

INTERET DU CO-BROYAGE POUR LA FORMULATION DE MELANGES

CELINE 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 ou de porosité) de matériaux composites à matrice polymère a ensuite été caractérisée. Nous avons enfin présenté quelques applications du co-broyage pour des systèmes ne contenant pas de polymères.

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 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. On peut envisager de mélanger les particules dans des appareils appropriés. Néanmoins, l'opération peut s'avérer délicate lorsque les produits possèdent des tailles ou des masses volumiques différentes. En outre, une ségrégation peut se produire lors du transport ou de la manutention du mélange. D'autres méthodes peuvent également être appliquées, telles que des synthèses par voie chimique ou par extrusion, mais toutes deux possèdent des limitations, la première de par la nécessité de choisir un solvant compatible avec tous les matériaux en présence, et la seconde imposant une compatibilité thermique entre les produits. 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). Ce procédé apparaît comme une alternative intéressante. Le co-broyage est basé sur le principe d'une fragmentation et d'une agglomération alternées, permettant de fabriquer différents systèmes particuliers selon le stade d'avancement du processus. Il peut être appliqué à des constituants de natures différentes, minéraux, organiques ou polymères.

Les particules introduites dans le broyeur sont tout d'abord broyées sous l'effet des corps broyants. Or, d'une manière générale, les matériaux en présence ne possèdent pas la même dureté, ce qui leur confère des vitesses de broyage différentes. Les fragments du matériau dont la vitesse de broyage est la plus élevée atteignent plus rapidement une taille minimale limite, ce qui engendre un phénomène d'agglomération. Les fragments adhérents subissent à leur tour une fragmentation, les fines ainsi produites s'agglomérant sur les surfaces libres des particules de l'autre constituant, ralentissant alors l'agglomération de celles-ci et favorisant même leur fragmentation. Puis, cette alternance d'étapes de fragmentation et d'agglomération se poursuit, engendrant un recouvrement progressif des particules

d'un constituant par des nodules de l'autre constituant. Il s'agit d'un phénomène d'enrobage. Si l'opération est poursuivie, il peut se produire une agglomération entre elles des plus grosses particules enrobées. Chaque particule ainsi constituée est un composite dans lequel la charge, de très petite taille, est bien répartie dans la matrice.

Le co-broyage 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 différentes applications du co-broyage développées au sein du Laboratoire de Génie Chimique. Après avoir détaillé les mécanismes de fragmentation et d'agglomérations 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 protocoles expérimentaux

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. Ces deux broyeurs possèdent les mêmes principes de fonctionnement mais l'énergie transmise à la poudre pour effectuer la fragmentation est différente, le broyeur à billes agité étant plus efficace que le broyeur à boulets.

Le broyeur à boulets (figure 1) est constitué d'une chambre de broyage contenant les corps broyants et le ou les produits à broyer, mise en rotation sur des rouleaux.



Figure 1 : Broyeur à boulets

Au cours des différentes études, trois chambres ont été utilisées. Les deux premières, en céramique, ont une capacité de 1,2 litre et 5 litres. Les corps broyants utilisés dans ces deux chambres sont des boulets en céramique de différents diamètres (5,5 ; 9,3 et 17,5 mm) et de proportions volumiques respectives de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$. La dernière chambre, en acier inoxydable, possède une capacité de 0,8 litre. Les corps broyants sont des boulets en acier d'un diamètre de 17,5 mm.

Quelle que soit la chambre en céramique utilisée, le taux de remplissage volumique en boulets est fixé à 20% volumique et celui de la poudre à 10% du volume interstitiel laissé libre entre les boulets. En ce

qui concerne la jarre en inox, le taux de remplissage en boulets est de 28 % volumique et celui de la poudre de 7,3 % du volume interstitiel laissé libre entre les boulets.

La vitesse de rotation est fixée à 75 % de la vitesse critique de broyage, de manière à obtenir un fonctionnement en cataracte. Ainsi, elle est égale à 100 tr/min pour la chambre de 5 litres et à 140 tr/min pour les deux autres jarres.

Les boulets parfaitement secs sont introduits dans la chambre de broyage. La poudre est pesée puis également introduite. Après fermeture, la chambre est mise en rotation. Le broyeur est arrêté au cours du fonctionnement pour prélever des échantillons de poudre. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une spatule en différents endroits de la chambre de manière à obtenir un échantillon le plus représentatif possible du contenu. La quantité de poudre prélevée est très faible par rapport à celle initialement introduite, de façon à limiter la variation du taux de remplissage en poudre au cours des expériences. L'échantillon est stocké dans un pilulier hermétique en attendant d'être analysé.

Le broyeur à billes agité (figure 2) a été conçu au laboratoire. Il est constitué d'une chambre de broyage en verre d'une capacité de 1,2 litre, munie d'une double enveloppe dans laquelle circule un mélange eau – éthylène glycol (60-40 % vol.), dont la température est maintenue à 5 °C par un groupe de froid. La chambre de broyage contient les corps broyants (billes de verre de diamètre variant entre 1,2 et 1,4 mm, à raison de 75 % de taux de remplissage) et la poudre (occupant 25 % volumique du vide interstitiel entre les billes) soumise au traitement. L'ensemble poudre-billes est mis en mouvement à l'aide d'un agitateur en acier inoxydable muni de 10 doigts cylindriques répartis homogènement sur toute la longueur de l'axe. L'extrémité de la chambre de broyage est munie d'un bouchon en téflon permettant d'insérer une sonde de température ou de prélever des échantillons.

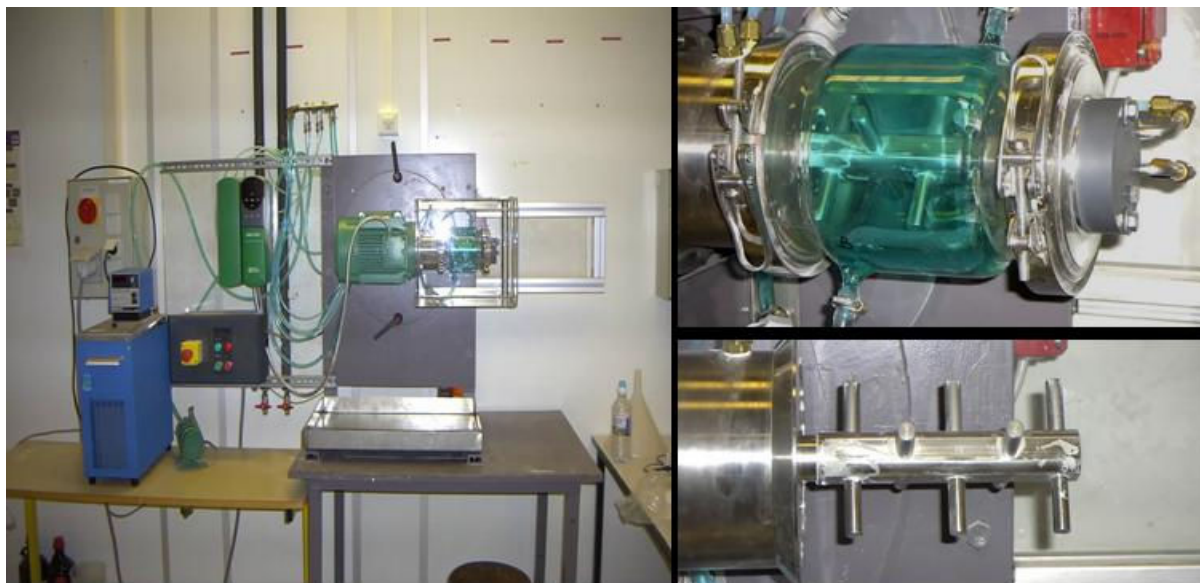


Figure 2 : Broyeur à billes agité

Le broyeur est placé en position verticale haute pour être chargé. On introduit par couches successives la poudre et les billes de broyage. La chambre est ensuite fermée et refroidie à environ 5 °C de manière à éviter la chauffe de la poudre lors du fonctionnement.

Une fois que la chambre est thermorégulée, elle est mise en position horizontale pour le fonctionnement. La vitesse de rotation est fixée à 700 tr/min et le moteur mis en fonctionnement. Cette vitesse est un bon compromis pour effectuer la fragmentation des particules sans avoir une augmentation trop importante de la température dans le broyeur. Au cours du temps, le moteur est arrêté et la chambre de broyage mise en position verticale haute. Des prélèvements sont effectués en introduisant à différents endroits et différentes hauteurs de la chambre un tube de collecte qui permet de prélever la poudre ainsi que les corps broyants. Ce mélange poudre + billes est ensuite séparé par tamisage à 900 µm. Cette maille de tamis a été choisie de manière à laisser passer la totalité de la poudre sans exclure les plus grosses particules. L'échantillon de poudre est stocké dans un pilulier avant d'être analysé et les billes séparées sont réintroduites dans la chambre. De la même manière que

dans le broyeur à boulets, la quantité de poudre prélevée est très faible par rapport à la masse initiale introduite, de manière à ne pas faire varier le taux de remplissage en poudre.

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser les propriétés des produits avant et au cours du broyage.

Ainsi, les distributions de taille des particules ont été mesurées par diffraction laser (granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 couplé à un accessoire de dispersion en voie sèche de type Sirocco). La taille moyenne, d_{50} , correspondant à une fraction volumique cumulée de 50 %, a été calculée à partir des distributions de taille.

La morphologie des particules a été étudiée à l'aide de deux appareils : un microscope électronique à balayage (MEB) de type LEO 435 VP et un Pharma Vision Système (PVS 830 – Malvern Instruments). Pour ce qui est du microscope électronique à balayage, les échantillons ont été dispersés manuellement (de manière à former une monocouche) sur des pastilles de carbone double face, puis métallisés. Quant au Pharma Vision, les particules ont été déposées à l'aide d'un disperseur à air comprimé sur une plaque de verre, puis des images des particules ont été acquises à l'aide d'une caméra CCD.

Différentes propriétés ont été mesurées. La mesure de la surface spécifique des particules a été effectuée au moyen d'un porosimètre multi gaz ASAP 2010 M Micromeritics, en se basant sur l'application de la méthode BET. La densité réelle des particules a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330TC. L'évolution de la structure cristalline a été caractérisée par diffraction de rayons X, et les énergies de surface ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre à goutte posée (Digidrop GBX), en déposant des gouttes de différents liquides sur des pastilles de solides (1-Bromonaphtalène, formamide et eau) et en mesurant les angles de contact entre les gouttes et le solide. Les propriétés thermiques des produits ont été déterminées par thermogravimétrie (ATG) à l'aide d'une thermobalance TA Instruments SDT Q600.

Enfin les propriétés d'usage des matériaux, finales et au cours du temps, telles que les propriétés mécaniques ou électriques, ont été caractérisées. Les propriétés mécaniques ont été mesurées au CERMAV de Grenoble à l'aide d'un spectromètre RSA de Rheometrics. Le module élastique et le module visqueux d'éprouvettes mises sous contrainte ont ainsi été déterminés. 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. Mécanismes de production de matériaux 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 produit. 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 (Teke et coll., 2002 ; Herbst, 1979). 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. Ainsi, la figure 3 présente l'évolution, au cours du co-broyage dans le broyeur à billes agité, de la distribution de taille d'un mélange poly(acétate de vinyle) (PAV) / carbonate de calcium contenant 25 % de carbonate de calcium. 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 (Molina-Boisseau et coll., 2002 ; Belaroui et coll., 2002). Nous l'avons étendue au cas où deux matériaux étaient mis en présence (Zapata-Massot et coll., 2004).

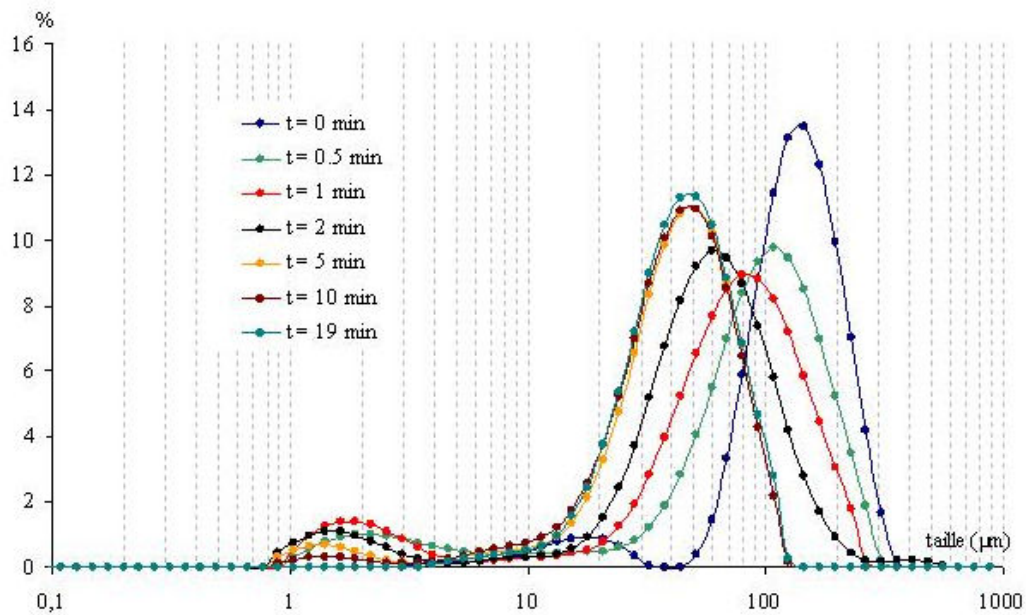


Figure 3 : Exemple d'évolution des distributions granulométriques d'un mélange constitué de poly(acétate de vinyle) et de carbonate de calcium

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 4 montre les différents types de particules observés.

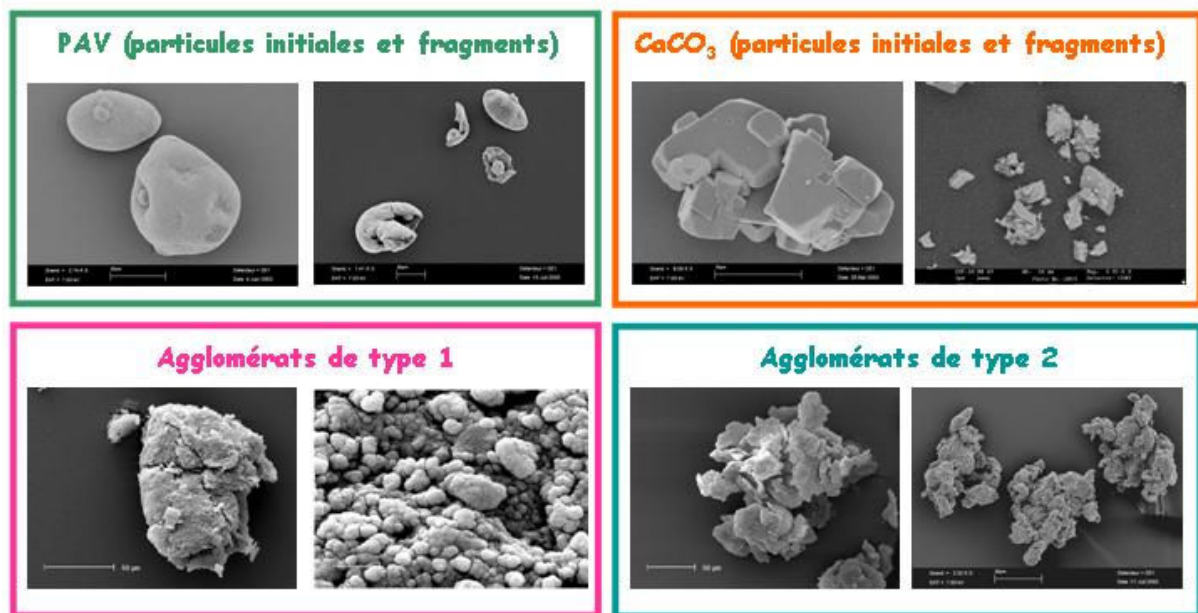


Figure 4 : Différentes familles de particules observées au MEB

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 μm . 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 5 présente un exemple de constitution de distributions de taille pour plusieurs temps de co-broyage dans le broyeur à boulets.

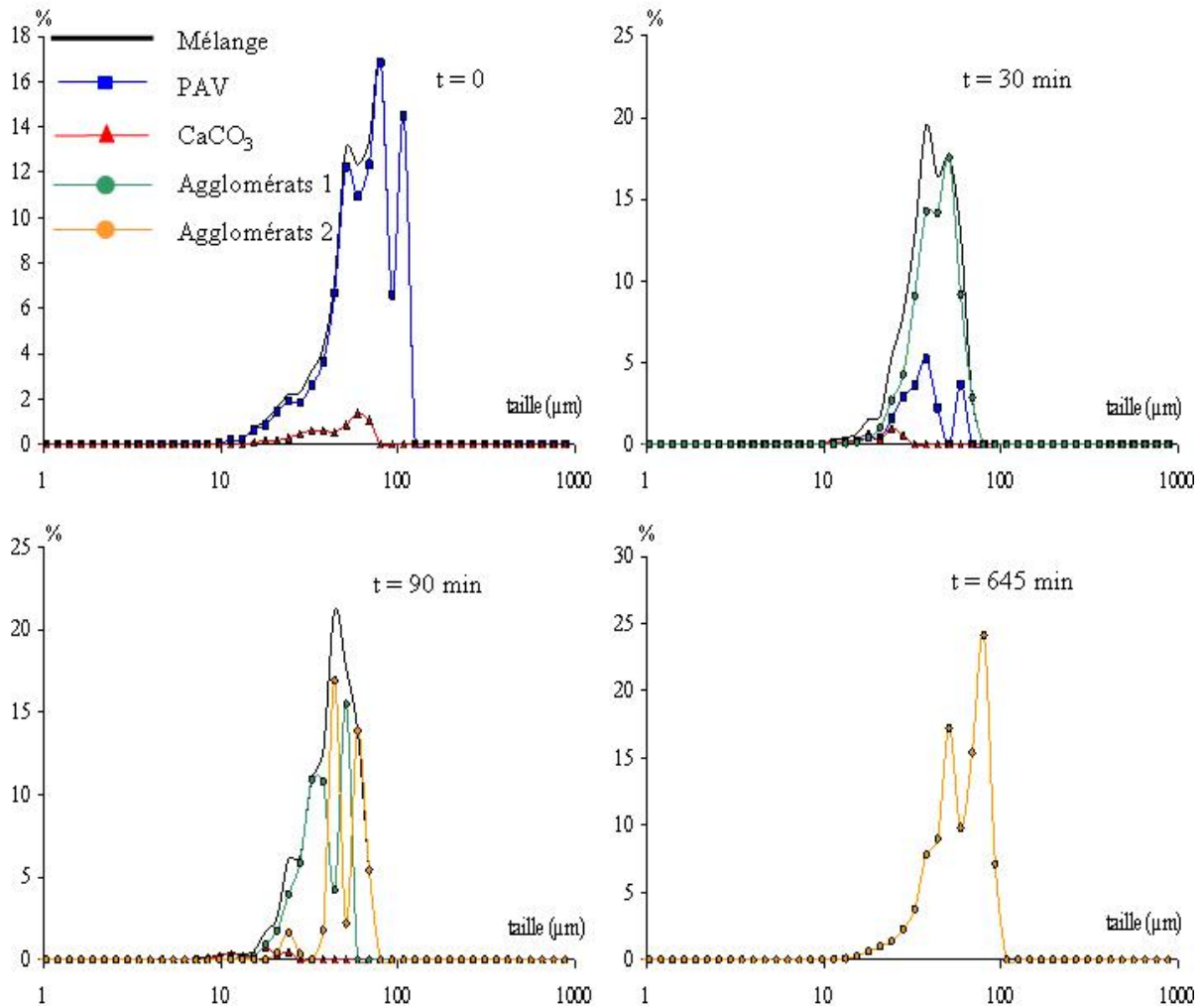


Figure 5 : Exemples de distributions de taille obtenues à partir d'image MEB

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. La figure 6 montre comment les distributions de taille du PAV, du CaCO_3 et des agglomérats de type 1 présentées sur la figure 5 pour un temps de 30 minutes, peuvent être déconvoluées. On distingue ainsi quatre sous-populations pour le polymère et la calcite et 5 sous populations pour les agglomérats.

Chaque sous-population a été 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.

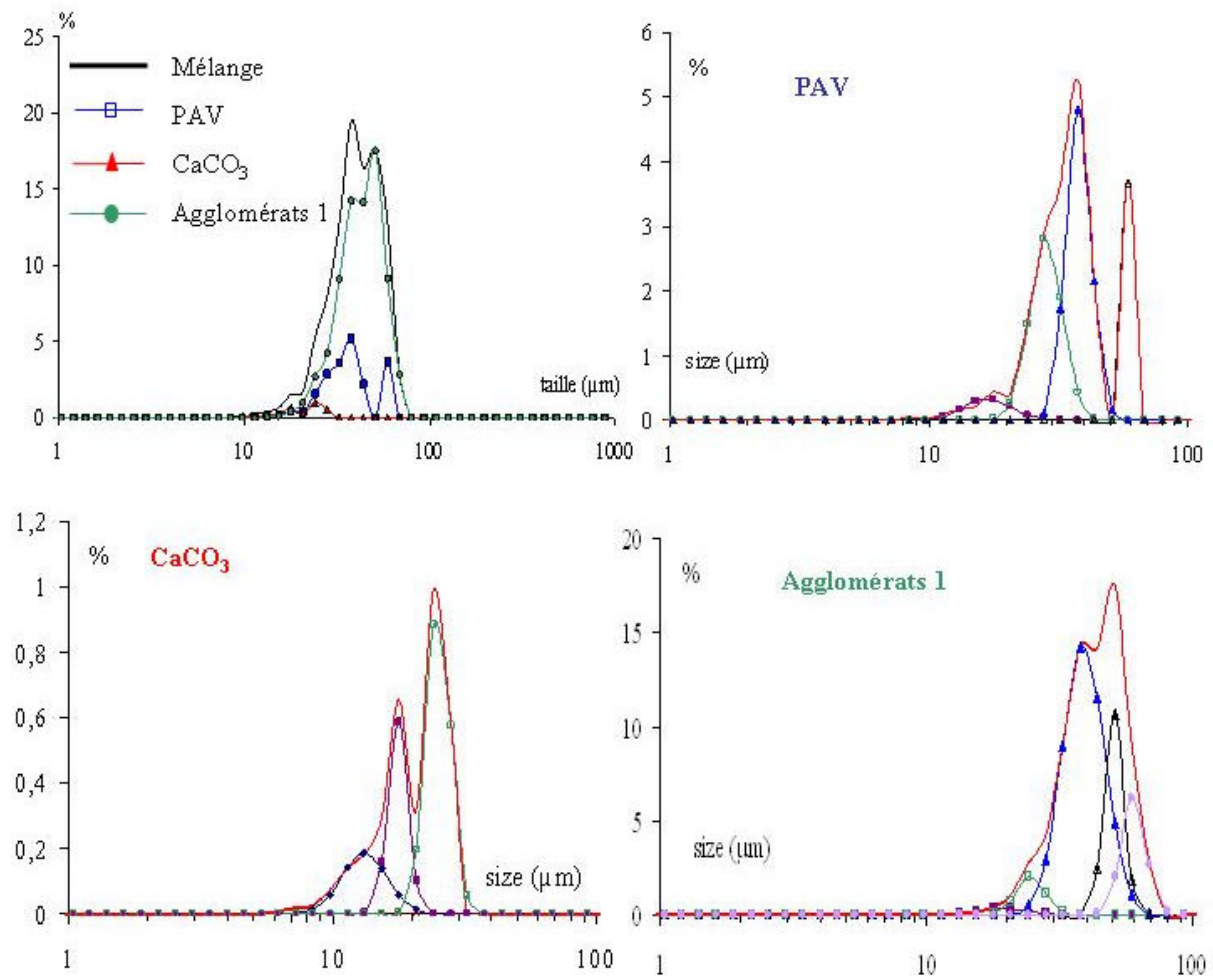


Figure 6 : Sous-populations des trois familles de particules obtenues par déconvolution

4. Effet du co-broyage sur les propriétés d'usage des matériaux composites à matrice polymère

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. Différents 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) (Kovacevic et coll., 1997, 1999). 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 particulières

matrice - charge sont forcés sous l'action des corps broyants imposant un mélange intime des constituants.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques de films de composites constitués de polymère et de carbonate de calcium, formés par co-broyage dans un broyeur à boulets fonctionnant en voie sèche. Leurs performances ont été comparées à celles du polymère seul et à celles de mélanges non co-broyés. Nous avons étudié les propriétés de surface des matériaux afin d'expliquer l'évolution des propriétés mécaniques. Dans un second temps, l'utilisation d'une autre charge (des nanotubes de carbone) a permis de montrer qu'il était possible de modifier également les propriétés électriques des polymères. Enfin, le co-broyage a également été utilisé pour fabriquer des composites à matrice polymère poreux.

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

Différents paramètres permettent de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Nous avons travaillé dans le domaine des petites déformations en effectuant des analyses par spectrométrie dynamique (Zapata et coll., 2004). A partir de ces analyses, nous avons déterminé les modules de conservation (E') et de perte (E'') qui caractérisent respectivement la résistance et la force de dissipation visqueuse du matériau lorsque celui-ci est soumis à une sollicitation. Ces analyses permettent aussi d'assimiler la valeur maximale de $\tan \delta$ ($= E''/ E'$) à la température de relaxation primaire du matériau qui dans le domaine des faibles fréquences peut être comparée à la température de transition vitreuse du matériau.

La figure 7 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.

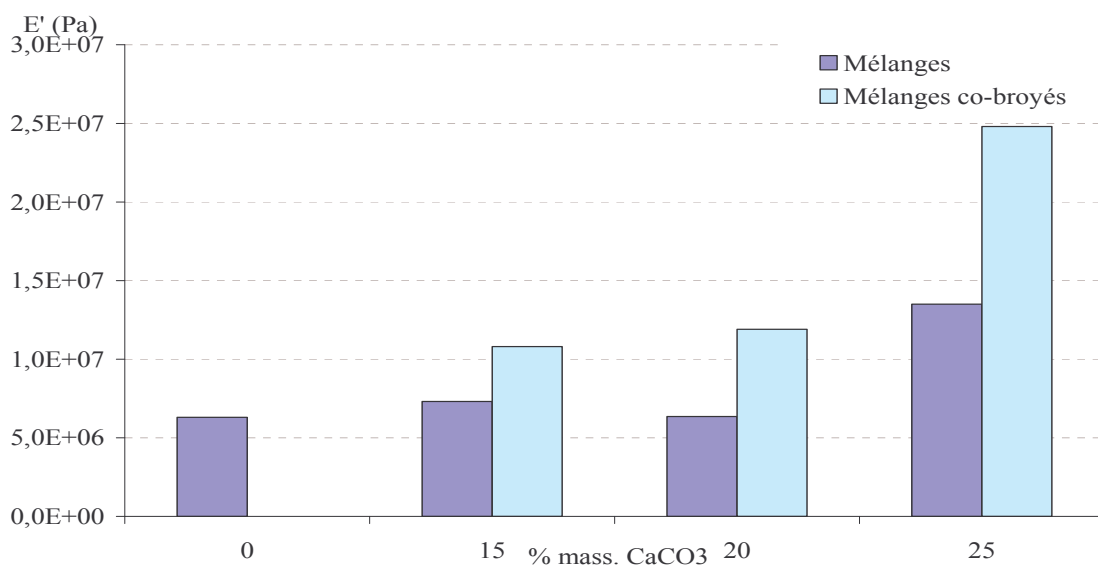


Figure 7 : Valeurs du module de conservation de simples mélanges et de mélanges co-broyés contenant différents pourcentages de carbonate de calcium

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 des mélanges contenant 25 % massique de charge co-broyés à différents temps. Les temps retenus ont été fixés en fonction des stades de fragmentation et d'agglomération des poudres intéressants, observés lors de l'étude sur les mécanismes de production des matériaux composites, soit 0 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min et 900 min (figure 8).

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 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 μm .

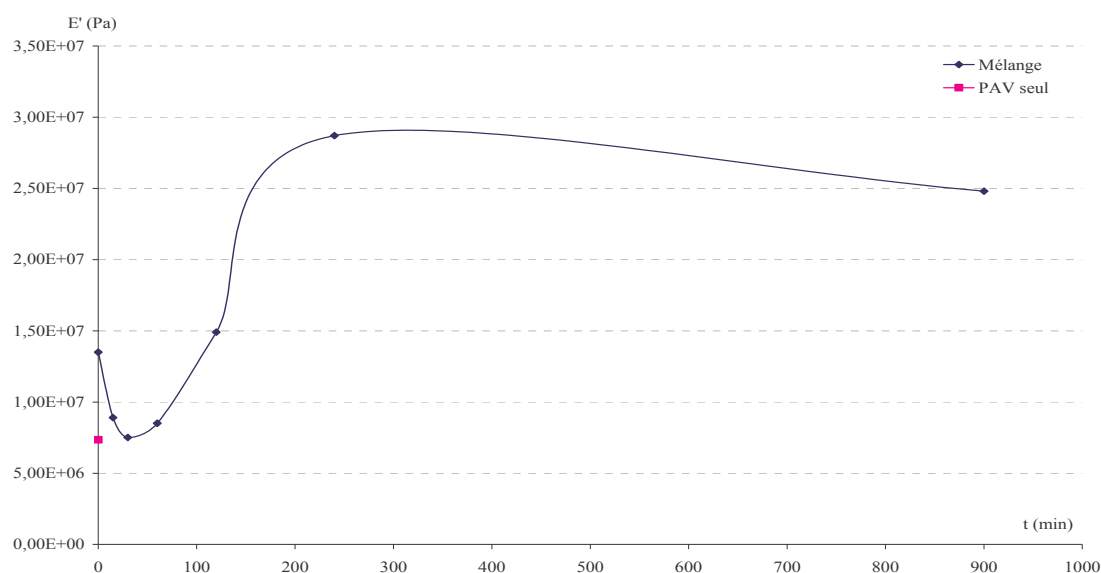


Figure 8 : Evolution du module de conservation en fonction du temps de co-broyage pour une température de 374 K

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. La charge est bien dispersée au sein de la matrice, mais d'autres phénomènes, peut-être liés à l'adhésion des particules au niveau de l'interface, peuvent apparaître.

Il est à noter que les valeurs de $\tan \delta$ ne varient pas au cours du co-broyage, ce qui signifie que le traitement n'affecte pas la température de transition vitreuse du polymère. Par contre, l'amplitude de la relaxation augmente, ce qui traduit un accroissement de la proportion de phase amorphe au cours du 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 (1983). Les différents travaux réalisés pour étudier les interactions ont été effectués sur divers systèmes particuliers, 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 (1996) 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). Lorsque l'on dépose une goutte de liquide à la surface d'un solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions entre le solide et le liquide. Un équilibre entre les trois phases de la matière (solide, liquide et vapeur) se met en place avec apparition d'un angle θ entre le liquide et le solide. Cet angle θ , appelé angle de contact, caractérise la mouillabilité d'un solide vis-à-vis d'un liquide et correspond à l'énergie minimale entre les trois phases à l'équilibre.

Young et Dupre (d'après Van Oss, 1996) ont exprimé l'équilibre en utilisant les énergies interfaciales :

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \gamma_{TOT} = \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (1)$$

où γ^{LW} est la composante apolaire du système solide (indice S) et liquide (L), γ^+ et γ^- les paramètres accepteurs et donateurs d'électrons et γ_{TOT} représente la composante énergétique totale du système.

En résolvant cette équation pour les trois solvants utilisés, il est possible d'obtenir les valeurs des composantes polaires et apolaires et de suivre leurs évolutions au cours du broyage.

Il n'a pas été possible de déterminer les composantes de l'énergie de surface de la calcite. Pour la suite de ce travail, nous nous appuyons sur les données obtenues par Wu et coll. (1996). Ces auteurs ont montré que lors du broyage de la calcite, l'énergie totale diminue ($\gamma_{S0} = 57 \text{ mJ.m}^2$ et $\gamma_{Sfin} = 37 \text{ mJ.m}^2$). Cette réduction peut être attribuée à la chute de la composante polaire qui diminue de moitié par rapport à l'état initial. En effet, la calcite présente un moment dipolaire, c'est-à-dire une dissymétrie dans la répartition des charges électroniques à la surface de chaque particule. Le caractère donneur d'électrons γ^- est prépondérant initialement. Au cours du broyage, les particules sont fragmentées, le caractère donneur d'électrons diminue. Les particules de calcite agglomèrent, de par leur promiscuité. La dissymétrie des charges diminue du fait de la formation de liaisons de type polaire entre les particules.

La figure 9 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. La figure 10, quant à elle, détaille la décomposition en paramètres donneur et accepteur d'électrons.

D'un point de vue global, les niveaux énergétiques des différentes composantes sont comparables. Toutefois, les valeurs des composantes totale et polaire sont légèrement plus élevées dans le cas du mélange. En ce qui concerne l'énergie totale du mélange, celle-ci tend à diminuer dans un premier temps puis elle se stabilise. La stabilisation apparaît plus tôt pour le mélange que pour le polymère. Les évolutions des composantes apolaires et polaires sont comparables quel que soit le temps de broyage considéré.

Trois phases peuvent être distinguées :

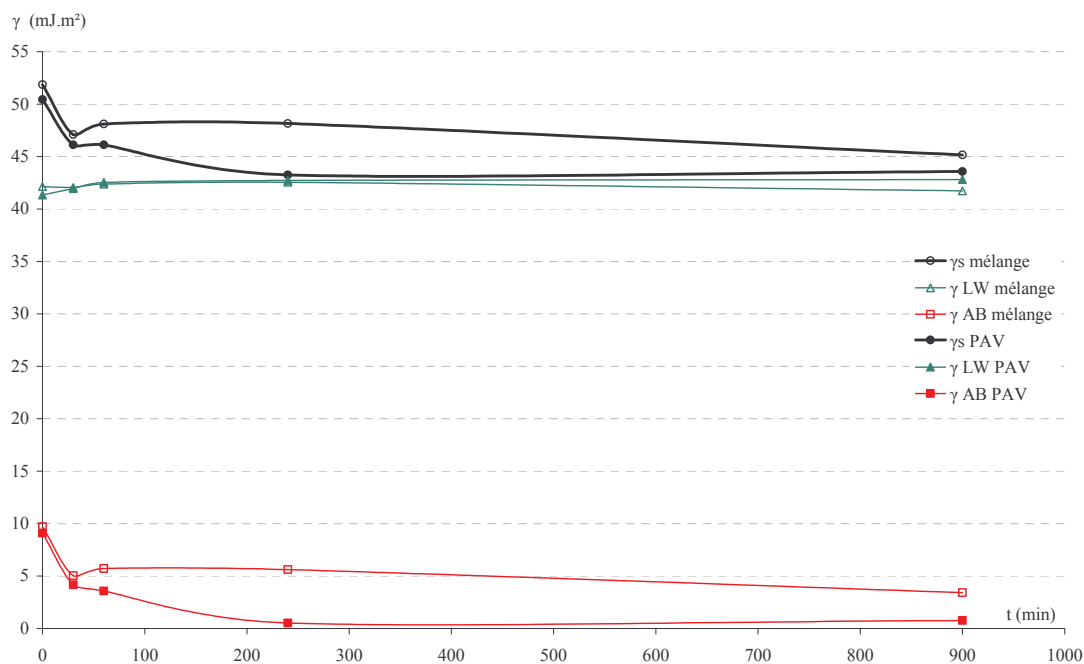


Figure 9 : Variation en fonction du temps des composantes énergétiques pour le polymère et le mélange

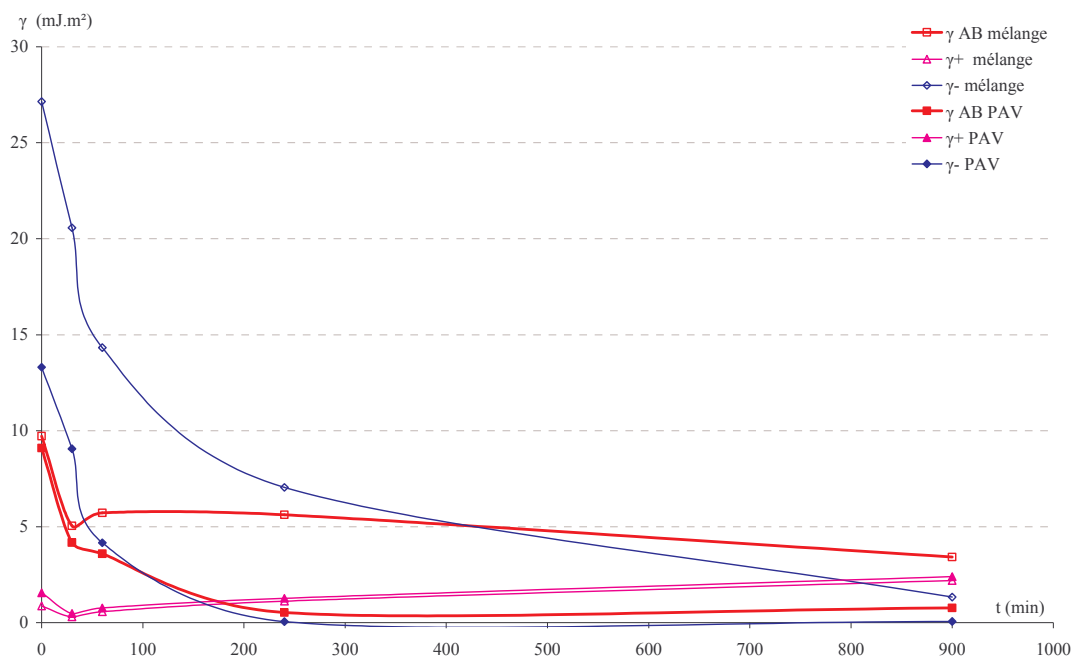


Figure 10 : Evolution des paramètres γ^+ et γ^- de Lewis

- la première pour des temps de broyage compris entre 0 et 30 minutes : l'évolution des trois composantes pour le mélange et le polymère sont identiques. Toutefois, le niveau énergétique total du mélange est supérieur à celui obtenu avec le polymère seul. Cette différence provient de la composante polaire du mélange qui a un niveau énergétique plus élevé. La valeur initiale de γ^- est environ deux fois plus élevée pour le mélange que pour le polymère seul. 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. De même que précédemment, 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.

- la seconde pour des temps de broyage supérieur 30 minutes : l'évolution des trois composantes du mélange diffère de celle observée pour le polymère seul. En effet, au cours du co-broyage, les particules de poly (acétate de vinyle) et de carbonate de calcium se fragmentent. Il y a diminution de la composante polaire γ^{AB} de tout le système. Après trente minutes de traitement, les particules de calcite agglomèrent sur les particules de PAV. Ainsi, lors du pastillage, la probabilité pour que la surface des pastilles soit composée majoritairement de carbonate de calcium augmente. 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. De plus, plus le co-broyage se poursuit plus l'enrobage des particules est important.

- en fin de manipulation, il n'existe plus de surface de polymère libre (sans fragments de carbonate de calcium à leurs surfaces). On remarque également que le niveau énergétique atteint en fin de broyage est beaucoup plus élevé. Cette différence est due à l'introduction de la calcite : lors de son broyage, la composante polaire du système diminue, c'est-à-dire que la calcite devient de moins en moins hydrophile. La diminution du caractère hydrophile est due à la diminution du paramètre donneur d'électron γ , ce qui traduit une diminution des sites donneurs d'électrons.

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). Kovacevic et coll. (1997, 1999) ont montré que le traitement de la surface de la calcite par de l'acide stéarique permet de diminuer les interactions polaires et conduit à la diminution des performances mécaniques du composite formé. 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 étude des propriétés de surface d'un mélange PAV – silice a permis de conforter les interprétations présentées ci-dessus. Toutefois, compte tenu de la différence entre les molécules de calcite et de silice, les paramètres polaires des deux charges varient différemment.

Enfin, nous avons comparé les niveaux énergétiques obtenus au cours du broyage dans les deux types de broyeurs et nous avons pu noter qu'ils sont identiques pour une taille de particules donnée. En effet, les mécanismes de fragmentation et d'agglomération sont semblables, mais interviennent à des temps différents, en fonction de l'énergie fournie par les broyeurs.

Une comparaison entre les évolutions du module de conservation et de l'énergie totale du mélange co-broyé montre une interaction forte entre ces deux paramètres (figure 11).

Lors des 30 premières minutes de broyage, le module de conservation et l'énergie totale du système chutent. Cette diminution peut être attribuée à la perte de cristallinité du polymère et à l'homogénéisation de la répartition des charges électroniques induites simultanément par le broyage.

Après 30 minutes, la taille de la charge est suffisamment faible pour être correctement dispersée dans la matrice. Les propriétés mécaniques augmentent, de même que l'énergie totale du système. L'amélioration des propriétés mécaniques, due à la qualité de la dispersion de la charge prédomine. En effet, les particules de calcite sont de plus en plus petites et se dispersent sur toutes les surfaces du PAV encore vierges. L'énergie totale du système alors mesurée correspond à une combinaison des énergies du polymère et de la calcite, avec une forte prédominance des composantes énergétiques de la calcite car celle-ci se trouve majoritairement à la surface des particules.

En fin de traitement, le module de conservation diminue légèrement, de même que l'énergie totale. Les particules de polymère enrobées de carbonate de calcium agglomèrent, provoquant un nouvel équilibre de la répartition des charges électroniques de surface par la création de liaisons polaires de faibles énergies. La composante énergétique en est diminuée. La formation de ces liaisons ne provoque pas un renfort suffisant au sein des agglomérats pour augmenter le module de conservation.

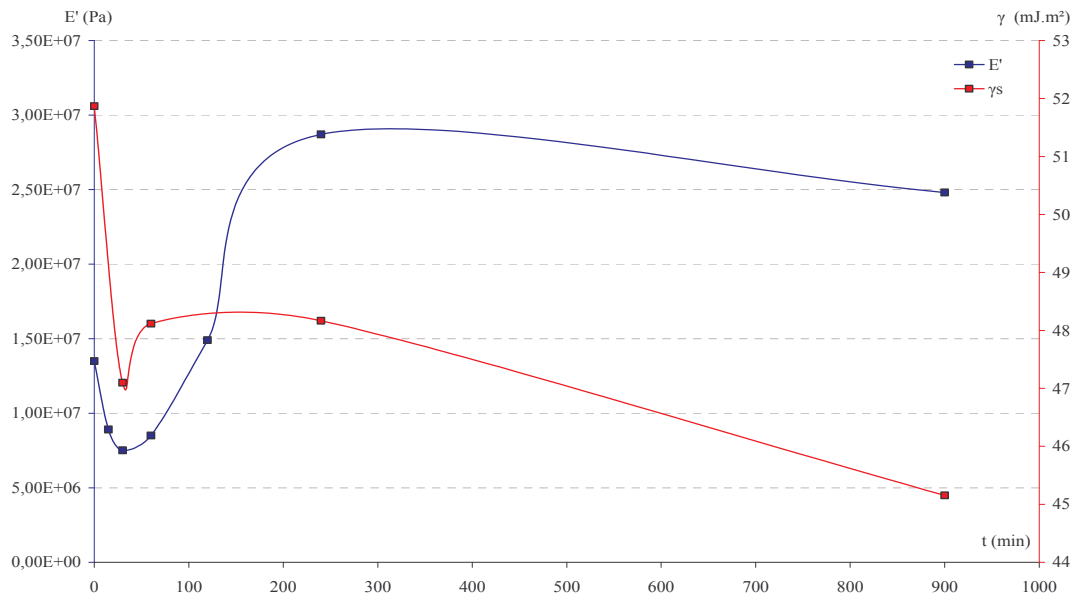


Figure 11 : Variation du module de conservation et de l'énergie globale du mélange PAV – CaCO₃ en fonction du temps de co-broyage

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 12 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.

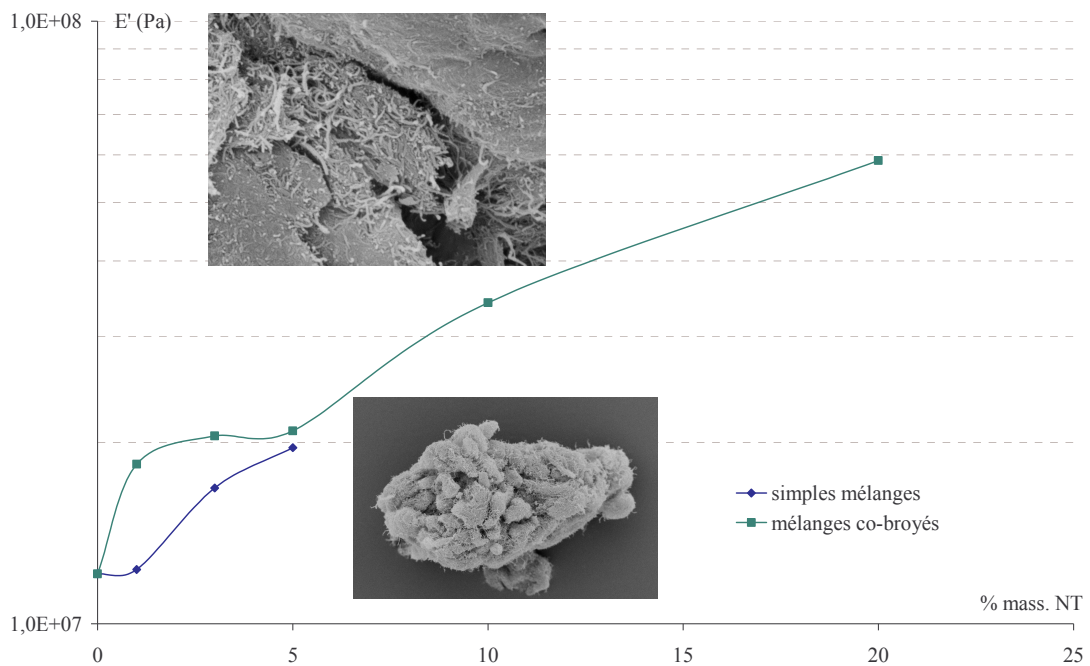


Figure 12 : Evolution du module de conservation de mélanges PAV – nanotubes de carbone non broyés et co-broyés

Ceci provient du fait que les particules de charge sont constituées de nanotubes enchevêtrés (photo inférieure de la figure 12) qui ne se dissocient pas lors d'un simple mélange, contrairement à ce qui peut être observé lors du co-broyage (photo supérieure de la figure 12). 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 13), 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.

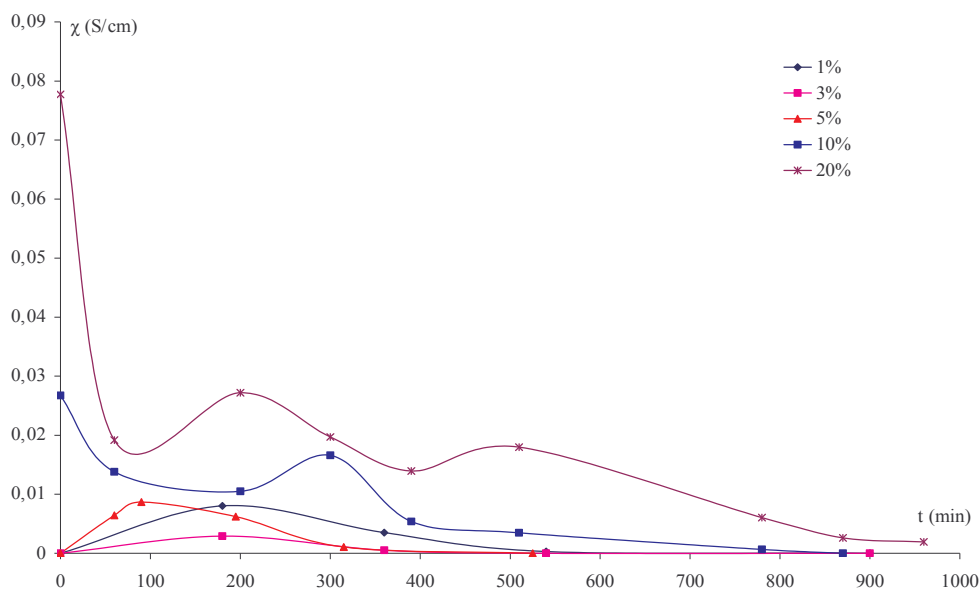


Figure 13 : Variation de la conductivité thermique de mélanges co-broyés contenant différents taux de nanotubes de carbone

4.3. Formulation de composites poreux

Enfin, nous avons mis en œuvre le co-broyage pour produire des matériaux composites poreux. La charge minérale a été dispersée dans la matrice polymère par co-broyage et l'utilisation d'un agent porogène a permis de générer une porosité atteignant 75 % (figure 14).

5. Mise en œuvre du co-broyage pour la formulation d'autres types de mélanges

Le co-broyage a également été mis en œuvre pour la formulation d'autres types de mélanges n'étant pas à base de polymères.

5.1. Production d'un traceur micronique

Nous avons produit 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 particulière 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.

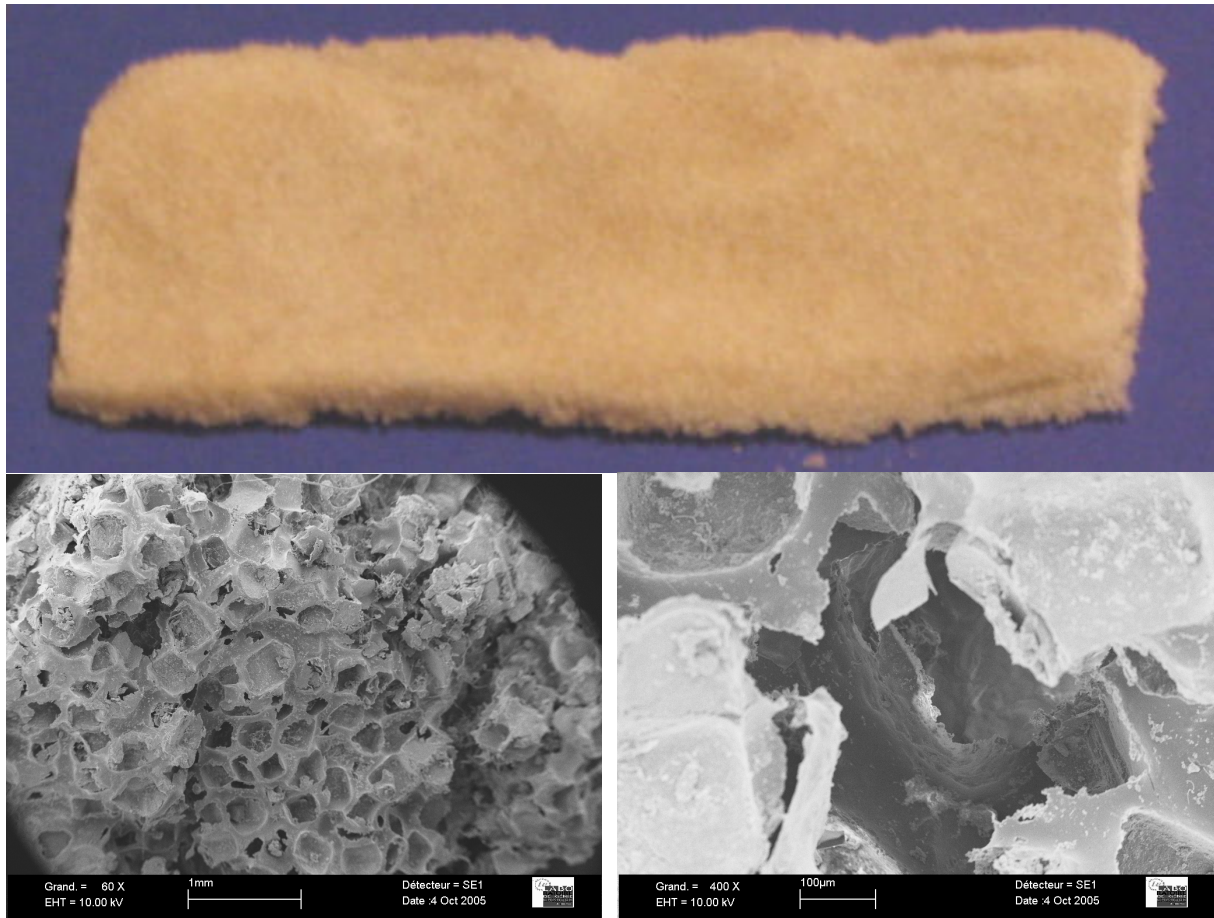


Figure 14 : Utilisation du co-broyage pour la production de composites poreux

L'étude a été réalisée dans le broyeur à boulets. En ce qui concerne les mécanismes de co-broyage, nous avons montré qu'ils ne diffèrent pas de ceux du broyage des diluants seuls, en raison de la faible proportion de traceur. Il s'agit donc 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 15).

On constate une diminution rapide de la taille moyenne dès les premiers instants de co-broyage, tout particulièrement en ce qui concerne l'alumine qui est poreuse. Néanmoins, la taille limite accessible en voie sèche est atteinte (entre 3 et 4 μm), mais il reste toujours environ 5 % de particules de taille supérieure à 10 μm . Toutefois, étant donné que l'on raisonne en pourcentage volumique et non en pourcentage en nombre, on peut considérer que ces particules sont négligeables dans le mélange.

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.

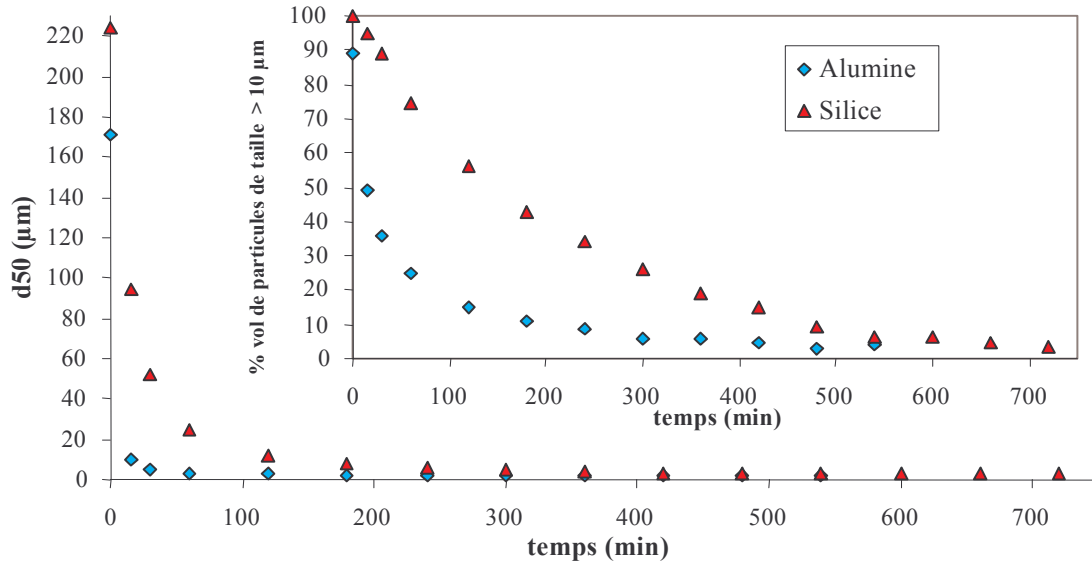


Figure 15 : Variation durant le co-broyage de la taille moyenne des particules de mélange et du pourcentage de particules de taille supérieure à 10 μm

5.2. 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.

6. Conclusions

Le co-broyage en voie sèche constitue une nouvelle voie de formulation de mélanges et de production de matériaux composites. Pour comprendre comment le co-broyage 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, mais elle ne peut en aucun cas s'appuyer sur des analyses granulométriques au granulomètre laser qui ne permettent pas de distinguer les différentes familles de particules présentes dans une classe de taille donnée. Par contre l'analyse d'images acquises au microscope électronique à balayage permet d'établir les distributions de taille de chaque famille. Celles-ci sont ensuite déconvoluées afin de définir les sous-populations constituant chaque famille. Les cinétiques sont ensuite estimées par le biais de l'analyse de l'apparition et de la disparition progressives des sous-populations.

Nous avons pu montrer que la taille finale des particules de la charge pouvait 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. Selon la charge, les propriétés mécaniques ou électriques seront accrues.

Le co-broyage peut être envisagé pour de nombreuses applications autres que l'amélioration de ces propriétés. Ainsi, nous avons développé des matériaux composites poreux à matrice polymère. D'autres objectifs ont également été envisagés puisque nous nous sommes intéressés à la formulation d'un traceur très dilué et de mélanges réactifs utilisés dans la fabrication de générateurs de gaz.

Remerciements

La caractérisation des propriétés mécaniques a été effectuée par S. Molina-Boisseau au CERMAV de Grenoble, que les auteurs remercient vivement.

Références

- K. Belaroui, M. N. Pons, H. Vivier, *Morphological characterisation of gibbsite and alumina. Powder Technol.* 127 (2002) 246-256.
- J.A. Herbst, *Rate processes in multiparticle metallurgical systems, Dans Rate processes of extractive metallurgy.*, Eds. H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth Plenum Press. (1979) 53-111.
- V. Kovacevic, S. Lucic, Z. Cerovecki, *Influence of filler surface pre-treatment on the mechanical properties of composites, International Journal of Adhesion and Adhesives* 17 (3) (1997) 239 - 245 .
- V. Kovacevic, D. Packham, S. Lucic, D. Hace, I. Smit, *Composites of poly (vinyl acetate) filled with calcium carbonate: microscopy, diffractometry and thermophysical properties, Polymer Engineering and Science* 39 (8) (1999) 1433 - 1442
- S. Molina - Boisseau, N. Le Bolay, M. N. Pons, *Fragmentation mechanism of poly(vinyl acetate) particles during size reduction in a vibrated bead mill. Powder Technol.* 123 (2002) 282-291.
- J. Schultz, R. Simon, *Introduction aux matériaux composites – Matrices organiques – Relation renfort – matrice, Presses du CNRS, Bombann (1983) pp. 249-261.*
- E. Teke, M. Yekeler, U. Ulusoy, M. Canbazoglu, *Kinetics of dry grinding of industrial minerals: calcite and barite., Int. J. Miner. Process.* 67 (2002) 29-42.
- C. J. Van Oss, *Forces interfaciales en milieux aqueux, Masson, Paris (1996)*
- W. Wu, R.F. Giese, C.J. Van Oss, *Change in surface properties of solids caused by grinding, Powder Technol.* 89 (1996) 129-132
- C. Zapata, C. Frances, N. Le Bolay, S. Molina-Boisseau, *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) (2004) 631-636
- C. Zapata-Massot, C. Frances, N. Le Bolay, *On the use of scanning electron microscopy for the modelling of co-grinding kinetics in a tumbling ball mill Powder Technol.* 143-144 (2004) 215-229.