microcristallin) et quartz rose [73].

La plupart de la silice utilisée dans l'application chimique cependant, à une origine synthétique, dans sa forme naturelle, il se produit principalement comme une phase cristalline, différentes phases peuvent être formées, en fonction de la température, la pression et le degré d'hydratation [74]. La silice est l'une des adsorbants les plus importants utilisés dans la technologie chimique et la chromatographie ; pour l'immobilisation des enzymes ; comme un

## ***Chapitre II. Composites à charge particulaire***

---

support catalyseur ; ainsi qu'un remplissage pour les matières polymères et les matières premières pour les produits optiques [75].

### **II.2. Présentation de la silice:**

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, se classe dans la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, de symbole Si et de numéro atomique 14, il comporte 4 électrons de valence. Il s'agit d'un semi-conducteur d'un gap 1,12 eV [76]. Le silicium Si est le deuxième élément de la colonne du carbone (colonne 14). Sa couche électronique externe est  $3s^2, 3p^2$ , avec un doublet s et deux électrons célibataires P, dont la couche externe comporte 12 électrons. Le silicium brûle dans l'oxygène ou dans l'air, pour former de la silice selon la réaction très exothermique :



Des différentes particules ultrafines de la silice avec des différentes grandeurs sont préparées surtout des précurseurs correspondants. La préparation de la silice nanoscale a été publiée dans la littérature et tétraméthoxysilane (TEOS) sont souvent utilisés comme le précurseur dans le fait de préparer nanoparticules des différentes morphologies et la grandeur. Deux méthodes ont été utilisées dans le fait de préparer nanoscale la silice : la phase du gaz (ou la méthode se séchant) et la méthode de préparation de déposition (ou la méthode mouillée). Les grandeurs des particules tant dans la phase du gaz que dans la méthode de déposition sont tout à fait différentes dans cela le ancien produit la silice avec une plus petite grandeur de particule que cela produit par la dernière méthode. Les grandeurs des particules sont moins de 40 nm comme montré dans **Tableau II.1** [64].

**Tableau II.1** : Indice caractéristique de la silice [64].

Paramètres	Index
Air de surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	640±50
Tailles des particules (nm)	(10-30)±5
Teneur en silice (%)	>99.9
Densité d'agitation ( $\text{g}.\text{m}^{-3}$ )	<0.15
Imputées (%)	Cl <0.02, métal <0.001
Teneur en Hydrogène de surface	(30-40)

### II.3. Structure en cristal de quelques silices superposées des minéraux argileux :

#### II.3.1 Tétrahédre de silice et sa feuille de cristallite :

Le tétraèdre de la silice comme structure d'unité est obtenu à partir des résultats de la diffraction de rayon X et est montré dans **Figure II.7**, les quatre atomes d'oxygène sont situés au coin du tétraèdre de la silice relié par des liaisons covalentes à l'atome de silicium au centre, l'atome de silicium a la même distance des trois atomes d'oxygène [64]. Ces tétraèdres de la silice peuvent être considérés comme les blocs des bases du bâtiment, le LEGO®, des minéraux silicates, parce que la valeur électrostatique de chacune des quatre liaisons Si-O du tétraèdre est une ( $EV=1$ ), la charge +4 de l'ion de silicium est effectivement neutralisée. Cependant, le -2 charge un les ions d'oxygène ( $O^{-2}$ ) ne sont pas neutralisés. Chaque ion d'oxygène possède une charge insatisfaite de -1 qu'il ne peut neutraliser qu'en se liant à une ou plusieurs cations supplémentaires dans la structure minérale [78].

#### II.3.2. Octaèdre d'alumine et feuille de cristallite octaèdre :

Aluminium, en combinaison avec l'oxygène ; forme un octaèdre, avec l'aluminium au centre, et le lien octaèdre pour former une feuille bidimensionnelle plus étroitement emballée. Il existe deux types de structures d'argile de base (1 :1 et 2 :1). Kaolinite est le type 1 :1 d'argile dioctaèdre non gonflant, le cristal de kaolinite est une feuille d'octaèdre d'alumine assise sur une feuille de tétraèdre de la silice. Les atomes d'oxygène apical de la silice sont partagés avec les atomes d'aluminium de la couche supérieure, autre type d'argile de base est de type 2 :1 (c.à.d. deux feuilles de la silice à l'une d'alumine ou deux feuilles de silice à l'une d'oxyde de magnésium, les deux matériaux parent sont la pyrophyllite et le talc avec l'alumine et la magnésie , respectivement dans la couche centrale) [79].

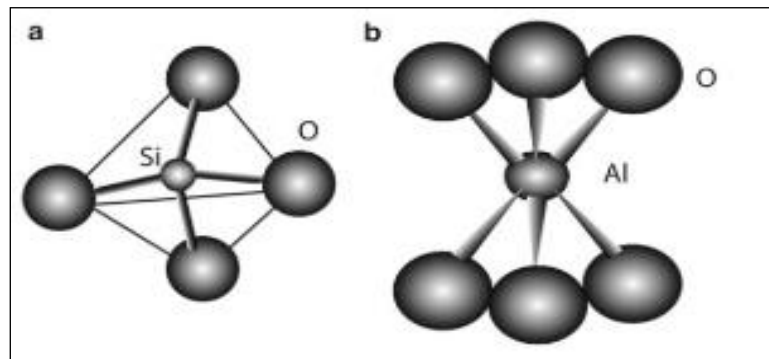


Figure II.7 : (a) Tétrahédre de silice ; (b) Octaèdre en aluminium [80].

### II.4. Les différents types de la silice :

Les différents types de la silice synthétique classée suivant leur mode de préparation se présente dans **Figure II.8** :

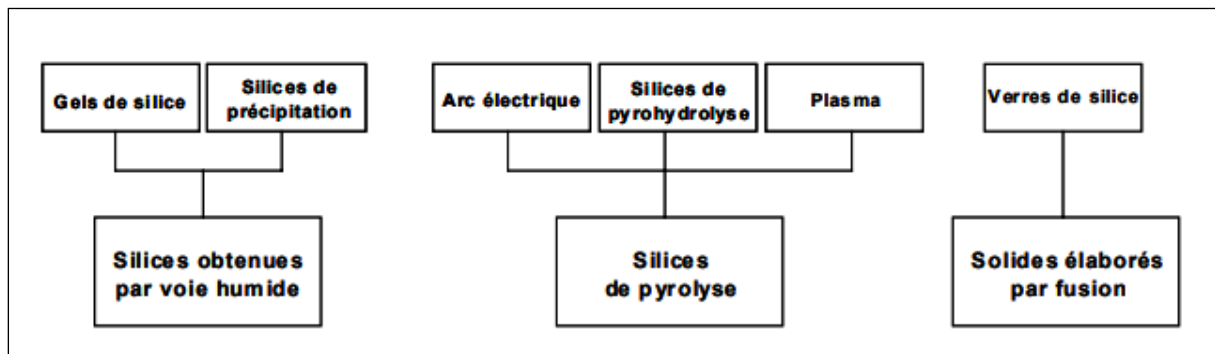


Figure II.8 : Principales catégories de silices de synthèse [81].

#### II.4.1. Gel de silice :

Le gel de silice, ou silica gel (on connaît principalement les cristaux, bleus la plupart du temps), que l'on trouve dans des petits sachets accompagnant certains produits : objectifs photo, médicaments, etc., est une forme colloïdale de silice qui a la propriété d'absorber ou de rejeter de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative de l'air [82]. Les gels des silices sont préparés par hydrolyse et polycondensation du tétraméthoxysilane (TMS) en présence de méthanol [83]. La surface et le diamètre des particules de gel de silice sont contrôlés par la méthode de précipitation ; la variation de la PH pendant les précipitations peut produire des gels de silice avec des surfaces de 200 à 800 m<sup>2</sup>/g [84].

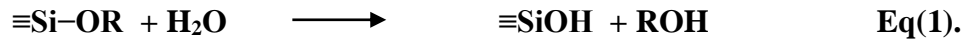
Un silicate tel que le silicate de sodium est couramment utilisé comme matière première, même si plus récemment l'utilisation d'alkoxysilanes de formule générale Si(OR)<sub>4</sub> (R pouvant être CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) [85]. L'hydrolyse dans la solution conventionnelle de la

## Chapitre II. Composites à charge particulaire

---

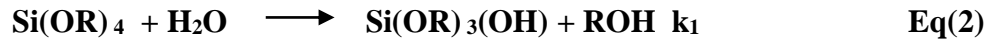
$\text{Si(OR)}_4 - \text{ROH} - \text{H}_2\text{O}$  (acide ou base) système est généralement exprimée comme suit:

Hydrolyse :



Une molécule d'alkoxysilane telle que  $\text{Si(OCH}_3)_4$  et  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  a quatre groupes d'alkoxyl, et donc l'hydrolyse se produit dans le sens étape comme on le voit ci-dessous. Ici,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , et  $k_4$  sont les constantes cinétiques pour chaque étape de l'hydrolyse :

Première étape :



Deuxième étape :



Troisième étape :



Quatrième étape :

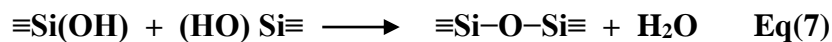


Lorsque l'hydrolyse (3) et (5) se produit, la condensation du produit d'hydrolyse avec une molécule d'alkoxysilane ou un autre produit d'hydrolyse commence à avoir lieu, ce qui la formation de liaison siloxane:

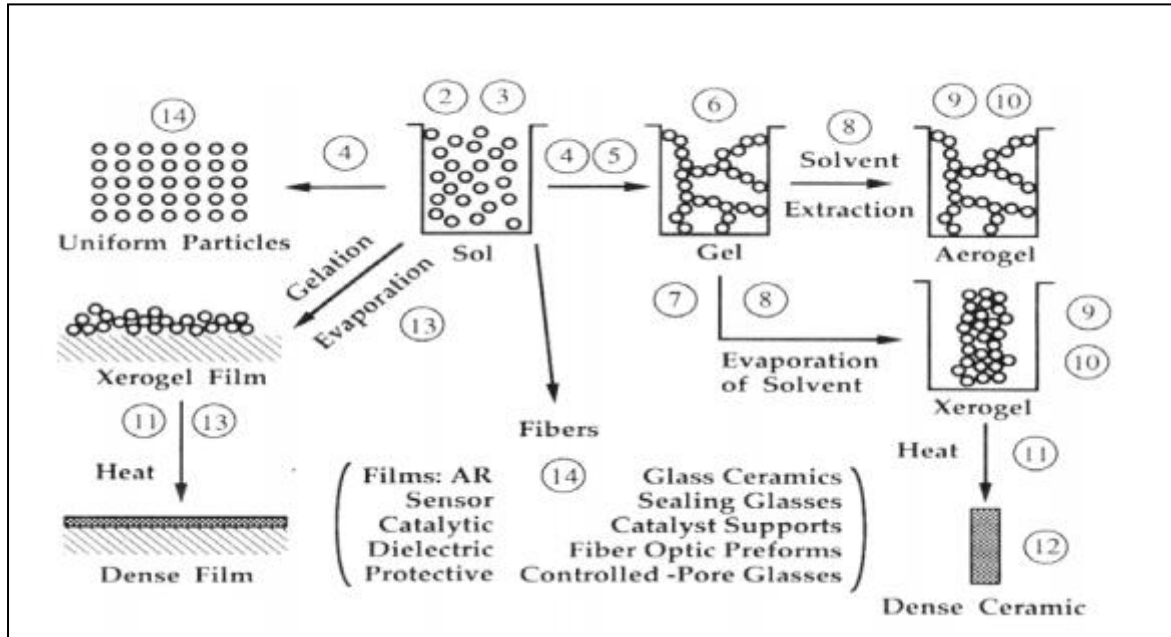
Condensation :



Condensation :



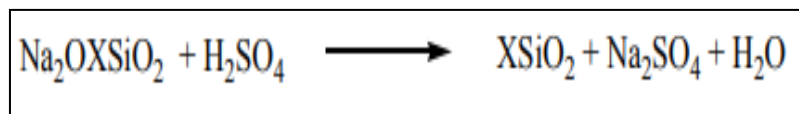
Au fur et à mesure que les réactions (6) et (7) progressent, les liaisons de siloxane et les produits d'hydrolyse se développent en oligomères, polymères, et des particules, résultant en gélification. Ce qui précède réactions indiquent que divers produits sont impliqués. Ce signifie que, afin de contrôler la microstructure et propriétés du gel [86]. Le procédé sol-gel est très simple dans la pratique. Il permet en effet de transformer une molécule en un matériau susceptible d'être mis en forme en une seule étape à température ambiante. C'est en fait un processus fort complexe à l'échelle nanoscopique et microscopique comprenant plusieurs transformations de natures très différentes qui impliquent trois états de matière : la solution ; les colloïdes et les solides **Figure II.9** [87].



**Figure II.9 :** le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [88].

**II.4.2.Silice précipitée :**

Les silices précipitées comprennent un large éventail des silices avec une variety de caractéristiques structurales, les pluparts des méthodes de la préparation sont brevetées. En général, la formation implique une coagulation et des précipitations à partir de solution de silice [74]. Les silices de précipitation sont obtenues par acidification d’une solution de silicate de sodium en présence d’acide sulfurique ou d’un mélange de dioxyde de carbone et d’acide chlorhydrique **Figure II.10** [83].



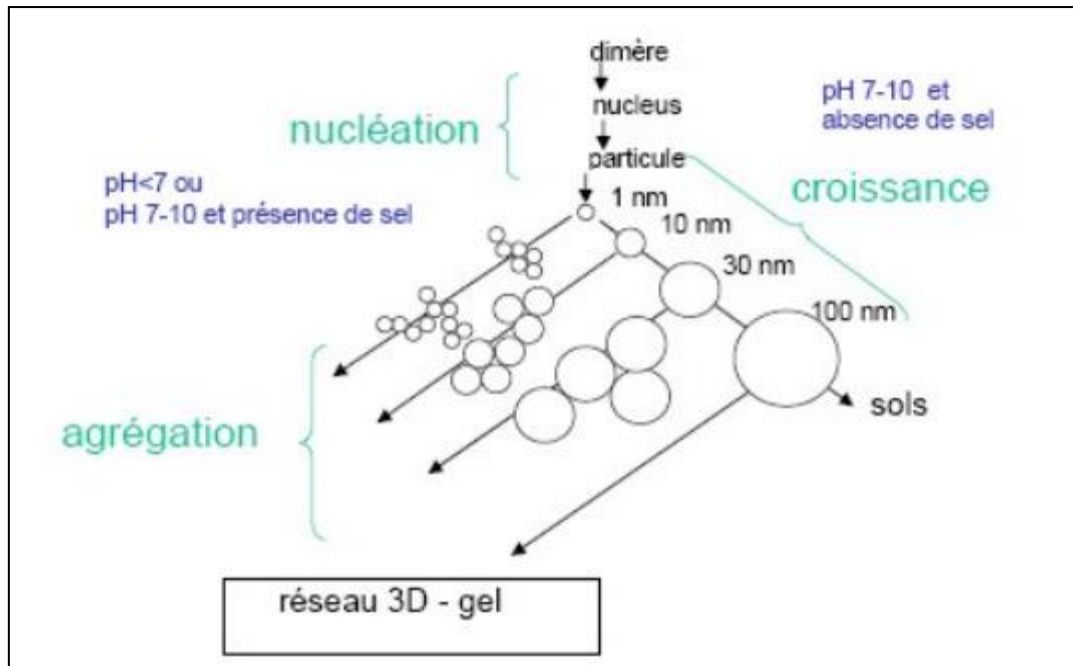
**Figure II.10:** Préparation des silices de précipitation [91].

Il ya deux mécanismes qui mise à jour un grand rôle pour synthèse la silice, le silicate est neutralisé par l’acide et conduit à la formation des groupes silanols (hydrolyse) qui se regroupent pour former des liaisons Si-O-Si (condensation) [89]:



## Chapitre II. Composites à charge particulaire

Donc la morphologie de la silice elle dépend des conditions physico-chimiques et aussi le PH, la force ionique et la température **Figure II.11** elle résumé les morphologies de la silice selon les conditions physico-chimiques [89].



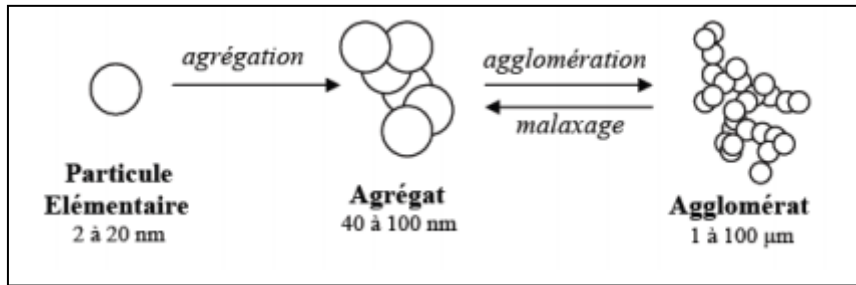
**Figure II.11** : Représentation schématique des chemins de synthèse envisageables en précipitation des silices selon les conditions les conditions physicochimiques et morphologies qui en découlent [89].

Par la forme structurée de la silice, il est composé de : des particules élémentaires ; d'agrégats et d'agglomérats [89].

- ❖ **Les particules élémentaires** : Nous pouvons définir les particules élémentaires est le premier niveau de la structure de la silice. Elle se caractérise par un diamètre moyen de l'ordre d'une dizaine de nanomètre (2-20 nm) [89].
- ❖ **L'agrégat** : Ces particules sont constituées des particules élémentaires de la taille de 100 nm ; sont liées des manières irréversible dans l'agrégat. Cette consolidation peut être opérée par dissolution de la silice à la surface des particules puis reprécipitation aux jonctions entre les particules primaires de l'agrégat. Cette étape permet la constitution de l'agrégat de renforcement [89].
- ❖ **L'agglomérat** : L'agglomérat sont constituées des "grappes" d'agrégats cette étape permet de faciliter les opérations de traitement en aval de la précipitation. Cependant, à l'application d'une contrainte suffisante (malaxage, cisaillement), l'agglomérat

## Chapitre II. Composites à charge particulaire

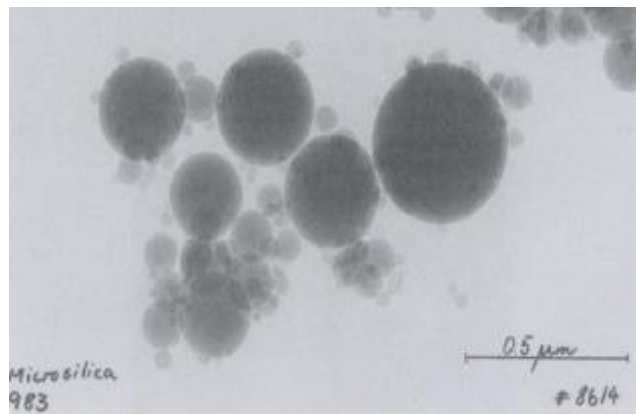
disparaît au profit des agrégats. C'est le principe des silices hautement dispersibles  
**Figure II.12** [89].



**Figure II.12** : Représentation des niveaux d'organisation d'une silice de renforcement [89].

### II.4.3. La Fumée de silice:

La fumée de silice est un sous-produit de l'industrie du silicium et des alliages de Ferrosilicium. Ces produits sont fabriqués dans un four à arc, en réduisant le quartz par un apport approprié de carbone, à une température d'environ 2 000 °C. La fumée de silice est extraite en surface du four de réduction par des ventilateurs principaux et résulte de la condensation du gaz SiO, intermédiaire réactionnel du procédé de carbo-réduction [90]. Les dimensions de la fumée de silice se présente sous l'aspect de particules amorphes varient de 0.01 à 1 µm [77], la surface spécifique de la fumée de la silice entre 13000 et 30000 m<sup>2</sup>/Kg et leur densité situé entre 2 et 2.25 **Figure II.13** [90].



**Figure II.13** : Particules individuelles de FS vues au MEB [90].

Le diagramme de flux utilisé dans le processus de fabrication de silice fumé est montré dans  
**Figure II.14**.

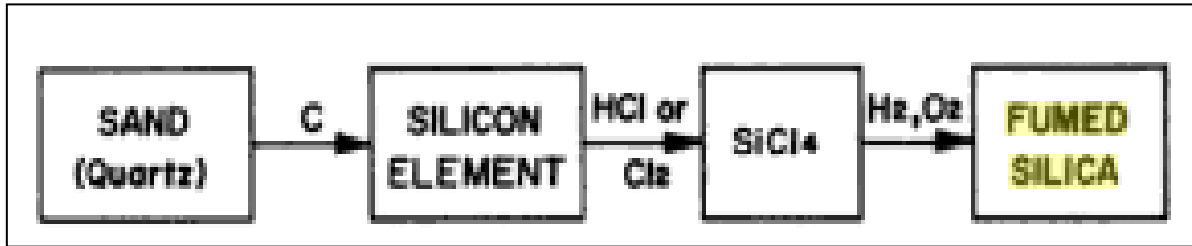


Figure II.14 : Procédés de fabrication de silice [91].

Dans la production de silice fumée, cabot effectue évidemment l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium dans flamme d'hydrogène et d'oxygène à une température de 1800 C°, tandis que degussa utilise des températures autour de 1100 C° :



### II.4.4. Les silices à l'arc :

Les silices à l'arc sont obtenues par la fusion par arc électrique à des températures 1800-2100C° de sable de grande pureté (pureté en SiO<sub>2</sub> supérieure à 99,8 % en masse) pendant 15 heures, la propriété très importante de la silice à l'arc c'est : une résistance très élevée pour les chocs thermiques [92].

### II.5. Les propriétés de la silice :

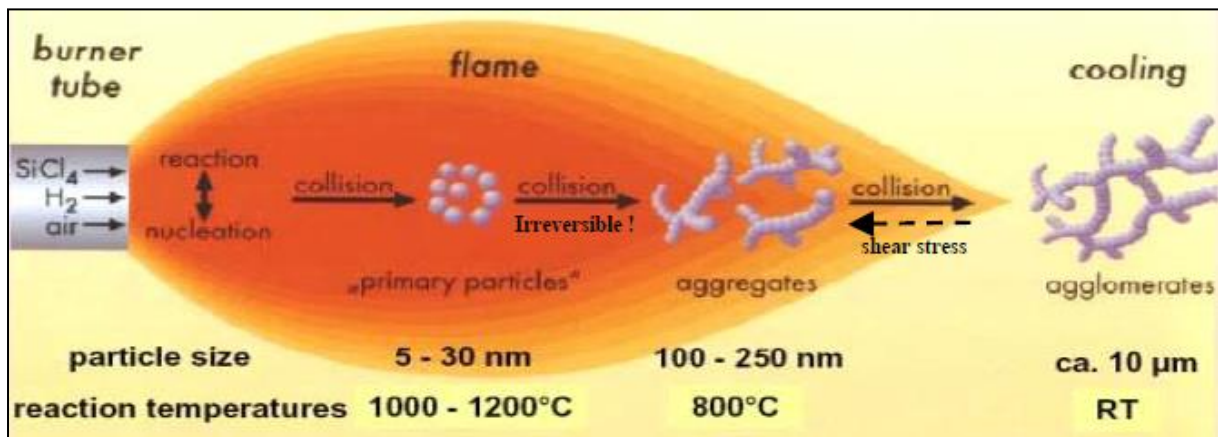
Les propriétés de la silice ou dioxyde de silicium liées aux propriétés physiques comme la surface spécifique et la porosité et la taille des particules primaires. **Tableau II.2** rassemble les principales caractéristiques physiques des silices en fonction de leur mode de préparation [93].

## Chapitre II. Composites à charge particulaire

Tableau II.2 : Propriétés physiques des diverses silices [93].

Caractéristiques	Silice obtenues par voie thermique		Silice obtenues par voie humide		
	Silice fumée	Silice de l'arc	Silice de précipitation	Xérogels	Aérogels
Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /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 (µm)	*	2-15	1-40	1-20	1-15
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	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

Les propriétés physiques des silices dépendent fortement de la manière dont les particules sont agrégées ou agglomérées. Aussi on peut distinguer trois échelles des structures : les particules primaires, secondaires, et la structure tertiaire comme montre dans **Figure II.15**. La particule primaire qui varie entre 3 à 500 nm de diamètre ; cette particule recueille sous l'effet de la force colloïdale pour former à une particule secondaire les agrégats. Ce phénomène est irréversible, et même sous l'action de force de cisaillement, il est impossible de casser cette structure secondaire. Dans certaines conditions ces agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats, dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines des microns [83].



**Figure II.15** : Structure multi-échelle des silices de pyrohydrolyse [83].

Il ya aussi des paramètres qui se distinguent les particules de la silice comme la viscosité et la dureté :

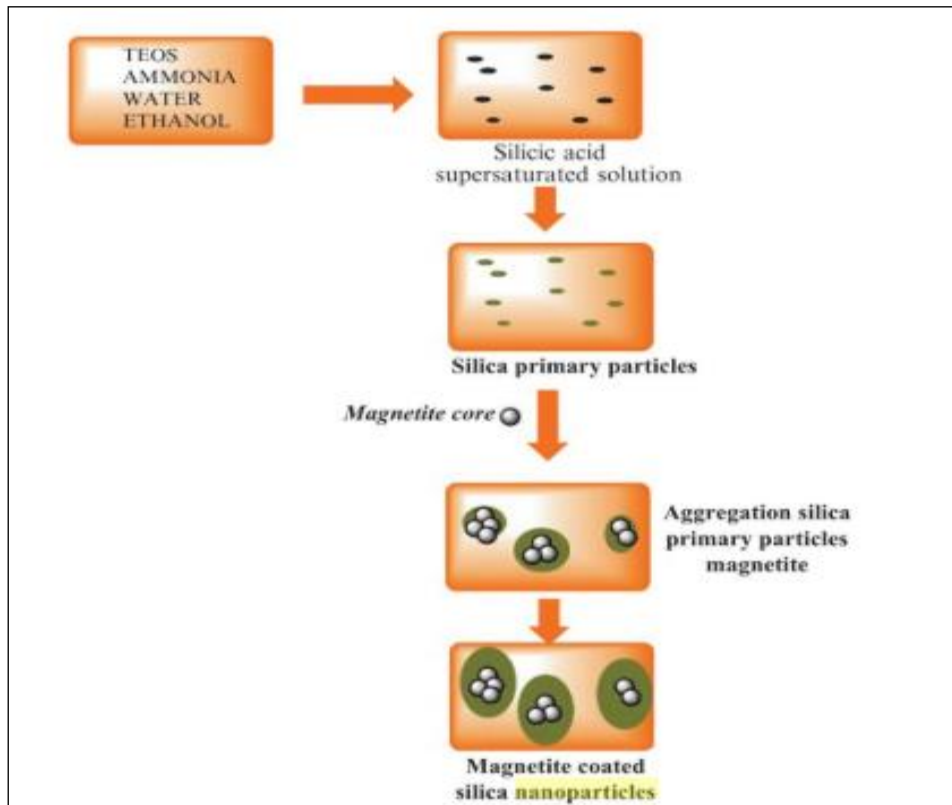
- **La viscosité** : Lorsque la viscosité d'un fluide augmente, sa capacité à s'écouler diminue. L'introduction des particules colloïdales dans un liquide permet d'augmenter sa viscosité. Par exemple, la silice est mélangée à la peinture ainsi qu'à certains produits pharmaceutiques ou cosmétiques [94].
- **La dureté** : La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation. La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres justifient leur intérêt en tant qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique [94].

### II.6. Formation de la silice par la méthode Stöber :

Le travail de Stöber et Al. Montrant que l'hydrolyse des alcoxysilanes de silicium conduit à la précipitation des particules  $\text{SiO}_2$  essentiellement monodispers a conduit à utiliser les des alcoxysilanes nombreux métaux dans la préparation d'une variety des poudres précurseurs en céramique [95]. Dans le procédé Stöber, orthoester aliphatique liquide ou solide de l'acide silicique (orthosilicate,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ); par exemple, TEOS, qui sert de précurseur avec de l'ammoniac aqueux comme catalyse et stabilisateur, sont hydrolysés et condensés dans une solution alcoolique [96], cette méthode est simple on pu synthétiser des particules de 70 nm à 640 nm [92]. Les variables couramment analysées en appliquant la méthode du Stober sont principalement la concentration TEOS (et aussi la ration TEOS/MAG); la tempe de contact; la concentration d'ammonium, et la séquence de l'addition réactive, entre autres. La

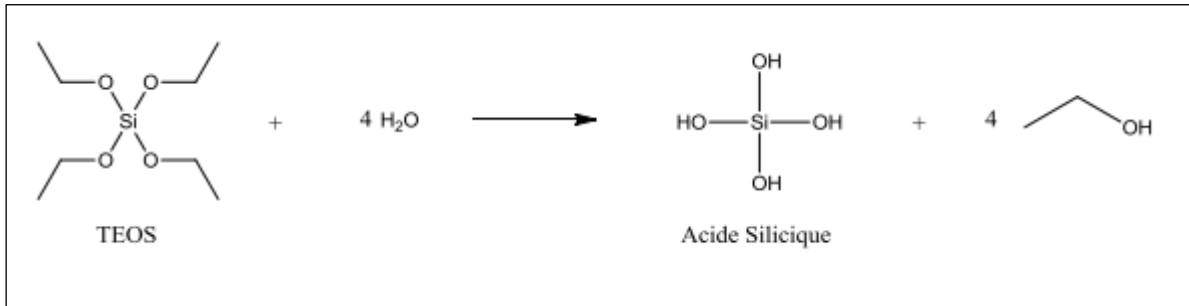
## Chapitre II. Composites à charge particulaire

modification de la concentration initiale de TEOS conduit à une largeur de couche différente de silice autour du noyau magnétique ; l'impact des variables expérimentales est apprécié non seulement par la quantité de silice incorporée sur le noyau des MNPs, mais aussi dans la morphologie et la stabilité de la formulation réalisée **Figure II.16** [97].



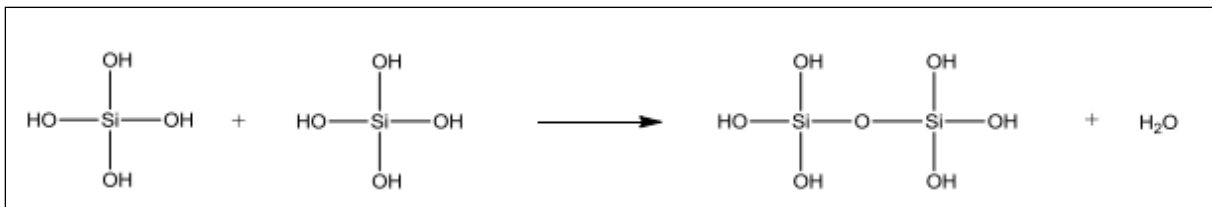
**Figure II.16** : Représentation schématique du processus Stober pour atteindre SiO<sub>4</sub> MAG [97].

La synthèse des nanoparticules par la méthode Stöber se réalise en trois étapes. La première étape correspond à l'hydrolyse du TEOS **Figure II.17** qui conduit à la production d'acide silicique. Il s'agit plus précisément d'une attaque nucléophile de H<sub>2</sub>O sur Si avec formation d'un état de transition penta-coordonné [73].



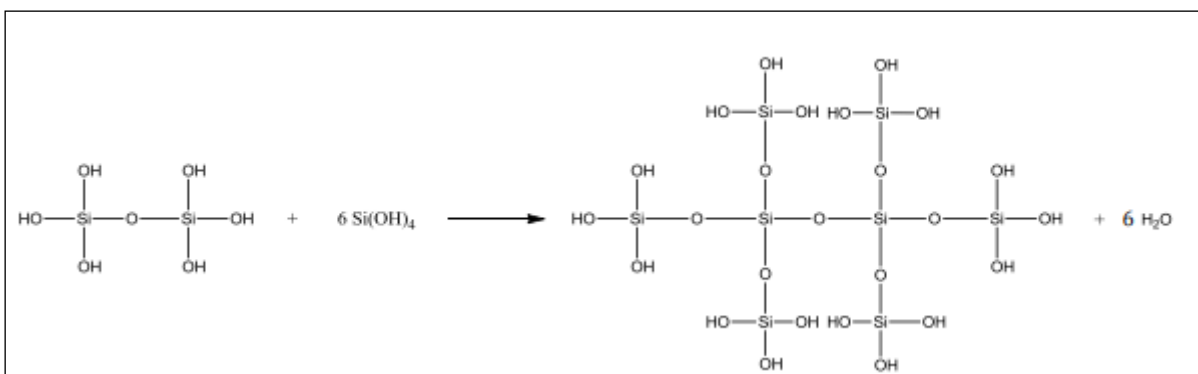
**Figure II.17 :** Hydrolyse du TEOS [73].

Lors de la deuxième étape cet acide silicique va subir une réaction de condensation qui a pour conséquence la formation de liaisons Si-O-Si **Figure II.18** [73].



**Figure II.18 :** Condensation de l'acide silicique [73].

Finalement, la troisième étape est caractérisée par la croissance de ces liaisons qui aboutit à la formation des nanoparticules de silice **Figure II.19** [73].

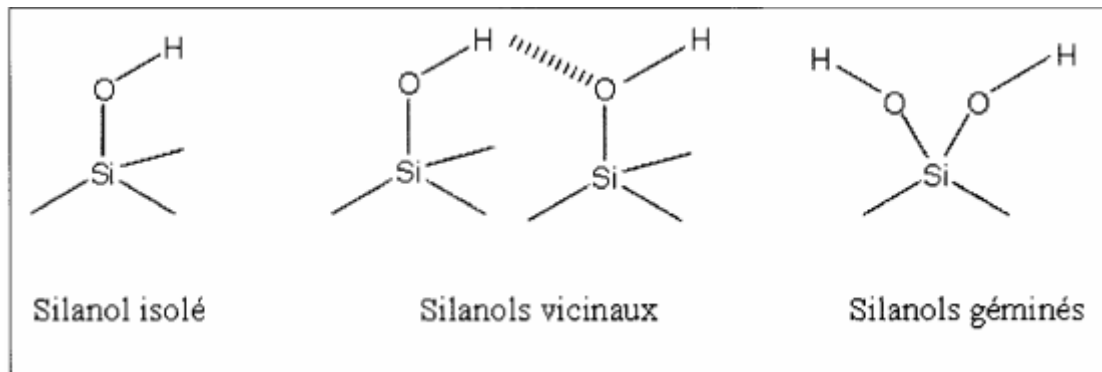


**Figure II.19 :** Croissance de la silice [73].

Le mécanisme régissant les deux dernières étapes (condensation et croissance) est un mécanisme de charge globale négative ou neutre [73].

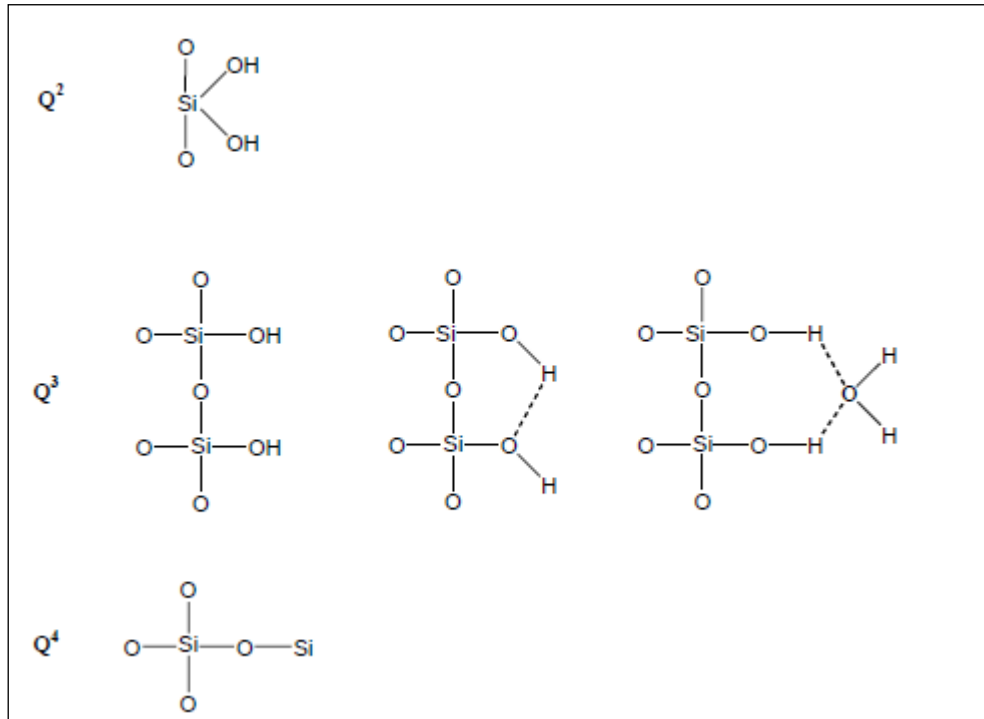
### III. Chimie de surface de la silice:

La synthèse de silice est régie par les propriétés chimiques de la surface, où les silanols et les siloxanes sont présents à la surface [98] ; le degré de silice de surface influence le comportement de charge au PH spécifique, au point isoélectrique (iep) et au degré d'adsorption des dispersants [99]. Il existe trois types de silanols, représentés à **Figure II.20** [83] :



**Figure II.20** : Trois différents types des silanols présents à la surface de la silice [100].

Les silanols géminés sont définis comme deux groupes OH situés sur un site de silicium  $Q^2$  [101] ; 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 sont assez proches pour se lier entre eux par liaison hydrogène [83]. On peut également classer les espèces présentes à la surface de la silice par une terminologie  $Q_n$  définie en chimie du silicium, qui classe les groupements par le nombre  $n$  d'atomes d'oxygène de la silice, liés à l'atome central de silicium. **Figure II.21** présente les différents groupements de surface classés de cette manière. Les silanols libres et vicinaux sont rattachés à des atomes de silicium  $Q_3$ , tandis que les silanols germinaux sont portés par des siliciums  $Q_2$  [83].



**Figure II.21 :** Différents groupements silanols de surface répertoriés suivant la nomenclature Q<sup>n</sup> [83].

### III.1. Propriétés de l'acide-base de la surface de silice :

Diverses forces (dipolaire; liaison H; acide-base; métallique; magnétique; ioniques et hydrophobe), peuvent intervenir lorsqu'une surface polaire interagit avec un soluté polaire [102]. L'acide silicique est un acide faible, la constante d'ionisation de la réaction :



Était  $1,6 \times 10^{-10}$  à 20C°, ce qui correspond à la valeur pKa de 9,8, la valeur pKa de la deuxième ionisation.



Était 11,7 les groupes hydroxyles sur la surface de silice ont également un caractère acide, la valeur pKa de la réaction.



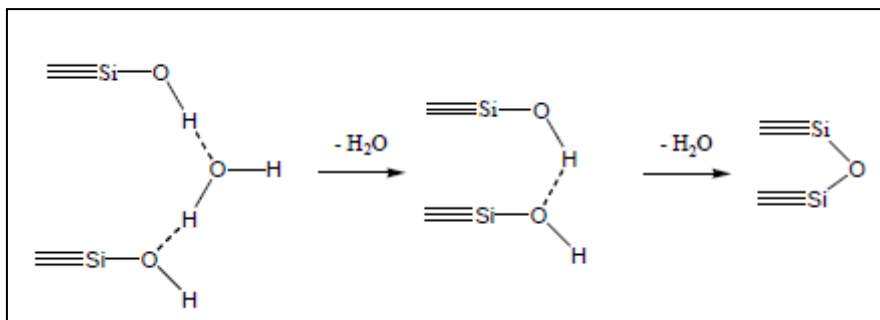
Était d'environ 6,8; qui était de 3 unités de pH inférieur à la première ionisation de l'acide silicique libre il y a plusieurs explications pour la plus grande mobilité du proton de silanols par rapport à celle de l'acide silicique [103].

## Chapitre II. Composites à charge particulaire

### III.2. Déshydratation et Réhydratation :

L'interaction de la surface de la silice amorphe avec les molécules organiques est fortement affectée par le degré d'hydroxylation de la surface. Les poches de silice pyrogénique sont formées dans des conditions où seule une partie de la surface est recouverte des groupes hydroxyles, le reste par des atomes d'oxygène siloxane [104].

D'autre part, les poudres et gels de silice précipitée finement divisés ne sont généralement pas chauffés à des températures auxquelles la surface devient partiellement déshydratée [104]. La déshydratation correspond à l'élimination de l'eau physisorbée tandis que la déshydroxylation représente les condensations des groupements hydroxyles pour former une liaison siloxane **Figure II .22** [83]. La silice emprisonne parfois des molécules d'eau dans sa structure, il s'agit d'eau physisorbée, lorsqu'on élimine cette eau, on provoque une déshydratation, il ne faut pas confondre la déshydratation avec la déshydroxylation. La déshydroxylation a lieu à des températures plus élevée, les groupements silanes sont attaqués. La réhydratation implique une adsorption de molécules d'eau sur une surface de silice hydroxylée et non sur la surface présentant des siloxanes, car ceux-ci sont pratiquement hydrophobes [100].



**Figure II.22** : Réactions de déshydratation et déshydroxylation [83].

### III.3. Conclusion :

Les nanocomposites ce sont des composés ce qui signifié <100 nm et aussi sont classés en fonction de leur forme, les principaux types des nanocharges qui misse en jour dans la technologie polymériques les nanosphères, les nanotubes et les silicates feuilles Chacun a ses propres dimensions. La technique de la préparation des nanocomposites c'est complexe et très défficille. La silice SiO<sub>2</sub> c'est un composé chimique regroupe dans la famille des minéraux qui présente dans la nature sous forme cristalline (quartz, trydimite...etc.) et à l'état amorphe. La

## ***Chapitre II. Composites à charge particulière***

---

synthèse de la silice pour obtenir des différents types de la silice est classé suivant leur mode de la préparation, la silice c'est composés la plus important dans la technologie chimique ainsi qu'un remplissage pour les matières polymères.

**Chapitre III:**  
**Partie Expérimentale**  
**Résultats et Discussions**

**Matériaux :**

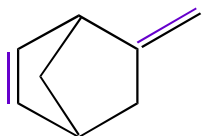
**III.1. Polypropylène :**

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler-Natta qui produit du polypropylène isotactique. Polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société «Repsol QUIMICA S.A.» (Espagne).

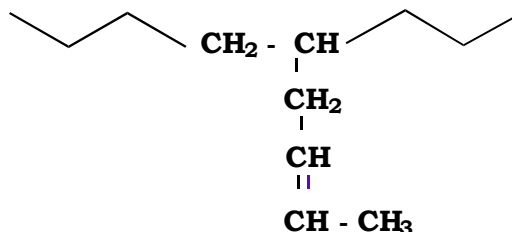
**III.2. Ethylène-Propylène-Diène-Monomère :**

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

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

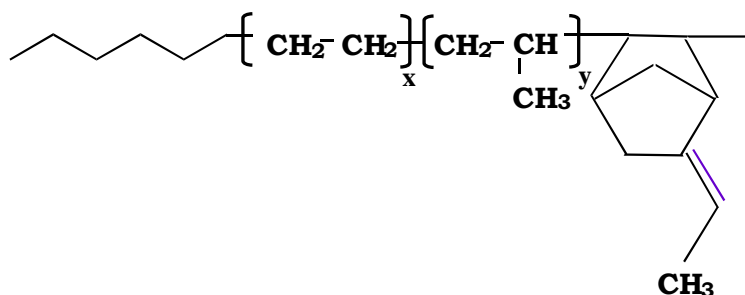


**Ethylidène 2.5-Norbornène (ENB)**



**1.4-hexadiène (HD)**

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



### Ethylène propylène Ethylidène 2,5-Norbornène (EPDM)

C'est un terpolymères composé de 71 % en masse de séquence éthylène, 20 % de propylène et 9 % de diène monomère insaturé de l'éthylidène 2,5-norbornène. Cette composition conduit à une température de transition  $\alpha$  d'environ  $-55^{\circ}\text{C}$  et entraînent une fraction organisée de 8 %.

#### III.3.Silice (Renfort) :

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

Cette silice est le résultat de l'hydrolyse de tétrachlorure de silicium en phase vapeur à  $1800^{\circ}\text{C}$  en présence d'hydrogène et d'oxygène.

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

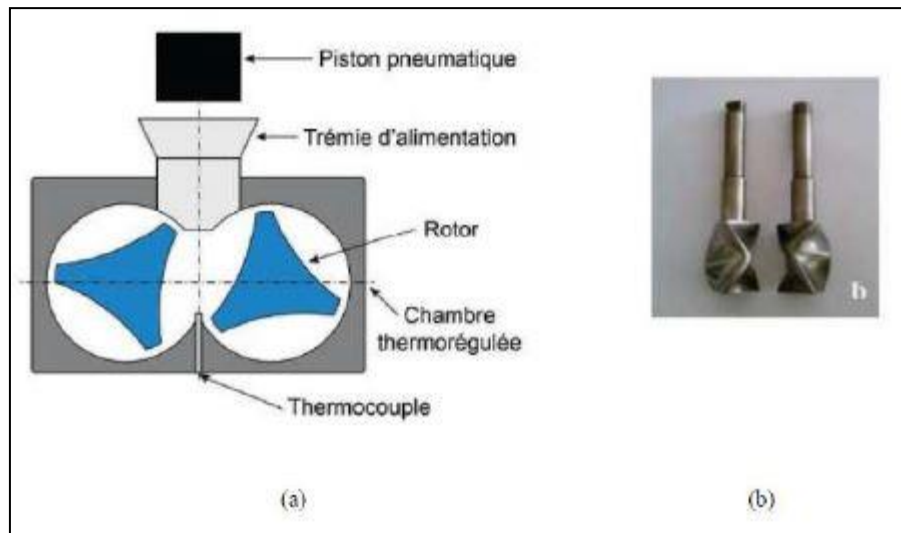
Du fait que sa fabrication s'effectue avec une matière première très pure, le **CAB-O-SIL** atteint un degré de pureté exceptionnelle : sa teneur en  $\text{SiO}_2$  est de 99.8 %. Son extrême pureté, son faible taux d'humidité et le fait qu'il soit chimiquement inerte ont ouvert au **CAB-O-SIL** des domaines d'applications très vastes. Les principales caractéristiques physico-chimiques sont décrites dans le **Tableau III.1**.

**Tableau III.1** : Les principales caractéristiques physico-chimiques de la silice [Cab10].

<b>Propriétés physiques</b>	
Surface spécifique, m <sup>2</sup> /g	325
pH (4 % dans H <sub>2</sub> O)	3.6 - 4.3
Densité apparente, g/l	40
Perte au feu, %	< 0.2
Humidité, %	< 0.2
Indice de réfraction	1.46
Résidu sur tamis 325 mesh	0.02 % max
Densité	2.2
<b>Composition chimique (% en poids)</b>	
SiO <sub>2</sub>	99.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003
TiO <sub>2</sub>	0.005

#### **III.4.Mélanges étudiés :**

Pour la préparation des mélanges PP/EPDM/SiO<sub>2</sub> le taux de charge varie de 1,3 et 5%. Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne de type : PLASTOGRAPH BRABENDER, **Figure III.1**. La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 230°C, 30 tours/min et 10 minutes, respectivement.



**Figure III.1:** Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatifs.

Les mélanges sont retirés et refroidis à l'air libre, puis broyés dans un broyeur de type Controlab pour être désignés aux différentes caractérisations (mécaniques, IRTF et morphologiques). **Figure III.2** montre l'organigramme générale d'élaboration des composites.

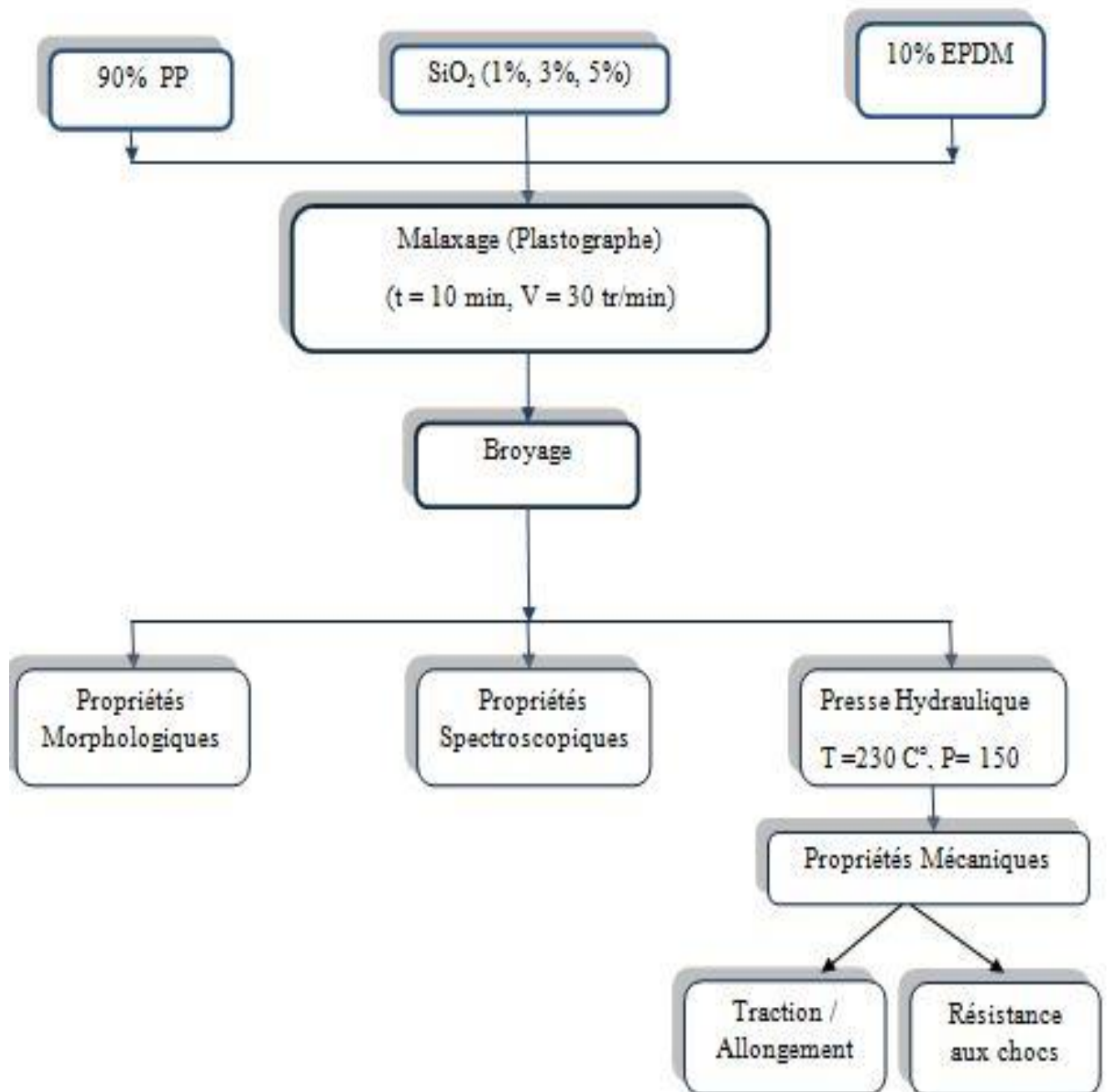


Figure III.2: Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges.

### **III.5. Caractérisation des mélanges :**

#### **III.5.1. Propriétés spectroscopique IRTF :**

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit:

Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infra-rouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration. La majorité des études IR effectuées aujourd'hui fait intervenir une transformée de Fourier.

La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaison, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire un spectre suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette méthode permet d'améliorer la résolution à  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  et a l'avantage d'être rapide.

**III.5.2. Propriétés mécaniques :**

**III.5.2.1. Essai de traction :**

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes d'une forme haltère ayant les dimensions (150 x 14.5 x 2.3) mm<sup>3</sup> sur une machine universelle d'essai mécanique type JINGMI modèle WDT-W assisté par micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression à une vitesse d'essai de 5 mm/min, dans une gamme de force de 0 à 10.000 N, pour évaluer les caractéristiques en traction selon la norme ISO 527-1-2, notamment, la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  et la déformation à la rupture  $\epsilon_r$ .

La contrainte à la rupture exprime la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_r = \frac{f}{S}$$

**F:** Charge de traction supportée par l'éprouvette (N), **S:** Section initiale (m<sup>2</sup>).

Le module de Young:

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon}$$

La déformation à la rupture est indiquée en pourcentage sous la forme suivante:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

**III.5.2.2. Propriétés morphologiques :**

La microscopie électronique à balayage doit pouvoir nous permettre d'obtenir une visualisation des particules de silice dans les nanocomposites et ainsi de connaître leurs états de dispersion. En utilisant différents niveaux de grossissements nous pouvons recueillir des informations importantes concernant la nanostructure.

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'un convergent qui fournit un faisceau monochromatique

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

### III.6. Résultats et discussions :

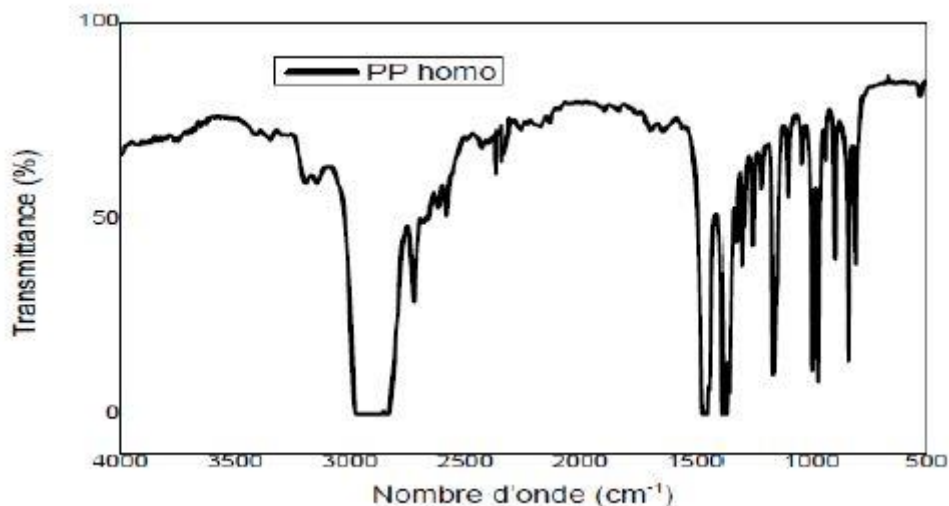
#### III.6.1. Infra rouge à transformé de fourrier :

##### III.6.1.1. Identification du spectre de polypropylène vierge :

La **Figure III.3** illustre le spectre IRTF du polypropylène vierge, les bandes caractéristiques suivantes ont été observées :

L'apparition des bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'élongations du groupement -CH de -CH<sub>2</sub> dans la zone entre 2820-3290 cm<sup>-1</sup>.

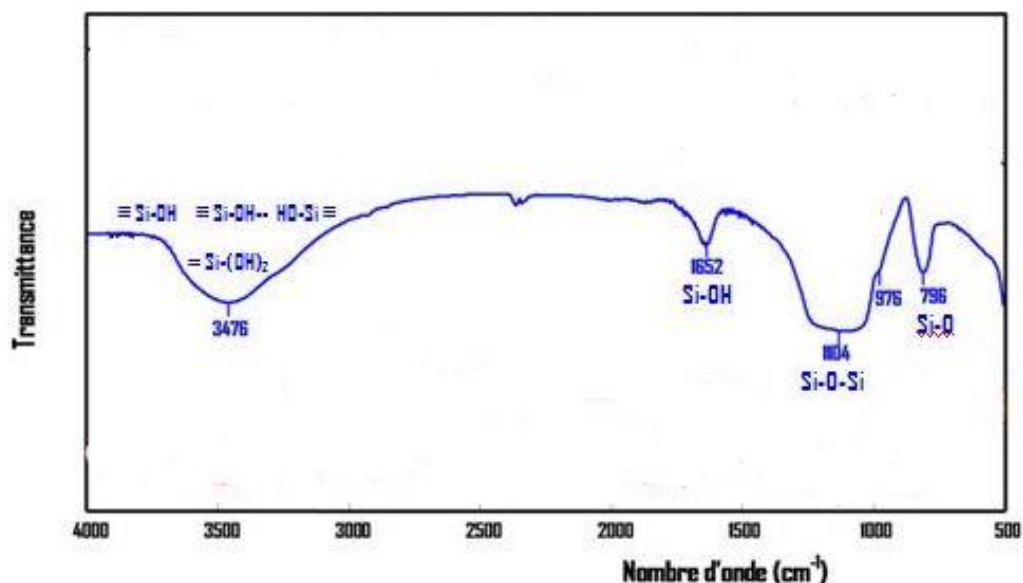
- L'apparition des bandes au environ de 1370-1480 cm<sup>-1</sup> attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub>.



**Figure III.3:** Spectre IRTF du Polypropylène vierge.

### III.6.1.2. Identification du spectre de la silice vierge :

La **Figure III.4** représente le spectre IRFT de la silice SiO<sub>2</sub> vierge. La bande d'absorption comprise entre 3750 et 3000 cm<sup>-1</sup> ainsi que la bande observée vers 1652 cm<sup>-1</sup> sont dues aux groupements hydroxyle de surface. Parmi eux, les silanols libres (isolés et géminés) ainsi que les silanols vicinaux et l'eau physisorbée, ce qui confirme la forte adsorption de l'eau par la silice non modifiée (caractère hydrophile).



**Figure III.4:** Spectre IRTF de la silice SiO<sub>2</sub> vierge.

### III.6.1.3. Identification du spectre de l'éthylène-Propylène diène monomère EPDM :

La **Figure III.5** correspond au spectre IRTF du l'éthylène-propylène diène monomère EPDM. Les bandes situées vers 2953,36- 284.43 et 2662.9 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux groupements éthylidène, Celles situées vers 3643.12-3369.22 et 3143 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques des groupements -CH et -CH<sub>2</sub> du polypropylène. Les bandes vers 1304-1131-1102 et 888.9 cm<sup>-1</sup> sont ceux du polyéthylène.

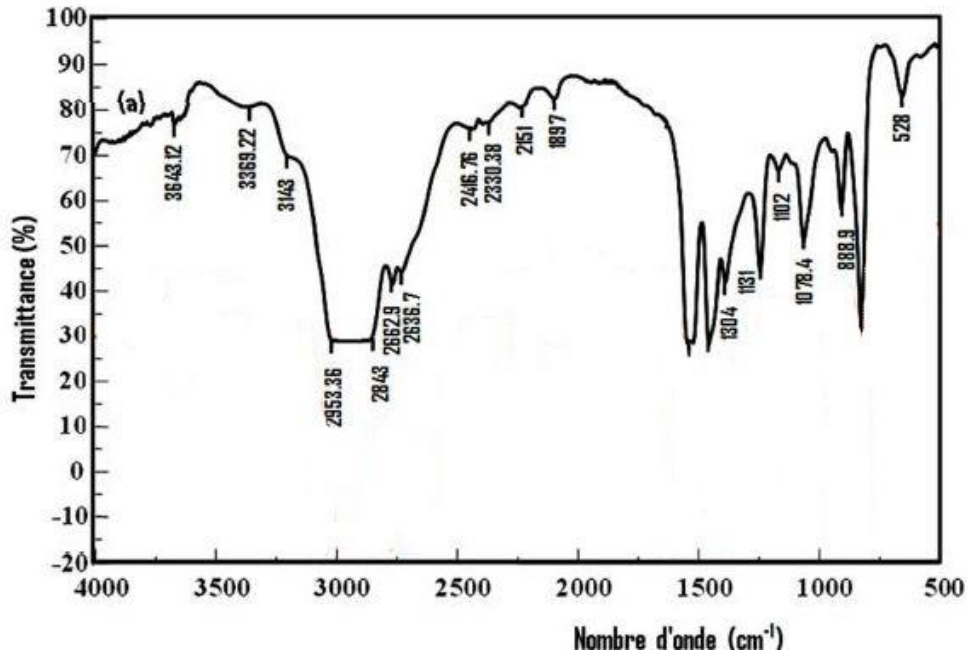


Figure III.5 : Spectre IRTF de l'éthylène-Propylène diène monomère EPDM.

### III.7. Etude des propriétés mécaniques :

#### III.7.1. Etude de la traction :

##### a- Approche Théorique :

##### a.1. Approche au seuil d'écoulement :

Pour rendre compte du déclenchement de plasticité dans les polymères chargés. Jancar et al. [105] ont développé une approche basée sur la superposition des zones plastiques apparaissant autour de chaque particule. Les auteurs distinguent deux situations :

1- la distance entre particules est en dessous d'un seuil critique et le seuil d'écoulement maximum du matériau atteint 0.33 fois la valeur de celui de la matrice ; il s'agit alors du renforcement théorique maximal déterminé avec les hypothèses retenues par les auteurs ;

2- Il est postulé que pour les fractions volumiques inférieures, le seuil d'écoulement du polymère chargé est proportionnel à la quantité de matière passée dans le domaine plastique.

Les calculs conduisent à une équation de la forme :

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = 1 + 0.33 \cdot F(C) \cdot V_f^2$$

Où  $\sigma_{yc}$  et  $\sigma_{ym}$  sont respectivement les contraintes au seuil d'écoulement de la matrice et du composite,  $F(C)$  est fonction de l'étendue de la déformation plastique autour de chaque

particule. Son évolution peut être le reflet de la nature (fragile ou ductile) de la matrice utilisée,  $V_f$  est la fraction volumique de la charge.

Dans le cas d'une déformation par craquelure, la formation d'une calotte sphérique est observée au pôle de la particule, par démouillage du polymère de la surface inorganique. Il existe donc des conditions (de taille de renfort et d'interactions interfaciales) pour lesquels il est envisager que l'augmentation de contraintes subies par le système chargé se traduit localement par la «**décohésion des particules**» de leur matrice, avant toute autre mécanisme de déformation. Ceci a conduit aux approches de type «**zéro adhésion**» entre le polymère et son renfort.

**a.2.Hypothèse de non adhésion entre la matrice et la charge :**

Dans l'hypothèse d'une impossibilité de transfert de charges entre la matrice et la particule, toute la déformation sera supportée par la section efficace de la matrice disponible dans le polymère chargé. D'où la relation suivante entre les seuils d'écoulement du composite et de la matrice:

$$\sigma_{yc} = (1 - \Psi) \cdot \sigma_{ym}$$

**(1 -  $\Psi$ )**: défini comme la section efficace qui supporte la charge. Nicholas et Narkis [106] ont proposé pour cette valeur de section efficace ( $1 - 1.21.V_f^{2/3}$ ), pour des particules sphériques idéalement réparties et n'entraînant pas de concentrations de contraintes. L'ambiguïté de cette approche réside dans le fait qu'elle prédit une section efficace volumique inférieure à l'unité, alors que réellement la section efficace est nulle seulement dans le cas d'un matériau contenant exclusivement des renforts. Le seuil d'écoulement est donc confiné dans un domaine délimité par deux « **modèles idéaux** », une borne définie par une adhésion d'interface parfaite et une borne liée à une absence totale d'adhésion entre la matrice et son renfort.

**a.3.Model développé autour du seuil d'écoulement :**

Généralement, les modèles présentés délimitent un domaine de variation pour le seuil d'écoulement entre deux bornes dont les niveaux dépendent de la qualité de l'adhésion (nulle ou parfaite). Pukanszky et al. [106] définissent un paramètre  $B_y$ , reflet de l'état d'adhésion entre polymère et charge, et développent ainsi l'équation semi-empirique suivante :

$$\sigma_{yc} = \underbrace{\sigma_{ym} \cdot \frac{1-V_f}{1+2.5.V_f}}_{\text{Réduction de section efficace}} \underbrace{\exp.(B_y.V_f)}_{\text{Interaction}}$$

Avec:

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

Où  $l$  l'épaisseur de l'interphase,  $\rho_f$  la densité de la charge,  $A_f$  sa surface spécifique et  $\sigma_{yi}$  la contrainte au seuil d'écoulement de l'interphase. Le paramètre  $B_y$  apparaît dans cette équation comme un indicateur relatif de la qualité d'adhésion interfaciale entre polymère et charges.

#### b. Poursuite de la déformation :

Dans la suite des essais à déformation croissante, il est souligné qu'un « durcissement » plastique « consolidation » est observé dans le comportement de certaines matrices organiques sous fort étirage. Ce durcissement résulterait de l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon la direction principale de la déformation. Nicholais et Narkis [106] ont proposé la relation suivante rendant compte de l'évolution de la déformation à la rupture du composite en fonction du taux de renfort et de la déformation à la rupture de la matrice.

$$\epsilon_{rc} = \epsilon_{rm} (1 - 1.101.V_f^{\frac{1}{3}})$$

Avec la déformation à la rupture de la matrice et  $F_G$  la déformation à la rupture du composite. Les **Figures III.6-9** comparent les comportements des différents matériaux. On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour les mélanges chargés que pour la matrice pure, ce qui peut apparaître comme la manifestation macroscopique de la restriction de la fraction de phase capable de se déformer, du fait de l'introduction de particules rigides dans la matrice. Le **Tableau III.2** englobe les résultats trouvés.

Les évolutions observées du comportement en essai de traction en fonction du taux de phase inorganique reflètent sans aucun doute la perte successive du caractère ductile de la phase polymère. L'augmentation des contraintes subies par les systèmes chargés se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice sans manifestation d'une déformation considérable. Des microcavités apparaissent et se réunissent formant des défauts macroscopiques menant ainsi à la rupture du matériau.

Dubnicova et al. [108] envisagent différentes combinaisons d'événement possibles suivant les valeurs relatives des contraintes de décohésion, et des seuils d'écoulement théoriques et conduisant au comportement mécanique global. A faible taux de renfort, les mécanismes restent locaux, et c'est la quantité de décohésions au démarrage de la plasticité qui fixe le niveau du seuil d'écoulement atteint. Au-delà d'un certain taux, les auteurs suggèrent, sur une base de minimum énergétique, que les mécanismes de décohésion se corréent et que la déformation plastique se concentre essentiellement dans ces zones particulières.

En effet, la décohésion commence au niveau des parties anguleuses de la silice, des cavités se développent et progressent rapidement. La rupture survient lorsque la section de polymère assurant la structure du matériau subit une contrainte supérieure à la contrainte ultime de la matrice.

Parallèlement, les déformations au-delà du seuil d'écoulement deviennent inférieures à celles de la matrice. En effet, les mécanismes d'amplification des déformations amènent les chaînes à leur extension maximale ; seul le polymère immobilisé sur la charge peut encore participer au renforcement en intervenant sur le mécanisme d'amplification et de distribution des déformations.

Ultérieurement, les chaînes commencent à se rompre, une rupture du matériau peut alors se produire. Ce sont alors les caractéristiques propres à la matrice qui deviennent prépondérantes ; le rôle du renfort se limitant à la modification des conditions de propagation de fissures. Comme souligné par Muravin [109], cette diminution de la capacité de déformation est révélatrice d'une forte adhésion interfaciale. L'auteur a en particulier étudiés le déplacement des transitions fragile/ductile de divers polymères chargés en fonction de la qualité de l'interface. Le comportement fragile se manifeste par un véritable éclatement dans une section de l'éprouvette. L'observation morphologique des faciès de rupture met en évidence le rôle des agglomérats de particules inorganiques dans le comportement. La rupture est initiée au milieu de l'épaisseur de l'éprouvette. La zone d'amorce est légèrement blanchie due certainement à une forte déformation du polymère liée probablement à l'importante concentration de contraintes en cet endroit.

Une analyse chimique de la zone d'amorçage met en évidence la présence de floccs d'argile dans cette zone particulière, floccs dont la taille s'avère être supérieure à la centaine de Microns. Par ailleurs, l'analyse des faces antagonistes « post-mortem » à permis d'identifier les mêmes amas inorganiques sur les deux faces.

La taille des floccs observés, et leur rapprochement dans la section d'éprouvette ont pu donner lieu localement à des contraintes importantes. Sur d'autres échantillons, un seul flocc, de taille

légèrement supérieure à 150 microns, a été repéré, créant à lui seul le défaut critique. L'initiation de rupture semble être de nature cohésive : elle pourrait s'être amorcée ou propagée à l'intérieur de la silice (zone de faible cohésion), et non pas à l'interface polymère/silice. La présence des particules d'élastomère dans le polypropylène a pour but l'obtention d'un matériau aux propriétés de résistance à la rupture et à l'impact supérieures à celles de la matrice pure. La caractéristique principale de ces particules est leur capacité, sous certaines conditions de contraintes, de température, de vitesse de sollicitation, à caviter au niveau de la phase élastomère.

Ce phénomène de cavitation de l'élastomère apparaît dès le début, parfois même avant l'écoulement plastique macroscopique. Il s'accompagne d'un blanchiment caractéristique lié à la diffusion multiple de la lumière sur les cavités. Pour le mélange PP/EPDM, la courbe contrainte-déformation illustre le comportement d'un matériau ductile. Une couleur blanche caractéristique est observée, ainsi qu'un ligament totalement blanchi, signes de la présence d'une zone active (au sens dissipation d'énergie) qui se développe en avant de la fissure et qui la précède lors de la propagation. L'ajout des agents comptabilisant dans le mélange PP/EPDM a pour but de rendre compatibles deux phases très dissemblables. Ceci se traduit par la création d'un système mécanique complexe. En effet, les propriétés mécaniques des inclusions contrastent avec celles des phases en présence.

Le matériau se voit ainsi conféré une aptitude à développer rapidement et facilement un grand volume de vide par cavitation de la phase élastomère ; il s'ensuit que la répartition des contraintes au sein du matériau est modifiée.

L'effet de l'incorporation des agents de compatibilisants se manifeste surtout sur le comportement macroscopique autour du seuil d'écoulement. D'autre part, une chute de la capacité de déformation est observée pour l'ensemble des mélanges compatibilisés. Cette diminution est révélatrice d'une importante adhésion à l'interface entre les deux phases PP/EPDM du fait de la présence du compatibilisant. Ce dernier se concentre préférentiellement à ce niveau lors de l'élaboration des mélanges à l'état fondu pour interdiffuser les blocs le constituant dans les phases correspondantes par affinité thermodynamique. En étudiant les mélanges PP/élastomères, un certain nombre d'auteurs rapportent que le comportement mécanique et plus généralement la ductilité des systèmes renforcés sont inversement proportionnels à la taille des nodules de la phase dispersée [110,111] mais augmentent également avec le pourcentage d'élastomère ajouté. Pukanszky et al. [107] ont montré que les petits nodules d'élastomères favorisent les déformations par bandes de cisaillement, tandis qu'une morphologie à plus gros nodules privilégie le

mécanisme de microcraquelure. Ces constatations sont cohérentes avec les résultats obtenus par Mnif et al. [112] où ils ont observé qu'aux faibles déformations, la présence des comptabilisant ne modifie pas la valeur de la contrainte élastique. L'allongement à la rupture augmente considérablement dans le cas des mélanges PP/EPR/PEP.

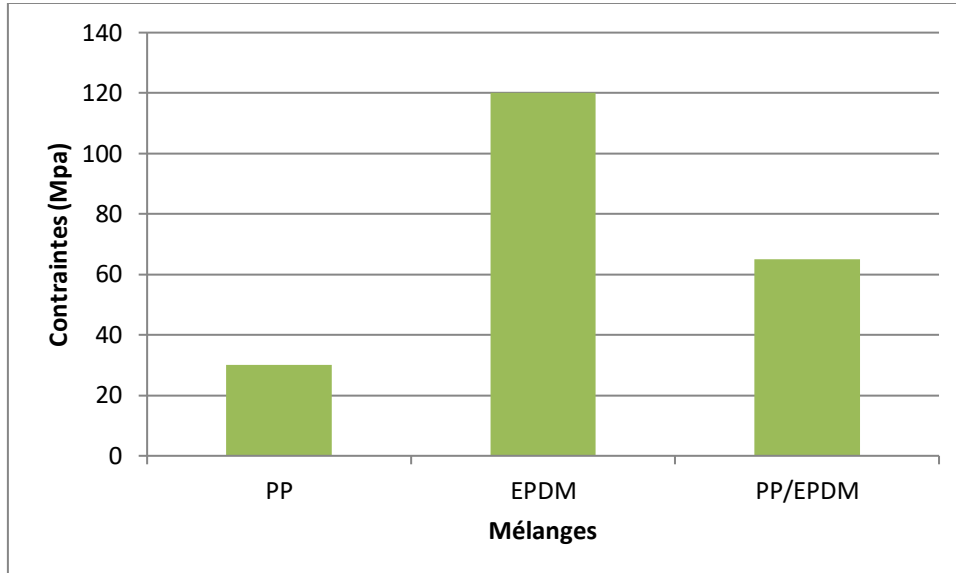


Figure III.6 : Variation de la contrainte des différents matériaux.

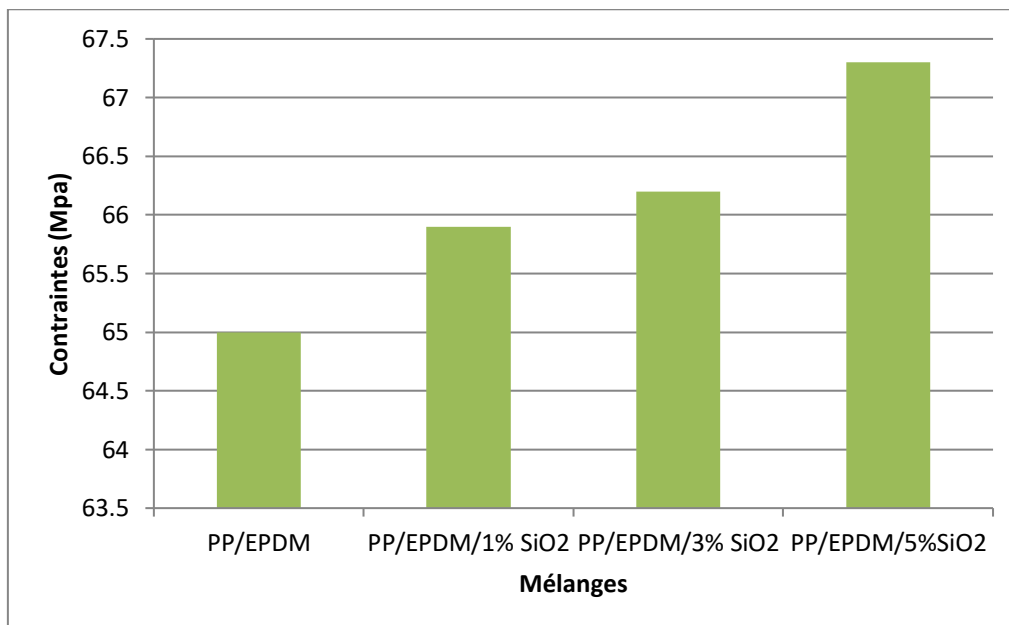


Figure III.7: Variation de la contrainte des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

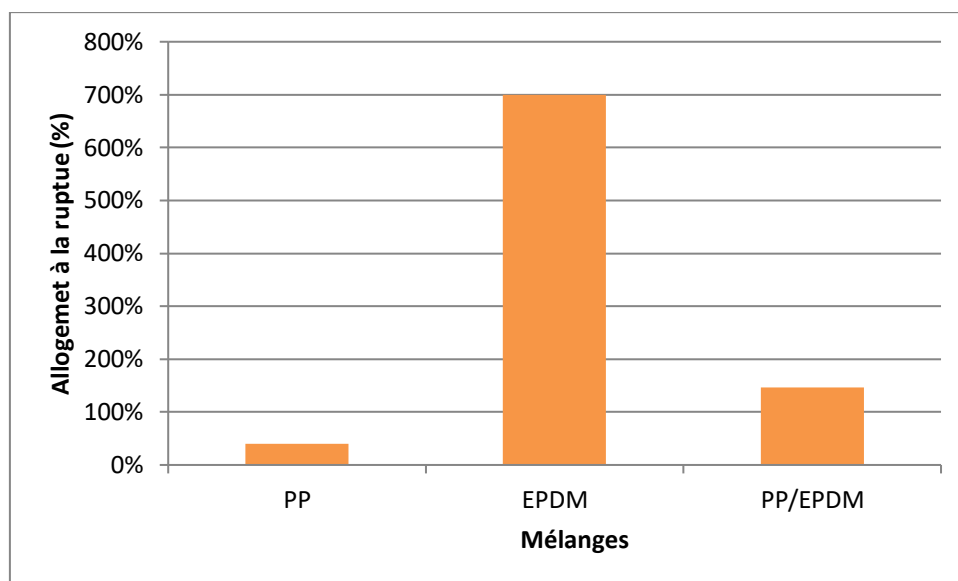


Figure III.8 : Variation de l'allongement à la rupture des différents matériaux.

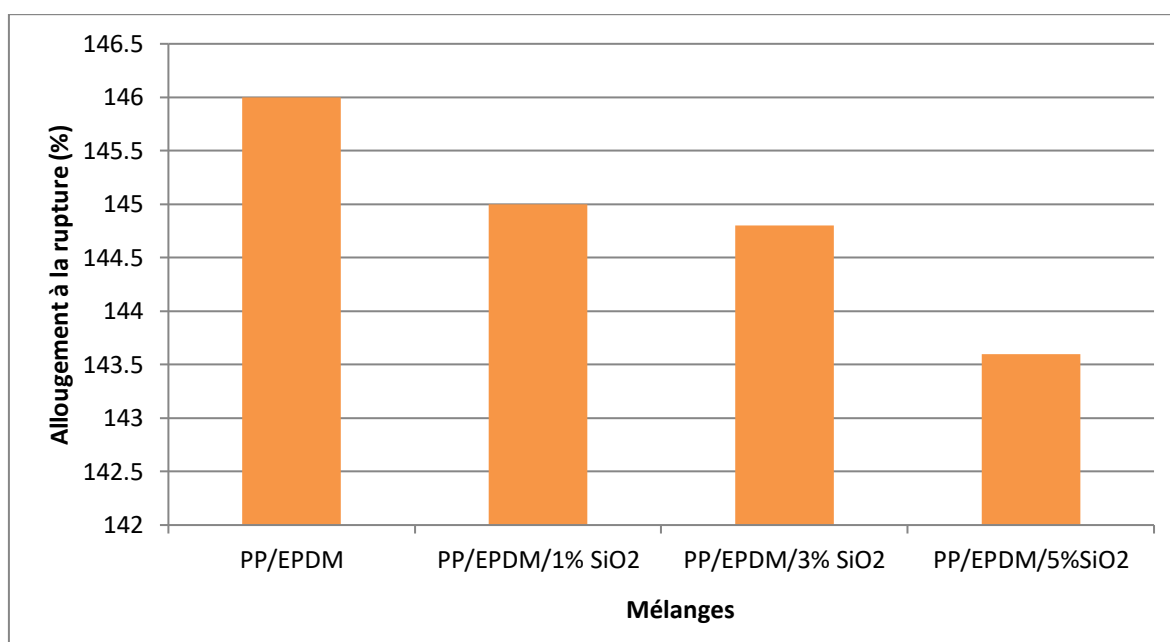


Figure III.9: Variation de l'allongement à la rupture des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

Tableau III.2: Valeurs de la contrainte et de l'allongement à la rupture des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

Mélanges	Contrainte (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
PP	30	40
EPDM	120	700
PP/EPDM	65	146
PP/EPDM/1%SiO <sub>2</sub>	65.9	145
PP/EPDM/3%SiO <sub>2</sub>	66.2	144.8
PP/EPDM/5%SiO <sub>2</sub>	67.3	143.6

Les (Figures III.10-11) et (Tableau III.3) montrent les évolutions du module de Young des différents composites étudiés. Le tableau résume les valeurs enregistrées et calculées lors des essais pratiques.

L'introduction des nano charges à différents taux dans la matrice (PP/EPDM), fait augmenter le module de Young d'une manière progressive, ce ci est due au caractère rigide de la charge apporter au sein de la matrice. Il est à noter que le taux 5% apparait le plus remarqué. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Wang et al [60] montrent que la présence de charges minérales dans un mélange (PP/EPDM) augmente le module de Young en traction.

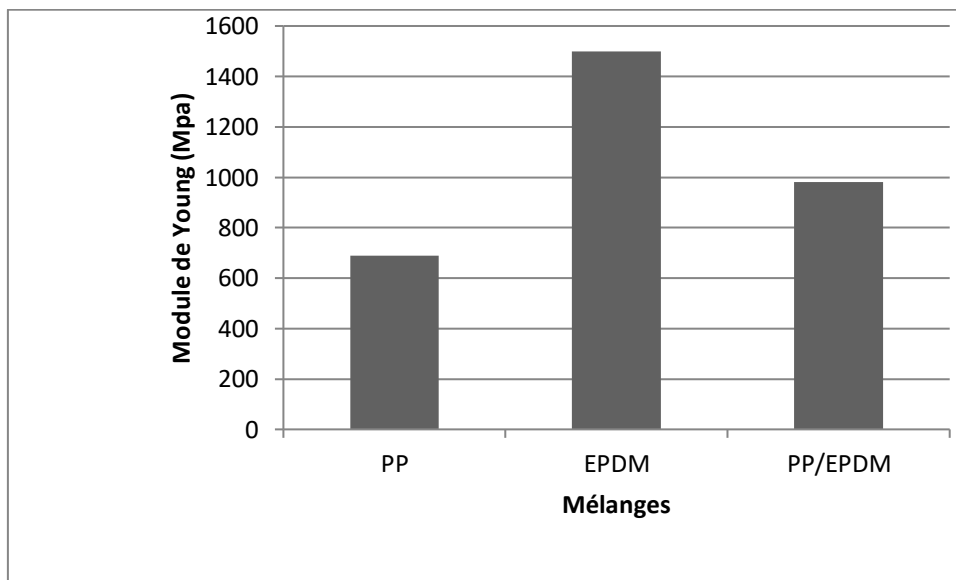


Figure III.10: Variation du module de Young des différents matériaux.

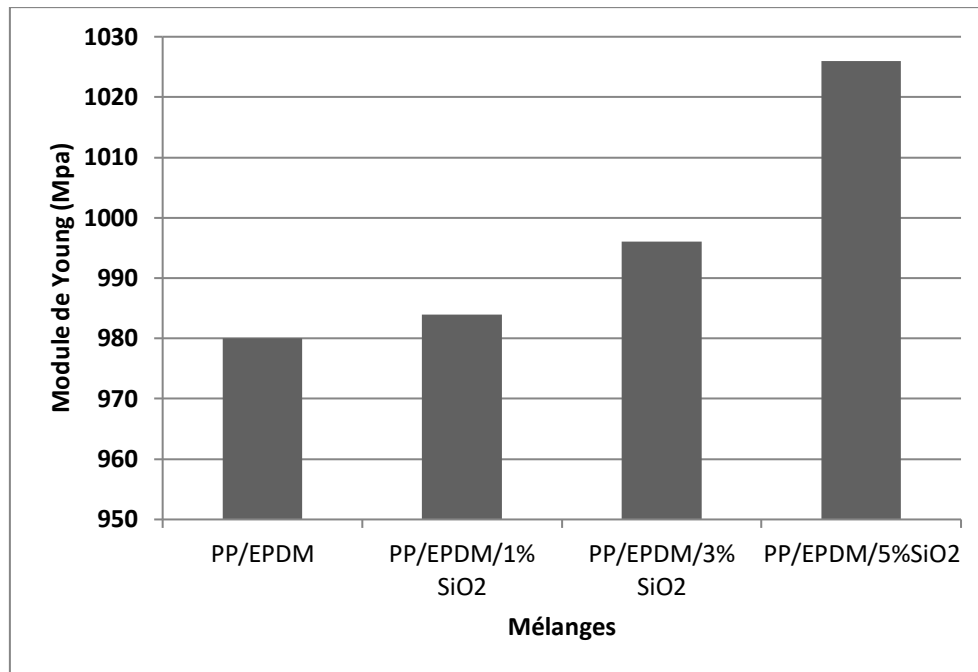


Figure III.11: Variation du module de Young des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

Tableau III.3: Valeurs du module de Young des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

Mélanges	Module de Young (Mpa)
PP	690
EPDM	1500
PP/EPDM	980
PP/EPDM/1%SiO <sub>2</sub>	984
PP/EPDM/3%SiO <sub>2</sub>	996
PP/EPDM/5%SiO <sub>2</sub>	1026

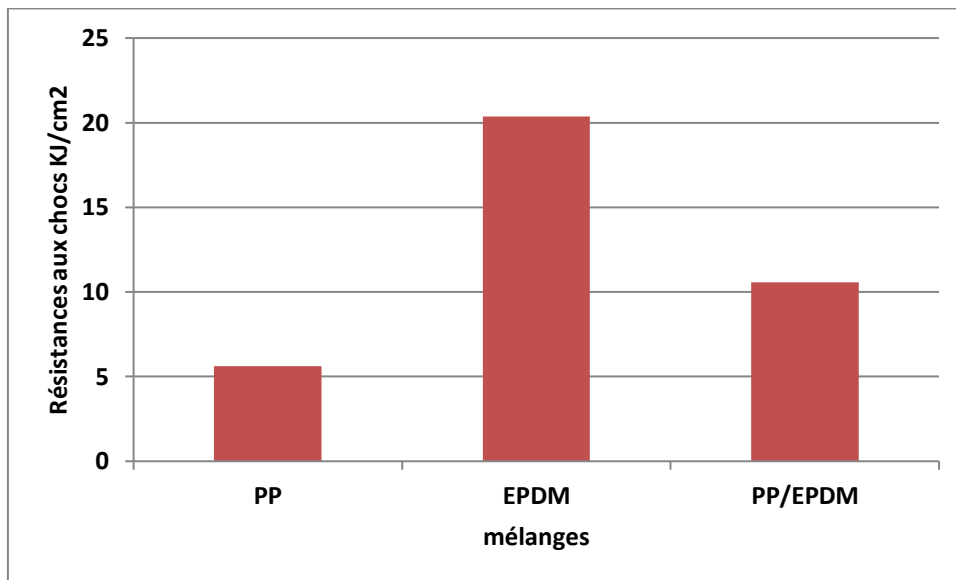
### III.7.2. Résistance aux chocs :

La présence de la silice nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite PP/EPDM, les valeurs de l'énergie d'impact sont inférieures par rapport à celle de la matrice vierge (sans charge). Pour les teneurs massiques supérieures, on observe une diminution de la résistance d'impact surtout avec le taux de 5%.

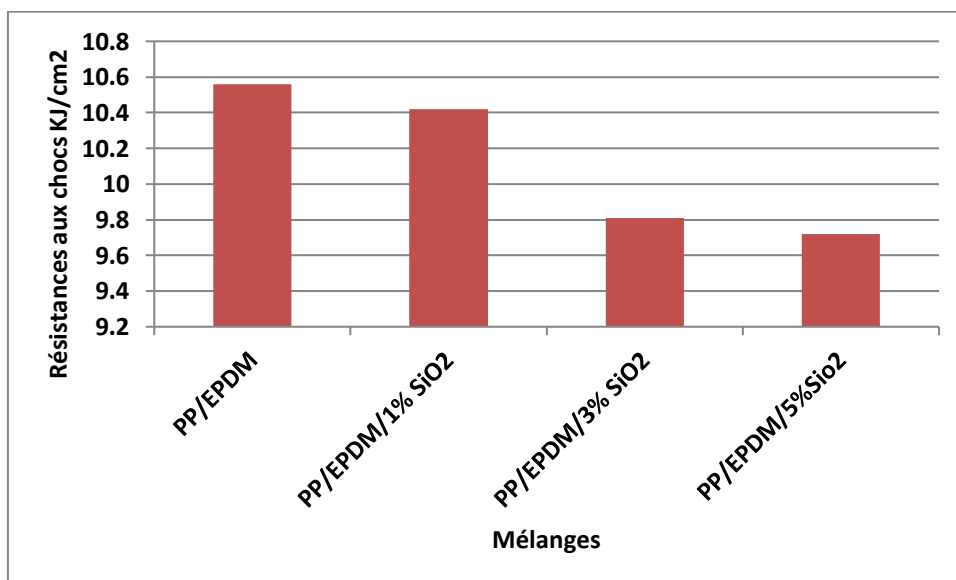
Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance interarticulaire qui reste plus au moins important étant que le taux de charge est faible.

La forte fragilisation des nanocomposites élaborés à partir de  $\text{SiO}_2$  tr est néanmoins attribuée à une forte rigidification de la zone interfaciale. Cette régression pourrait être due à un phénomène de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait la silice forme çà propre phase.

Les **Figures 10-11** et **Tableau III.4** résument les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.



**Figure III.12:** variation de la résistance aux chocs des différents matériaux.



**Figure III.13:** variation da la résistance aux chocs des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

**Tableau III.4:** valeurs de la résistance aux chocs des composites PP/EPDM/SiO<sub>2</sub>.

Mélanges	Résistances aux chocs (KJ/cm <sup>2</sup> )
PP	5.62.
EPDM	20.35
PP/EPDM	10.56
PP/EPDM/1%SiO <sub>2</sub>	10.42
PP/EPDM/3%SiO <sub>2</sub>	9.81
PP/EPDM/5%SiO <sub>2</sub>	9.72

### III.8. Etude des propriétés morphologiques par la microscopie électronique à balayage MEB :

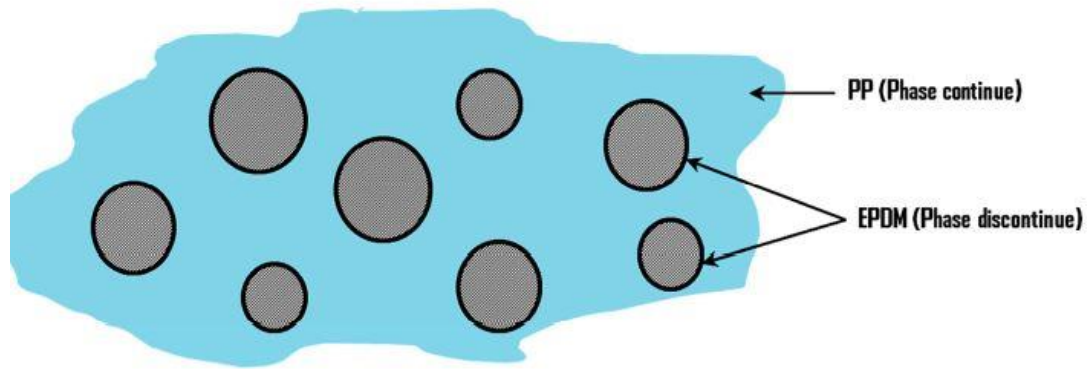
De nombreuses études expérimentales montrent que la morphologie d'un mélange constitué d'un élastomère et d'une matrice polypropylène est la résultante de plusieurs paramètres. Parmi les plus déterminants, on cite : **a/** les conditions de mise en œuvre, **b/** le comportement lors de la transformation à l'état fondu, **c/** les propriétés interfaciales et **d/** les proportions de chaque constituant dans le mélange. Le caractère non miscible des deux phases constitutives de ces matériaux se traduit par une morphologie bi ou triphasique. La phase élastomère apparaît sous forme de nodules répartis dans la matrice polypropylène.

Les différentes morphologies des polypropylènes chocs ont été analysées par Kim et al. [113], et ce en fonction des caractéristiques de la phase élastomère et du mode de préparation. Les nodules obtenus ont en commun une structure Coeur-Peau « Core-Shell ». Des lamelles sont également observées dans des inclusions de polyéthylène indiquant que les portions de chaînes sont capables de cristalliser. L'augmentation du taux d'éthylène a pour effet de diminuer la taille des nodules et d'augmenter le nombre d'inclusions. Les morphologies types souvent rencontrées sont des structures nodulaires, fibrillaires ou Co-continues. Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir des applications ciblées, à titre d'exemple, les structures nodulaires auront principalement des propriétés de résistance au choc exacerbées, tandis que les structures Co-continues seront plutôt utilisées pour des propriétés de conduction.

Pukanszky et al. [113] notent des différences morphologiques pour les mélanges PP/EPDM selon que l'élastomère est statistique ou séquencé. Dans le premier cas, le système est formé de nodules de petits diamètres alors que pour les copolymères séquencés, les nodules sont

plus gros. Par contre, la stabilité dans le temps de ces derniers est plus forte que celle des petits nodules. Les mêmes auteurs, constatent que l'évolution de la taille des nodules de la phase dispersée EPDM lors du cycle thermomécanique de malaxage et de plastification en extrudeuse était principalement liée aux paramètres de mise en œuvre (vitesse, température...). De ce fait, ils ont pu noter que la taille des nodules évolue en permanence lors du processus de transformation. Pour obtenir de bonnes propriétés à partir d'un mélange de composants chimiquement incompatibles, tel que le système PP/EPDM, il est nécessaire de créer une émulsion stable de nodules d'élastomères noyés dans la matrice PP semi cristalline. Cette condition indispensable implique la présence d'agents interfaciaux en quantité suffisante dans le mélange, mais aussi la formation d'interactions physiques et/ou de liaisons chimiques assurant la continuité à l'interface entre les deux phases.

Pour jouer son rôle, l'agent compatibilisant doit venir se positionner préférentiellement à l'interface entre les phases lors de l'étape d'élaboration afin d'interagir avec les constituants du mélange. Il se produit que les chaînes des agents interfaciaux diffusent dans les phases correspondantes par « affinité thermodynamique ». Dans le cas des polymères incompatibles, le mélange à l'état fondu entraîne la formation d'une morphologie à deux phases. Pour l'évaluation qualitative de l'adhésion, il est possible de distinguer deux cas de figures : si l'adhésion est mauvaise, les particules apparaissent très distinctes de la matrice, et peuvent même être délogées lors de la rupture cryogénique laissant des cavités à la place. Dans le cas inverse, les nodules restent bien immergées (noyées) dans la matrice et il sera difficile de les confondre avec la matrice ; ces particules sont ancrées dans la matrice et peuvent même engendrer la formation d'une « interphase ». **Figure III.15** présente la microscopie du mélange PP/EPDM. L'observation révèle une « morphologie nodulaire » qui est probablement expliqué par la forte « tension superficielle » qui doit être vraisemblablement liée à l'immiscibilité des constituants formant le mélange **Figure III.14**. D'autre part, la morphologie obtenue montre que le mélange non comptabilisé présente un faciès de rupture plus ou moins fragile donnant naissance à des cavités ou des vides formées suite à un arrachement des particules d'élastomère. La répartition des particules d'élastomère dans la matrice polypropylène est hétérogène ; ce qui montre la faible adhésion interfaciale.



**Figure III.14:** Représentation schématique des nodules d'élastomère noyés dans la matrice polypropylène.

Les **Figures III.16-18** montrent les morphologies des mélanges chargés avec 1, 3 et 5% de  $\text{SiO}_2$ . Des zones très agrégées et d'autres et des zones où il y a très peu. Cette mauvaise dispersion est due à la forte tension superficielle des nanocharges qui ont tendance à se regrouper et à former des agrégats de taille plus ou moins importante.

Il est à noter que l'ajout de nanocharges dans le mélange initialement immiscible a entraîné une augmentation de la taille et du nombre des cavités vides correspondant à l'arrachement des nodules. En effet, ces vides provoquent une concentration de contraintes à leur niveau lors de l'application d'une sollicitation et fragilisent ainsi le comportement mécanique du matériau en facilitant l'initiation et la propagation des fissures. Certains auteurs mettent aussi en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les nanocharges fonctionnalisées et la matrice polypropylène de nature apolaire et la nécessité d'introduire un compatibilisant capable d'interagir avec les nanoparticules et la matrice.

Salmah et al. [114], en étudiant les mélanges PP/EPDM/Kaolin, ont observé des variations significatives de la morphologie et de l'ensemble des propriétés mécaniques avec l'introduction d'un agent comptabilisant. La présence du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) engendre une bonne dispersion des constituants et une meilleure adhésion à l'interface PP/EPDM. De ce fait, l'interface constitue le siège, d'importantes interactions entre les constituants du mélange. Le comptabilisant en se localisant à la séparation des phases assure la continuité par inter diffusion des chaînes correspondantes.

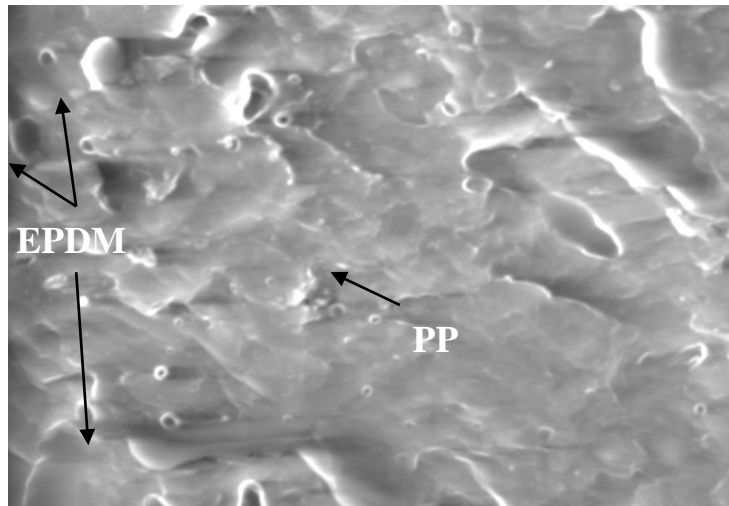


Figure III.15: Morphologie du composite PP/EPDM (x3000)

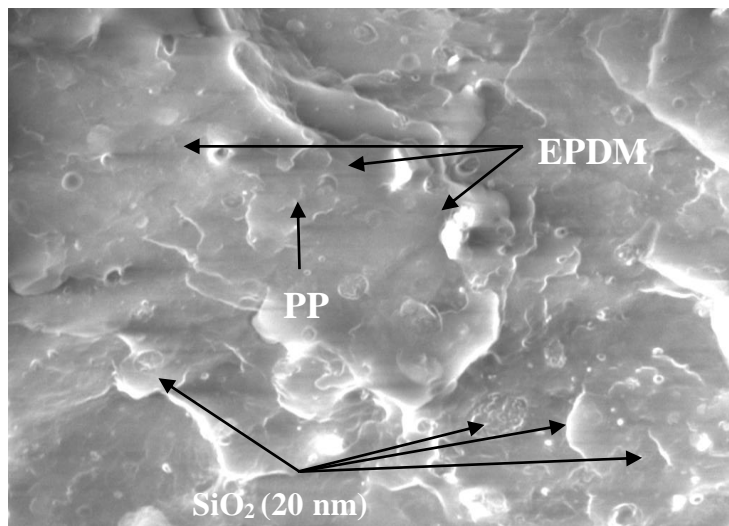
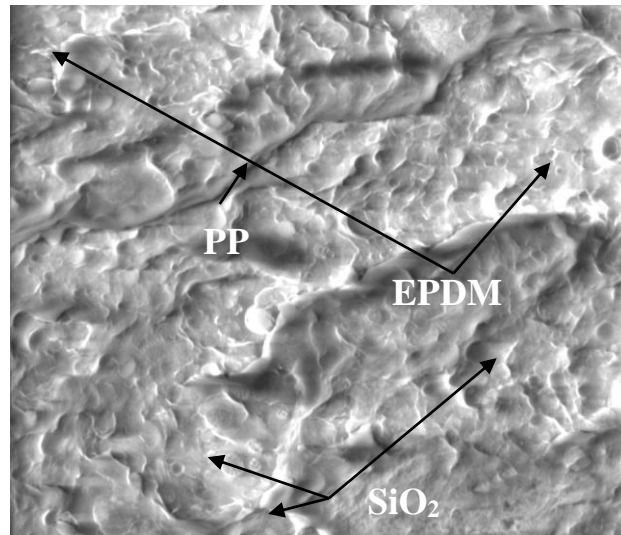
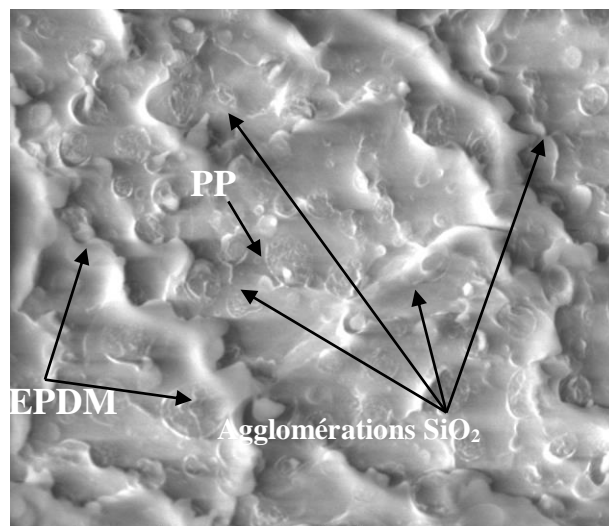


Figure III.16: Morphologie du composite PP/EPDM/1% SiO<sub>2</sub> (x3000)



**Figure III.17:** Morphologie du composite PP/EPDM/3% SiO<sub>2</sub> (x3000)



**Figure III.18:** Morphologie du composite PP/EPDM/5% SiO<sub>2</sub> (x3000)

# **Conclusion Générale**

## *Conclusion générale*

---

### **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**

L'incorporation de particules de taille nanoscopique comme la silice dans les polymères constitue une voie prometteuse car, contrairement au mode de renforcement traditionnel, elle permet, l'accroissement de l'ensemble des propriétés du matériau. Cette amélioration est expliquée par la taille des particules qui influe d'une manière importante sur le comportement global du matériau.

Cependant pour que cette influence soit notable, il est nécessaire de contrôler : la dispersion au sein de la matrice, mais aussi les interactions physico-chimiques développées entre les nanoparticules et le polymère.

L'investigation a porté sur des mélanges binaires constitués d'une phase majoritaire de polypropylène (**PP**) et d'une autre minoritaire d'éthylène-propylène diène monomère (**EPDM**) ainsi qu'une charge de taille néno métrique de  $\text{SiO}_2$  avec des taux variant de 1, 3 et 5%. L'étude des interactions a montré la nécessité de créer un continuum d'interactions depuis la surface des nanoparticules vers la matrice polymère.

Globalement, il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont notoirement très sensibles à l'état de dispersion des particules au sein du mélange mais aussi du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase inorganique et la phase polymère.

L'étude de la structure par IRTF des deux polymères nous a permis de mettre en évidence les groupements caractéristiques des deux polymères à savoir le Polypropylène PP et de l'éthylène-Propylène diène monomère EPDM d'un coté, et l'autre coté le spectre IRTF celui de la silice qui montre les groupements essentiels (silanols et les siloxanes), ce qui confirme la nature des matériaux utilisés dans cette étude.

Les résultats mécaniques en traction et la résistance aux chocs ont été étudiés. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion du la silice  $\text{SiO}_2$  au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale et la phase organique.

L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégagés d'une part, l'influence de l'incorporation de la  $\text{SiO}_2$  nanoscopique sur les propriétés des mélanges sur les propriétés de la région interfaciale.

L'étude des propriétés morphologiques des mélanges renforcés a montré l'état de dispersion de la silice dans le mélange: des agglomérations ont été détectées sur les faciès de rupture des échantillons étudiés surtout avec les taux les plus élevés. Cela est due principalement à la haute tension interfaciale de la charge, ce qui favorise le regroupement de cette dernières le

## ***Conclusion générale***

---

long du cliché, donc la morphologie obtenue dans les composites est étroitement lié aux interactions développées entre les différents constituants du mélange.

A la suite de ce travail, de nombreuses perspectives apparaissent :

Une première perspective concerne le traitement de la charge dans le but de diminuer la tension interfaciale.

Comme future travaux, il serait intéressant d'utiliser des agents de comptabilisation assurant le lien entre les composants de mélange comme le Polypropylène greffé d'anhydride maléique PP-g-MAH, le polypropylène greffé du glycidyle méthacrylate PP-g-GMA ou autres. Pour une caractérisation quantitative et microstructurale des nanocomposites approfondie, il serait intéressant d'utiliser la technique d'analyse par la diffraction des rayons X (**RDX**), **aussi** la technique d'image par microscopie électronique à transmission (**MET**) et la résonance magnétique nucléaire (**RMN**) qui restent des outils intéressants pour étudier les nanocomposites semi-cristallin, en particulier la répartition des phases cristallines au voisinage du renfort.

## Références Bibliographiques :

- [1] BREEN C., PRELE P., BOUCARD S., « Procède d'obtention de matériaux thermoplastiques nanocomposites par exfoliation de particules minérales lamellaires dans une matrice polymère et matériaux nanocomposites obtenus ». In: INPI, Multi base S.A., 0209509, France, 2002, 53.
- [2] FISCHER H. R., GIELEGENS L. H., KOSTER T. P. M., «Nanocomposites from polymers and layered minerals». Acta Polym. 1999, 50, 122-126.
- [3] TURCSANYI B., PUKANZSKY B., TUDS F., «Effect of interfacial interaction on the tensile yield stress of polymer composites ». J. Polym. Mater, 1992, 3, 205-209.
- [4] PUKANSZKY B., «Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/CaCO<sub>3</sub> composites ». New Polymeric Materials, 1992, 3, 205-216.
- [5] DOUFNOUNE R., «Contribution a l'étude du comportement des composites a base de carbonate de calcium modifie superficiellement par des neoalkoxy-titanates». Mémoire de magister génie des Polymères : UFA de Sétif, 1997.
- [6] BOUREMEL C., «Etude du comportement mécanique et morphologique des mélanges a base de PP/PEBD avec une charge minérale». Mémoire de magister génie des Polymères : UFA de Sétif, 2009.
- [7] Devesh Tripathi., « Partical guide to polypropylene », 2002, 1.
- [8] John Scheirs., « Guide to polymeric géomembrane », 2009,151.
- [9] Jean Pierre Mercier., Ernest Maréchal., « Chimie des polymères ». Synthèse ; Réaction ; Dégradation, 1993, 2.
- [10] Jean Paul Bailon., Jean Marie., « des Matériaux », 2000, 549.
- [11] A. Makhloufi., « Cours Généralité sur les polymères », Université Abbess Laghrour, 1.
- [12] Kal.N., « Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge par UV ».Mémoire master génie mécanique : Université Mouloud Mammeri d Tizi-Ouzou, 2014,4.
- [13] Geneviève M-L Dumas., Roger I. Ben Aim., « L'indispensable en polymères », 12.
- [14] Ulf.W.Geddie., « Polymer Physics », 1999, 6.
- [15] Arie Ram., « Fundamentals of Polymer engineering», 1997, 35.

- [16] Nemiche.N., « Synthèse et caractérisation de copolymères séquencés à séquences hydrophiles de poly (1.3-dioxolane), de poly (éthylène glycol) et de poly (N-vinylpyrrolidone). Mémoire de magister chimie: Université d'Oran, 7
- [17] Robert J.Young., Peter A.Lovell., « Introduction to Polymers », 2011, 4.
- [18] Muralisrinivasan Natannia Sunramanian., « Basics of Polymer Chemistry», 2017, 70.
- [19] Sadoun Sofiane., « Contribution a l'Etude expérimentale d'un polyéthylène a haut densité (PEHD) effet de la température et de la vitesse de déformation ».Mémoire de magister physique : Université Badji Mokhtar-Annaba- année 2007, 25-28- 29-30.
- [20] Christophe Chassamieux., Hervé Lefebvre., Sagrario Pascual, « L'indispensable en Polymère », Février 2008, 110.
- [21] J.P.Arlie., « Thermoplastique de Grande Tonnage ». Caractéristique techniques et économique, 1987, 71-73- 77-111
- [22] Cherfa.N., « Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé ».Mémoire de magistère polymère et composition : Université M'Hamed Bougra-Boumrdase, 2007, 17-18-19
- [23] Harutun., G.Karian., « Handbook of polypropylene and polypropylene composites ». Second eddition, revised and expanded, 2009.
- [24] <http://www.inrs.fr>
- [25] Monasse., J.M.Haudin., « Molecular structure of polypropylene homo and copolymers. », 1984, 5-6.
- [26] Mohring P.C., Coville.N.J., « Journal of organometallic chemistry ». Homogeneous group 4 metallocene Ziegler-Natta catalysts: The influence Of cyclopentadienyl-ring substituents, 1994, 1- 2.
- [27] Devesh Tripathi., « Partical guide to Polypropylene », 2002, 5- 9- 10.
- [28] G.Lefebvre., L.Sajus., « Catalyse par complexes de coordination.», 1972, 121.
- [29] Jean P. Mercier., Gérald Zanbelli., Wilfried Kurz., « Introduction à la science des matériaux. », 1999, 107.

- [30] Nicholas P., Cheremisinoff Ph.D., « Handbook of engineering polymeric materials », 1997, 163.
- [31] Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal « Chimie Des Polymères ». Synthèse, Réaction, Dégradation, 1993, 264.
- [32] J.Karger-Kocsis., « Polypropylene Structure » Blends and composites structure and morphology, 1995, 4- 33- 37- 38-39.
- [33] Clive Maire., Teresa Calafut « Polypropylene the definitive user's Guide And databook. »,1998.
- [34] Finizia Auriemma., Giovanni Carlo Alfonso., Claudio De Rosa., « Polymer Crystallization II : form chain microstructure of processing ». 11- 12.
- [35] Mme Khellaf Souhila., « Réticulation, mécanisme, réactionnel, du Polypropylene isotactique réticule », mémoire de doctorat en génie des polymères : Université Ferhat ABBAS –SETIF, 24/06/2012, 11.
- [36] Rainer Schmidt., « Comportement des matériaux, dans les milieux biologique et biotechnologie », 1999, 320.
- [37] Christopher.K., « Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM ».Thèse de doctorat physique-chimie des matériaux : Université Pierre et Marié Curie, 2010,10-27
- [38] J.P.Arlie., « Caoutchoucs synthétiques procédés et données économique », 1980, 11.
- [39] A.Makhlouf., « Etude Physico-chimique du Polypropylène Chargé Par Le Talc ». Mémoire de magister génie des procédés : Université 08 Mai 1945 Guelma, 2009.
- [40] André de Almeida., « Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés TH ».thèse de doctorat : L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2014,19
- [41] Sophie Trachte., « Responsable de matériaux de construction, pour une conception globale de l'architecture soutenable », 2012, 495.
- [42] J.Karger-Kocsis., « Polypropylene Structure ». Blends and Composites. Volume2 copolymer and Blends, 1995, 57.
- [43] Sadhan K.De and Jin R .White. « Rubber Technologists Handbook », 2001, 62.

- [44] M. Bacrns, « Basic Principles In Applied Catalysis », 2004, 422.
- [45] M.BenHassine., « Modélisation du vieillissement Thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonction rétractables à froide ».Thèse de doctorat mécanique-matériaux : L'école nationale supérieure d'arts et métiers, 2013, 11.
- [46] Sina Ebnesajjad., Richard A.Morgan., « Fluoropolymer Additives », 2012, 186.
- [47] S.C.avdar., T. O'zdemirand A. Usanmaz1, « Journal plastic, ruber and composites macromolecular engineering ». Comparative study on mechanical, thermal, viscoelastic and rheological properties of vulcanised EPDM rubber. 2010, volume 39,277.
- [48] Jean-Luc Charvolin, « Conception des pièces plastiques injectées. », 2013, 98.
- [49] Katia Hellal, Ouiza Iddir, « Influence du vieillissement climatique sur les propriétés de l'EPDM utilisé dans l'isolation des câbles MT », mémoire de master : université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 24/09/2017, 39.
- [50] Jérôme Rondin, « Apports des écoulements élongationnels lors de la mise en œuvre de mélanges PP/EPDM réticulés dynamiquement et chargés à base de graphène », thèse doctorat Procédés de Mise en Œuvre et Rhéologie : L'Université de Strasbourg, 19 Décembre 2012, 37.
- [51] Gilles petitet ; Michel Barquines ; « Matériaux caoutchouteux morphologies ». Formulations, adhérence, glissance et usure, 2008, 63.
- [52] Bouguedad Djaffar., « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) » ; mémoire de master génie électrique : Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2009/2010,25
- [53] Farid Lounis., Sadek Rabehi., « Etude des propriétés de l'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère sous la contrainte thermique) », mémoire de master électrotechnique industrielle : Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2014,35
- [54] Philippe.K., Joop.S., « Nanocomposites : Ionic conducting materials and structural spectroscopies », 2008, 204.
- [55] Massinno.G., Guido.K., Alessandro.M., « Sol-gel nanocomposites », 2014, 11-12.

- [56] Joseph H.Koo., « Polymer nanocomposites: Processing, characterization and application », 2006, 9.
- [57] Mohamed.S., « Étude de la Morphologie des Propriétés et de la Durabilité de Nanocomposites à base de Polyamide-11/Halloysite ».Thèse de doctorat chimie et physico-chimie des Matériaux : l'Université de Montpellier, 2016, 22.
- [58] Marie-Claude Martini., « Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie », 2011, 411.
- [59] Amit Singh., Garima Garg., Pk Sharma., « Nanosphers: A novel approach for targeted drug delivery system », 2010, volume 5, 84.
- [60] Klaus Hermann., « Crystallography and surface structure », 2011.
- [61] Belhadj Djamila., « Synthèse Et Caractérisations De Composites Polyethylenedioxyde Thiophène/ Maghnite-Fe ».Mémoire de magistère chimie des polymères : Université d'Oran, 2010,25.
- [62] Vikas. M., « Characterization techniques for polymer nanocomposites. », 2012, 2.
- [63] Heriarivlo.R., « Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques ».Thèse doctorat physique : Université Mohammed V –Rabat-, 2015, 33-34.
- [64] Y.C.Ke., P.Strouve., « Polymer/Layered silicate and nanocomposites. », 2005, 10-21-22-52.
- [65] Pilinio Innocengi., Yuriy L.Zub., Vadim G.Kessler., « Sol-gel methods for materials processing », 2007, 69.
- [66] Boreddy S.R.Reddy., « Advances in diverse industrial application of nanocomposites », 2011, 123.
- [67] Suprakas Sinha Ray., « Clay-containing polymer nanocomposites: Form fundamentals to real application. », 2013, 28
- [68] N.J.Pagano, and Hahn H. T., «Evaluation of composite curing stresses, in composite materials », 1997, vol 317, 67

- [69] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, Article: « Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing. », 2003, vol 28,1549.
- [70] C. K. Kwo., Tong L. I. and J.R. White., « Polymer Engineering and Science », 1996, Vol 36,615
- [71] Debasis Bagchi., Manashi Bagchi., Hiroyoshi Moriyama and Fereidoom Shahidi., « Bio-Nanotechnology » ; A revolution in food, biomedical and health sciences, 2013.
- [72] Stéphane Reculusa., « Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale ».Thèse doctorat Physico-chimie de la matière condensée : L'université Bordeaux I, 2005, 1.
- [73] Nicolas Bosq., « Nanocomposites à matrice polymère : influence de silices nanostructurées sur la cristallisation, la transition vitreuse et les propriétés thermomécaniques ».Thèse doctorat chimie: Université de Nice-Sophia Antipolis – UFR Sciences, 30-38-39
- [74] B.Delmon., J.T.Yates., « Characterization and chemical modification of the silica surface », 1995, vol 93, 3-26.
- [75] Engéne Papirer., Surfactant Science Series Volume 90. « Adsorption on silica surfaces », 2000, 63.
- [76] Bounouar Malika., «Etude de la purification du silicium destiné à la réalisation de cellules photovoltaïques».Mémoire de magister microélectronique : Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 30
- [77] Jean-Pierre Courtin., « L'homme et les lois de la nature précis de culture générale scientifique 2 », 2012, 16.
- [78] Kevin Hefferan., John O'Brien., « Earth Materials »,2010.
- [79] Marton Rosoff., « Nano-surface chemistry », 2001, 654.
- [80] Khan Tawhid Osman, « Soils : Principles, Properties and Mangement », 2013, 98
- [81] Jean-Noël Paquien., « Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice ».Thèse de doctorat matériaux polymères et composites : L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003,28-30-32-33-34-35.

- [82] Pierre Mardaga., « Préserver Les Objets de Son Patrimoine : Précis de conservation preventive », 2001, 23.
- [83] M. Prassas., J. Phalippou, J. Zarzycki., « Monolithicity des gels de silice » : Journal de physique colloques, 1982, vol 43, C9-257.
- [84] Joseph C.Touchstone., « Practice of thin layer chromatography », 3<sup>rd</sup> edition, 1992, 44.
- [85] S. H. Patel. « Surface property modifiers ». In: M. Xanthos."Functional fillers for Plastics". 2nd ed. New Jersey, USA, Wiley-VCH, 2009, 396-397.
- [86] Sumio Sakka., « Sol-Gel Process and Applications ».Handbook of advanced ceramics : Matériels, application, processing and properties : 2<sup>nd</sup> edition, 2013, 885
- [87] Robert Corriu., Nguyen Trong Anh., « Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux », 2008, 54.
- [88] J. Brincker., G.W. Scherer., « Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing ». (1990): Academic Press.
- [89] Deka Moussa Ragueh., « Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts ».Thèse doctorat génie des procédés et de l'environnement : L'université De Toulouse, 2012, page 8-9.
- [90] Haddadi Abderrahim., Chaou Hemza., « effet du mode d'introduction de la nanosilice sur les propriétés des bétons fibres ultra haute performances ».Mémoire de master : Université de M'Hamed Bougara –Boumerdes, 2016 – 2017, 14.
- [91] Harty S.Katz., John V.Milewski., « Handbook Of Fillers Plastics », 1987, 174.
- [92] Nadia Gabsi Wolf., « Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon le procédé Stöber en phase homogène et en émulsion ».Thèse de doctorat L'institut NATIONAL Polytechnique de Lorraine, 2007, 37.
- [93] Lasmi Sofiane., « Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice ».Mémoire magister génie des polymères : L'université de Setife, 2014 ,20.

- [94] Khaled Chettah., « Etude des propriétés physiques des couches minces et des poudres du SiO<sub>2</sub> dopées au Cobalt ».Mémoire magister céramique : Université Constantine1, 2014, 13.
- [95] G.H.Bogush., M. A.Tracy and C.F.Zukoski., « Preparation of monodisperse silica particles : control of size and mass fraction ». Journal of Non-Crystalline Solides 104, 1988, 95.
- [96] Stefan.S., Nora.S., Stefan.G., Frank.G., « Nanotechnology : Technical basics and application, 2008, 26.
- [97] Mariela.A.Agotegary., Veronica L.Lassable., « Silica-Coated magnetic nanoparticles an insight into targeted drug delivery and toxicology. », 2017, 40.
- [98] Seyda Bucak., Deniz Rende., « Colloid and surface chemistry : a laboratory guide for exploration of the nanoworld », 2014.
- [99] Manuel E.Brito., Hua-Taylin., Kevin Plucknett., « Silicon-Based structural ceramics for the new millennium », 2003, vol 142, 48.
- [100] Louis-Philippe de Serres., « Adsorption des contaminants de l'eau blanche sur des silices colloïdales ». Mémoire présenté à l'Université du Québec à Trois-Rivières, 2007, 37.
- [101] C.Jeffrey Brinker., George w.scherer. « Sol-Gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing », 1990, 621.
- [102] Engéne Papirer., « Adsorption on silica surfaces. », 2000, 211.
- [103] Esther Forgács., Tibor Cserhàti., « Molecular Basis Of Chromatographic Separation. », 1997, 122.
- [104] D.D.Dunnom ; « Health Effects Of Synthetic Silica Particulates », 1981, 7.
- [105] Jancar J., Diabselmo A., Dibenetto A., Kucera J. « Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene». Polymer, 1993, 34, 1684-1694.
- [106] Nicholais.L., Narkis.M., « Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-Ray diffraction: a comparative study». Polym. Eng. Sci. 1971, 11, 194-198 in : REYNAUD E., « Etude des relations structure-proprietes mecaniques des thermoplastiques renforces par des particules inorganiques nanoscopiques ». Thèse matériaux: Villeurbanne, 2000.
- [107] Pukanszky B., Fekete B. «Particle break-up and coalescence in heterogeneous PP/EPDM blends: effect of particle size on some mechanical properties». Plastics, Rubber and composites processing and applications, 1991, 15, 31-38.
- [108] Dubnicova I. L., Muravin D. K., Oshmyan V. G., «Polymer/Filler interactions». J. Polym. Sci., 1998, 37, 150-173.

- [109] MURAVIN L., TOBIN N. R., «Mechanical properties of filled polymers». J. Appl. Polym. Sci., 1999, 9, 2985-2993
- [110] Colbeaux A., « Compatibilisation des mélanges polypropylène/polyéthylène par extrusion réactive». Thèse matériaux: INSA de Lyon, 2001.
- [111] ZHANG L., LI C., RUI HUANG R. «Toughness mechanism of polypropylene/elastomer/filler composites», J. Polym. Sc., Polym. Phys. 2005, 43, 1113-1123.
- [112] MNIF N., «Elaboration et caractérisation de mélanges complexe à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicule hors usage ».Thèse de Doctorat : INSA-Lyon, 2008, 45-76.
- [113] Kim I., Kang P. S., HA C. S., «Efficient graft-from functionalization of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) dissolved in hexane». Reactive and Functional Polymers, 2005, 64, 151-156.
- [114] Salmah H., Ruzaidi C. M., Supri A. G., «Compatibilisation of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer/kaolin composites: the effect of maleic anhydride-grafted polypropylene, »Adv. Polym. Tech., 2009, 20, 99-107.

## Résumé

Le but de ce mémoire est d'étudier un système nano composé de Polypropylène (PP) et d'Ethylène-Propylène-Diène-Monomère (EPDM). Le choix de ces deux polymères est voulu d'une part des caractéristiques de facilité de transformabilité conférée au polypropylène et les avantages que peuvent apporter les particules de caoutchoucs d'EPDM surtout sur en terme de ductilité. Pour avoir un matériau qui présente à la fois une ductilité (ajout d'EPDM) et de rigidité; des particules nanométriques de silice  $\text{SiO}_2$  sont ajoutées au taux 1,3 et 5%. L'analyse spectroscopique IRTF nous a permis de confirmer les différents groupements présents sur la surface de nos matériaux. La taille nanométrique de la charge est un facteur important dans la dispersion de la charge au sein de la matrice et par conséquent l'amélioration de certaines propriétés. Les résultats des issues des propriétés mécaniques ont révélés, l'augmentation du module Young et de la contrainte à la rupture suite à l'ajout de la charge, la résistance au choc est améliorée par l'introduction d'EPDM et diminuée par l'incorporation de la silice. L'étude de la morphologie est étroitement liée aux interactions développées entre les différents constituants du mélange.

**Mots clés:** Polypropylène, Ethylène-Propylène-Diène-Monomère, silice, nanocomposites

## Abstract

The main of this work is to study a nano system composed of Polypropylene (PP) and Ethylene-Propylene-Diene-Monomer (EPDM). The choice of these two polymers is intended on the one hand from the characteristics of ease of processability conferred on the polypropylene and the advantages which the EPDM rubber particles can provide, especially in terms of ductility. To have a material that has both ductility (addition of EPDM) and rigidity; nanometric particles of silica  $\text{SiO}_2$  are added at the rate of 1.3 and 5%. The IRTF spectroscopic analysis allowed us to confirm the different groups present on the surface of our materials. The nanometric size of the filler is an important factor in the dispersion of the filler within the matrix and therefore the improvement of certain properties. The results of the results of the mechanical properties revealed, the increase of the Young modulus and the tensile stress following the addition of the load, the impact resistance is improved by the introduction of EPDM and decreased by the incorporation of silica. The study of morphology is closely linked to the interactions developed between the different constituents of the mixture.

**Key words:** Polypropylen, Ethylen-Propylen-Monomer-Dien, silica, nanocomposites

## ملخص :

الهدف من هذه الرسالة هو دراسة نظام النانو المكون من مادة البولي بروبيلين (PP) والإيثيلين - البروبيلين - دين - مونومر (EPDM). يُقصد باختيار هذين البولي مارين من ناحية خصائص سهولة المعالجة الممنوحة للبولي بروبيلين والمزايا التي يمكن أن توفرها جزيئات المطاط EPDM ، خاصة من حيث الليونة. للحصول على مادة لها ليونة (إضافة EPDM). وصلابة ؛ تمت إضافة جسيمات نانومترية من السيليكا  $\text{SiO}_2$  بمعدل 1.3 و 5 ٪. سمح لنا التحليل الطيفي لـ تم الكشف عن نتائج الخواص الميكانيكية ، وزيادة معامل يونغ وضغط الشد بعد إضافة الحمل ، وتحسين مقاومة الصدمات من خلال إدخال EPDM وانخفاضها بواسطة دمج السيليكا. ترتبط دراسة التشكل ارتباطاً وثيقاً بالتفاعلات المطورة بين المكونات المختلفة للخليط

**الكلمات الرئيسية:** البولي بروبيلين ، الأثيلين-البروبيلين-دين-مونومر والسيليكا ، مركبات النانو.