

*Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 - 2005  
ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France*

## **Caractérisation des propriétés mécaniques et des propriétés de surface de matériaux composites synthétisés par co-broyage en voie sèche.**

ZAPATA-MASSOT Céline<sup>a</sup>, MOLINA-BOISSEAU Sonia<sup>b</sup> et LE BOLAY Nadine<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>ENSIACET – Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 CNRS  
5, Rue Paulin Talabot, BP 1301 – 31106 Toulouse cedex 01 – France

<sup>b</sup>CERMAV

Domaine universitaire, BP 53 – 38041 Grenoble cedex 9 – France

### **Résumé**

Cette contribution présente les résultats d'une étude sur les propriétés mécaniques et de surface d'un système particulaire constitué de poly(acétate de vinyle) (la matrice) et de carbonate de calcium (la charge) préparé par co-broyage des deux produits dans un broyeur à boulets fonctionnant en voie sèche. Le suivi de la taille a permis de définir le mécanisme de fabrication du composite obtenu par co-broyage. Les propriétés mécaniques du composite varient au cours du broyage et sont étroitement liées à l'évolution des propriétés de surface.

**Mots-clés : co-broyage, matériaux composites, propriétés mécaniques, énergies de surface.**

### **1. Introduction**

L'addition d'une charge au sein d'une matrice polymère permet de modifier un grand nombre de ses propriétés. Les charges minérales, telles que la calcite ou la silice, sont les plus utilisées et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice mais aussi de diminuer les coûts de revient des matériaux. Les techniques usuelles d'obtention des matériaux composites possèdent certaines limitations qui peuvent être d'ordre thermique, dans le cas de l'extrusion par exemple, ou d'ordre chimique, dans le cas de la synthèse par voie chimique. Ainsi, des études ont été menées sur une nouvelle méthode de synthèse des matériaux composites : le co-broyage en voie sèche. Cette technique, développée par le laboratoire INCO [Gilman et Benjamin (1983)], est basée sur une alternance entre phénomènes de fracture des particules et phénomènes d'agglomération. Elle permet d'obtenir des poudres de composites dont la charge, de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , est dispersée de façon homogène au sein de la matrice. De plus, au cours d'une première étude [Zapata et coll. (2004)], nous avons montré que les propriétés mécaniques finales des composites synthétisés par co-broyage sont nettement améliorées par rapport au polymère seul.

Dans cette étude, nous caractériserons l'évolution des propriétés mécaniques au cours du co-broyage de matériaux considérés comme modèles (le poly(acétate de vinyle) et le carbonate de calcium), ainsi que les relations existant au niveau de l'interface entre la charge et la matrice.

### **2. Procédure expérimentale**

Les expériences de broyage ont été réalisées à température ambiante dans un broyeur à boulets fonctionnant en discontinu et en voie sèche. Ce broyeur, d'une capacité de 5 L, est constitué d'une jarre en céramique contenant des boulets en céramique de différents diamètres (5,5 ; 9,5 et 12,5 mm) et les matériaux à broyer. La jarre subit un mouvement de rotation horizontal, avec une vitesse fixée à 100  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  (soit 75% de la vitesse critique), afin d'obtenir un mouvement en cataracte des boulets. Ceux-ci remplissent 20% du volume de la chambre, alors que la poudre occupe 10% du volume vide interstitiel des boulets.

---

\* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : [Nadine.LeBolay@ensiacet.fr](mailto:Nadine.LeBolay@ensiacet.fr)

De la calcite pure précipitée (> 99 %, Merck) correspondant à la forme cristalline rhomboédrique du carbonate de calcium a été retenue comme charge. La photo MEB de la figure 1a montre que les particules initiales sont constituées d'agglomérats dont la taille moyenne est de 16  $\mu\text{m}$ . La masse volumique de la calcite est égale à 2710  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Le poly (acétate de vinyle) (PAV) fourni par la société Elotex - Suisse, est constitué d'agglomérats produits par polymérisation en émulsion suivie d'un séchage (figure 1b). Sa masse volumique est de 1783  $\text{kg}/\text{m}^3$ . La distribution granulométrique initiale du polymère étant très large, celui-ci a été tamisé et la coupe 80-100  $\mu\text{m}$  a été retenue pour cette étude.

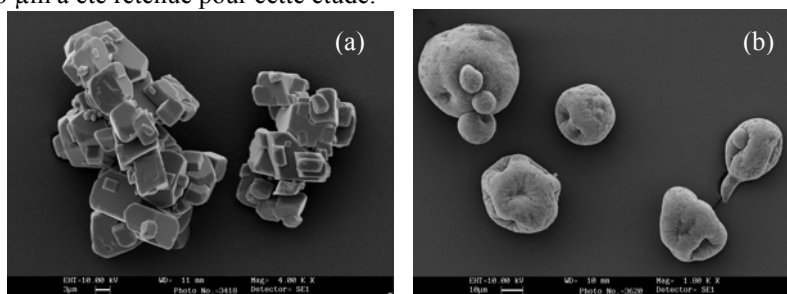


Figure 1. Images MEB de particules de carbonate de calcium (a) et de poly (acétate de vinyle)(b).

Le polymère et la calcite ont été broyés, séparément dans un premier temps, puis ensemble. Une étude précédente a montré [Zapata et coll. (2004)] que le module de conservation de simples mélanges de particules est amélioré dès l'introduction de 25% massique de charge, c'est donc cette proportion de charge qui a été retenue pour la suite de ce travail. Des échantillons de poudre ont été prélevés au cours du broyage en faible quantité afin de ne pas modifier la teneur en poudre. La distribution de taille des particules a été mesurée au moyen d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. La taille moyenne,  $d_{50}$ , correspondant à une fraction volumique cumulée de 50 %, a été calculée à partir des distributions de taille.

Les différents composites obtenus ont ensuite été placés dans un moule en laiton sous une presse à plateaux Lescuyer, à une température de 100°C pendant 10 min sous une pression de  $34,5 \cdot 10^5$  Pa. Le moule a ensuite été placé à l'air libre pour laisser refroidir le film formé. Des essais mécaniques dynamiques en fonction de la température ont été réalisés sur un appareil RSA II Rheometrics. Les essais ont été réalisés en appliquant une déformation d'amplitude 0,02% en traction avec une fréquence de 1 Hz et en mesurant la contrainte.

Les énergies de surface ont été déterminées à partir des mesures d'angles de contact entre le solide à analyser et une goutte de liquide de propriétés connues déposée à sa surface. Pour chaque échantillon, des pastilles de poudre ont été fabriquées (environ 60) en utilisant une presse de laboratoire Carver et un moule cylindrique de diamètre 8 mm. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte posée GBX. Trois solvants, dont les propriétés sont regroupées dans le tableau 1, ont été utilisés.

Table 1. Propriétés physico-chimiques à 20°C des trois solvants utilisés

	$\rho$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\mu$ (Pa.s)	$\gamma_L$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$\gamma^{LW}$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$\gamma^{AB}$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$\gamma^+$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$\gamma^-$ ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )
1-Bromonaphtalène (1-BR)	1484	$4,89 \cdot 10^{-3}$	44,4	44,4	0	0	0
Formamide (FO)	1130	$4,55 \cdot 10^{-3}$	58	39	19	2,28	39,6
Eau	1000	$1 \cdot 10^{-3}$	72,8	21,8	51	25,5	25,5

### 3. Résultats expérimentaux

#### 3.1 Evolution de la taille des particules au cours du broyage.

Les figures 2a et 2b présentent respectivement un exemple d'évolution des distributions granulométriques du PAV broyé seul et les évolutions, au cours du broyage, des diamètres moyens des particules de polymère, de calcite et de mélange. Les évolutions de la taille ont été discutées en détail par ailleurs [Zapata-Massot et coll. (2004)], nous ne commenterons ici que les résultats essentiels.

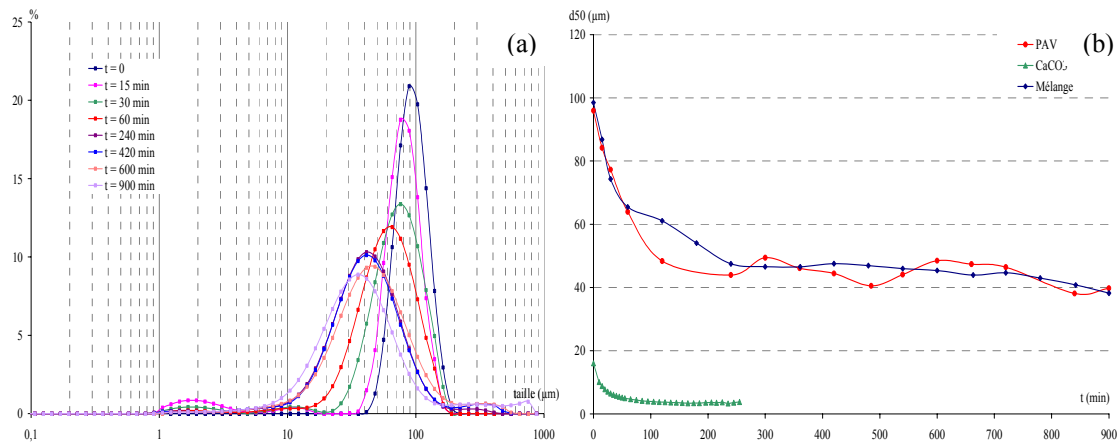


Figure 2. Evolution des distributions granulométriques pour différents temps de broyage du PAV (a). Evolution du diamètre moyen des particules de PAV, carbonate de calcium et du mélange en fonction du temps de broyage (b).

Le diamètre moyen des particules varie en deux phases : une réduction rapide dans un premier temps, suivie d'une réduction plus lente permettant d'atteindre une taille limite de broyage, résultant d'une alternance de phénomènes de fragmentation et d'agglomération. La vitesse de fragmentation du carbonate de calcium est plus rapide puisque la taille limite est atteinte au bout de 200 minutes.

Pour ce qui est du co-broyage des constituants, nous avons montré que les particules de carbonate de calcium, une fois fragmentées, se collent à la surface du polymère. Après 30 minutes, il ne reste pratiquement plus de fragments de calcite libres. Les fragments collés continuent à se fragmenter et adhèrent sur les surfaces encore vierges du polymère. Après 200 minutes, les particules de mélange ont atteint leur taille minimale de fragmentation ; une alternance entre phénomènes d'agglomération et de fragmentation a alors lieu. Les particules de PAV enrobées de calcite agglomèrent entre elles et forment ainsi le matériau composite.

### 3.2 Caractérisation des propriétés mécaniques.

Des études précédentes [Kovacevic et coll. (1999), Zapata et coll. (2004)] ont montré que la qualité de la dispersion de la charge au sein de la matrice influence fortement les propriétés mécaniques des films de composites. Dans le cas du co-broyage, la taille et la morphologie des particules de charge évoluent tout au long du traitement. Ainsi, nous avons caractérisé l'influence du temps de co-broyage sur les propriétés mécaniques des films des matériaux composites formés. Ces expériences ont été menées pour les temps caractéristiques des différents stades d'agglomération et de fragmentation des poudres ( $t = 0$ ,  $t = 15$  min,  $t = 30$  min,  $t = 60$  min,  $t = 120$  min,  $t = 240$  min et  $t = 900$  minutes). La figure 3a présente l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour le PAV seul et les mélanges co-broyés pendant différents temps.

Le module de conservation,  $E'$ , caractérise l'énergie à mettre en jeu pour réaliser la déformation [Zapata et coll. (2004)]. Dans le domaine vitreux, le module du PAV est nettement inférieur à celui du simple mélange ( $t = 0$ ) ou même des mélanges co-broyés. Ceci est dû à l'effet renforçant lié à l'ajout de la charge et à une meilleure dispersion de la charge dans la matrice, par obtention de mélanges homogènes, dans le cas des mélanges co-broyés.

Dans le domaine caoutchoutique, le module du plateau se déplace. Nous avons représenté, sur la figure 3b, les valeurs du module de conservation déterminées à une température de 374 K.

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. En effet, la taille des particules diminue du fait de leur 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.

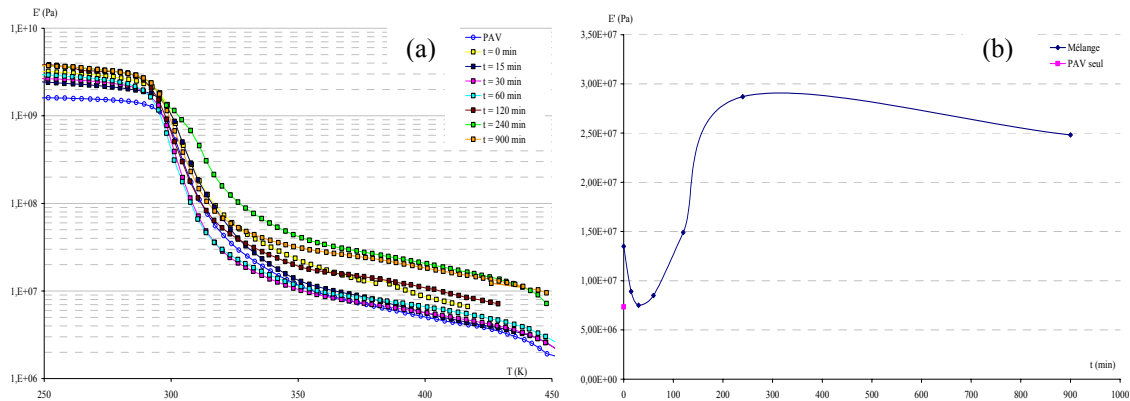


Figure 3. Evolution du module de conservation du mélange et du PAV en fonction de la température (a). Variation du module de conservation du mélange et du PAV en fonction du temps de co-broyage (b).

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. Nous avons montré au cours d'autres études [Zapata-Massot et coll. (2004), Zapata et Le Bolay (2003)] que la taille moyenne des fragments de carbonate de calcium atteinte au cours du co-broyage est inférieure à 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 étant toutes collées 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.

### 3.3 Caractérisation des propriétés de surface.

De manière à caractériser et à quantifier l'apport de l'adhésion au niveau de l'interface matrice - charge, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la mouillabilité des particules de polymère et de mélange au cours de leur broyage. D'après les travaux menés par Van Oss (1996) les phénomènes interparticulaires sont dus à la combinaison entre deux types de forces : les forces de Van der Waals et les forces acide - base de Lewis.

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 (liquide, solide, vapeur) se met en place avec apparition d'un angle  $\theta$  entre le liquide et le solide. Cet angle 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 Dupré (1804) ont traduit cet équilibre en utilisant les énergies interfaciales :

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

En utilisant des solvants de propriétés connues comme l'eau, le 1-Bromonaphtalène et le formamide, et en résolvant l'équation de Young - Dupré, il est possible de déterminer les composantes polaire et apolaire du système.

Différents paramètres peuvent influencer sur la qualité de la mesure de l'angle  $\theta$  : la pression de pastillage, la taille de la goutte déposée à la surface du solide. Une étude préliminaire [Zapata-Massot (2004)] a montré qu'il existe une pression de pastillage optimale pour laquelle la dispersion des mesures est minimale. Cette pression est égale à 1,5 tonne et a été appliquée par la suite à toutes les pastilles de mélange et de polymère. En ce qui concerne le volume de la goutte déposée à la surface de la pastille, nous avons montré que celui-ci n'a pas d'influence considérable sur l'angle mesuré et a été fixé par la suite à 3  $\mu\text{l}$ .

Les analyses de mouillabilité ont été réalisées sur les pastilles de polymère broyé seul et de mélange co-broyé. Il n'a pas été possible de réaliser des pastilles de calcite car celles-ci n'ont aucune tenue mécanique. Nous avons donc été dans l'impossibilité de déterminer les composantes de l'énergie de surface de la calcite. Pour la suite de ce travail, nous nous appuyons sur des données tirées de la

littérature [Wu et coll. (1996)]. Les auteurs ont montré que lors du broyage de la calcite, l'énergie totale diminue ( $\gamma_{SO} = 57 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $\gamma_{Sfin} = 37 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Cette diminution peut être attribuée à la chute de la composante polaire qui diminue de moitié par rapport à l'état initial. Lorsque l'on applique la décomposition de Van Oss à ce système, on note que c'est la composante  $\gamma^+$  qui provoque la chute de  $\gamma_{AB}$ . 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  $\gamma^-$  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 (figure 4).

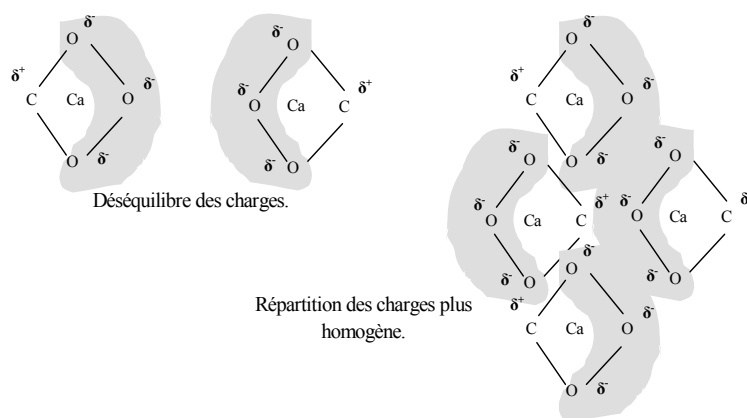


Figure 4. Evolution de la répartition des charges à la surface des particules de calcite au cours du broyage.

La figure 5a présente l'évolution de l'énergie totale et de ses deux composantes en fonction du temps de broyage alors que la figure 5b présente la décomposition de Van Oss de la composante polaire des deux systèmes particuliers.

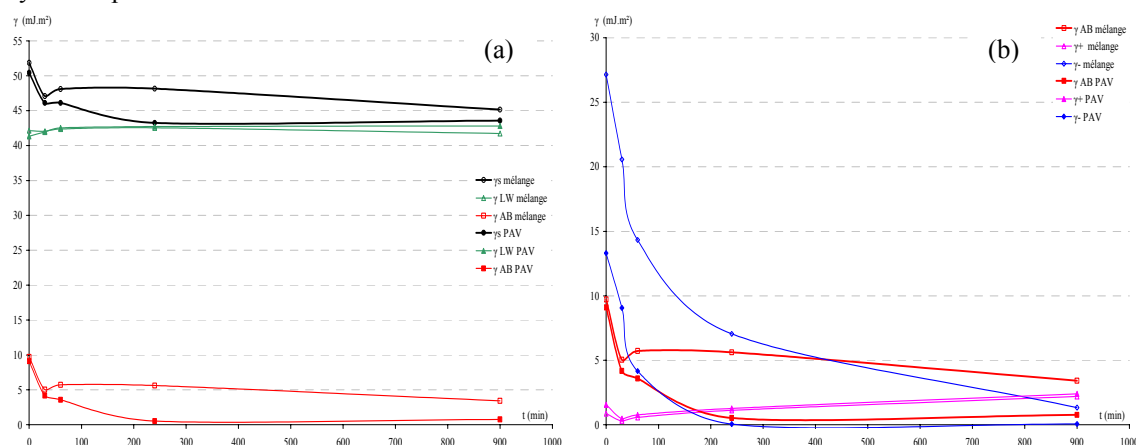


Figure 5. Evolution des composantes énergétiques en fonction du temps de broyage pour le polymère et pour le mélange.

En ce qui concerne le polymère broyé seul, l'énergie totale du solide diminue pendant les 240 premières minutes de broyage puis se stabilise. La diminution de l'énergie de surface traduit la présence de modifications des particules induites par le broyage. La composante apolaire caractérisée par les forces de Van der Waals reste pratiquement constante tout le long du traitement alors que la composante polaire caractéristique des forces acide - base de Lewis diminue. Elle traduit le comportement du solide à devenir moins polaire. En fin de broyage, le polymère ne possède pratiquement plus de composante polaire. L'énergie de surface globale est régie par les forces de Van der Waals. Nous avons appliqué au système, la décomposition de Van Oss pour la composante énergétique polaire. Cette hypothèse est basée sur le

fait que la composante polaire du système est égale au double de la moyenne géométrique des composantes  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  (figure 5b).

La diminution de la composante polaire, générée pendant les 240 premières minutes de broyage, résulte de la chute du paramètre donneur d'électrons  $\gamma^-$ . Le polymère voit ainsi son caractère basique diminuer fortement. Une hypothèse pour expliquer ce mécanisme peut être avancée : le paramètre  $\gamma^-$  est attribué aux effets mésomère et inductif qui interviennent au sein de la molécule de PAV. Ils sont dus à la présence du groupement acétate qui provoque une dissymétrie dans la répartition des charges électroniques. Initialement, ce paramètre est élevé ( $\approx 14 \text{ mJ.m}^2$ ). Au cours du broyage, on assiste d'une part à une amorphisation du polymère, c'est-à-dire à une destruction des cristallites, mais aussi à une coupure des chaînes moléculaires. En effet, Molina-Boisseau (1999) a montré que lors du broyage du polystyrène dans un broyeur vibrant à billes, la masse molaire du polymère diminue en fonction du temps de broyage. Cette diminution est attribuée à la coupure des macro chaînes carbonées. Ainsi, au cours du broyage du PAV, la coupure des chaînes moléculaires provoque une désorganisation de la répartition des énergies de surface. Cette désorganisation diminue fortement la dissymétrie de répartition des charges électroniques au sein du polymère. Les effets mésomère et inductif sont alors atténués, conduisant donc à la diminution du paramètre donneur d'électrons  $\gamma^-$  jusqu'à une valeur proche de zéro.

Pour ce qui est du mélange, l'effet de l'addition d'une certaine proportion de charge au sein de la matrice a été quantifié en terme d'amélioration des propriétés mécaniques. La faible taille de la charge liée au co-broyage permet dans un premier temps d'attribuer l'amélioration des propriétés à une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice. Mais la qualité de la dispersion n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. En effet, Kovacevic et coll. (1996, 1997, 1999) ont montré que le facteur clé dans l'augmentation des propriétés mécaniques est la qualité de l'adhésion au niveau de l'interface matrice – charge. C'est pourquoi, nous avons réalisé les mêmes essais que précédemment sur des pastilles de composites.

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 :

- 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 décomposition de Van Oss a également été appliquée à ce système (figure 5b). La valeur initiale de  $\gamma^-$  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  $\gamma^-$  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  $\gamma^{\text{AB}}$  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 : les données trouvées dans la littérature [Wu et coll. (1996)] montrent que lors du broyage de la calcite, 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  $\gamma$ , ce qui traduit une diminution des sites donneurs d'électrons.

Les deux composants 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. (1996, 1997, 1999) ont montré que le traitement de la surface de la calcite par ajout d'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.

Comme nous l'avons vu, les propriétés de surface du mélange évoluent au cours du broyage. Cette évolution est attribuée à la composante polaire du mélange qui régit les liaisons de type chimiques qui pourraient être formées au cours du broyage. De plus, nous avons vu précédemment que les propriétés mécaniques évoluent, elles aussi, au cours du co-broyage. Quelques hypothèses ont été avancées pour expliquer les différents comportements du mélange. Quatre paramètres semblent être responsables de tous les phénomènes : la perte de cristallinité du polymère au cours du broyage, la dispersion de la charge au sein de la matrice, la taille de la charge et les propriétés de surface au niveau de l'interface matrice - charge. Nous avons essayé de relier l'évolution du module de conservation du mélange polymère - calcite à l'évolution de son énergie totale au cours du broyage (figure 6).

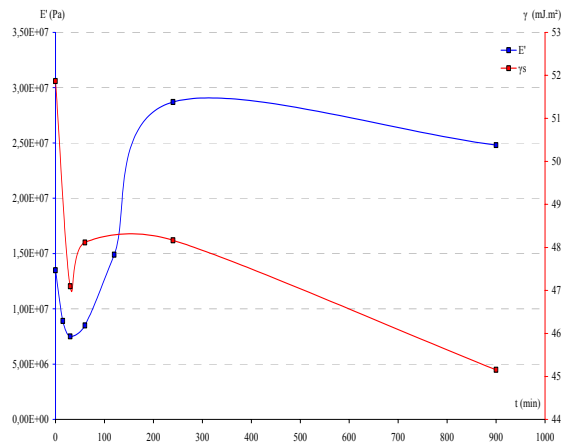


Figure 6. Evolutions du module de conservation ( $E'$ ) du mélange et de l'énergie totale ( $\gamma_S$ ) en fonction du temps de broyage pour le mélange.

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.

#### **4. Conclusion**

Le broyage implique de fortes modifications à la surface des particules et notamment sur les énergies de type acide – base de Lewis. Ainsi, l'agglomération des particules peut être attribuée à un déficit d'électron à la surface d'une particule qui serait immédiatement comblé par une autre particule possédant elle aussi un déficit électronique. L'interface entre la charge et la matrice dans le cas d'un simple mélange peut se réduire à une simple promiscuité entre les particules. Par contre, dans le cas d'un mélange co-broyé, la modification de surface des particules engendre la formation de liaisons entre la charge et la matrice. Ainsi, l'amélioration du module de conservation, dans le cas d'un mélange co-broyé, peut être, dans un premier temps, attribuée à une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice mais aussi à une considérable amélioration de l'adhésion à l'interface matrice – charge.

#### **Nomenclature**

d50	Diamètre moyen volumique des particules ( $\mu\text{m}$ )
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\mu$	Viscosité (Pa.s)
$\gamma_L$	Tension superficielle du liquide ( $\text{mJ.m}^2$ )
$\gamma$	Energie interfaciale ( $\text{mJ.m}^2$ )
t	Temps (min)
E'	Module de conservation (Pa)
T	Température (K)

#### *Exposants*

AB	Composante Acide-Base de Lewis (polaire)
LW	Composante Lifshitz Van Der Waals (apolaire)
+	Paramètre accepteur d'électrons d'après la décomposition de Van Oss
-	Paramètre donneur d'électrons d'après la décomposition de Van Oss

#### **Références**

- Gilman, P.S., et U.J.S. Benjamin, 1983, Mechanical alloying, *Annual Review of Material Science* 13, 279
- Kovacevic, V., D. Packham, S. Lucic, D. Hace et I. Smit, 1999, Composites of poly (vinyl acetate) filled with calcium carbonate : Microscopy, Diffractometry and Thermophysical properties, *Polymer Engineering and Science* 39, 1433.
- Kovacevic, V., S. Lucic, et Z. Cerovecki, 1997, Influence of filler surface pre-treatment on the mechanical properties of composites, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 17, 239.
- Kovacevic, V., S. Lucic, D. Hace et A. Glasnovic, 1996, Rheology and morphology of poly (vinyl acetate) + calcite films, *Polymer Engineering and Science* 36, 1134.
- Van Oss, C.J., 1996, Forces interfaciales en milieux aqueux. Masson, Paris.
- Wu, W., R.F. Giese et C.J. Van Oss., 1996, Change in surface properties of solids caused by grinding, *Powder Technology* 89, 129.
- Zapata, C., C. Frances, N. Le Bolay et S. Molina-Boisseau., 2004, Production of small composite particles by co-grinding in a media mill - Characterization of the granulometric and mechanical properties, *Trans IChemE Part A Chemical Engineering Research and Design* 82, 631.
- Zapata, C. et N. Le Bolay., 2003, De l'apport du co-broyage dans la synthèse de matériaux composites - Caractérisation des mélanges par analyse morphologique, Journées thématiques du groupe de travail « solides divisés » de la SFGP : Mélange, échantillonnage et distribution de temps de séjour, Albi 11-12 Décembre.
- Zapata-Massot, C., C. Frances et N. Le Bolay., 2004, On the use of scanning electron microscopy for the modelling of co-grinding kinetics in a tumbling ball mill, *Powder Technology* 143, 215.
- Zapata-Massot C., 2004, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche - Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.