

LE CO-BROYAGE EN VOIE SECHE : UNE ALTERNATIVE POUR LA FORMULATION DE MELANGES DE POUDRES ET LA PRODUCTION DE MATERIAUX COMPOSITES

Céline ZAPATA-MASSOT, Nadine LE BOLAY
Laboratoire de Génie Chimique, INP-ENSIACET
5 rue Paulin Talabot, B.P. 1301
31106 Toulouse cedex 1
Nadine.LeBolay@ensiacet.fr

Résumé. L'article présente différentes applications du co-broyage en voie sèche dans des broyeurs à corps broyants (broyeur à boulets et broyeur à billes agité). Nous avons tout d'abord montré comment une étude cinétique basée sur une analyse d'images prises au microscope électronique à balayage permet d'expliquer les mécanismes de production des matériaux composites. L'influence du co-broyage sur les propriétés d'usage (mécaniques, électriques, de surface) de matériaux composites à matrice polymère a ensuite été caractérisée. Nous avons enfin présenté quelques applications du co-broyage.

Mots Clés. co-broyage, formulation, poudres, matériaux composites

1. INTRODUCTION

Les matériaux pulvérulents sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux, permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun. Plusieurs techniques, telles que le mélange de particules dans des appareils appropriés, la synthèse par voie chimique, l'extrusion, ... sont mises en œuvre pour produire des systèmes particuliers contenant des constituants de natures différentes, le choix de la technique dépendant des matériaux en présence. Néanmoins, ces techniques peuvent présenter des restrictions. De plus, l'exploitation de particules de taille voisine du micromètre ou inférieure s'avère souvent difficile en raison d'un risque prononcé d'agglomération. Or, plus la taille des particules est faible, plus le taux de dispersion peut être élevé, et plus l'ensemble présente des propriétés homogènes.

Le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse a initié, il y a plusieurs années, des travaux sur la production de mélanges par co-broyage en voie sèche dans des broyeurs à corps broyants (broyeur à boulets, broyeur à billes agité). Il peut être appliqué à des constituants de natures différentes, minéraux, organiques ou polymères. Il peut être exploité pour de nombreuses applications, parmi lesquelles nous citerons la synthèse de systèmes particuliers stables, qui seraient sensibles à la ségrégation lors d'une fabrication par mélange simple, la production de traceurs solides homogènes, l'un des constituants pouvant être présent en très faible concentration, tout en étant parfaitement dispersé dans le diluant solide, la protection d'un constituant pulvérulent sensible à son milieu environnant par enrobage à l'aide d'un autre constituant, la possibilité d'augmenter la surface de contact entre deux constituants réactifs solides, permettant d'augmenter le rendement d'une réaction, la production de matériaux composites dont les propriétés sont améliorées par rapport à un mélange simple. La nature de la propriété sur laquelle il faut agir impose le type de renfort à employer.

Cet article présente une synthèse de différentes applications du co-broyage développées au sein du Laboratoire de Génie Chimique. Après avoir détaillé les mécanismes de fragmentation et d'agglomération à l'origine de la formation des composites, nous montrerons comment le co-broyage peut améliorer les propriétés d'usage des matériaux. Nous présenterons enfin des applications.

2. APPAREILLAGES ET ANALYSES

Deux types de broyeurs à corps broyants (broyeur à boulets et broyeur à billes agité) sont mis en œuvre pour produire les matériaux composites par co-broyage en voie sèche, le broyeur à billes agité étant plus efficace que le broyeur à boulets. On étudie l'influence des conditions de broyage sur les propriétés des composites.

Différentes techniques d'analyses sont utilisées pour caractériser les propriétés des produits avant et au cours du broyage. Sont ainsi caractérisées : les distributions de taille des particules (granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 couplé à un accessoire de dispersion en voie sèche de type Sirocco) ; la morphologie des particules (microscope électronique à balayage de type LEO 435 VP) ; les énergies de surface (tensiomètre à goutte posée Digidrop GBX) ; les propriétés d'usage des matériaux, finales et au cours du temps, telles que les propriétés mécaniques ou électriques. Les propriétés mécaniques ont été mesurées au CERMAV de Grenoble à l'aide d'un spectromètre RSA de Rheometrics. Les propriétés électriques ont été identifiées par mesure de la résistance électrique de pastilles de composites.

Un logiciel de traitement d'images (Matrox Inspector - Jeambrun Automation) a permis de traiter les images acquises par microscopie électronique à balayage afin de quantifier des paramètres descripteurs de la morphologie des particules. Quant à la cinétique de broyage, elle a été identifiée par déconvolution des distributions de tailles, à l'aide du logiciel Origin Peak Fitting Module, en différentes populations de particules représentées par des lois statistiques de type log-normal.

3. MECANISMES DE PRODUCTION DE MATERIAUX COMPOSITES PAR CO-BROYAGE

Pour produire des matériaux composites par co-broyage offrant des propriétés améliorées par rapport à celles engendrées par d'autres procédés, il est nécessaire de comprendre tout d'abord comment le matériau composite est conçu. A cet effet, il convient de mettre en œuvre une étude des mécanismes de fragmentation et d'agglomération mis en jeu. Cela passe par l'identification des cinétiques. Généralement, la modélisation de la cinétique de broyage d'un produit unique est basée sur la mesure des distributions de tailles du produit au cours du temps et de la modélisation de ces distributions en utilisant les bilans de populations [1,2]. Ces mesures sont souvent réalisées au moyen d'un granulomètre laser. Toutefois, la production d'un matériau composite implique la présence de plusieurs matériaux dans le broyeur, chaque matériau pouvant engendrer des populations de fragments de taille semblables. La mesure de la taille à l'aide d'un granulomètre laser ne permet pas de distinguer les deux matériaux dans une classe de taille donnée. Elle ne permet qu'une étude globale des phénomènes. L'analyse d'image a déjà été utilisée pour identifier les différentes populations de fragments d'un matériau unique présentes dans un broyeur [3,4]. Nous l'avons étendue au cas où deux matériaux étaient mis en présence [5].

A titre d'exemple, nous présentons ici les résultats d'une étude réalisée sur un mélange constitué de poly(acétate de vinyle) (PAV) et de carbonate de calcium contenant 25 % de carbonate de calcium. La première étape consiste à identifier les différentes familles de particules susceptibles d'être rencontrées dans le broyeur. Pour cela, des particules d'échantillons prélevés à des temps différents sont analysées par MEB. La figure 1 montre les différents types de particules observés.

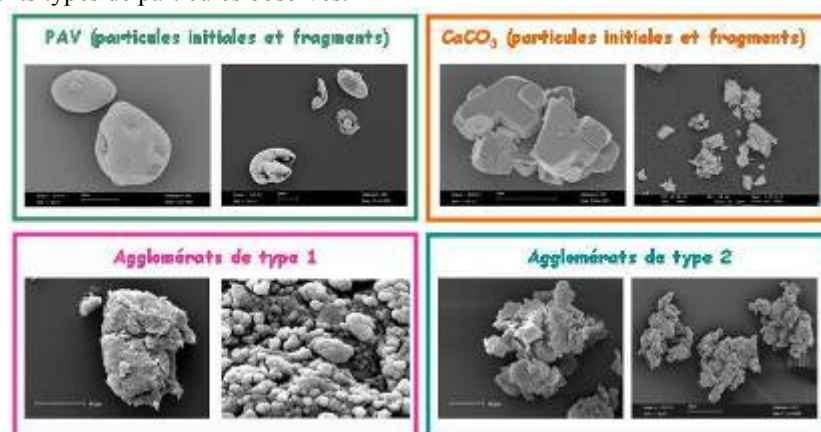


Figure 1 : Différentes familles de particules observées au MEB

Initialement, le mélange est constitué de particules de polymère (de forme sphéroïdale) et de carbonate de calcium (calcite - constituées d'agglomérats de cristaux). Dans un premier temps, les deux types de matériaux se fragmentent de manière individuelle, la calcite se broyant plus rapidement que le PAV. Lorsque les fragments de calcite ont été réduits à quelques microns, ils s'agglomèrent sur les fragments de polymère (plus gros) pour constituer des agglomérats de type 1. Les fragments de calcite sont ensuite érodés par les corps broyants pour former des nodules de taille comprise entre 200 nm et 1 μ m. En fin d'expérience, les agglomérats de type 1 s'agglomèrent entre eux pour former des agglomérats de type 2. Pour chaque échantillon, environ 800 particules sont analysées au MEB, identifiées par analyse d'image et répertoriées dans leurs familles d'appartenance. Leurs diamètres équivalents sont déterminés, puis leurs volumes calculés. Les distributions de taille globale et relative à chaque famille sont alors établies. Cette opération a été réalisée pour différents temps de co-broyage. La figure 2 présente deux exemples de distributions de taille de mélanges broyés dans le broyeur à boulets.

L'évolution de chaque famille de particules peut être suivie durant l'expérience, permettant d'expliquer chaque phénomène : fragmentation des deux matériaux ; disparition progressive des particules de carbonate de calcium et de polymère et production des agglomérats de type 1 ; apparition des agglomérats de type 2 qui sont les seuls à persister en fin d'expérience. Chaque distribution de taille est ensuite déconvoluée afin de définir les sous-populations résultantes. Chaque sous-population est exprimée sous la forme d'une loi log-normale, caractérisée par son mode, sa fraction massique, et son écart type. Nous avons constaté que les modes des sous-populations n'évoluent pas, contrairement à leurs fractions qui varient au gré de leur disparition et de leur

apparition. L'étude de la variation des fractions de chaque population permet une analyse fine du mécanisme de production du composite.

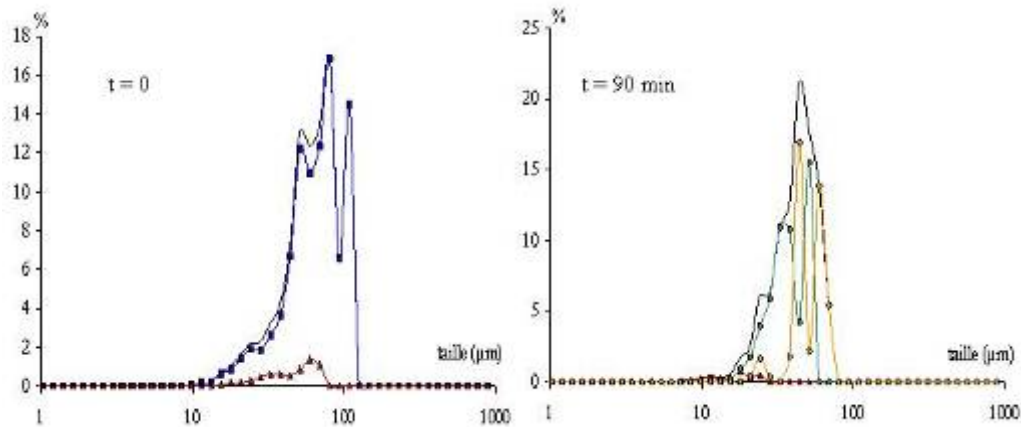


Figure 2 : Exemples de distributions de taille obtenues à partir d'images MEB

4. EFFET DU CO-BROYAGE SUR LES PROPRIETES D'USAGE DES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE POLYMERE

L'addition d'une charge au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer un grand nombre de propriétés. La plupart des études ont été menées sur l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux. Des auteurs se sont intéressés à la synthèse par voie chimique de matériaux composites constitués d'une matrice en poly (acétate de vinyle) et de différents renforts (calcite, silice, kaolin) [6,7]. Les propriétés mécaniques des films formés ont été améliorées quel que soit le renfort utilisé. Néanmoins, ces travaux ont montré que plus la proportion de charge augmente, plus les films deviennent cassants du fait d'une mauvaise dispersion de la charge dans la matrice. Ceci conduit à des points de concentration de charge (agglomérats de charge situés dans une même zone de la matrice) favorisant la formation de fissures. Différents paramètres régissent l'amélioration des propriétés mécaniques : la nature, la proportion et la taille de la charge introduite dans la matrice ; la qualité de la dispersion de la charge au sein de la matrice ; la nature des forces en présence au niveau de l'interface matrice - charge. Si l'on considère ces paramètres, le co-broyage apparaît comme une technique de formation des matériaux composites permettant de répondre à la plupart des attentes. Il permet de réduire la taille de la charge et de la matrice. La dispersion de la charge se trouve favorisée et les contacts particuliers matrice - charge sont forcés sous l'action des corps broyants imposant un mélange intime des constituants.

Nous présentons ici les résultats d'études sur l'amélioration des propriétés mécaniques de films de composites constitués de polymère et de carbonate de calcium. Nous avons étudié les propriétés de surface des matériaux afin d'expliquer l'évolution des propriétés mécaniques. Dans un second temps, l'utilisation de nanotubes de carbone a permis de montrer qu'il était possible de modifier également les propriétés électriques des polymères.

4.1. Propriétés de composites à charge constituée de carbonate de calcium

Différentes techniques permettent de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Nous avons travaillé dans le domaine des petites déformations en effectuant des analyses par spectrométrie dynamique [8]. A titre d'exemple, la figure 3 compare les valeurs du module de conservation, à 374 K, d'éprouvettes de simples mélanges et de mélanges co-broyés pendant 900 minutes dans un broyeur à boulets, contenant différentes proportions de carbonate de calcium. Lors de l'introduction de la charge dans la matrice par mélange, le module de conservation n'est amélioré qu'à partir de 25 % massique de charge. Par contre, si l'on travaille par co-broyage, on note une augmentation du module dès l'addition de 15 % massique de charge, et ceci malgré le fait que le co-broyage détruit les cristallites qui ne participent plus au renfort. Par co-broyage, le module E' pour 25 % de charge est multiplié par 4 par rapport au polymère seul et il est presque doublé par rapport à un simple mélange. On voit alors ici l'intérêt du co-broyage pour améliorer les propriétés mécaniques de matériaux composites.

Afin de comprendre les phénomènes qui conduisent à cette amélioration, nous avons caractérisé les propriétés mécaniques de mélanges contenant 25 % massique de charge co-broyés à différents temps (figure 3). On note une nette amélioration du module, par rapport au PAV seul, dès l'introduction de la charge ($t = 0$). Puis pendant les 30 premières minutes de broyage, le module de conservation diminue. Pendant cette période, la taille des particules diminue du fait de la fragmentation et des fragments de carbonate de calcium commencent à s'agglomérer à la surface du polymère. La chute du module peut être attribuée à la perte de cristallinité

progressive du polymère induite par le broyage ; la tenue mécanique est alors assurée par la charge. Toutefois, à ce temps, de nombreux fragments de carbonate de calcium ont encore une taille élevée, de sorte que le renforcement par la charge est médiocre. Après 30 minutes, le module de conservation augmente progressivement. La taille des fragments de carbonate de calcium continue à se réduire, ce qui permet une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice. Rappelons que cette taille atteint moins de $1\ \mu\text{m}$. Après 240 minutes de broyage, il n'y a plus de particules de carbonate de calcium libres dans le mélange, celles-ci ayant toutes adhéré à la surface des particules de PAV. Une alternance de phénomènes de fragmentation et d'agglomération a lieu. Le module de conservation diminue légèrement.

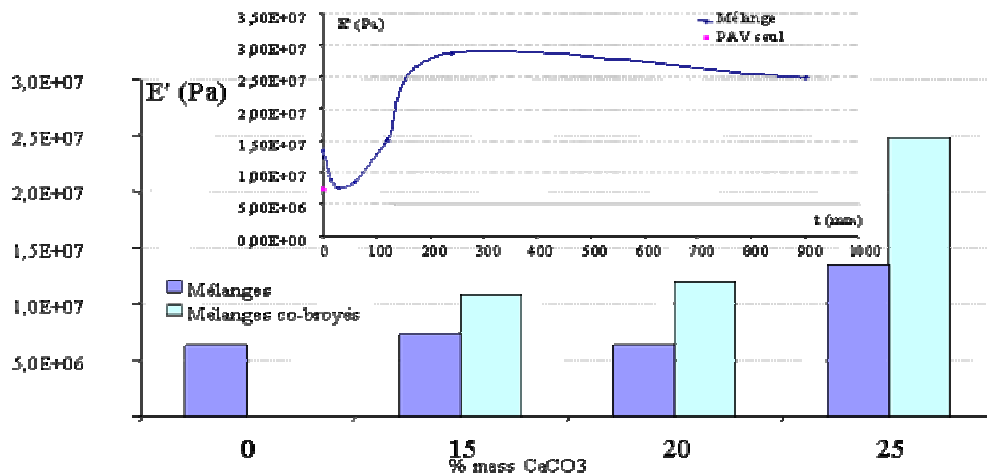


Figure 3 : Modules de conservation pour différents pourcentages de charge et différents temps de co-broyage

Les améliorations des propriétés mécaniques résultent sans aucun doute d'une forte diminution de la taille des fragments de charge et d'une excellente dispersion de celle-ci dans la matrice. Néanmoins, l'adhésion entre la charge et la matrice joue également un rôle important. Ce phénomène traduit l'intensité des forces intermoléculaires échangées à l'interface renfort – matrice. Les paramètres qui le gouvernent sont nombreux car ils dépendent aussi bien de la nature, de l'intensité et du nombre de liaisons interfaciales, que de la structure des constituants ou des défauts interfaciaux. En raison de la diversité des paramètres, de nombreux modèles d'adhésion ont été proposés dans la littérature et ont été résumés par Schultz et Simon [9]. Les travaux réalisés pour étudier les interactions ont été effectués sur divers systèmes particulaires, mais aucun n'a mis en œuvre le co-broyage. Nous avons donc étudié l'influence de ce traitement sur les propriétés de surface de mélanges composites co-broyés constitués de PAV et de calcite, en mesurant l'angle de contact entre des gouttes de différents liquides (1-Bromonaphtalène, formamide et eau) et la surface de pastilles réalisées à l'aide des co-broyats.

Van Oss [10] a indiqué que deux types de forces sont responsables des phénomènes interparticulaires : les forces de Van der Waals (LW) et les forces acide-base de Lewis (AB).

La figure 4 présente l'évolution des énergies de surface totales et des composantes polaires et apolaires du polymère seul et du mélange PAV – calcite au cours du co-broyage dans le broyeur à boulets, ainsi que la décomposition en paramètres donneur et accepteur d'électrons.

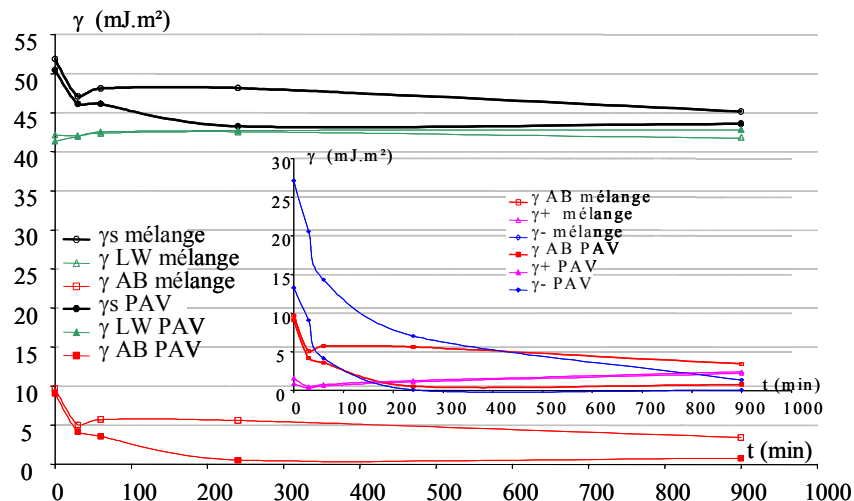


Figure 4 : Variation des composantes énergétiques

Il est à noter que c'est la composante polaire qui évolue essentiellement, et en particulier le paramètre donneur d'électron, γ . Ceci peut être attribué à la présence de la calcite dans le mélange. En effet, cette molécule possède un fort déséquilibre de charges électroniques qui s'ajoute à celui du polymère seul. La chute du paramètre donneur d'électrons au début du broyage s'explique par la perte de cristallinité du polymère mais aussi par la création de liaisons de type polaire entre les pôles négatifs de la calcite (atomes d'oxygène) et les pôles positifs du PAV (atomes de carbone et d'hydrogène) contribuant à l'équilibre de répartition des charges électroniques. La formation de ces liaisons conduit à une diminution plus rapide de γ que dans le cas du polymère seul. Après trente minutes de co-broyage, les particules de calcite enrobent celles de PAV. Le niveau énergétique de la calcite étant a priori plus élevé que celui du polymère, la chute de la composante polaire est moins marquée que dans le cas du broyage du polymère seul.

Les deux constituants du mélange présentent les mêmes modes de modification des énergies de surface au cours du broyage. Au niveau de l'interface matrice - charge, les forces en présence sont essentiellement de type polaire (acide - base). L'utilisation de deux composés possédant les mêmes modifications énergétiques permet d'améliorer la dispersion de la charge au sein de la matrice et donc les performances finales du matériau.

Une comparaison entre les variations du module de conservation et de l'énergie totale du mélange co-broyé montre une interaction forte entre ces deux paramètres.

Signalons qu'une étude des propriétés de surface d'un mélange PAV - silice a permis de conforter les interprétations présentées ci-dessus. Enfin, les mêmes phénomènes ont été observés dans le broyeur à boulets et le broyeur à billes agité, l'apparition de ceux-ci étant liée à la taille moyenne des particules.

4.2. Propriétés de composites à charge constituée de nanotubes de carbone

Les propriétés mécaniques des polymères peuvent être modifiées par d'autres types de charge. Ainsi, nous avons renforcé du PAV par des nanotubes de carbone par co-broyage. La figure 5 montre que ce type de traitement est particulièrement intéressant pour cette charge. En effet, par simple mélange, il n'a pas été possible d'ajouter plus de 5 % de nanotubes de carbone, alors qu'il est possible d'incorporer 20 % de nanotubes par co-broyage. En outre le co-broyage permet d'augmenter nettement le module de conservation dès que l'on introduit 1 % de charge (1,5 fois le module du polymère seul), alors qu'un simple mélange n'engendre pas d'amélioration pour ce pourcentage.

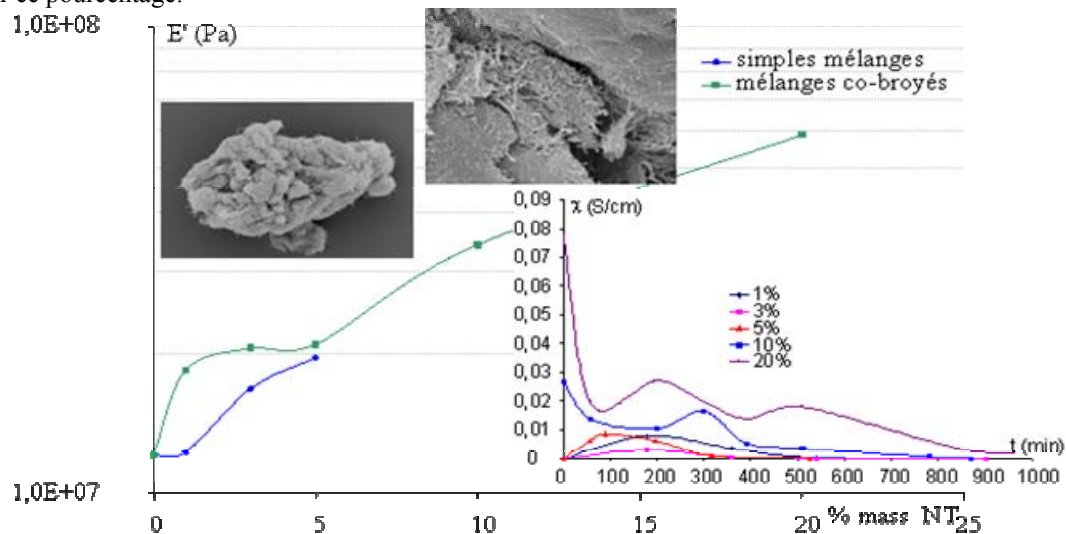


Figure 5 : Propriétés mécaniques et électriques de mélanges PAV - nanotubes de carbone non broyés et co-broyés

Ceci provient du fait que les particules de charge sont constituées de nanotubes enchevêtrés (photo gauche la figure 5) qui ne se dissocient pas lors d'un simple mélange, contrairement à ce qui peut être observé lors du co-broyage (photo droite de la figure 5). Le co-broyage engendre donc une meilleure dispersion des nanotubes, ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques.

Il est à noter que les nanotubes de carbone agissent également sur les propriétés électriques des polymères (figure 5), et le co-broyage a un effet très significatif sur l'amélioration de ces propriétés. Ainsi, en l'absence de co-broyage ($t = 0$), il faut rajouter 10 % de nanotubes de carbone pour rendre le polymère conducteur, tandis que le traitement permet de rendre le polymère conducteur avec 1 % de nanotubes, dans la mesure où le temps de co-broyage est optimisé. En effet, un temps modéré permet de dissocier les pelotes de nanotubes qui conservent une longueur suffisante pour générer des ponts électriques. Par contre, un long temps de broyage conduit à une coupure des nanotubes en éléments courts, ce qui minimise les contacts conducteurs.

5. QUELQUES APPLICATIONS DU CO-BROYAGE

5.1. Formulation de matériaux composites poreux biodégradables

Nous avons mis en œuvre le co-broyage pour produire des matériaux composites poreux utilisés en chirurgie réparatrice du tissu osseux. La charge minérale a été dispersée par co-broyage dans une matrice polymère biocompatible et biorésorbable et l'utilisation d'un agent porogène a permis de générer une porosité atteignant 75 %, favorisant le développement des cellules (figure 6). La mise en forme peut être réalisée à basse température, limitant ainsi les pertes en réactivité de surface de la charge minérale. Par ailleurs, nous avons produit un matériau offrant une résistance à la compression plus importante que le même matériau produit par simple mélange ou par voie chimique.

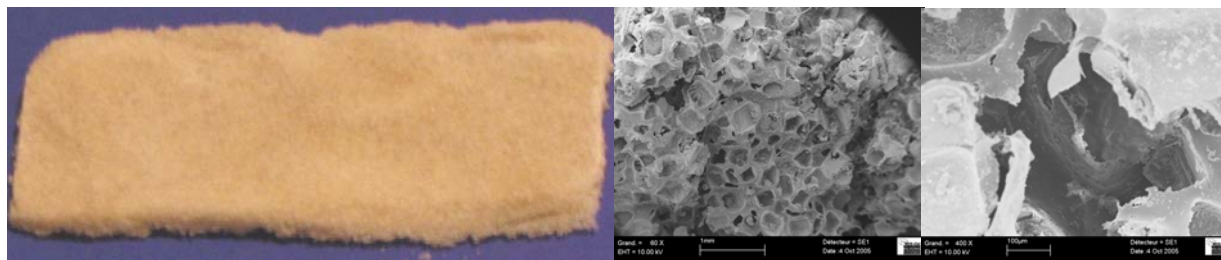


Figure 6 : Composites poreux biodégradables produits par co-broyage

5.2. Production d'un traceur micronique

Nous avons produit, par co-broyage dans un broyeur à boulets, un traceur micronique dilué, à raison de moins de 1 % de produit actif, dans de la silice ou de l'alumine poreuse dont toutes les particules présentent une taille inférieure à 10 μm . Dans cette étude, nous avons été confrontés à la difficulté de disperser de manière homogène un constituant en concentration réduite dans son diluant, mais aussi à la contrainte engendrée par les tailles très faibles à atteindre en voie sèche. Une méthode usuelle de production d'un tel système particulaire consiste en plusieurs étapes telles qu'une imprégnation, une filtration, un séchage, une réaction et un broyage, qui sont réalisées dans différents appareils. Le co-broyage permet de formuler le produit dans un appareil unique. Il s'agit de suivre la variation de la taille moyenne des particules de mélange, mais aussi celle du pourcentage de particules de taille supérieure à 10 μm (figure 7). Le procédé de co-broyage permet de produire aisément le traceur dilué, sans mettre en œuvre plusieurs appareils. Les conditions opératoires sont classiques pour les broyeurs à boulets et permettent une très bonne dispersion de l'agent actif dans le milieu diluant. De plus, les dimensions d'un tel broyeur peuvent être aisément extrapolées pour une production à grande échelle.

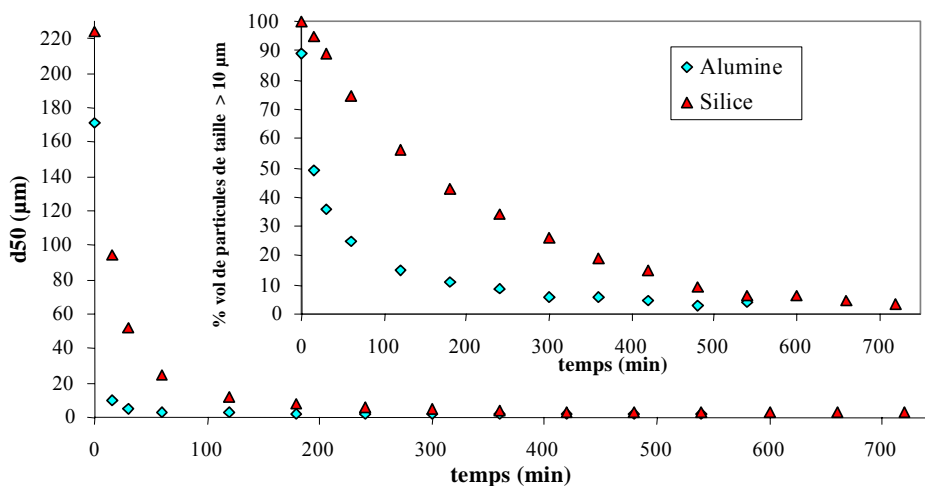


Figure 7 : Variation de la taille moyenne des particules de mélange et du pourcentage de particules de taille supérieure à 10 μm

5.3. Modification de la réactivité d'un mélange pulvérulent traité par co-broyage

Comme nous l'avons vu précédemment, le co-broyage permet de réduire très fortement la taille d'une charge dans un mélange. Pour une masse donnée de produit, la surface de contact entre les deux constituants est alors fortement améliorée. Dans le cas où une réaction entre les constituants a lieu, la réactivité du mélange est très nettement accrue. Cette propriété intéressante a été exploitée pour le développement de générateurs de gaz

constitués de cartouches contenant deux produits réactifs pulvérulents de tailles initiales différentes, fortement hygroscopiques et présentant de forts risques d'agglomération. Le co-broyage a permis d'obtenir une meilleure homogénéité du mélange par rapport aux mélangeurs classiques. En outre, la taille d'un des constituants a pu être réduite à moins de 1 μm . Ceci a permis d'augmenter la surface réactionnelle et de favoriser l'adhésion inter-constituants, réduisant les risques ultérieurs de ségrégation. Le temps de démarrage de la réaction conduisant à la génération de gaz a pu être réduit de manière significative et sa reproductibilité a été améliorée. De plus, nous avons favorisé la réaction principale au détriment des réactions secondaires qui conduisent à la formation de gaz nocifs.

CONCLUSIONS

Le co-broyage en voie sèche constitue une nouvelle voie de formulation de mélanges et de production de matériaux composites. Pour comprendre comment il agit sur l'association des matériaux, il est primordial d'étudier en premier lieu les mécanismes de fragmentation et d'agglomération des particules. Cette étude doit être basée sur l'analyse cinétique. Elle doit s'appuyer sur l'analyse d'images MEB car des analyses granulométriques réalisées au granulomètre laser ne permettent pas de distinguer les différentes familles de particules présentes dans une classe de taille donnée.

La taille finale des particules de la charge peut atteindre des valeurs inférieures au micromètre, ce qui permet de disperser de manière satisfaisante la charge dans la matrice. Cette dispersion, homogène, n'est pas la seule raison d'une amélioration des propriétés d'usages des matériaux co-broyés par rapport à de simples mélanges. En effet, le co-broyage agit également sur les propriétés de surface.

Ce procédé permet d'envisager une ouverture vers de nouvelles applications.

REFERENCES

- [1] TEKE E., YEKELER M., ULUSOY U., CANBAZOGLU M., Kinetics of dry grinding of industrial minerals: calcite and barite, *Int. J. Miner. Process.*, 67, 29-42 (2002).
- [2] HERBST J.A., Rate processes in multiparticle metallurgical systems, In *Rate processes of extractive metallurgy*, Eds. H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth Plenum Press., 53-11 (1979).
- [3] MOLINA - BOISSEAU S., LE BOLAY N., PONS M. N., Fragmentation mechanism of poly(vinyl acetate) particles during size reduction in a vibrated bead mill, *Powder Technol.*, 123, 282-291 (2002).
- [4] BELAROUÏ K., PONS M. N., VIVIER H., Morphological characterisation of gibbsite and alumina, *Powder Technol.*, 127, 246-256 (2002).
- [5] ZAPATA – MASSOT C., FRANCES C., LE BOLAY N., On the use of scanning electron microscopy for the modelling of co-grinding kinetics in a tumbling ball mill, *Powder Technol.*, 143-144, 215-229 (2004).
- [6] KOVACEVIC V., LUCIC S., CEROVECKI Z., Influence of filler surface pre-treatment on the mechanical properties of composites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 17 (3), 239 - 245 (1997).
- [7] KOVACEVIC V., PACKHAM D., LUCIC S., HACE D., SMIT I., Composites of poly (vinyl acetate) filled with calcium carbonate: microscopy, diffractometry and thermophysical properties, *Polymer Engineering and Science*, 39 (8), 1433 - 1442 (1999).
- [8] ZAPATA C., FRANCES C., LE BOLAY N., MOLINA – BOISSEAU S., Production of small composite particles by co-grinding in a media mill – Characterization of the granulometric and the mechanical properties, *Trans. IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Des.*, 82 (A5), 631-636 (2004).
- [9] SCHULTZ J., SIMON R., *Introduction aux matériaux composites – Matrices organiques – Relation renfort – matrice*, Presses du CNRS, Bombann, pp. 249-261 (1983).
- [10] VAN OSS C. J., *Forces interfaciales en milieux aqueux*, Masson, Paris (1996)