

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES & DE LA
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE
INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. :

Mémoire

Présenté par :

Laiche Latifa

Cherirou Souad

Pour obtenir le diplôme de **MASTER (LMD)**

OPTION : Génie des Procédés et Environnement

Thème

**Effet de l'incorporation des particules rigides
sur les propriétés d'un mélange polypropylène /
polyamide66.**

Devant le jury :

Mr. Azzedine Makhlouf

Président

U.A.L.K

Mr. Abd essalem Makhloufi

Examineur

U.A.L.K

Mr. Safi Eddine Bahlouli

Rapporteur

U.A.L.K

Année universitaire : 2018 – 2019

Remerciements

Ce thème a été proposé de Dr S.BAHLLOULI

Ainsi je tiens à remercier Dr.S.BAHLLOULI à l'université de Khanchela pour son soutien et ses précieux conseils afin de mener à terme ce mémoire.

Je tiens également à remercier :

Dr, Azzedine Makhlouf l'Université Abbes Laghror Khanchela d'avoir accepté de présider le jury ;

Dr, Abd ESSalam Makhloufi l'Université Abbes Laghror Khanchela d'avoir accepté d'être membre de jury.

Je tiens à remercier toute la promotion de Master, Romaiassa, Ahlem , SANA...pour les moments agréables qu'on a passé ensemble.

Je remercie ma famille mon chère père, ma mère, mes frères ; et messoeurs pour le soutien et l'encouragement pendant ces années.

*Merci à **Khaled** mon marié mon meilleur ami pour son amour, son soutien et ses encouragements, merci du fond du cœur.*

Je remercie toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Latifa

Dédicace

À nos parents

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien
et leurs prières tout au long de nos études.*

À nos Frères et ma sœur

À tous les amis et les camarades ...

À tous nous dédions Ce travail

SOMMAIRE

| <i>TITRE</i> | <i>PAGES</i> |
|---|--------------|
| LISTE DES FIGURES | IV |
| LISTE DES TABLEAUX | VI |
| <i>Chapitre I : Généralités sur les polymères</i> | |
| INTRODUCTION GENERALE | 2 |
| <i>CHAPITRE I « Généralités sur les Polymères »</i> | 5 |
| I-1. Introduction | 5 |
| I-2. Polymère | 5 |
| I-3. Classification des polymères organiques | 6 |
| I-3-1. Les polymères linéaires (ou monodimensionnels) | 6 |
| I-3-2. Les polymères ramifiés (ou bidimensionnels) | 7 |
| I-3-3. Les polymères réticulés (ou tridimensionnels) | 7 |
| I-3-4. Polymères amorphes et polymères cristallisés | 7 |
| I-4. Propriétés optiques des polymères | 8 |
| II- Historique des polyamides | 8 |
| II-1- <i>POLYAMIDES</i> | 9 |
| II-2- <i>Le polyamide 6,6 (PA66)</i> | 10 |
| II-3- <i>MATERIAU PA 6,6</i> | 11 |
| II-4- <i>Application aux polyamides aliphatiques</i> | 12 |
| III- <i>LEPOLYPROPYLENE</i> | 14 |
| III-1- <i>Introduction</i> | 14 |
| III-2- <i>Présentation du polypropylène</i> | 15 |
| III-3- <i>Structure</i> | 16 |
| IV- <i>Les mélanges de polymères : Généralités</i> | 18 |
| IV-1- <i>Importance des mélanges de polymères</i> | 18 |
| IV-2- <i>Comment concevoir un mélange de polymères?</i> | 19 |
| IV-3- <i>Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères</i> | 20 |
| IV-4- <i>Morphologie des mélanges de polymères</i> | 20 |
| <i>Conclusion</i> | 22 |
| <i>Chapitre II : carbonate de calcium</i> | |
| INTRODUCTION | 23 |
| 1. Le carbonate de calcium | 23 |



| | |
|--|----|
| I.1. Structure et propriétés des carbonates de calcium | 23 |
| I.1.1. Formes anhydres: | 24 |
| I.1.2. Formes hydratés | 25 |
| 1. Carbonate de calcium monohydraté | 25 |
| 2. Carbonate de calcium amorphe: | 25 |
| 3. Carbonate de calcium hexahydraté | 26 |
| I.2. Procédé de fabrication de carbonate de calcium | 26 |
| I.3. Procédés de synthèse du carbonate de calcium | 27 |
| I.3.1. Procédé par sélection | 27 |
| I.3.2. Procédé par coprécipitation | 28 |
| I.3.3. Procédé par émulsion | 28 |
| I.3.4. Procédé par recombinaison | 28 |
| I.3.5. Procédé par double décomposition | 28 |
| I.4. Traitements de surface du carbonate de calcium | 28 |
| I.4.1. Traitements de surface non réactifs | 29 |
| I.4.2. Traitements de surface réactifs | 31 |
| II. Nanocomposites polymère/carbonate de calcium | 32 |
| II.1. Principes d'élaboration des nano composites | 32 |
| II.1.1. Élaboration en voie fondu | 32 |
| II.1.2. Élaboration en solution | 33 |
| II.1.3. Polymérisation in situ | 33 |
| II.2. Effet des charges sur les propriétés du matériau | 33 |
| II.2.1 Effets sur les propriétés mécaniques | 34 |
| II.2.2. Effets sur la tenue thermique du polymère : température de dégradation | 34 |
| II.2.3. Effets sur la morphologie de la matrice polymère | 34 |
| II.3. Applications : | 35 |
| Conclusion | 36 |
| <i>Chapitre III : partie expérimentale</i> | |
| I. Matériaux | 38 |
| I.1. Polypropylène | 38 |
| I.2. Polyamide 66 | 38 |
| I.3. Carbonate de calcium CaCO ₃ | 38 |

| | |
|--|----|
| I.4. Acide stéarique | 38 |
| II.Traitement de surface de la charge par l'acide stéarique | 39 |
| II.1.Préparation des mélanges | 40 |
| II.2.Caractérisation des mélanges | 42 |
| II.2.1.Propriétés rhéologiques | 42 |
| II.2.1.1.Indice de fluidité à l'état fondu (MFI) | 42 |
| II.2.2.Propriétés mécaniques | 42 |
| II.2.2.1.Résistance aux chocs | 42 |
| II.2.2.2.Essai de traction | 43 |
| II.2.2.3.Propriétés spectroscopique IRTF | 43 |
| <i>Chapitre VI:</i> | |
| III.Résultats et discussions | 46 |
| III.1.Infra rouge à transformer de fourrier | 46 |
| III.1.1. Identification du spectre de polypropylène vierge | 46 |
| III.1.2. Identification du spectre de polyamide 66 | 46 |
| III.1.3. Identification du spectre de polypropylène/polyamide 66 | 47 |
| III.1.4. Identification du spectre de carbonate de calcium CaCO ₃ | 47 |
| III.2.Etude des propriétés mécanique | 48 |
| III.2.1.Etude des propriétés en traction | 48 |
| III.2.2.Résistance aux chocs | 53 |
| III.2.3.Etude des propriétés rhéologiques | 55 |
| III.3.Indice de fluidité MFI | 55 |
| <i>COCLUSION GENERALE</i> | |
| | 59 |

TABLE DES FIGURES

| TITRE | PAGES |
|---|-----------|
| Chapitre I: | |
| <i>Figure I-1 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé)</i> | 6 |
| <i>Figure I-2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)</i> | 7 |
| <i>Figure I-3: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes</i> | 7 |
| <i>Figure I-4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristal</i> | 8 |
| <i>Figure I-5 : Structure chimique du PA 6,6</i> | 10 |
| <i>Figure I-6: Motif élémentaire du polyamide 6,6</i> | 10 |
| <i>Figure I-7: Liaisons hydrogène entre plusieurs chaînes de polyamide 6,6</i> | 11 |
| <i>Figure I-8: Mécanisme de dégradation thermo-oxydative du polyamide 6</i> | 14 |
| <i>Figure I-9: structure chimique du polypropylène</i> | 16 |
| <i>Figure I-10: Différentes morphologies dans les mlanges de polymres</i> | 20 |
| Chapitre II : | |
| Figure II-1: roches naturelles pour l'exploitation du carbonate de calcium | 23 |
| Figure II-2: Photographies représentant les cristaux d'Aragonite, de Calcite et de dolomie | 24 |
| Figure II-3: Formule chimique de l'acide stéarique | 29 |
| Figure II-4: Schéma de la procédure d'enrobage de CCP par un stéarate de sodium | 30 |
| Figure II-5: Schémas illustrant selon Thomas et Fekete, le traitement de surface d'un CaCO₃ par un acide gras | 31 |
| Figure II-6: Formule développée d'un organotrialkoxysilane | 32 |
| Figure II-7: Schéma de préparation d'un nanocomposite à base de carbonate de calcium par polymérisation in situ | 33 |
| Chapitre III: | |
| Figure III-1: Structure chimique de l'acide stéarique | 39 |
| Figure III-2: Organigramme de traitement de carbonate de calcium par l'acide stéarique | 39 |
| Figure III-3: Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives | 40 |
| Figure III-4: Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges | 41 |
| Figure III-5 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité. | 42 |
| Chapitre VI: | |
| Figure VI-1: Spectre IRTF de polypropylène vierge | 46 |
| Figure VI-2 : le spectre Infrarouge du Polyamide 66 | 47 |
| Figure VI-3: le spectre Infrarouge du PP/PA 66 | 47 |
| Figure VI-4 : le spectre Infrarouge du (-) CaCO₃ vierge, (-) CaCO₃ traitée par | 48 |

| | |
|--|-----------|
| l'acide téarique | |
| Figure VI-5 : variation du module en fonction des systèmes : PP, PA66, PP/PA66 | 49 |
| Figure VI-6 : variation du module en fonction des systèmes : PP /PA66/1% CaCO ₃ N TRT, PP/PA66/3% CaCO ₃ N TRT, PP/PA66/5% CaCO ₃ N TRT | 50 |
| Figure VI-7 : variation du module en fonction des systèmes : PP/PA66/1% CaCO ₃ TRT, PP/PA66/3% CaCO ₃ TRT, PP/PA66/5% CaCO ₃ TRT | 50 |
| Figure VI-8 : variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-) en fonction des systèmes : PP, PA66, PP/PA66 | 52 |
| Figure VI-9 : variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-) en fonction des systèmes : PP/PA66/1%CaCO ₃ NTRT, PP/PA66/3%CaCO ₃ NTRT, PP/PA66/5%CaCO ₃ NTRT | 52 |
| Figure VI-10 : variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-) en fonction des systèmes : PP/PA66/1%CaCO ₃ TRT, PP/PA66/3%CaCO ₃ TRT, PP/PA66/5%CaCO ₃ TRT | 52 |
| Figure VI-11 : variation du résistance aux chocs en fonction des systèmes : PP, PA66, PP/PA66 | 54 |
| Figure VI-12 : variation du résistance aux chocs en fonction des systèmes : PP/PA66/1%CaCO ₃ NTRT, PP/PA66/3%CaCO ₃ NTRT, PP/PA66/5%CaCO ₃ NTRT | 54 |
| Figure VI-13 : variation du résistance aux chocs en fonction des systèmes : PP/PA66/1%CaCO ₃ TRT, PP/PA66/3%CaCO ₃ TRT, PP/PA66/5%CaCO ₃ TRT | 54 |
| Figure VI-14 : variation de l'indice de fluidité en fonction des systèmes : PP, PA66, PP/PA66 | 56 |
| Figure VI-15 : variation du indice de fluidité en fonction des systèmes : PP/PA66/1%CaCO ₃ NTRT, PP/PA66/3%CaCO ₃ NTRT, PP/PA66/5%CaCO ₃ NTRT | 56 |
| Figure VI-16 : variation du indice de fluidité en fonction des systèmes : PP/PA66/1%CaCO ₃ TRT, PP/PA66/3%CaCO ₃ TRT, PP/PA66/5%CaCO ₃ TRT | 56 |

LISTE DES TABLEAUX

| <i>TITRE</i> | <i>PAGE</i> |
|--|-------------|
| <i>Chapitre I:</i> | |
| <i>Tableau I-1 : Principaux éléments chimiques des polymères synthétiques</i> | <i>5</i> |
| <i>Tableau I-2 : Principales caractéristiques des granulés de PA 6,6</i> | <i>12</i> |
| <i>Tableau I-3 : caractéristiques techniques du PA6</i> | <i>14</i> |
| <i>Tableau I-4 : Propriétés au choc en fonction de l'indice de fluidité pour différents polypropylènes</i> | <i>17</i> |
| <i>Tableau I-5 : Les principales propriétés et le coût relatif de quelques polymères commercialisés</i> | <i>17</i> |
| <i>Tableau I-6 : Propriétés ciblées par le mélange des polymères</i> | <i>19</i> |
| <i>Tableau I-7: Avantages et inconvénients des mélanges</i> | <i>20</i> |
| <i>Chapitre II :</i> | |
| <i>Tableau II_1 : principales propriétés de la calcite et de l'aragonite</i> | <i>25</i> |
| <i>Tableau II_2 : principales propriétés de la calcite et de l'aragonite.</i> | <i>26</i> |
| <i>Chapitre III :</i> | |
| <i>Tableau III-1: Caractéristiques de l'acide stéarique</i> | <i>39</i> |
| <i>Chapitre VI:</i> | |
| <i>Tableau VI-1: variation du module en fonction des Mélanges</i> | <i>50</i> |
| <i>Tableau VI-2: variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-) en fonction des Mélanges</i> | <i>53</i> |
| <i>Tableau VI-3: variation de la résistance aux chocs en fonction des Mélanges</i> | <i>55</i> |
| <i>Tableau VI-4: variation de l'indice de fluidité en fonction des Mélanges</i> | <i>57</i> |

Introduction

Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

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

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

Or, si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas évidente : la réalisation de mélanges est un processus complexe. En effet, la non miscibilité des polymères entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Heureusement, on sait aujourd'hui qu'il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité pour obtenir d'excellentes propriétés ; au contraire une démixtion et une morphologie biphasique contrôlées peuvent être à l'origine de synergies surprenantes [1].

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété donnée de la matrice, comme par exemple la résistance au choc (cas du polypropylène/élastomères). Actuellement, de nouveaux enjeux se développent tels que la réduction des coûts, la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût, la facilité de transformation et la 2 diminution des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, résistance mécanique ou chimique) [2].

Les mélanges polypropylène-polyamide (PP/PA) ont reçu beaucoup d'attention ces dix dernières années. En effet de part leur formulation qui réunis les propriétés thermomécaniques (résistance au choc, tenue thermique, etc.) des polyamides et leurs insensibilité à un environnement humide, et une facilité de fabrication aisée par la présence du polypropylène (il confère une certaine souplesse). Cependant et vu le caractère incompatible des deux composés résultant de la différence de leur polarité et ainsi de leurs structure cristalline.

Introduction Générale

Ces dernières années, un fort engouement est apparu quant au développement de matériaux polymères à renforts nanométriques, appelés nano-composites. Cette classe de matériaux peut être décrite comme une dispersion ultrafine de charges, présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, dans un milieu polymère. Différents types de particules, de nature et de facteur de forme variés, peuvent ainsi être incorporés aux matrices polymères. Ce sont généralement des particules inorganiques, comme des charges minérales. Parmi les charges inorganiques utilisées, le carbonate de calcium de taille nanométrique est déjà largement employé pour ajuster les propriétés rhéologiques ou d'écoulement de formulations. Néanmoins, encore peu d'études ont été réalisées sur les propriétés physiques de composites à base de CCP.

L'objectif de cette thèse est de renforcer les propriétés particulières d'un mélange PP/PA66 pour un emploi donné sans que cela n'entraîne une baisse trop importante des autres caractéristiques d'une part, et d'autre part démontrer par des combinaisons spécifiques entre charge et polymère permettaient de combler les défauts technologiques.

Pour ce travail de notre thèse se divise en quatre grands chapitres:

Le premier est une bibliographie sur les polymères, les mélanges des polymères ainsi qu'une représentation des deux polymères qui forment notre matrice à savoir le polypropylène et le polyamide 66;

Le deuxième chapitre consacré à une bibliographie sur la charge (renfort) qui est le carbonate de calcium ;

Le troisième chapitre traite d'une façon détaillée les matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation;

Le quatrième chapitre est consacré aux différents résultats trouvés avec des discussions.

Chapitre I :
Généralités sur les
Matériaux Polymères

I-1 Introduction

Les polymères trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, cela grâce à leurs propriétés physico-chimiques importantes.

De ce fait, connaître leurs structures conformationnelles et configurationnelles, leurs propriétés physico-chimiques rend leur utilisation plus efficace. Le but de ce chapitre est d'expliquer la physico-chimie des polymères. Nous détaillerons l'aspect structural et conformationnel, leurs classifications ainsi que leurs domaines d'applications.

I-2 Polymère

Polymère est un mot qui vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » partie. C'est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), relié les uns aux autres par des liaisons covalentes [3]. Les polymères forment un corps qui peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante. Un polymère peut être naturel (ex.: polysaccharides, ADN), obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (ex.: méthyl cellulose), ou bien entièrement synthétisé par voie chimique (ex.: polystyrène, polyisoprène) par une réaction de polymérisation. L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et réticulés [4].

La grande majorité des polymères est formée à partir de seulement 9 éléments chimiques, répertoriés au **tableau I.1**.

Tableau I.1 : Principaux éléments chimiques des polymères synthétiques [5].

| Élément | Masse Atomique | Symbole | Valence | Rayon de Van der Waals (Å) |
|----------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| Hydrogène | 1 | H | 1 | 1.2 |
| Carbone | 12 | C | 2, 3 ou 4 | 1.7 |
| Azote | 14 | N | 3 ou 5 | 1.55 |
| Oxygène | 16 | O | 2 | 1.5 |
| Fluor | 19 | F | 1 | 1.47 |
| Silicium | 28 | Si | 4 | 2.1 |
| Phosphore | 31 | P | 3 ou 5 | 1.8 |
| Soufre | 32 | S | 2, 4 ou 6 | 1.8 |
| Chlore | 35.5 | Cl | 1, 3, 5 ou 7 | 1.75 |

I-3. Classification des polymères organiques

Il existe plusieurs critères [4] permettant de classer les macromolécules tels que :

- L'origine des polymères
 - ❖ Naturels ;
 - ❖ Artificiels : obtenus par modification chimique de polymères naturels ;
 - ❖ Synthétiques : obtenus par polymérisation de molécules monomères ;
- Domaine d'application
 - ❖ Grande diffusion (polymères de commodité) ;
 - ❖ Polymères techniques : les polymères substituant les matériaux traditionnels ;
 - ❖ Polymères spéciaux : destinés pour des applications particulières (ex. les polymères conducteurs) ;
- Selon leur structure: Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [6].

I-3-1. Les polymères linéaires (ou monodimensionnels) :

- ❖ En plus des liaisons covalentes, les chaînes de monomères sont aussi reliées entre elles par des ponts hydrogènes ou des liaisons de Van der Waals. Ces liaisons secondaires assurent la stabilité du polymère et lui confèrent une certaine rigidité. Sous l'effet d'une température élevée le polymère acquiert le comportement d'un liquide visqueux, en parle alors d'une température de transition vitreuse, qui marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La **figure I.4** donne différents exemples de polymères linéaires [7]. Il faut souligner que l'appellation « polymère linéaire » ne signifie pas que les groupes unitaires de la chaîne soient alignés, en effet, ils peuvent être: en zig-zag, en hélice simple ou double ou bien en pelote.

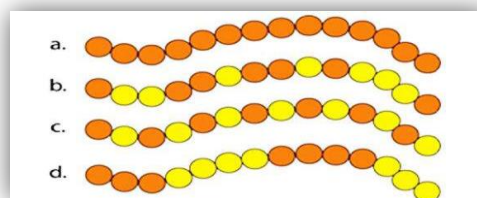


Figure I.1 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé).

I-3-2. Les polymères ramifiés (ou bidimensionnels)

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (**figure I-2**). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [7].

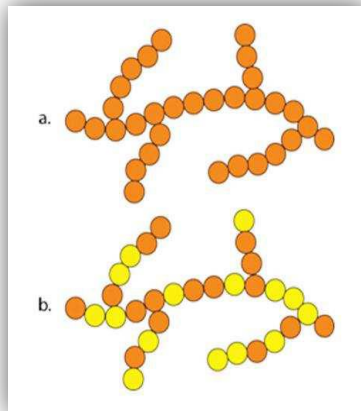


Figure I-2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

I-3-3. Les polymères réticulés (ou tridimensionnels)

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace, au cours d'une polymérisation de polymères linéaires, qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel[7] (**voir figure I-3**).

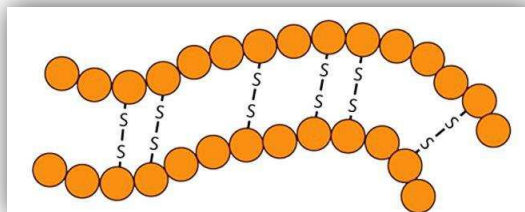


Figure I.3: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

I-3-4. Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. L'étude de la diffraction des rayons X montre que certains polymères comportent des régions où les chaînes sont ordonnées (cristallites).

Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent coexister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline comme le montre la **figure I-4**[7].

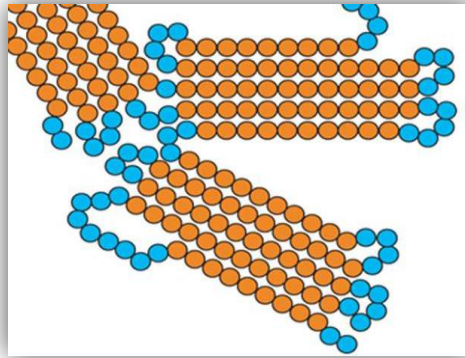


Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

I-4. Propriétés optiques des polymères

Les matériaux polymères, à quelques rares exceptions, sont des milieux transparents dans le domaine visible [8]. Ceci s'explique par :

- Ces matériaux ne possèdent pas d'électrons libres (à l'exception des polymères conjugués et dopés).
- La contribution de la polarisation ionique est négligeable.
- La principale contribution provient de la polarisation électronique.

De plus ces matériaux sont isotropes à l'échelle de la longueur d'onde, si bien qu'ils se comportent comme des matériaux non biréfringents. Pour un matériau homogène et isotrope, (ex. un polymère amorphe non orienté) l'origine de l'absorption de rayonnement dans le domaine visible provient d'une part d'un phénomène de diffusion élastique provoqué par les fluctuations spatiales de densité (donc d'indice de réfraction) existant dans les structures non cristallines et d'autre part des modes propres de vibrations moléculaires [8].

II- Historique des polyamides

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6,6 (PA 6,6) et le polyamide 6 (PA 6) pour des raisons historiques.

La première synthèse du poly (ϵ -caproamide) a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans les années 1930 que la recherche de voies de synthèse des polyamides a réellement suscité de l'intérêt. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillaient parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques filables [9].

Aux États-Unis, chez Dupont de Nemours, les travaux de W.H. Carothers aboutirent au dépôt de nombreux brevets concernant la synthèse de polyamides à base d'acides aminés

aliphatiques et en particulier en 1936, avec la mise au point du polyamide 6,6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine [9]. En Allemagne chez IG Farbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du polyamide 6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame, en présence d'une faible quantité d'eau [9].

Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la seconde guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires, notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes a été lancée. Dès octobre 1939, le nylon (désignation commerciale du PA 6,6) faisait son apparition sur le marché américain, suivi en 1940 par le PA6 sur le marché allemand.

Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des polyamides 6 et 6,6 à des domaines autres que textiles, s'est opérée. Retrouvé notamment dans la fabrication de :

- Mono filaments pour pinceaux, brosses et filtres industriels ;
- Pièces moulées en substitution des métaux et des résines thermodurcissables ;
- Pièces extrudées sous forme de films, de feuilles, de tubes et de tuyaux ;
- Adhésifs thermofusibles ;
- Poudres pour revêtements de pièces métalliques.

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques.

II-1-POLYAMIDES

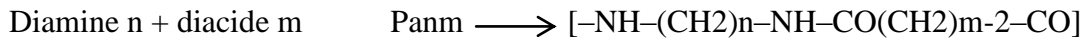
Les polyamides sont des polymères de formule chimique générale $\text{NH}-(\text{X})_i-\text{NH}-\text{CO}-(\text{X})_j-\text{CO}$ où $\text{X} = \text{CH}_2$ si le polyamide est aliphatique, et $\text{X} = \text{si } \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ le polyamide est aromatique. Ils contiennent des groupes amides ($-\text{NH}-\text{CO}-$) qui assurent la liaison entre les unités de répétition [10]. Depuis leur découverte par Carothers *et al.* Au début des années 30, les polyamides sont l'une des familles de polymères les plus utilisées dans l'industrie. Brevetés et commercialisés par du Pont sous le nom de « nylon », les polyamides aliphatiques ont été les premiers polymères synthétiques.

Les polyamides représentent approximativement 4% de la consommation totale des polymères. Le PA 6 et le PA 6,6 représentent environ 54% et 36% respectivement de la consommation totale des polyamides [11].

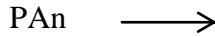
La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un diacide carboxylique (noté A) avec

une diamine(B) (enchainement de type AABB), soit par polyaddition, après ouverture du cycle, du lactame (type AB).

Type AABB

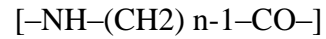


aminoacide n



Type AB

lactame n



Les polyamides sont identifiés au moyen de deux indices n et m. Le premier indice correspond au nombre de carbones dans la diamine, alors que le deuxième au nombre de carbones dans le diacide. Lorsqu'il s'agit de polyamides aromatiques dérivés des acides isophthaliques et téréphtaliques, un I ou un T est rajouté au niveau du deuxième indice.

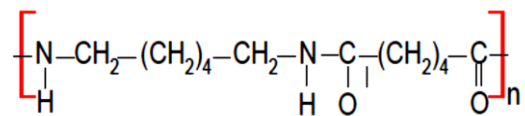


Figure I-5 : Structure chimique du PA 6,6.

Presque 75% des polyamides sont utilisés comme fibres et environ 15% sont utilisés comme thermoplastiques techniques dans les différents secteurs industriels [12].

II-2- Le polyamide 6,6 (PA66)

La résine polyamide étudiée est un polymère thermoplastique semi-cristallin dont le motif élémentaire est présenté sur la Figure I-6.

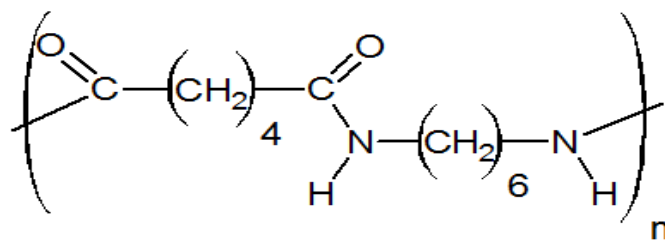


Figure I-6: Motif élémentaire du polyamide 6,6.[12]

La phase cristalline du polyamide 6,6 est due à la formation de liaisons hydrogène entre le groupe N-H d'une chaîne et le doublet non-liant du groupe C=O de la chaîne en vis-à-vis (Figure I.7).

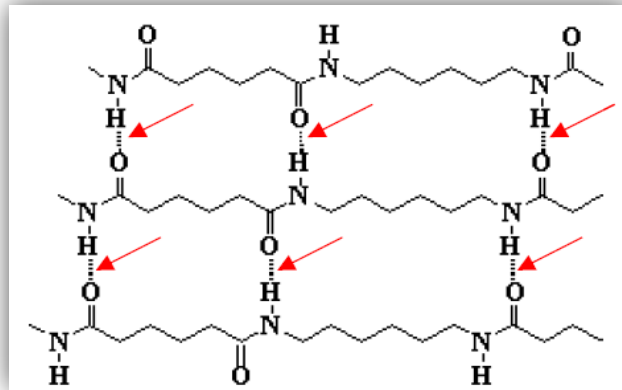


Figure I-7: Liaisons hydrogène entre plusieurs chaînes de polyamide 6,6 [12].

La densité de la résine a été mesurée avec une balance SARTORIUS haute précision (10-5 g), en utilisant l'équation 1.1, basée sur la poussée d'Archimède :

$$D = D_{air} + \frac{M_a \times D_{eau}}{A \times (M_a - M_e)}$$

Où :

D : densité de l'échantillon ;

M_a : masse du solide dans l'air ;

M_e : masse du solide dans l'eau ;

d_{air} : densité de l'air ;

d_{eau} : densité de l'eau ;

A : terme correctif prenant en compte la poussée d'Archimède exercée sur le montage.

La masse volumique ainsi mesurée pour la résine polyamide 6,6 est de $1133 \pm 5 \text{ kg/m}^3$.

II-3- MATERIAU PA 6,6

L'étude a été réalisée sur un PA 6,6 pur, c'est-à-dire sans charge ni stabilisant, fourni par la société Rhodia sous forme de granulés. Les principales caractéristiques de ce matériau sont rapportées au **Tableau 2-1**. Elles ont été déterminées par diverses techniques d'analyse : la calorimétrie différentielle (DSC), la rhéométrie à l'état fondu et la densimétrie.

Tableau I-2 : Principales caractéristiques des granulés de PA 6,6

| | |
|--------------------------------------|----------------------------|
| Température de fusion (Tf) | 265°C |
| Taux de cristallinité (XC) | 40% |
| Masse molaire moyenne en poids (MW) | 37,3 kg.mol ⁻¹ |
| Masse molaire moyenne en nombre (Mn) | 18,65 kg.mol ⁻¹ |
| Masse volumique (ρ) | 1,14 kg.m ⁻³ |

II-4- Application aux polyamides aliphatiques

Pour les polyamides aliphatiques, la liaison C-H des groupements méthylène voisins de l'azote sont les liens les plus faibles, donc la plupart des réactions d'oxydation procèdent sur ces carbones.

Les hydro peroxydés obtenus par oxydation peuvent se décomposer, ce qui mène à des radicaux alcoxy qui peuvent soustraire un atome d'hydrogène et donner des alcools instables,

ces derniers se décomposent en amides primaires et aldéhydes par β- scission.

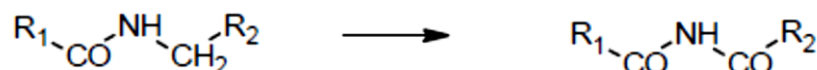
Ces réactions ont comme conséquence une diminution du poids moléculaire et une réduction des propriétés mécaniques.

Pour le PA6, le radical alcoxy N-alkyl amide produit un composé hydroxyle instable, qui se décompose en aldéhydes et amides primaires. Les aldéhydes formés peuvent subir une oxydation et donner de l'acide carboxylique.

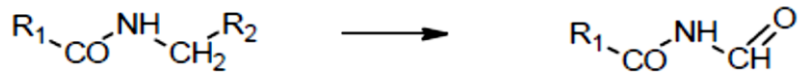
La terminaison se fait par une réaction biomoléculaire de deux radicaux peroxydes menant aux imides et les hydro peroxydes [13].

Les études initiales sur l'oxydation des PA ont été créditées à Sharkley et Mochel, Levantovskaya, serrure et Sagar. Ces investigations ont montré qu'il y avait trois principales réactions:

- (i) Formation de N-acrylamides (imides):



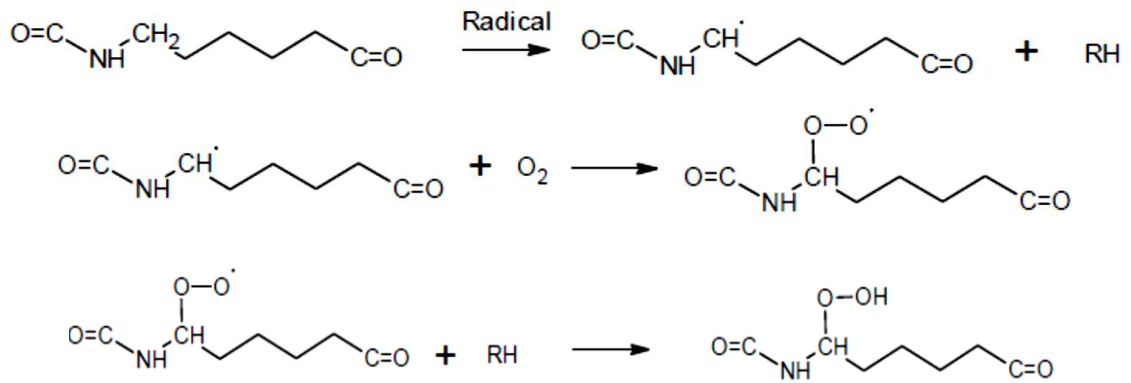
- (ii) Formation de N-formicidés (formicidés) comme résultat de rupture C1-C2:



(iii) dé-alkylation rapportant des composés carbonyliques [14]:



Afin de proposer un mécanisme décrivant le plus fidèlement possible la dégradation du polyamide 6, on a procédé à un suivi méticuleux du mécanisme de dégradation généralisé décrit précédemment, et qui permet d'aboutir aux trois principaux produits cités ci-dessus.



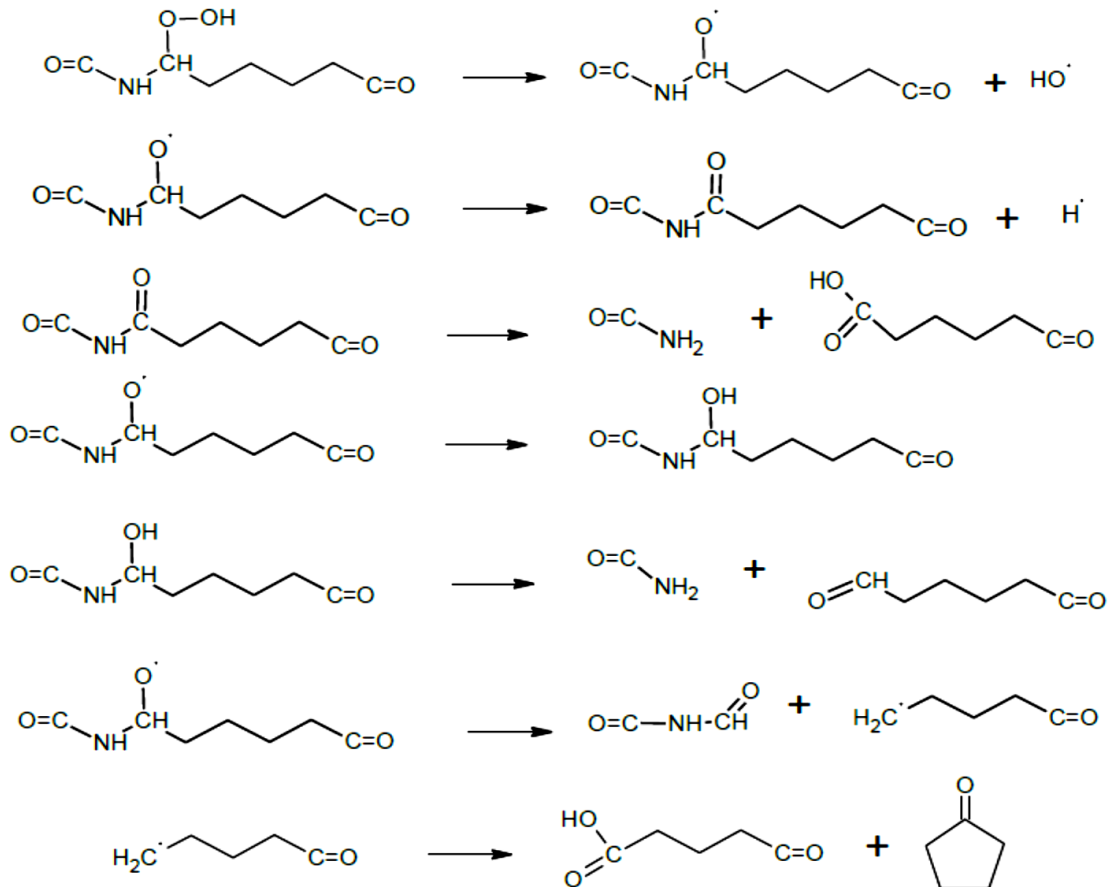


Figure I.8: Mécanisme de dégradation thermo-oxydative du polyamide 6 [15, 16,17].

Tableau I-3 : caractéristiques techniques du PA6

| Propriété | Valeur nominal |
|----------------------------|-------------------------|
| Température de fusion | 222 °C (méthode kofler) |
| Densité | 0,041 (ASTM D 792) |
| Masse volumique | 1,1 (DIN 53479) |
| Température d'inflammation | >450 °C |

III- LEPOLYPROPYLENE

III-1- Introduction

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse. Les propriétés de cette huile à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications industrielles. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse moléculaire élevée, qui a été polymérisée en 1954 par Natta et al. [18]

En utilisant des catalyseurs organométalliques basés sur le titanium et aluminium mis au point par le professeur Ziegler. On les appelle depuis catalyseurs Ziegler-Natta, ils sont

capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation.

Le développement de catalyseurs plus efficaces et sophistiqués a permis la production de toute une gamme d'homopolymères et de copolymères à blocs avec des distributions de masses molaires différentes.

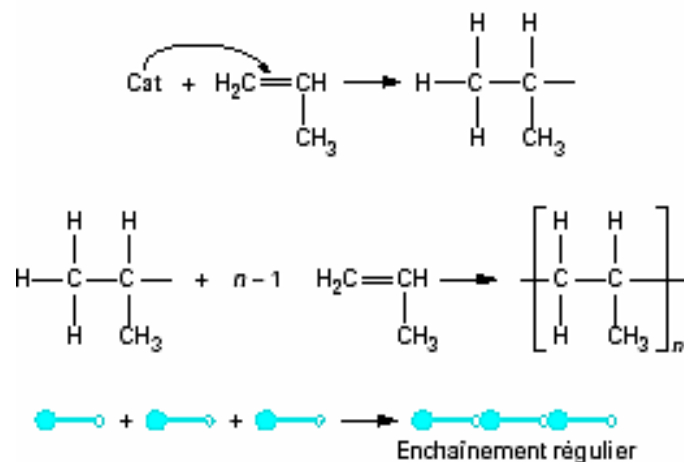
Le grand accroissement de la production du polypropylène, en comparaison à d'autres thermoplastiques, a été encouragé par les progrès significatifs dans le développement des catalyseurs et des procédés et par la combinaison attractive des propriétés qui caractérisent ce polymère comme :

- la faible densité,
- la température de distorsion au-dessus de 100°C,
- la versatilité extraordinaire en termes de propriétés et applications en addition à un bas prix. [19]

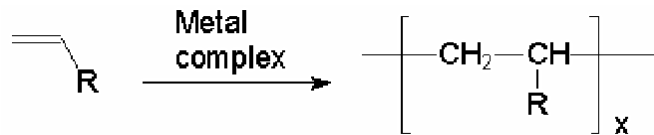
Le polypropylène est l'un des matériaux les plus utilisés pour l'emballage. Sa robustesse et sa durabilité l'ont rendu populaire dans plusieurs domaines d'applications. Il peut être moulé, injecté, drainé en fibre pour l'industrie du textile, extrudé en câble ou en plusieurs applications dans l'industrie de l'automobile, etc. [20]

III-2- Présentation du polypropylène

Le polypropylène est un polymère vinyle obtenu à l'aide de catalyseurs organométalliques de Ziegler-Natta et à partir de propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) à travers la réaction de polymérisation par addition [21].



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



Une longue chaîne linéaire d'atomes de carbone est formée avec des groupes méthyle attachés alternativement à un carbone sur deux [22].

Les catalyseurs utilisés sont essentiels à la détermination de la structure, propriétés et futures utilisations du polypropylène résultant [23].

Suivant l'organisation des groupements méthyles latéraux $-\text{CH}_3$ le long de la chaîne polymérique, trois configurations stéréochimiques peuvent être distinguées par leur tacticité.

III-3- Structure

La structure chimique du polypropylène est présentée dans la **figure 1-9**

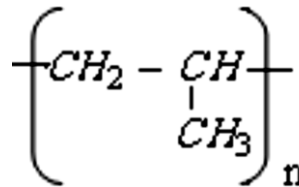


Figure I-9: structure chimique du polypropylène

Pour le polypropylène presque totalement isotactique, les chiffres les plus marquants sont[24]:

| | |
|---|---------------|
| Temperature defusion: | 174° C |
| - température de transition vitreuse: | -17° C |
| - densité de la phase amorphe à25°C: | 0.85g/cm3 |
| - densité de la phase cristalline à25°C : | 0.95g/cm3 |
| - contrainte de Youngmoyenne: | 30.7 MPa |
| - module de Youngmoyen: | 1.9 GPa |
| - température deservice: | jusqu'à 120°C |

La résistance au choc du PP homopolymère dépend du taux d'iso tacticité, de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants). Elle est très variable en fonction de la température. En dessous de 5 °C, seuls les copolymères à blocs ou les PP modifiés par un élastomère peuvent être utilisés comme le montre le **tableau 4**.

Tableau I-4: Propriétés au choc en fonction de l'indice de fluidité pour différents polypropylènes.

| Type de polymères | Type de transformation | IF (g/10mn) 230°C 2.16 Kg | Choc Izod (entaillé) à 23°C KJ/m ² | Choc Izod (entaillé) à -20°C KJ/m ² |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|---|--|
| Homopolymère | Extrusion films et feuilles | 1.9 à 12 | 4 à 6 | - |
| Homopolymère | Injection et fibres textiles | 3.5 à 55 | 2.5 à 4 | - |
| Copolymère «choc» | Extrusion | 0.8 à 1.3 | > 50 | 6 à 9 |
| Copolymère «choc» | Injection | 1.3 à 100 | 3.5 à > 40 | 2.5 à 6 |
| Copolymère | Extrusion | 1.7 à 1.8 | 7.5 à 16 | - |
| Copolymère | Injection | 1.8 à 40 | 5 à 16 | - |

En général, Le polypropylène peut être considéré comme inerte chimiquement une structure très stable, sauf avec les hydrocarbures aromatiques et à des températures élevées. Il peut résister à la plupart des acides inorganiques, sauf les acides nitrique et sulfurique et les solutions salines organiques. Par contre, il n'est pas indiqué pour une utilisation avec la plupart des solvants organiques, cela est dû à son gonflement.

Toutes ces propriétés ajoutées à sa résistance à l'eau, sa basse densité et son rapport qualité/prix donnent au polypropylène son grand intérêt industriel. Le tableau 5 compare le polypropylène à quelques autres polymères en termes de propriétés mécaniques et coûts relatifs.

Tableau I-5: Les principales propriétés et le coût relatif de quelques polymères commercialisés [25]. (RF: renforcé par des fibres).

| Matériau | Contrainte de | Module de | Densité | Coût relatif |
|---------------|---------------|-----------|---------|--------------|
| Polypropylène | 35 | 1.5 | 900 | 1.0 |
| PVC | 55 | 3.5 | 1400 | 1.0 |
| Polyéthylène | 12 | 0.2 | 900 | 0.7 |
| PTFE | 21 | 1.0 | 2100 | 20.0 |
| Polyester RF | 100 | 7.0 | 1500 | 2.0 |
| Epoxy RF | 250 | 14.0 | 1800 | 3.3 |

Malgré sa fragilité à basse température et ses faiblesses, le tableau 5 montre son grand avantage : son bas prix et sa faible densité. Par conséquent, de grands efforts sont

déployés pour améliorer les propriétés du polypropylène pour l'utiliser au lieu d'aller vers beaucoup d'autres polymères plus chers.

IV- Les mélange de polymères : Généralités

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées.

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

IV-1- Importance des mélanges de polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermiques. Il offre des bénéfices économiques. C'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc [26]

Economiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont [27]:

- 1) Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher.
- 2) Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées.
- 3) Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.
- 4) Recyclage des rebuts industriels.

Le tableau 1-6 illustre les propriétés principales ciblées par le mélange des polymères:

Tableau I-6: Propriétés ciblées par le mélange des polymères.

| N° | Propriété | Fréquence (%) |
|----|--|---------------|
| 1 | Résistance au choc | 38 |
| 2 | Processabilité | 18 |
| 3 | Résistance à la traction | 11 |
| 4 | Rigidité | 08 |
| 5 | Température de déflexion sous la chaleur (HDT) | 08 |
| 6 | Flamabilité | 04 |
| 7 | Stabilité thermique | 03 |
| 8 | Stabilité dimensionnelle | 03 |
| 9 | Autres | 07 |

IV-2- Comment concevoir un mélange de polymères?

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération: [27]

Etape 1: Définir les propriétés physiques et chimiques que le mélange idéal doit avoir.

Etape 2: Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés.

Etape 3: Tabuler les avantages et inconvénients des polymères sélectionnés.

Etape 4: De la liste des polymères candidats, sélectionner ceux qui assurent le plus la complémentarité des propriétés.

Etape 5: Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou utiliser la méthode de les rendre compatibles.

Etape 6: Examiner l'aspect économique, le prix des polymères, le coût de compatibilisation de maintenance...etc. Si le coût est élevé, se retourner à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères.

Etape 7: Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini.

Etape 8: Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, concentration des ingrédients, quantité du comptabilisant.

Etape 9: Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie, par exemple celle de cristallisation, réaction chimique, irradiation, ...etc.

Etape 10: Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si la morphologie ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8.

IV-3- Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères

Un mélangeur idéal des polymères doit satisfaire certaines conditions [27]:

- 1) Uniformité du cisaillement et des contraintes d'élongation.
- 2) Contrôle flexible de l'uniformité de température, de pression et du temps de résidence.
- 3) homogénéisation efficace avant dégradation.
- 4) Capacité d'homogénéisation des liquides ayant de propriétés rhéologiques différentes.
- 5) Flexibilité de changement de paramètres du mélange.

Le **tableau 7**, illustre les avantages et les inconvénients de quelques méls mélangeurs de polymères:

Tableau I 7: Avantages et inconvénients des mélangeurs

| N | Machine | Avantage | Inconvénients |
|---|----------------------------|--|--|
| 1 | Extrudeuse double vis | - Contrainte de cisaillement uniforme -Temps de résidence court - Flexibilité de contrôle. | Côut élevé |
| 2 | Extrudeuse mono vis | - Côut. - Flexibilité de modification de vis | - Temps de résidence long. - Manque de contrôle. - Taux de cisaillement bas. |
| 3 | Mélangeur interne. | - Bon contrôle. -Uniformité de l'histoire de cisaillement. | - Côut élevé. - Cycle long. - Variation de propriétés d'un lot à un autre. |
| 4 | Système à stages multiples | - Bon contrôle - Uniformité. - Flexibilité. | -Côut élevé. -Non uniformité de température pour les machines à large diamètre. |

IV-4- Morphologie des mélanges de polymères

Les différentes morphologies dans les mélanges de polymères rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont schématisées dans la **figure 1-1**[28, 29].

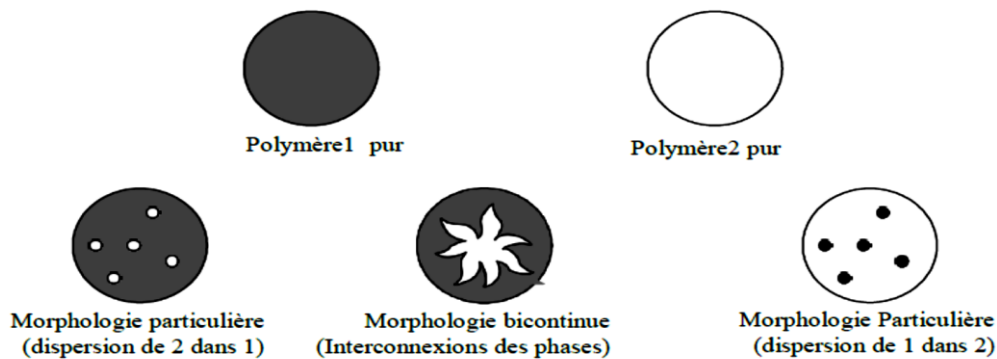


Figure 10: Différentes morphologies dans les mélanges de polymères

Les facteurs les plus importants qui affectent la morphologie des mélanges de polymères sont [30,31, 32]:

- 1) Le rapport de viscosité.
- 2) La modification interfacial.
- 3) La composition du mélange.
- 4) Les conditions opératoires.
- 5) Cisaillement/taux de cisaillement.
- 6) L'élasticité des composantes.

Taylor, comme reporté par Willis et Al [33], a établi une expression pour décrire les dimensions des particules de la phase dispersée dans un mélange de polymères: La théorie est basée sur ce fait.

Conclusion

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. Leur facilité de mise en oeuvre, la hausse du prix des métaux et la synthèse de polymères de plus en plus performants sont les principales raisons évoquées pour élargir leur champ d'utilisation.

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées.

Chapitre II :

Carbonate de calcium

Introduction

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

I. Le carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est composé d'ions carbonate (CO_3^{2-}) et d'ions calcium (Ca^{2+}). Cette substance blanche a une masse molaire de 100,1 g/mol. Le carbonate de calcium est le composé majeur des calcaires comme la craie, mais également du marbre. [34]

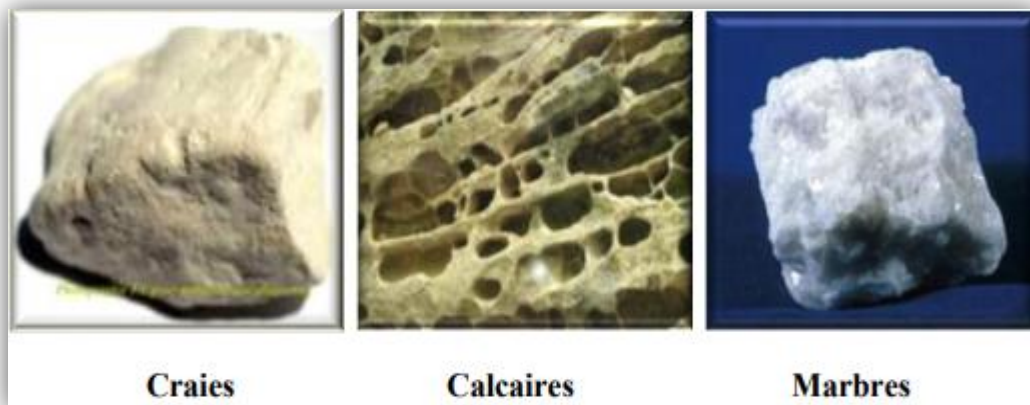


Figure II-1: roches naturelles pour l'exploitation du carbonate de calcium [35].

I.1. Structure et propriétés des carbonates de calcium :

Le carbonate de calcium peut se précipiter sous différentes formes cristallines qu'on peut subdiviser en deux groupes :

- La forme anhydre : calcite, vaterite et aragonite.

- La forme hydraté tel que : CaCO_3 amorphe, monohydraté et hexahydraté.

I.1.1. Formes anhydres:

Le carbonate de calcium existe principalement sous trois formes qui sont par ordre de stabilité thermodynamique décroissante la calcite, l'aragonite et la vaterite. Ces polymorphes possèdent des structures cristallines différentes ce qui entraîne des différences dans leurs propriétés physico-chimiques. Diverses techniques ont été mises au point pour la synthèse de telles particules, certaines basées sur des principes physiques et d'autres sur les principes chimiques, mais précisément les techniques de précipitation, sont préconisées en raison de leur facilité d'exécution et de leur faible coût énergétique. Le point central de ces techniques étant le contrôle de la taille et de la morphologie des particules synthétisées.[36]

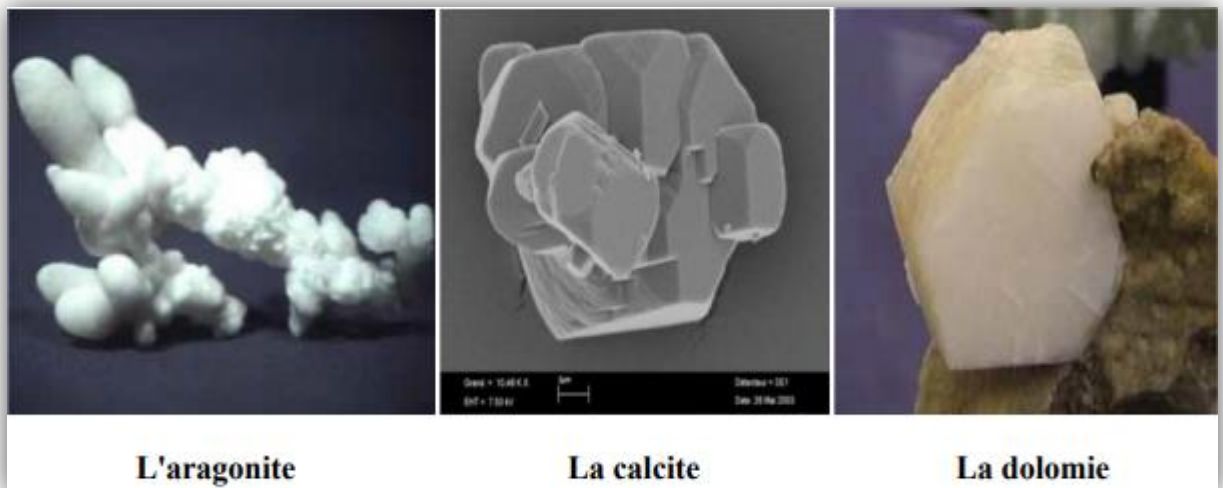


Figure II-2: Photographies représentant les cristaux d'Aragonite, de Calcite et de dolomie [35].

A l'état naturel, il possède deux structures cristallines différentes : la calcite et l'aragonite dont les caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau 1**.

Tableau II_1 : principales propriétés de la calcite et de l'aragonite. [37]

| Propriétés | Calcite | Aragonite | Vatérite |
|------------------------------------|----------------------|--|----------------------|
| Formule | CaCO_3 | CaCO_3 | CaCO_3 |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}c$ | Pmcn | P63/mmc |
| Système cristallin | Trigonal | Orthorombique | Hexagonal |
| Paramètres de la maille (Å) | a = 4,991 | a = 4,959 | a = 4,13 |
| | b = 4,991 | b = 7,964 | b = 4,13 |
| | c = 17,062 | c = 5,738 | c = 8,490 |
| | $\gamma = 120^\circ$ | $\alpha = \beta =$ $\gamma = 120^\circ$ | $\gamma = 120^\circ$ |
| Densité (g/cm³) | 2,71 | 2,93 | 2,65 |
| Abondance | Très abondant | Abondant | Rare |

Toutes ces propriétés font que le carbonate de calcium est largement utilisé dans les résines telles que : le polypropylène, les phénoliques, époxy, polyester, polyuréthane, polychlorure de vinyle, polystyrène, polyéthylène, et les différents types de polyamides [38]

I.1.2. Formes hydratés :

1. Carbonate de calcium monohydraté :

Le carbonate de calcium monohydraté ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$), peut être synthétisé au laboratoire et est aussi rencontré en milieu naturel. L'ont obtenu par déshydratation des cristaux d'ikaïtes ($\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) dans un milieu exempt de tout additif. En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens. Il cristallise dans le système hexagonal. Il a été précipité sous forme de sphérulites d'un diamètre voisin de 100µm. La solubilité de ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$) est plus importante que celle de la forme anhydre [39,40].

2. Carbonate de calcium amorphe:

Le carbonate de calcium amorphe peut être obtenu par lyophilisation de solution de bicarbonate de calcium à une température inférieure à 15°C. Ce composé ne possède pas de forme cristalline, il est souvent décrit sous la forme de sphérulites de diamètre inférieur au

micromètre. La solubilité de CaCO_3 amorphe est plus importante que celle de la forme anhydre et elle diminue avec l'augmentation de la température [41]. A des températures entre 14 et 30°C, CaCO_3 amorphe se transforme en vaterite et en calcite [42].

3. Carbonate de calcium hexahydraté:

Cette variété peut être synthétisée au laboratoire et est aussi rencontrée en milieu naturel. Elle a été identifiée pour la première fois par Pauly en 1963 dans les eaux froides de Fjord IKa. Le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique selon un faciès en plaquette, ou sous forme de prisme. A la température ambiante, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ évolue rapidement vers des formes d'anhydres avec une augmentation très prononcée du volume [43].

Tableau II_2 : principales propriétés de la calcite et de l'aragonite. [37]

| Apparence | Poudre blanche |
|-----------------------|-----------------|
| Masse moléculaire | 100,087 g/mol |
| Température de fusion | 825°C (1098 K) |
| Solubilité | Insoluble (eau) |
| Densité | 2,83 solides |

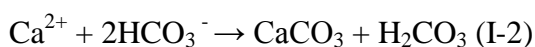
I.2. Procédé de fabrication de carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est composé d'un ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}), sa masse molaire est de 100 g/mole. C'est le composant principal du calcaire et de la craie, mais également du marbre. C'est aussi le principal constituant des coquilles d'animaux marins et des escargots.



Le carbonate de calcium cristallise naturellement avec deux formes cristallines principales: l'aragonite et la calcite.

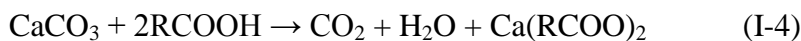
L'ion bicarbonate est à la base de la formation du carbonate de calcium (CaCO_3) qui est insoluble dans l'eau et est le constituant principal du calcaire :



(H_2CO_3 est l'acide carbonique)

Par contre, en milieu acide, le carbonate de calcium se transforme en bicarbonate de calcium ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ou $\text{Ca}^{2+}, 2 \text{HCO}_3^-$), très soluble dans l'eau.

C'est donc formellement un sel, d'une base faible ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{pK}_a = 12,6$) et d'un acide faible (H_2CO_3 , $\text{pK}_a = 6,35$), capable de réagir avec les acides pour donner des sels de calcium, de l'eau et du dioxyde de carbone, qui est à la pression atmosphérique et à température ambiante, gazeux et volatil :



À partir de 800°C , il se produit une réaction de décomposition fortement endothermique:



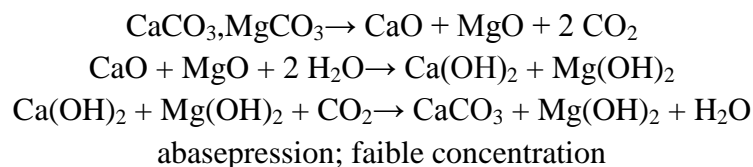
La chaux vive CaO , qui fait l'objet d'une importante industrie. C'est d'ailleurs pour cette réaction que le carbonate de calcium porte, dans certaines industries, le nom de carbonate de chaux, qui était l'ancien nom avant que le calcium ne soit isolé. [44]

I.3.Procédés de synthèse du carbonate de calcium :

En industrie, il est préférable d'utiliser le carbonate de calcium synthétique pour sa pureté chimique. Parmi les procédés de synthèses les plus répandus permettant l'obtention du carbonate de calcium, on peut citer [40] :

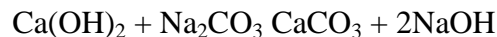
I.3.1.Procédé par sélection :

La synthèse du carbonate de calcium par ce procédé est décrite par la transformation d'un composant résiduel de la fabrication de produits magnésiens (CaCO_3 , MgCO_3) en carbonate de calcium commerciale. La synthèse chimique du carbonate de calcium par ce procédé est décrite ci-dessous :



I.3.2. Procédé par coprécipitation :

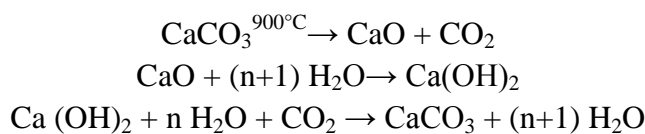
Cette technique favorise la fabrication en même temps du carbonate de calcium et de la soude. De ce fait, ce procédé est plus utilisé en industrie.

**I.3.3. Procédé par émulsion :**

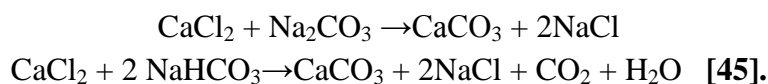
L'injection de bulles de gaz carbonique CO_2 dans une solution d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 ; mène à une précipitation du carbonate de calcium.

I.3.4. Procédé par recomposition :

Elle permet d'obtenir un composé d'une grande pureté (99%), mais l'inconvénient majeur est que la synthèse nécessite des températures élevées.

**I.3.5. Procédé par double décomposition :**

Cette technique permet d'obtenir des composés de très grande pureté et la taille des cristaux obtenus est de l'ordre du micromètre, de $5\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$. Du fait des faibles températures utilisées pour la synthèse, ce procédé est considéré un des procédés de la chimie douce.

**I.4. Traitements de surface du carbonate de calcium :**

Deux types de traitements de surface peuvent être distingués :

- les traitements de surface non réactifs ayant pour objectif d'améliorer la compatibilité entre la charge et le polymère.
- les traitements réactifs qui ont pour but de créer des liaisons covalentes entre la charge et le polymère.

I.4.1. Traitements de surface non réactifs :

Ce type de traitement consiste à recouvrir la surface des charges par une substance organique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stéarique, acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stéarique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important [46]

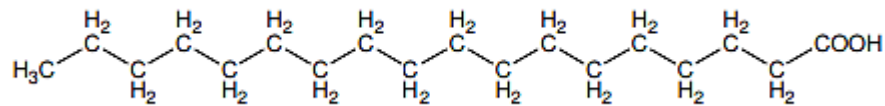


Figure II-3: Formule chimique de l'acide stéarique. [47]

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

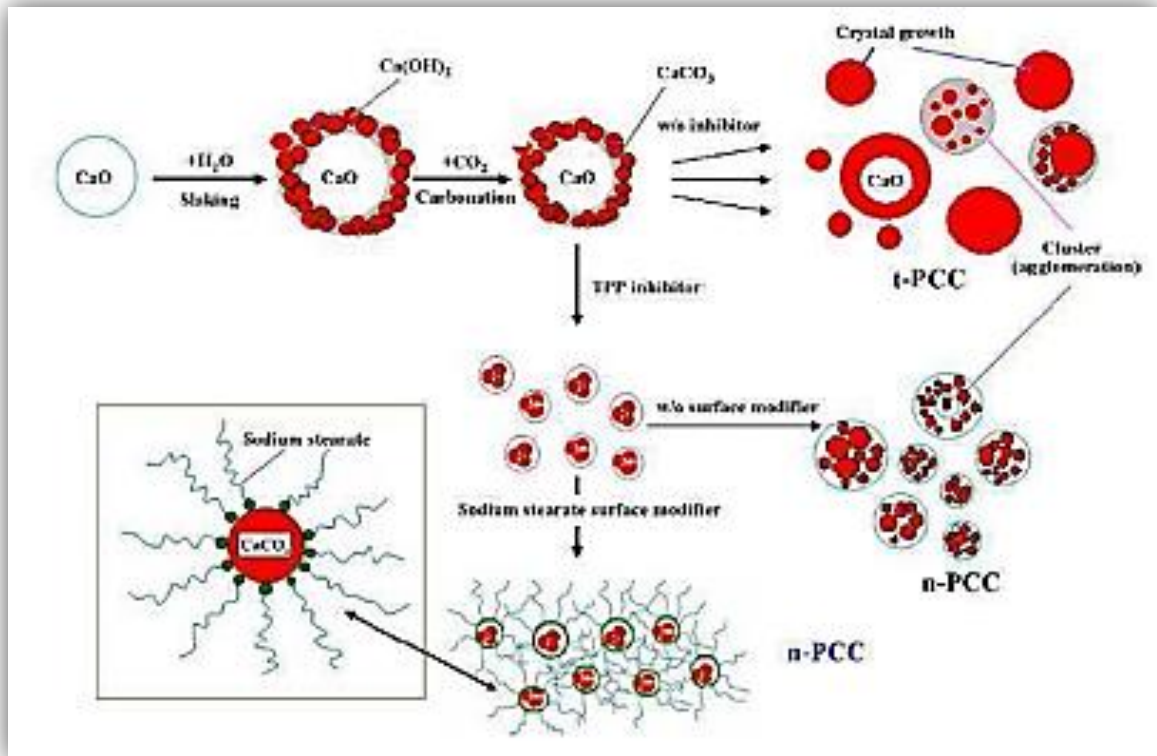


Figure II-4: Schéma de la procédure d'enrobage de CCP par un stéarate de sodium [48]

Diverses études ont été réalisées afin de connaître plus précisément le type d'interaction créée entre le CCP et les enrobants de type acide gras. Selon différentes études, il a été montré que l'acide gras est soit : simplement chimisorbé à la surface du carbonate de calcium via des interactions faibles (liaison hydrogène, liaison de Van der Waals), soit l'acide gras réagit et forme une liaison covalente avec le carbonate de calcium pour former une couche de son sel correspondant. La formation de cette liaison covalente est toutefois difficile à mettre en évidence.[49]

Ainsi, (Thomas et al) ont montré que les acides gras présentent une forte affinité avec la surface du carbonate de calcium. Selon ces auteurs, les groupes carboxyles présents sur l'acide gras, peuvent s'ioniser et se comporter de la même manière que l'anion carbonate (CO_3^{2-}). L'acide gras est par conséquent adsorbé en surface du carbonate de calcium. Les auteurs précisent que la présence d'une longue chaîne alkyle sur l'acide gras crée autour de la surface du CaCO_3 une couche organique stable qui empêche la dissolution du traitement de surface (**Figure 5**).

Papirer et al, ainsi que *Fekete et al* affirment, quant à eux, qu'une liaison covalente peut se créer par la réaction de l'acide gras avec les ions Ca^{2+} présents en surface du carbonate de calcium et qu'un sel basique du type $\text{Ca}(\text{OH})-(\text{OOCR})$ est créé. Les études menées par

Fekete et al ont montré qu'une molécule d'acide stéarique pouvait se lier à chaque Ca^{2+} en surface du carbonate de calcium, et qu'une quantité maximale de 1.95% en masse d'acide gras est liée à la surface du CaCO_3 . Ainsi, selon les auteurs, après réaction d'une molécule d'acide gras avec un ion Ca^{2+} , les chaînes alkyles de l'acide gras peuvent s'orienter verticalement, formant une monocouche organique à la surface de la charge. *Ashan et Taylor*, ont montré par des mesures d'angle de contact que l'ajout de cette monocouche conduit à la diminution de l'énergie de surface et des interactions particule-particule. Ils ont également montré que l'ajout en excès d'acide gras crée une adsorption en multicouches de l'enrobant. Seule la première couche d'acide gras est chimiquement liée au carbonate de calcium, les autres couches étant simplement physisorbées dans une conformation queue-queue des molécules d'acide gras [50] (**Figure5**).

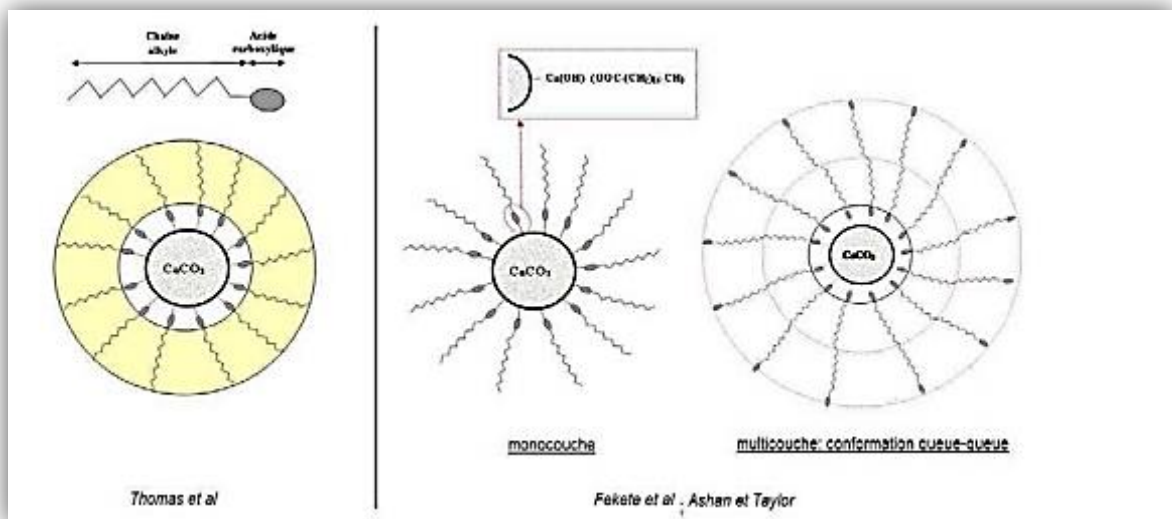


Figure II-5: Schémas illustrant selon Thomas et Fekete, le traitement de surface d'un CaCO_3 par un acide gras [50]

I.4.2. Traitements de surface réactifs :

Le traitement de surface réactif est réalisé grâce à des agents de couplage. Ces composés organiques sont capables, en plus de réduire l'énergie de surface des charges, de créer une liaison covalente avec la charge mais aussi, avec le polymère, assurant ainsi une bonne adhésion polymère/charge.

Les organotrialkoxysilanes sont très largement utilisés comme agents de couplage sur une charge inorganique. La formule générale d'un organotrialkoxysilane peut être représentée de la façon suivante [51]:

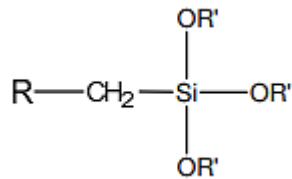


Figure II-6: Formule développée d'un organotrialkoxysilane[51]

II. Nanocomposites polymère/carbonate de calcium :

II.1.Principes d'élaboration des nanocomposites :

L'élaboration de nanocomposites à base de carbonate de calcium présentant une dispersion homogène et unitaire des nanocharges est complexe en raison des fortes énergies de surface des charges qui poussent les particules à s'agglomérer. Il est donc important d'optimiser les méthodes d'élaboration afin de désagglomérer et de disperser les particules élémentaires de CaCO_3 dans la matrice polymère.

Il existe différentes techniques d'élaboration des nanocomposites :

- la voie fondu
- la voie solvant
- la polymérisation in situ[52]

II.1.1. Élaboration en voie fondu

Le procédé d'élaboration des nanocomposites par voie fondu consiste à introduire les nanocharges dans un outil de mélange thermomécanique, Cette voie de mise en œuvre a été appliquée à la préparation de nanocomposites à base de CaCO_3 et des matrices polymères.

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

L'intérêt de la méthode d'élaboration en voie fondu des nanocomposites, est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de garder les techniques classiques de mise en œuvre des polymères. Cette méthode a la préférence du milieu industriel, par sa simplicité et sa rentabilité.

II.1.2. Élaboration en solution

L'élaboration de composites en voie solvant par un procédé « cast » consiste à solubiliser le polymère dans un solvant et ajouter dans un deuxième temps, les particules de carbonate de calcium. Après avoir dispersé les charges dans la solution de polymère, le solvant est évaporé afin d'obtenir un film nanocomposite.

Cette voie est généralement utilisée pour la préparation de films minces ou de membranes.

II.1.3. Polymérisation in situ

Cette technique d'élaboration de composites, consiste à mélanger initialement la charge inorganique avec le monomère liquide ou d'introduire la charge dans une solution contenant le monomère puis de faire polymériser ce monomère. L'avantage de cette voie d'élaboration est que les chaînes en croissance peuvent casser les agglomérats de charges et ainsi, participer à la dispersion de ces charges dans le polymère (**Figure 7**). Dans cette voie de mise en œuvre, la bonne dispersion des charges est conditionnée par l'affinité entre le monomère et les charges inorganiques.[53]

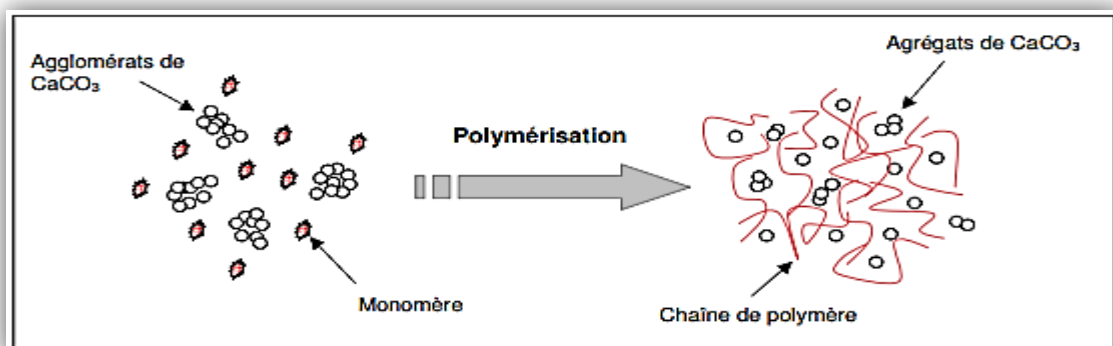


Figure II-7: Schéma de préparation d'un nano composite à base de carbonate de calcium par polymérisation in situ[53]

II.2. Effet des charges sur les propriétés du matériau :

Les propriétés finales d'un matériau nanocomposite seront conditionnées par l'état de dispersion final des charges ainsi que par les interactions charges/polymères. Le traitement de surface du carbonate de calcium ainsi que le mode d'élaboration des nanocomposites seront donc des paramètres importants dans l'amélioration des propriétés finales du matériau.

Dans le cas des nanocomposites à base de carbonate de calcium, de nombreuses études se sont attachées à montrer l'influence de ces paramètres, notamment sur les propriétés mécaniques des nanocomposites.

II.2.1. Effets sur les propriétés mécaniques

De manière générale, l'incorporation de charges micrométriques, conduit à une augmentation du module élastique du matériau au détriment de l'allongement à rupture. On attend en général de l'addition de charges nanométriques un meilleur renforcement des propriétés mécaniques ou un meilleur compromis des caractéristiques module/allongement à rupture grâce à la grande quantité d'interfaces polymère/charges développées, et éventuellement grâce à une organisation spécifique à différentes échelles des nanoparticules (cas du renforcement des propriétés des élastomères par des silices).

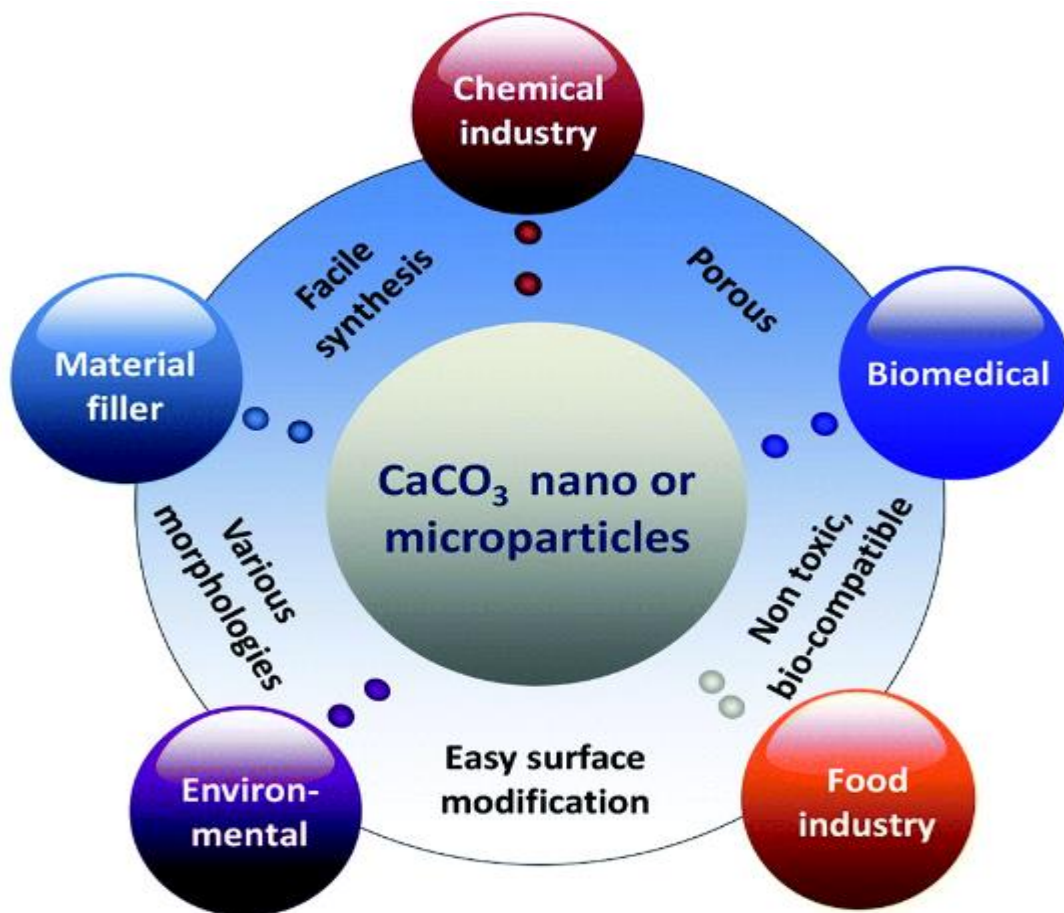
II.2.2. Effets sur la tenue thermique du polymère : température de dégradation

L'effet de l'incorporation de charges minérales sur la tenue thermique d'un composite dépend de la matrice polymère utilisée ; une amélioration de la stabilité thermique des polymères avec l'ajout de carbonate de calcium. L'effet inverse peut être observé pour certaines matrices polymères. Cela dépend essentiellement de la nature chimique du polymère.

II.2.3. Effets sur la morphologie de la matrice polymère

L'incorporation de carbonate de calcium dans des matrices polymères peut avoir une influence sur les caractéristiques thermique et cristalline du polymère. Or ces caractéristiques peuvent jouer un rôle déterminant sur les propriétés finales du matériau (propriétés mécaniques, barrière aux gaz).[54]

II.3.Applications :



Conclusion

L'état de l'art réalisé sur les nanocomposites à charges carbonate de calcium, a montré que l'incorporation de CaCO_3 conduit à un renforcement mécanique des matériaux. L'ajout de CaCO_3 peut également modifier la stabilité thermique du polymère. Celle-ci est améliorée ou diminuée selon la nature de la matrice polymère. La présence de charges carbonate de calcium peut également modifier la morphologie et la cristallisation des polymères. Là encore, la nature des polymères mais aussi la qualité de dispersion des charges et la présence ou non d'un traitement de surface sur ces dernières ont montré toute leur importance sur ces propriétés.[55]

Chapitre III :

Partie Expérimentale

I. Matériaux

I.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 iso tactique. Polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société «Repsol QUIMICA S.A.» (Espagne).

I.2. Polyamide 66

Le Polyamide 66 est un thermoplastique. Utilisé pour des applications techniques telle que les caractérisations pour des perceuses et aspirateurs, des vis plastiques, des pièces d'interrupteurs et de prises électriques. Il est le plus utilisé avec des charges ou des renforts. Il présente un compromis entre les caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques avec toutefois une mauvaise tenue aux acides. Le Polyamide 66 utilisé sous forme de granulés est fournie par la société XIAMEN KEYUAN.

I.3. Carbonate de calcium CaCO_3

La charge étudiée est un carbonate de calcium de taille nanométrique (20-50nm) fournie par la entreprise XIAMEN HAITAIDE-CHINE-. La phase préliminaire de sa production consiste à un concassage mécanique à sec qui permet la réduction des blocs de carbonate de calcium fragments plus petits, rendant l'opération de séchage plus aisée.

I.4. Acide stéarique

L'agent de traitement de surface utilisé dans le cadre de cette étude est l'acide stéarique. L'acide stéarique (AS) (de grec «stéar», qui signifie graisse) ou acide octadécanoïque (IUPAC). Il est constitué d'une chaîne carbonée linéaire avec un groupement terminal acide (-COOH), qu'on symbolise par les nombres 18 :0 pour indiquer qu'il a 18 atomes de carbone et aucune liaison covalente double ; c'est-à-dire un acide gras saturé tel

qu'illustré à la **figure (1)**. A température ambiante, il est sous forme solide blanc et il est soluble dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 , le toluène et le benzène. Sa composition chimique est $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH})$

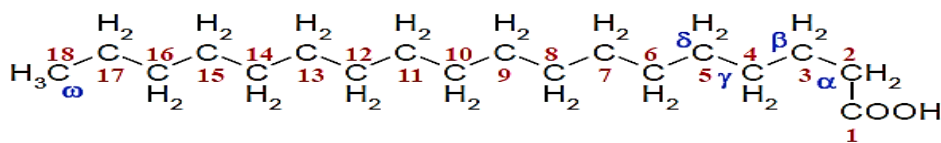


Figure III-1: Structure chimique de l'acide stéarique

Tableau III-1: Caractéristiques de l'acide stéarique

| Caractéristiques | valeur |
|---------------------|--------------|
| Forme | Poudre Blanc |
| Point de fusion | 69,6°C |
| T° de décomposition | 300°C |

II. Traitement de surface de la charge par l'acide stéarique

L'agent traitant utilisé est l'acide stéarique, la charge traitée est le carbonate de CaCO₃, Etant donné que le toluène est un bon solvant pour l'acide stéarique, Le toluène est utilisé pour avoir la dissolution totale de l'agent traitant à une température ambiante, la procédure de traitement est schématisée comme suit :

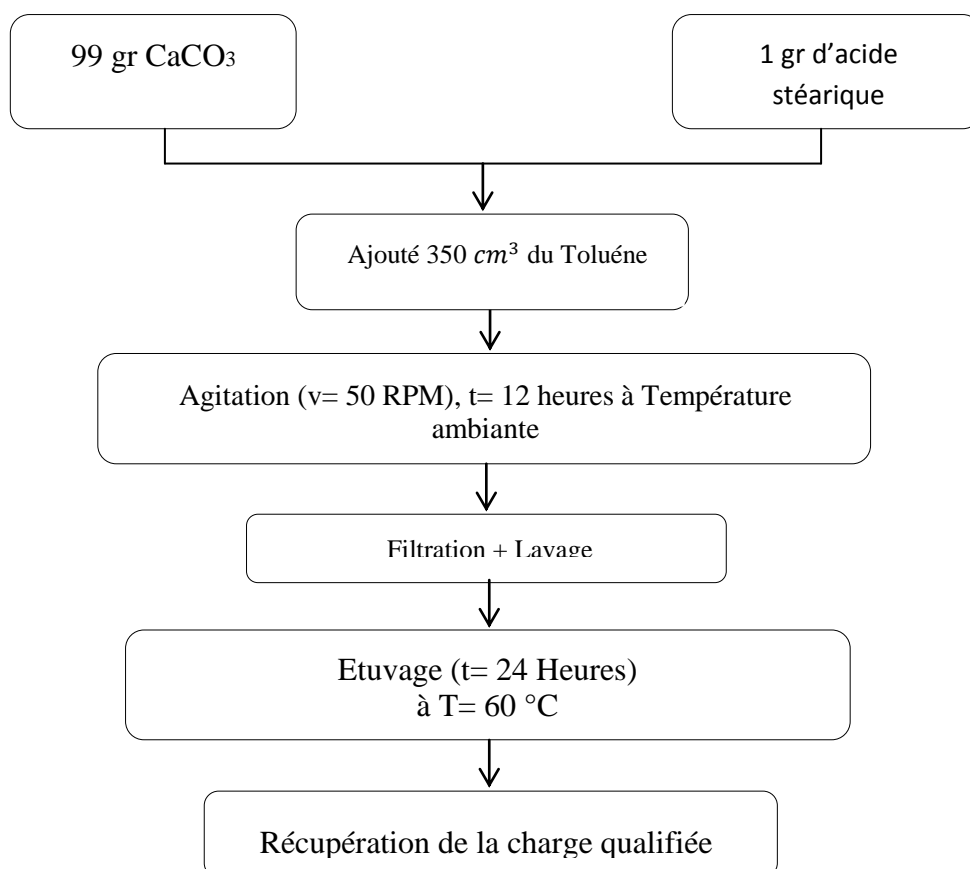


Figure III-2: Organigramme de traitement de carbonate de calcium par l'acide stéarique

II.1.Préparation des mélanges

Pour la préparation des mélanges PP/PA/CaCO₃, nous avons utilisé le polypropylène, la CaCO₃ (T et NT) avec des taux variant 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 3). La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 200°C, 60 tours/min et 10 minutes, respectivement.

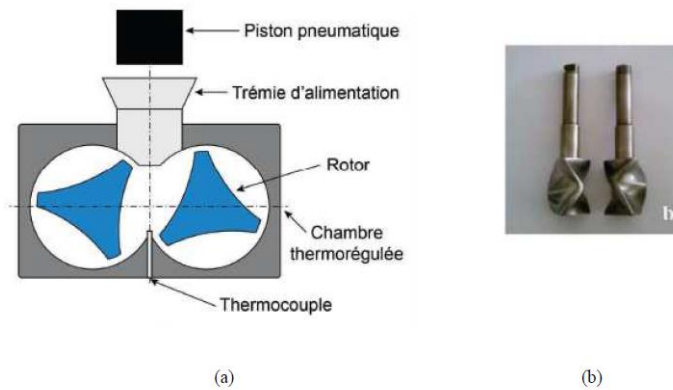


Figure III-3: Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatifs.

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 rhéologiques).

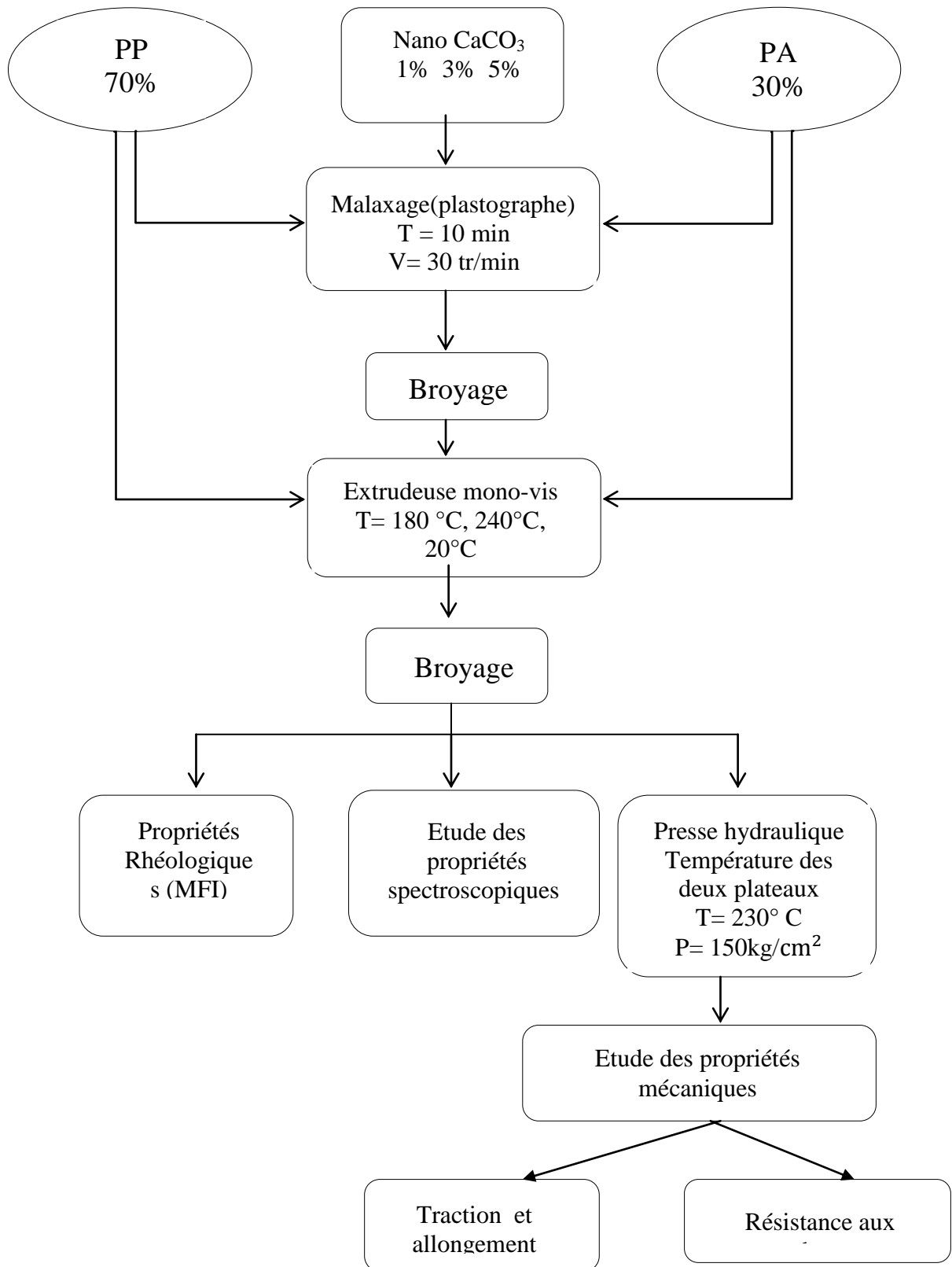


Figure III-4: Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges

II.2.Caractérisation des mélanges

II.2.1.Propriétés rhéologiques

II .2.1.1.Indice de fluidité à l'état fondu (MFI)

L'indice de fluidité (Malt Flow Index) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de 2,16 Kg, pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données, voir **figure (5)**.

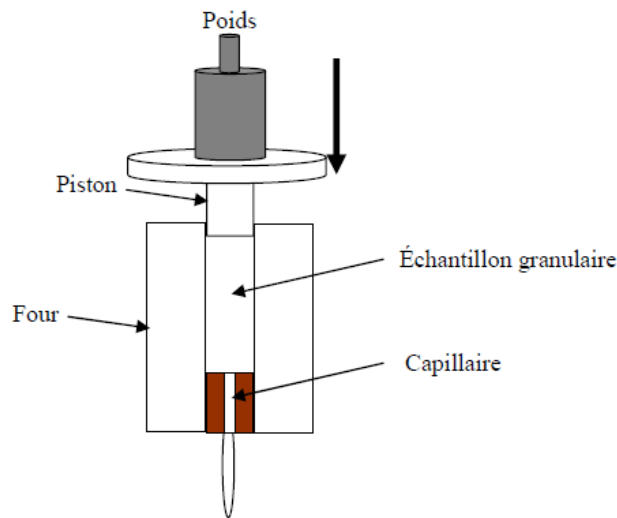


Figure III-5 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité

La formule utilisée pour le calcul de MFI est ci-après détaillée:

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

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

II.2.2.Propriétés mécaniques

II.2.2.1.Résistance aux chocs

L'essai de la résistance au choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse de percussion avec une énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déduire dans des conditions expérimentales données, la fragilité ou la ductilité du matériau.

Les essais ont été réalisés sur un appareil de type ResilImpactor, consistant en un pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour l'éprouvette et un dispositif de lecture de l'énergie de rupture, sur des éprouvettes entaillées, ayant les dimensions (65/15/ 4) mm³, selon la norme ISO180. Le choc est donné au centre de l'éprouvette au moyen d'un marteau de 7,5 Kg. L'énergie de fracture ou résilience A_k est calculée selon l'équation suivante :

$$a_k = \frac{A_k}{el}$$

A_k est l'énergie cinétique en joule absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact alors que l , e sont, respectivement, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette au milieu de l'entaille.

II.2.2.2. 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) mm³ 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 σ_r et la déformation à la rupture ϵ_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 (m²).

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

II.2.2.3. Propriétés spectroscopique IRTF

La spectroscopie infrarouge à 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 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 recombinaisonnés, 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 cm^{-1} et a l'avantage d'être rapide.

Chapitre VI :

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

III.1. Infra rouge à transformé de fourrier

III.1.1. Identification du spectre de polypropylène vierge

La **figure (VI-1)** 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 -CH₂ dans la zone entre 2820-3290 cm⁻¹.

- L'apparition des bandes au environ de 1370-1480 cm⁻¹ attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements -CH₂ et -CH₃.

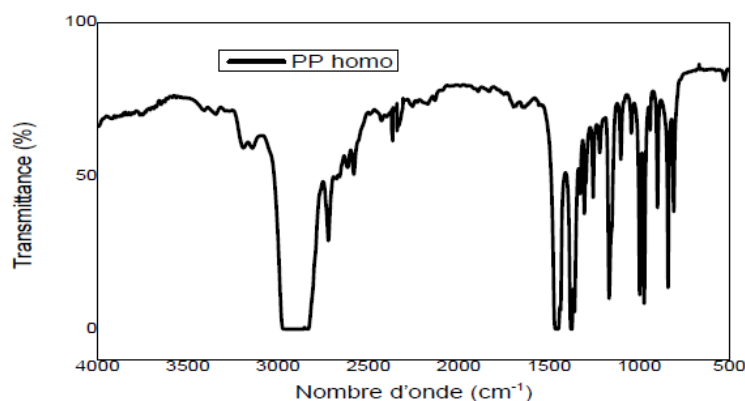


Figure VI-1: Spectre IRTF de polypropylène vierge

III.1.2. Identification du spectre de polyamide 66

L'analyse IRTF confirme la structure chimique du Polyamide 66, la **figure(VI.2)** montre des bandes d'absorption caractéristique à la vibration d'élongation du groupe N-H 3300 cm⁻¹, C-H à 2900cm⁻¹, Amide I à 1650cm⁻¹ et Amide II à 1520 cm⁻¹. La bande d'absorption de N-H et la bande d'absorption de C=O dépend fortement des liaisons hydrogène entre les chaînes du PA66 ceci est en corrélation avec le littérature [56].

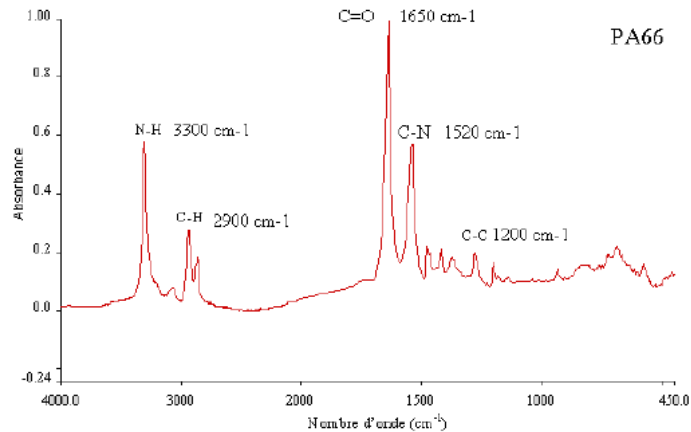


Figure VI-2: le spectre Infrarouge du Polyamide 66

III.1.3. Identification du spectre de Polypropylène/ polyamide 66

La figure(VI.3) montre spectre IRTF du mélange incompatible PP/PA66 avec des bandes d'absorption caractéristiques PP à 1460, 1380 and 1170 cm^{-1} ainsi que les bandes caractéristiques du PA66 à 3310, 1640 and 1540 cm^{-1} .

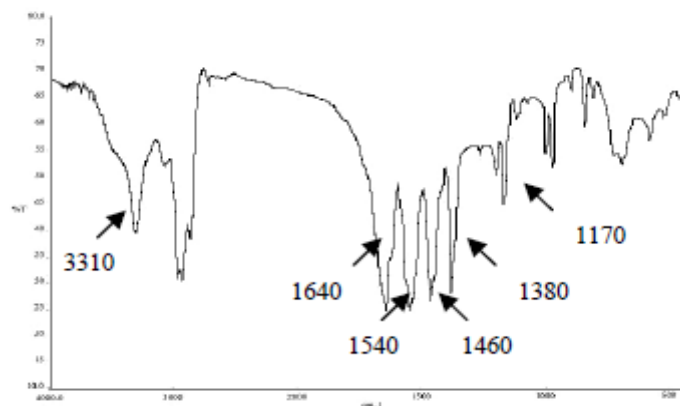


Figure VI-3: le spectre Infrarouge du PP/PA 66

III.1.4. Identification du spectre de carbonate de calcium CaCO_3

Les pics caractéristiques des différents groupements du CaCO_3 selon leurs types sont représentés sur la figure I.V4:

- Pour les deux types de charge, l'apparition des pics caractéristique de la calcite (CaCO_3 pur) à 710 cm^{-1} , 870 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , cette dernière correspond à la vibration ν_{3-3} du groupement CO_3^{2-} et la vibration ν_{3-4} du groupement CO_3^{2-} .

- L'apparition d'une bande au environ de 1740 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle (-C=O) du carbonate de calcium et on constate que l'intensité de cet pic est augmenté en présence de l'acide stéarique. Shi et al [57], ont traité le carbonate de calcium précipité par l'acide stéarique et ont trouvé que la fonction -C=O de l'acide apparaît au environ de 1709 cm^{-1} .
- Le spectre infrarouge du CaCO_3 modifié montrent des bandes intenses à 2930 et 2860 cm^{-1} , celles-ci sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements alkyl (-CH , -CH_2 , -CH_3) asymétriques et symétriques. indique que l'acide a réagi dans le système.

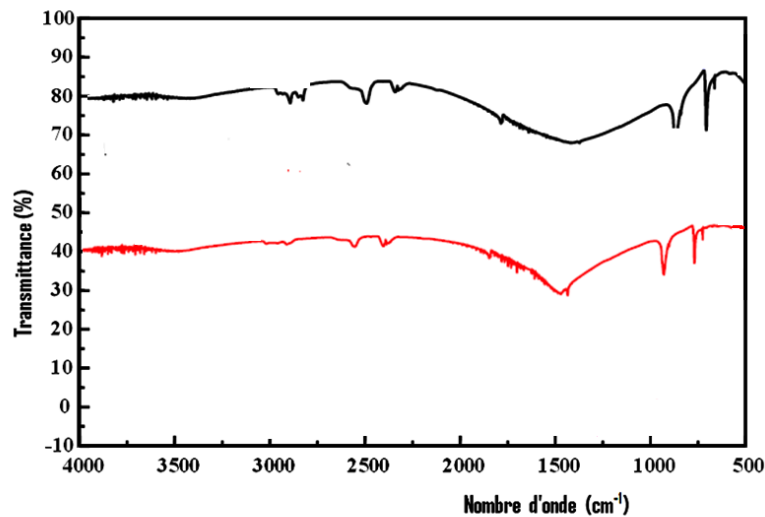


Figure III-4: le spectre Infrarouge du (-) CaCO_3 vierge, (-) CaCO_3 traitée par l'acide stéarique

III.2. Etude des propriétés mécaniques

III.2.1. Etude des propriétés en traction

Les propriétés d'un nanocomposite dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des constituants primaires : renfort et matrice. Mais le comportement résultant du matériau ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le choix des constituants sont liés directement à la performance du nanocomposite: le procédé de fabrication de ce composite et les propriétés de l'interface entre la particule et la matrice [58].

En effet, il est reconnu que le comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère et à renfort particuliers dépend fortement de la liaison charge/matrice qui s'établit

entre les constituants lors de l'élaboration du matériau. Cette liaison est constituée d'une ou plusieurs interphases et interfaces.

Parmi les différentes contraintes mécaniques agissant isolément ou en association auxquelles un matériau peut être soumis, l'attention porte souvent sur la traction, du fait que cet essai est applicable à tous types de matériaux souples ou rigides [59].

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

Les figures (VI-5.6.7) montrent les évolutions du module relatif des différents composites et nano composites étudiés et les Tableaux (VI-1) résumant les valeurs du module relatif de l'ensemble des matériaux étudiés.

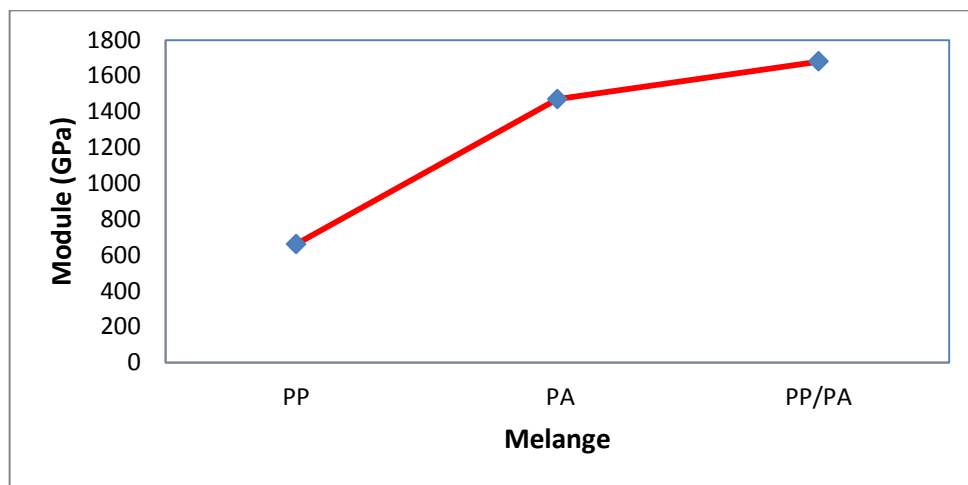


Figure VI-5 : variation du module en fonction des systèmes :

PP,PA66,PP/PA66

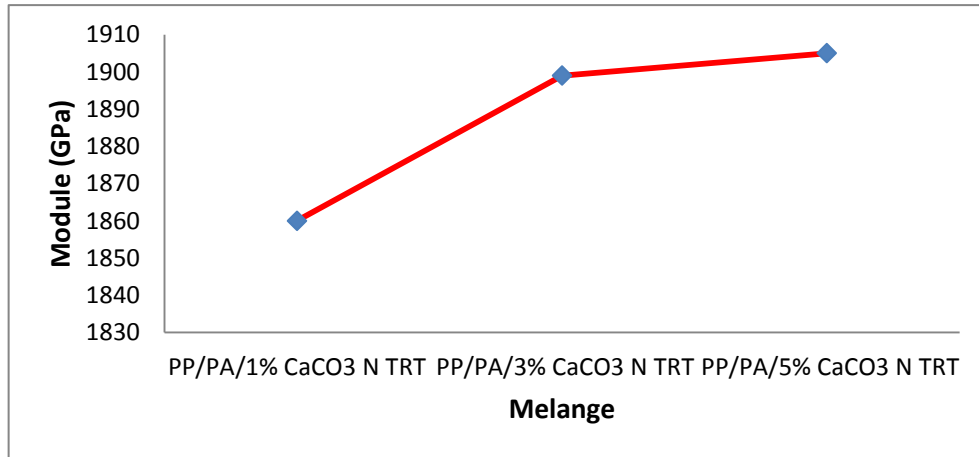


Figure VI-6: variation du module en fonction des systèmes :

PP/PA66/1% CaCO₃ N TRT, PP/PA66/3% CaCO₃ N TRT, PP/PA66/5% CaCO₃ N TRT

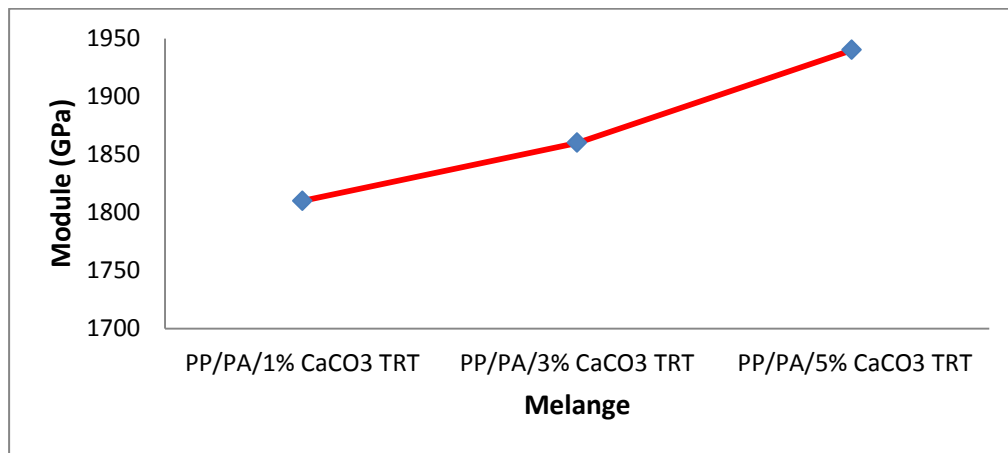


Figure VI-7: variation du module en fonction des systèmes :

PP/PA66/1% CaCO₃TRT, PP/PA66/3% CaCO₃ TRT, PP/PA66/5% CaCO₃ TRT

Tableau VI-1: variation du module en fonction des Mélange

| Mélange | Module (GPa) |
|------------------------------------|--------------|
| PP | 660 |
| PA66 | 1470 |
| PP/PA66 | 1680 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ N TRT | 1860 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ N TRT | 1899 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ N TRT | 1905 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ TRT | 1810 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ TRT | 1860 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ TRT | 1940 |

L'introduction des nano charges à différents taux dans la matrice (PP/PA66), fait augmenter le module de Young d'une manière progressive, ceci est due au caractère rigide de la charge apporter au sein de la matrice. Il est à noter aussi que l'augmentation du module est plus remarquée dans le cas du renforcement par les nano CaCO_3 traitée par l'acide stéarique. 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.

L'influence de la présence de CaCO_3 se manifeste sur les valeurs de contraintes au seuil d'écoulement. L'incorporation des particules dans la matrice se traduit par une augmentation légère de la contrainte au seuil des différents systèmes composites étudiés, cette augmentation est d'autant plus importante que le taux de charge est élevé.

Les figures (VI-8.9.10) montrent les évolutions de la contrainte au seuil d'écoulement et de déformations à la rupture des composites (PP/PA66) à charge brute et modifiée par l'acide stéarique. Globalement, l'ajout de CaCO_3 au mélange conduit à une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement surtout avec les nano composites formulés avec la charge modifiée. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice.

L'étude sur les nano composites (PP/PA66/ CaCO_3) montre une évolution de la contrainte et de la déformation, ceci peut traduire d'une part, la manifestation de la phase inorganique rigide incapable de se déformer et d'autre part l'établissement d'une adhésion interfaciale remarquable entre les différents constituants des systèmes nanocomposites, et qui est le reflet d'un important mécanisme de transfert de charge entre particules et matrice (interface rigide), cette évolution est plus remarquable sur les nano composites à charge modifiée probablement due à une affinité entre les phases en présence, cette amélioration est plus marquée à 5 % de la charge.

La présence de l'agent de couplage et des nano charges brute et modifiée par l'acide stéarique conduit à une diminution du caractère ductile du polymère, l'augmentation des contraintes subies par le mélange chargé se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice.

Les Tableaux (VI.2) résumant les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et de la déformation à la rupture de l'ensemble des matériaux étudiés.

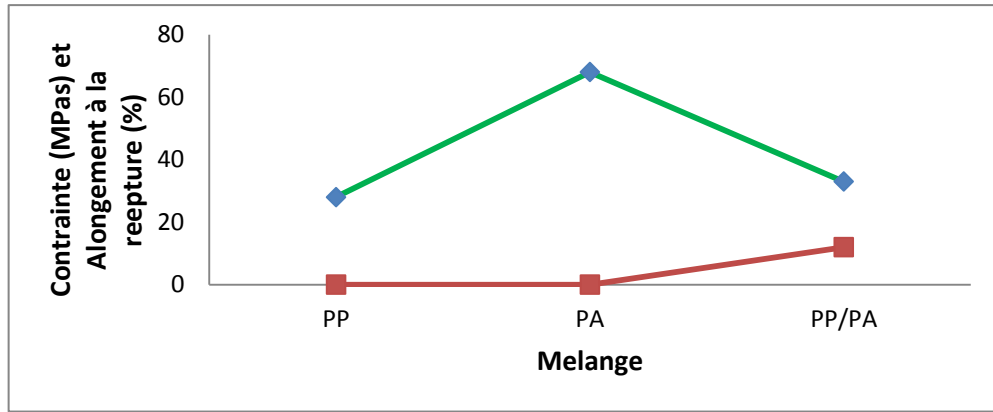


Figure VI-8 : variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-) en fonction des systèmes :PP,PA66,PP/PA66

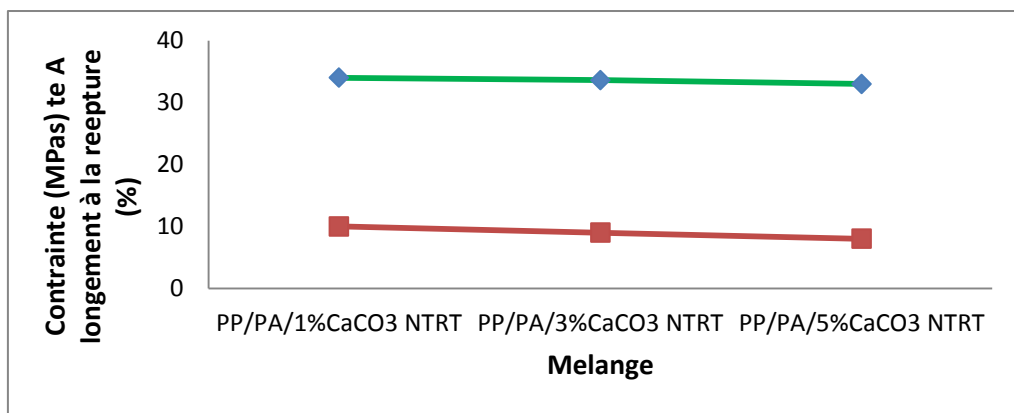


Figure VI-9: variation du contrainte(-) et allongement à la rupture (-) en fonction des systèmes :PP/PA66/1% CaCO₃ NTRT, PP/PA66/3% CaCO₃ NTRT, PP/PA66/5% CaCO₃ NTRT

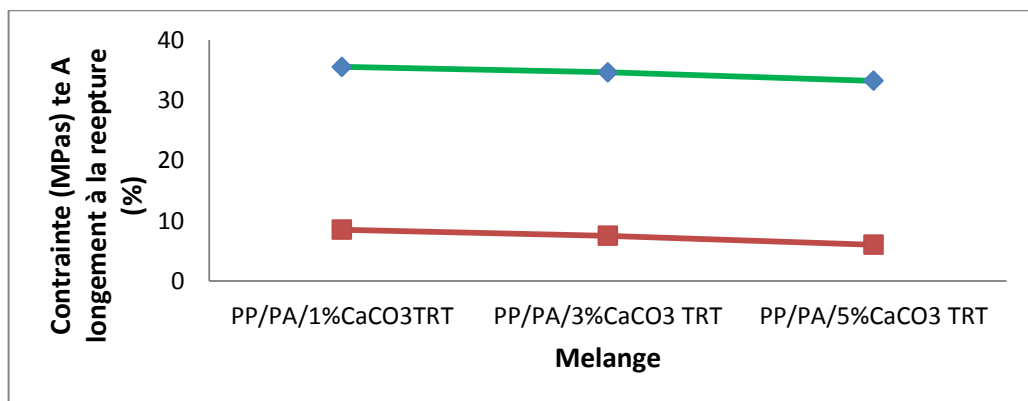


Figure VI-10 : variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-) en fonction des systèmes :PP/PA66/1% CaCO₃ TRT, PP/PA66/3% CaCO₃ TRT, PP/PA66/5% CaCO₃ TRT

Tableau VI-2: variation du contrainte(-) et allongement à la rupture(-)en fonction des Mélange

| Mélange | Contrainte(MPas) te A | Allongement à la rupture |
|------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| PP | 28 | 0 |
| PA66 | 68 | 0 |
| PP/PA66 | 33 | 12 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ N TRT | 34 | 10 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ N TRT | 33.6 | 9 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ N TRT | 33 | 8 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ TRT | 35.5 | 8.5 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ TRT | 34.6 | 7.5 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ TRT | 33.2 | 6 |

III.2.2.Résistance aux chocs

La présence de CaCO₃ nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite PP/PA66, les valeurs de l'énergie d'impact sont inférieurs par rapport à celle de la matrice vierge (sans charge). Pour les teneurs massiques supérieures, on observe une diminution de la résistance d'impact.

Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance interparticulaire qui reste plus au moins important étant que le taux de charge est faible[61].

La forte fragilisation des nano-composites élaborés à partir de CaCO₃ traitée par l'acide stéarique est néanmoins attribuée à une forte rigidification de la zone interfaciale. Des valeurs très moyenne de la résistance aux chocs sont obtenues avec la charge brute. Cette régression pourrait être due à un phénomène de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait le carbonate de calcium forme ça propre phase (figures VI-11,12,13).

Les Tableaux (VI.3)résumant les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.

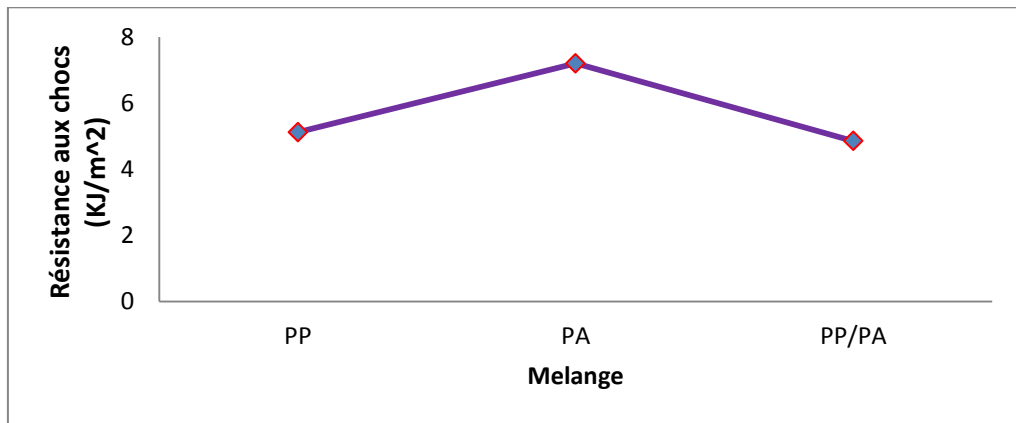


Figure VI-11 : variation durésistance aux chocs en fonction des systèmes :

PP, PA66, PP/PA66

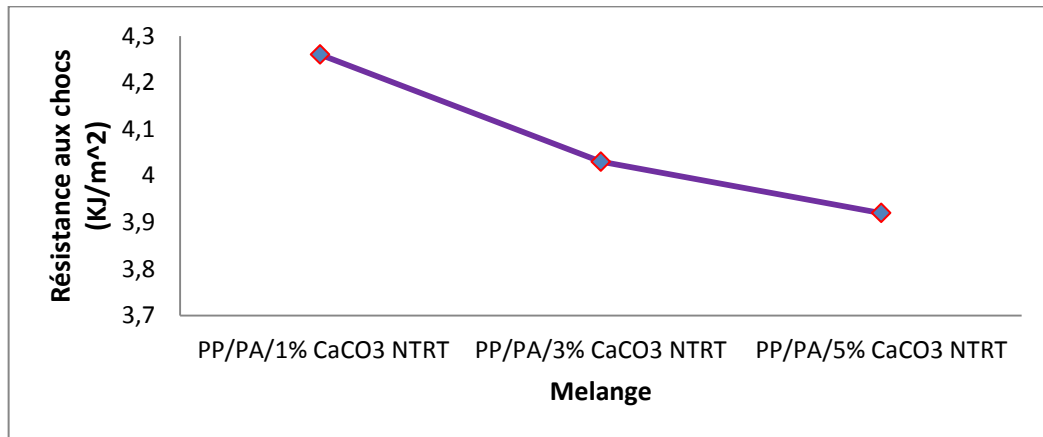


Figure VI-12: variation durésistance aux chocs en fonction des systèmes :

PP/PA66/1% CaCO₃ NTRT, PP/PA66/3% CaCO₃ NTRT, PP/PA66/5% CaCO₃ NTRT

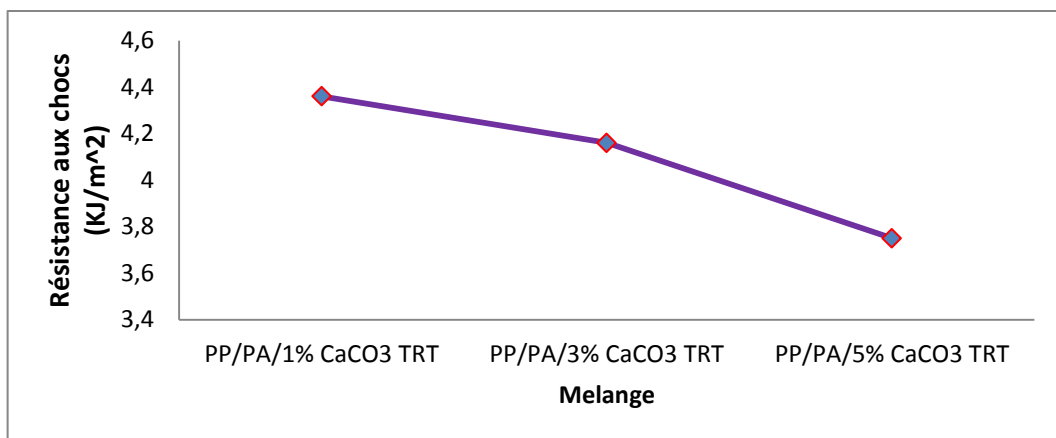


Figure VI-13: variation durésistance aux chocs en fonction des systèmes :

PP/PA66/1% CaCO₃ TRT, PP/PA66/3% CaCO₃ TRT, PP/PA66/5% CaCO₃ TRT

Tableau VI-3: variation de la résistance aux chocs en fonction des mélanges

| mélange | résistance aux chocs |
|------------------------------------|----------------------|
| PP | 5.12 |
| PA66 | 7.20 |
| PP/PA66 | 4.85 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ N TRT | 4.26 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ N TRT | 4.03 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ N TRT | 3.92 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ TRT | 4 .36 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ TRT | 4.16 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ TRT | 3.75 |

III.3.Etude des propriétés rhéologiques

III.3.1.Indice de fluidité MFI

L'indice de fluidité est une mesure de l'indice de fluidité des polymères à l'état fondu. Un MFI élevé (viscosité élevée) indiquant que les deux homopolymères sont non-miscibles avec l'un à l'autre a été corrélée avec la présence de dislocation réduite et l'adhérence faible.

Les figures (VI-14,15,16)montrent les représentations graphiques de l'indice de fluidité en fonction des différents composites et les Tableaux(VI-4) récapitules les valeurs calculées.

Le mélange incompatible (PP/PA66) présente une fluidité importante à cause de l'absence interactions entre les deux phases Le mélange compatibilisé montre un MFI inférieu(viscosité élevée) par rapport au mélange incompatible (PP/PA66), le compatibilisant assure une meilleure continuité entre le PP et PA66 et bonne adhésion interfaciale. L'addition des nano-charge de CaCO₃ fait diminué l'MFI et par conséquent augmentation de la viscosité, cette augmentation est plus remarqué avec la charge modifiée surtout avec le taux de 5%, ce résultat est en accord avec des travaux trouvés en littérature [62].

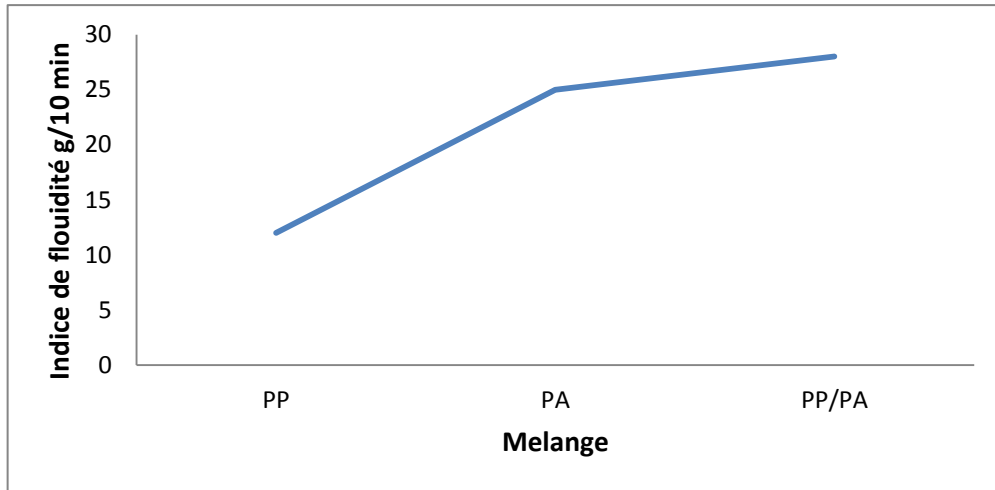


Figure VI-14: variation de l'indice de fluidité en fonction des systèmes :

PP, PA66, PP/PA66

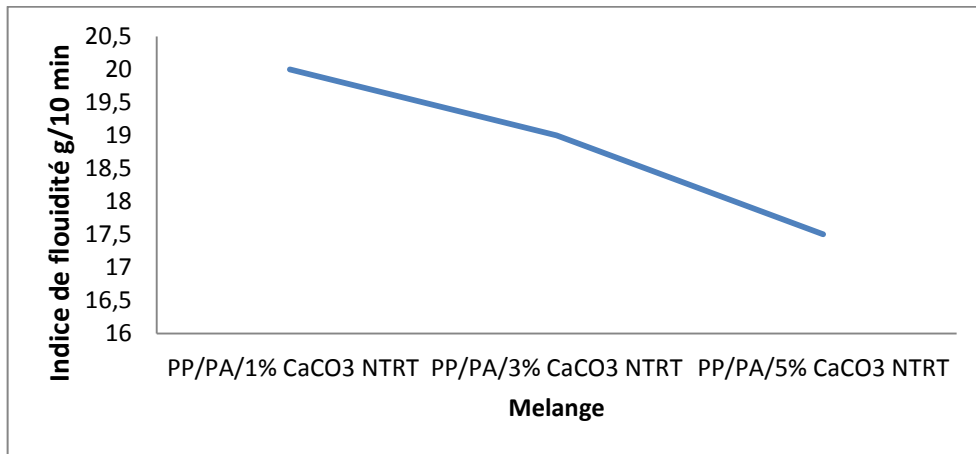


Figure VI-15: variation de l'indice de fluidité en fonction des systèmes :

PP/PA66/1%CaCO₃ NTRT, PP/PA66/3%CaCO₃ NTRT, PP/PA66/5%CaCO₃ NTRT

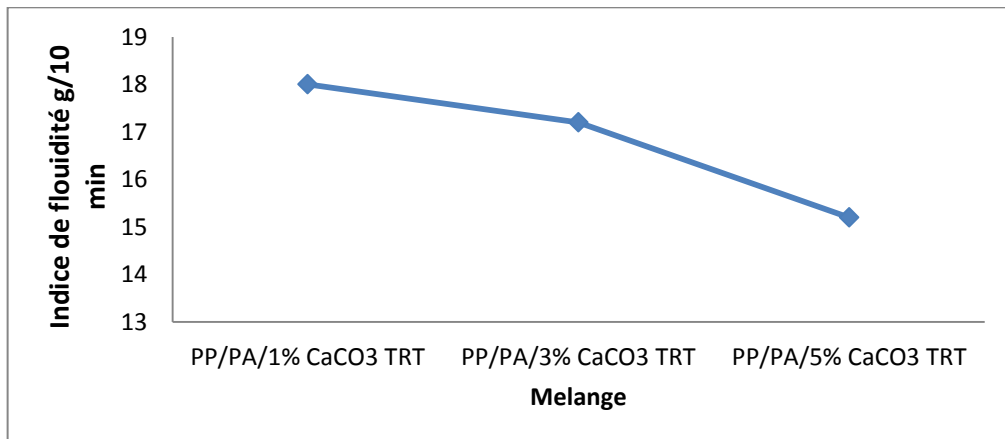


Figure VI-16: variation de l'indice de fluidité en fonction des systèmes :

PP/PA66/1%CaCO₃ TRT, PP/PA66/3%CaCO₃ TRT, PP/PA66/5%CaCO₃ TRT

Tableau VI-4: variation de l'indice de fluidité en fonction des mélanges

| mélange | indice de fluidité |
|------------------------------------|--------------------|
| PP | 12 |
| PA66 | 25 |
| PP/PA66 | 28 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ N TRT | 20 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ N TRT | 19 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ N TRT | 17.5 |
| PP/PA66/1% CaCO ₃ TRT | 18 |
| PP/PA66/3% CaCO ₃ TRT | 17.2 |
| PP/PA66/5% CaCO ₃ TRT | 15.2 |

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion Générale

COCLUSION GENERALE

Les travaux développés dans le cadre de ce travail de Master , portent sur l'amélioration et la compréhension des propriétés mécaniques d'une nouvelle classe de matériaux multiphasiques à savoir Polypropylène et polyamide66 ainsi que son renforcement par des nano charges de carbonate de calcium traité et non traitée par l'acide stéarique.

Pour cela, nous avons considéré des mélanges de polymères car ils possèdent de meilleurs jeux de propriétés que les composés pris séparément. De plus, les nanocomposites constituent actuellement une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux. Ceci a été démontré pour ce qui concerne la tenue thermomécanique par exemple. De ce seul point de vue, ils représentent donc un intérêt pour leur utilisation dans des secteurs où des performances mécaniques et de tenue en température sont exigées.

Cependant, l'expérience acquise sur les nanocomposites montre que le gain de rigidité produit par l'incorporation d'une phase rigide de taille nanométrique est contrebalancé par l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à la propagation de fissures dans le matériau.

Notre objectif dans ce travail est de contribuer à évaluer l'intérêt que peuvent apporter l'incorporation du carbonate de calcium nanométrique traitée et non traitée dans un mélange Polypropylène PP et polyamide 66 PA66.

Le premier volet de ce travail a porté sur l'étude des mélanges PP/PA66 est d'avoir un mélange qui possède, à la fois, une résistance aux températures élevées, conférée par le polyamide 6, et une bonne capacité de traitement "transformation", conférée par le polypropylène.

Le deuxième volet de ce travail a été précisément consacré à la charge qui était du carbonate de calcium de taille nanométrique traitée et non traitée par un acide gras à savoir l'acide stéarique.

L'étude de la structure par IRTF des deux polymères nous a permis de mettre en évidence les groupements caractéristiques des deux polymères. Sur le spectre IRTF du mélange incompatible PP/PA66 nous avons remarqué la présence à la fois des groupements caractéristiques du PP et des groupements caractéristiques de PA66 (N-H, C=O).

La caractérisation de la charge a permis de mettre en évidence les propriétés du traitement de surface appliqué au CaCO_3 . Le caractère organométallique de l'organosilane combiné aux conditions d'imprégnation choisies ont conduit à des structures complexes en surface des

Conclusion Générale

nanoparticules. Les résultats obtenus par IRTF montrent la formation des structures polymérisées et compactes à la surface de CaCO_3 .

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 CaCO_3 au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale et la phase organique.

L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation du CaCO_3 nanoscopique sur les propriétés des mélanges et d'autre part, de mettre en évidence le rôle de la compatibilisation sur les propriétés de la région interfaciale.

Ce travail, qui n'est une fin en soi, peut s'inscrire dans une étude plus globale pour laquelle quelques perspectives de recherche peuvent être proposées.

Comme travaux futurs, il serait intéressant d'utiliser d'autres agents de traitement de la charge (par des organosilanes par exemple) et d'utiliser des agents compatibilisants pour compatibiliser le polypropylène et le polyamide 66.

Du côté de la caractérisation il est intéressant d'étudier les propriétés morphologiques pour mieux voir et contrôler les différentes phases en présence et de voir une idée sur les interactions entre ces phases.

*Liste des
références*

Liste des Références

Liste des références :

- [1] PAUL D., «The potential for use of plastics recovered from solid wastes». *Journal of Engineering and Science*, **2000**, **12**, 157-166.
- [2] MONDERON-SENANI S., «Interaction organosilane/silice de précipitation». Thèse de Doctorat : Université Paris IV, **2003**, 24-34.
- [3] D.W. VAN KREVELEN, K. TE NIJENHUIS: *PROPERTIES OF POLYMERS*, Elsevier Ed., 4th ed., **2009**.
- [4] D. L. Brock; Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers; A.I.Memo November No.1330, **1991**.
- [5] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, **(2001)**.
- [6] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères : Tome I Structure, fabrication, emploi*. Collection enseignement des sciences **(2005)**.
- [7] P. Wiess, *la chimie des polymères*, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [8] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, 2ème Edition, Dunod, **(2002)**.
- [9] A. TCHARKHTCHI, E. PÉROT, F. CHINESTA, Simulation of thermal phenomena on the interface molten polymer: Powder polymer during rotational molding, *International Polymer Processing*, **2004**.
- [10]. Zimmerman J.; Mark H. F.; Bikales N. M.; Overberger C. G.; Menges G.; Kroschwitz J. I. 2nd ed. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. Vol. 11. **1987**: Wiley-Interscience: New York. 315-353.
- [11]. Kroschwitz J. I. and Howe-Grant M., *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed, ed. Kirk-Othmer. **1996**, Brisbane: John Wiley & Sons.
- [12]. Grigg M. N., Thermo-oxidative degradation of polyamide 6. **2006**, The School of Physical and Chemical Sciences Queensland University of Technology: Queensland.
- [Wajsfelner, 1999] Wajsfelner, O. *Les Polymères*.
<http://physique.vije.net/1STI2D/index.php?page=polymeres>, **1999**

Liste des Références

- [13] J. LIU, Z. MO, Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites, *Acta Polym Sci*, Vol. 38, **1993**.
- [14] P. DUFFO, B. MONASSE, J.M. HAUDIN, Cast film extrusion of PP, thermo-mechanical and physical aspects, *Journal of Polymer Engineering*, **1991**.
- [15] G. LAMBERTI, G. TITOMANLIO, Crystallization kinetics of IPP: Model and experiments, *Polymer Bulletin*, Vol. 46, **2001**.
- [16] N. BILLON, P. BARQ, J.M. HAUDIN, Modeling of the cooling of semi-crystalline polymers during their processing, *International Polymer Processing*, **1991**.
- [17] B. MONASSE, Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, **1995**.
- [18]- G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e. al., "Crystalline high polymers of α -olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708-10 (**1955**) in [28].
- [19] - Svoboda P, Zeng C, Wang H, James Lee L, Tomasko DL, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", *Journal Of Applied Polymer Science*, 85(7), 1562-1570, **2002**
- [20]-Bonte, Y. and Schweda, R., "Polypropylene[PP]", *KunststoffePlast Europe*, v.91(10),p. 262-266, **2001**
- [21]- Alan L. Griff. "The 10 key principles of extrusion".(Plastics Machinery and Auxillaries).www.pma-magazines.com/articles/2002/may/05
- [22]- Kissel. J., Han, H. J., & Meyer, J. A. "Handbook of polypropylene and polypropylene composites", (pp. 15 – 37). New York: MarcelDekker, **1999**
- [23]- Maria Esteva, Karen Pvelka, "Corrugated polypropylene : properties and its use in conservation". Technology and structure of records Materials, LIS 392.P5
- [24]- Jean Pierre Mercier Ernest maréchal , « Chimie des Polymères » ,Vol.13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,**1993**.
- [25]- Sinnott R.K., Coulson And Richardson's, "Chemical Engineering" , Vol. 6, Butterworth-Heineman, Oxford , **2000**,p. 301
- [26]N.Abbacha, Synthesis of polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g MAH). Evaluation of its effect on the properties of glass...brereinforced N6/PP blends, Master tesis, IAP, (**2001**).
- [27] L.A.Utracki, "Polymer Alloys and blends", Hanser publisher, N. York, (**1989**).
- [28]S.H.Jafari et A.K.Gupta, Crystallization behavior of polypropylene in polypropylene/ Nylon 6 Blend. *J. Appl. Polym. Sci*, vol. 71, p.113-1161 (**1999**).
- [29]F.X. de Charentenay, Hauts Polymères; 2ème partie- le matériau polymérique. Morphologie, propriétés viscoélastiques, Ecole nationale supérieure de techniques avancées. (**1983**).

Liste des Références

- [30] L.A. Utracki, A. Aji, M.M. Dumoulin, "Alloys and Blends" IN "The polymeric Materials Encyclopedia", CRS press. (1996).
- [31] J.M. Willis, V. Caldas, B.D. Favis, J. Mater. Sci. 26: 4742-4750 (1991).
- [32] C.C. Chen, J.L. White, Polym. Eng. Sci. 33: 923-930, (1993).
- [33] B.D. Favis, J.M. Willis, Phase size/composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations. J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, vol. 28, p. 2259-2269. (1990)
- [34] Coumoul A. (2002). Carbonate calcique et magnésiennes produit dérivés à usage industriel et agricole. BRGM /RP -50806, p136.
- [35] «Carbonate de calcium», [en ligne], disponible sur le site web <http://fr.wikipedia.org/wiki/CaCO3.html>.
- [36] CHIBA NADJETTE. (2016). Etude de l'effet de l'acide glutarique sur la biominéralisation de carbonate de calcium CaCO₃. Mémoire master.
- [37] C. Prat, « Carbonate de calcium », Journée d'étude sur les Hauts polymères, charges, renforts et comptabilisants. Organisée par la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP), G, Paris, (France), (1986).
- [38] J. Renard, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », Hermès Sciences Publications, Cachan, (2005).
- [39]: D. Kralj, L. Brevevic «Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate»; Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 96, 287-293 (1995).
- [40]: J.Y. Gal, Y. Fovet, N. Gache «Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model»; Water Research 36, 755-763 (2002).
- [41]: L. Brecevic, A. E. Nielsen «Solubility of amorphous calcium carbonate»; J. Crystal Growth 98, 504—510 (1989),
- [42]: A. Szczes, E. Chibowski, L. Holysz «Influence of ionic surfactants on the properties of freshly precipitated calcium carbonate»; Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 297, 14–18 (2007).
- [43] Mr : MESSAI FOUZI .Mémoire magister . Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique /carbonate de calcium. 2015.
- [44] Floriane Morel. Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites a base de charges carbonate de calcium précipite : inuence du traitement de surface et du procède de mise en œuvre. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français.

Liste des Références

- [45] Ariyaprayoon J., Leela-Adisorn U., Supsakulchai A. (2009) Crystal habit of CaCO₃ under different carbonation methods. *Journal of metals, Materials*, v19, N2 67-72
- [46] Lovinger A.J., Poly(vinylidene fluoride) development in crystalline polymers: polymers-1. In. pp. 195- 273, Applied science publishers, London and New York **2010**.
- [47] L. Yan, K. Wang and L. Ye, Super hydrophobic property of PVDF/CaCO₃ nanocomposite coatings. *Journal of Materials Science Letters* 22, 1713-1717 (2003).
- [48] T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar and A. Misra, Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers. *Polymer* 49, 3486-3499 (2008).
- [49] Q. Y. Peng, P. H. Cong, X. J. Liu, T. X. Liu, S. Huang and T. S. Li, The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties. *Wear* 266, 713-720 (2009).
- [50] T. F. Wu, T. X. Xie and G. S. Yang, Characterization of Poly(vinylidene fluoride)/Na⁺-MMT Composites: An Investigation Into the beta-Crystalline Nucleation Effect of Na⁺-MMT. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 47, 903-911 (2009).
- [51] W.-J. C. C.-S. H. Jae-Wan Kim. Morphology, crystalline structure, and properties of poly(vinylidene fluoride)/silica hybrid composites. 40, **19-30**. Ref Type: Generic
- [52] S. Schneider, X. Drujon, J. C. Wittmann and B. Lotz, Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends. *Polymer* 42, 8799-8806 (2001).
- [53] N. Moussaif and G. Groeninckx, Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour. *Polymer* 44, 7899-7906 (2003).
- [54] Floriane Morel. These De Doctorat :Comprehension Des PhenomenesInterfaciaux Dans Les Composites A Base De Charges Carbonate De Calcium Precipite. Influence Du Traitement De Surface Et Du Procédé De Mise En Œuvre. **2010**
- [55] J. Shen, J. Y. Xi, W. T. Zhu, L. Q. Chen and X. P. Qiu, A nanocomposite proton exchange membrane based on PVDF, poly(2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid), and nano-Al₂O₃ for direct methanol fuel cells.
- [56] GHADAMI J., « Characterization of CaCO₃ Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Technique in Different Concentrations of Surfactants ». *Iranien Journal of chemistry*. **2013**, 32, 28-29.
- [57] Shi C., LAZEERI R., « On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium ». *Journal of Polymer*, **2010**, 26, 8474-8482.

Liste des Références

- [58] PUKANSZKY B., TUDES F., «Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/CaCO₃ composites». *Journal of New Polymeric Materials*, **1992**, 3, 205-211.
- [59] PUKANSZKY B., «Influence of reaction on the ultimate tensile properties». *Journal of Applied Polymer Science*, **1991**, 15, 31-38.
- [60] WANG ., SUN J., «Influence of compounding route on the properties of polypropylene/nao- CaCO₃ -Ethylene-propylene-diene terpolymer tercomponent composite ». *Journal of Polymer Science*, **2006**, 99, 2268-2272.
- [61] BAHLOULI S., «Contribution à la compatibilisation des mélanges à base de polyoléfines/charge». Thèse de Magister, **2011**, 45-48.
- [62] DUVALL J., SELLITTI C., «Interfacial Effects Produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers». *J. Appl. Polym. Sci*, **1994**, vol. 52, p. 207-216.

Résumé :

Le présent travail porte sur l'élaboration d'un système nanocomposite à base de deux polymères, le Polypropylène et le Polyamide qui sont d'importance majeure renforcés par des nano charge de carbonate de calcium traitée et non traitée par l'acide stéarique. L'étude des ces systèmes a travers les propriétés mécaniques (traction et résistance aux chocs) et rhéologiques ont montré un bon renforcement de notre système surtout en ce qui concerne les propriétés en traction contrairement aux propriétés aux chocs qui ont connus une diminution. 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 facteurs important dans la dispersion de la charge au sein de la matrice et par conséquent l'améliorations de certaines propriétés.

Mots clé : Polypropylène, Polyamide, carbonate de calcium, acide stéarique.

ملخص:

يتعلق العمل الحالي بتطوير نظام مركب نانوي يقوم على بوليمرين ، البولي بروبيلين والبولي أميد ، والتي تتسم بأهمية كبيرة معززة بالتحميل النانوي لكاربونات الكالسيوم المعالجة وغير المعالجة بمحض الإستيريك . لقد أدت دراسة هذه الأنظمة من خلال الخواص الميكانيكية (الجر ومقاومة الصدمات) وعلم الريولوجيا إلى تقوية نظامنا بشكل جيد خاصة فيما يتعلق بخصائص الشد على عكس خواص الصدمة التي شهدت انخفاضاً . سمح لنا التحليل الطيفي FTIR بتأكيد المجموعات المختلفة الموجودة على سطح موادنا ، والحجم النانومتري للشحنة هو عامل مهم في تشتيت الشحنة داخل المصفوفة وبالتالي تحسينات معينة خصائص. الكلمات المفتاحية: بولي بروبيلين ، بوليأميد ، كاربونات الكالسيوم ، حامض دهني.

Abstract :

The present work concerns the development of a nanocomposite system based on two polymers, Polypropylene and Polyamide, which are of major importance reinforced by nano-load of calcium carbonate treated and not treated with stearic acid. The study of these systems through the mechanical properties (traction and impact resistance) and rheology have mounted a good strengthening of our system especially with regard to tensile properties in contrast to impact properties that have experienced a decrease. The FTIR spectroscopic analysis allowed us to confirm the different groups present on the surface of our materials. The nanometric size of the charge is an important factor in the dispersion of the charge within the matrix and consequently the improvements of certain properties.

Key words: Polypropylene, Polyamide, calcium carbonate, stearic acid.