

N° d'ordre : 2190

# THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : Sciences des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Par Mme ZAPATA-MASSOT Céline

**SYNTHESE DE MATERIAUX COMPOSITES PAR CO-BROYAGE  
EN VOIE SECHE. CARACTERISATION DES PROPRIETES  
PHYSICO-CHIMIQUES ET D'USAGES DES MATERIAUX.**

Soutenue le 21 décembre 2004 devant le jury composé de :

M.	Mehrdji HEMATI	Président
MM.	Nadine LE BOLAY	Directrice de thèse
M.	Pierre GUIGON	Rapporteur
M.	Michel SARDIN	Rapporteur
M.	Alain LAMURE	Membre
MM.	Sonia MOLINA-BOISSEAU	Membre

Je tiens tout d'abord à remercier Nadine LE BOLAY de m'avoir acceptée dans son équipe de recherche et de m'avoir soutenue et supportée tout au long de mon travail. Merci pour ces longues discussions et ces conseils extrêmement précieux et constructifs.

Je remercie Joël BERTRAND, directeur du LGC, de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je souhaite particulièrement remercier Messieurs Pierre GUIGON et Michel SARDIN d'avoir bien voulu être rapporteurs de ce mémoire et de participer à ce jury.

Merci à Messieurs Mehrdji HEMATI et Alain LAMURE de participer à ce jury.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Madame Sonia MOLINA-BOISSEAU pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour son accueil extrêmement chaleureux lors de ma visite à Grenoble.

Je souhaite remercier la Société Malvern Instruments, tout particulièrement Stéphane ROUQUETTE, Responsable Malvern France, Michel TERRAY, Responsable Marketing, et m'excuser auprès de Yves BOUFFARD pour toutes les colles que j'ai pu lui poser.

Je pense également à tout le personnel du LGC, les enseignants, les chercheurs, les techniciens, le personnel administratif, les doctorants, les stagiaires et plus particulièrement : Christine ROUCH (spécialiste du granulomètre laser et des analyses thermiques), Jean -Marc SFEDJ, Alain MULLER et Jean-Louis NADALIN pour leurs coups de clés souvent magiques, Laure DUPRAT, Carine JULCOUR et Martine AURIOL pour me supporter tous les midis et pour leur aide aussi bien scientifique que technique et pour leurs encouragements.

Je remercie ma mère, ma soeur, ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu et encouragé et enfin merci à toi Laurent pour ton aide, ton soutien et tout ce que tu m'apportes.

En dernier lieu, je te dédie ce travail, Papa. Je pense que tu aurais été fier de moi.



Le travail présenté a été réalisé au sein de l'équipe traitement du solide en voie sèche du Laboratoire de Génie Chimique UMR-CNRS 5503 dans le cadre d'une thèse financée par une bourse du ministère de l'Education Nationale.

Une partie de la recherche concernant l'analyse morphologique des particules a été réalisée en collaboration avec la société Malvern Instruments située à Orsay. La partie relative à la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux a été réalisée en collaboration avec le Centre d'Etudes et de Recherches sur les MACromolécules Végétales (CERMAV) de Grenoble.

Cette thèse a donné lieu aux publications et communications suivantes :

#### PUBLICATIONS

Production of small composite particles by co-grinding in a media mill – Characterization of the granulometric and mechanical properties.

C. Zapata, C. Frances, N. Le Bolay et S. Molina-Boisseau.

Trans IChemE, Part A, Chem.Eng. Res. Des., 82 (A5), 2004, 631-636.

On the use of scanning electron microscopy for the modelling of co-grinding kinetics in a tumbling ball mill.

C. Zapata-Massot, C. Frances and N. Le Bolay

Powder Technology, 143-144, 2004, 215-229.

#### COMMUNICATIONS AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE SUR TEXTE

Kinetic study of poly (vinyl acetate) - calcium carbonate co-grinding in a ball mill.

N. Le Bolay, C. Zapata, M. Peruzzi et B. Mazzarotta.

World Congress of Particles Technology 4, publiée dans le CD Rom du congrès ISBN 085-825-7947, Sydney (Australie), 21 – 25 Juillet 2002.

Production de particules de matériaux composites par co-broyage – Caractérisation des propriétés granulométriques et mécaniques.

C. Zapata, C. Frances, N. Le Bolay et S. Molina-Boisseau.

9<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, publiée dans le CD Rom Récents progrès en Génie des Procédés ISBN 2-910239-64-0, Saint Nazaire (France), 9 – 11 Septembre 2003

Synthèse par co-broyage de matériaux composites chargés de nanotubes de carbone.

C. Zapata, S. Molina-Boisseau et N. Le Bolay.

4<sup>ème</sup> colloque Science et technologie des poudres, publiée dans le CD Rom Récents progrès en Génie des Procédés ISBN 2-910239-65-9, Compiègne (France), 4 – 6 Mai 2004.

Caractérisation des propriétés physico-chimiques de nanotubes de carbone broyés.

C. Zapata, A. Nicaise et N. Le Bolay.

4<sup>ème</sup> colloque Science et technologie des poudres, publiée dans le CD Rom Récents progrès en Génie des Procédés ISBN 2-910239-65-9, Compiègne (France), 4 – 6 Mai 2004.

#### COMMUNICATIONS AVEC ACTES ET SELECTION SUR RESUME

Utilisation de la caractérisation morphologique des particules dans la détermination de la cinétique de synthèse des matériaux composites par co-broyage en voie sèche.

C. Zapata, C. Frances et N. Le Bolay.

Colloque « De la poudre au matériau massif », publiée dans les actes du colloque, pages 143 – 145, Albi (France), 3 – 5 Juin 2003.

De l'apport du co-broyage dans la synthèse de matériaux composites – Caractérisation des mélanges par analyse morphologique.

C. Zapata et N. Le Bolay

Journées thématiques du groupe de travail « Solides Divisés » de la SFGP : Mélange, échantillonnage et distribution de temps de séjour, publié dans les actes du colloque, chapitre analyse morphologique, Albi (France), 11 et 12 Décembre 2003.

#### COMMUNICATION SANS ACTE

Utilisation de la caractérisation morphologique des particules dans la détermination de la cinétique de synthèse des matériaux composites par co-broyage en voie sèche.

C. Zapata, C. Frances et N. Le Bolay

Séminaire Malvern Instruments, Toulouse (France), 12 Juin 2003.

#### CONFERENCE SUR INTERNET

Caractérisation des mécanismes de co-broyage par analyse morphologique.

C. Zapata.

Cette conférence est accessible sur le site de Malvern Instrument à l'adresse suivante :

[http://www.brainshark.com/malvern/PVS\\_ENSIACET](http://www.brainshark.com/malvern/PVS_ENSIACET)

# Sommaire

<b>Introduction générale.</b>	<b>3</b>
<b><u>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.</u></b>	
<b>1. Les polymères.</b>	<b>9</b>
1.1. Généralités sur les polymères.	9
1.2. Propriétés physiques.	13
1.2.1. L'état cristallin et amorphe.	13
1.2.1.1. L'état amorphe.	13
1.2.1.2. L'état cristallin.	13
1.2.2. Changement d'état des polymères.	1
1.3. Propriétés mécaniques.	15
1.4. Essais thermomécaniques.	17
1.4.1. Influence de la température.	17
1.4.2. Influence de la cristallinité.	17
1.4.3. Influence de la masse molaire.	18
1.4.4. Influence de la vitesse de déformation.	19
<b>2. Les matériaux composites</b>	<b>20</b>
2.1. Généralités.	21
2.2. Composition d'un matériau composite.	21
2.2.1. Les matrices polymères.	23
2.2.1.1. Les matrices thermoplastiques.	23
2.2.1.2. Les matrices thermodurcissables.	24
a) Les résines polyester insaturées.	25
b) Les résines phénoliques.	25
c) Les résines époxy.	25
2.2.2. Les renforts.	25
2.2.2.1. Les différents types de renforts.	26
a) Les charges particulières renforçantes.	26
b) Les charges particulières inertes.	27
c) Les renforts fibreux.	27
2.2.2.2. Les différentes propriétés affectées par les charges.	27
2.2.3. Relation matrice – renfort.	29
2.2.3.1. Le modèle électrostatique.	29
2.2.3.2. Le modèle de la diffusion interfaciale.	30
2.2.3.3. Le modèle de l'adsorption thermodynamique.	30
2.2.3.4. Le modèle de la liaison chimique.	30
2.2.3.5. Le modèle de Bikerman.	30
2.3. Procédés mis en œuvre pour la synthèse de matériaux composites.	31
2.3.1. L'extrusion.	31
2.3.2. La synthèse chimique.	32
2.3.3. Le co-broyage : une nouvelle technique de synthèse des matériaux composites.	32
<b>3. Le broyage</b>	<b>34</b>
3.1. La fragmentation fine.	35
3.2. La fragmentation ultrafine.	36
<b>4. L'agglomération.</b>	<b>38</b>

<b>5. Conclusions et perspectives.</b>	<b>39</b>
--	-----------

## **Chapitre 2 : Appareillage et mode opératoire.**

<b>1. Appareillage.</b>	<b>43</b>
1.1. Le broyeur à boulets.	44
1.2. Le broyeur à billes agité.	46
<b>2. Techniques d'analyses.</b>	<b>48</b>
2.1. Caractérisation de la taille et de la morphologie des particules.	49
2.1.1. Le granulomètre Laser.	49
2.1.2. Le microscope électronique à balayage.	52
2.1.3. Le Pharma Vision Système (PVS 830).	54
2.2. Caractérisation de la surface et de la nature cristalline des particules.	55
2.2.1. Porosimètre à gaz.	55
2.2.2. Le pycnomètre à hélium.	57
2.2.3. L'analyse par diffraction de rayons X.	58
2.2.4. Energies de surface.	61
2.3. Caractérisation des propriétés thermiques.	64
2.4. Caractérisation des propriétés mécaniques.	66
2.5. Caractérisation des propriétés électriques.	67
<b>3. Traitement des données.</b>	<b>68</b>
3.1. Analyse d'image : le logiciel MATROX INSPECTOR 4.2.	68
3.2. Cinétique de broyage : le logiciel ORIGIN Peak Fitting Module.	73
<b>4. Conclusions.</b>	<b>74</b>

## **Chapitre 3 : Synthèse de matériaux composites à matrice polymère et charge minérale. Mécanisme de fragmentation et cinétiques de broyage.**

<b>1. Les différents produits utilisés.</b>	<b>77</b>
1.1. Le poly (acétate de vinyle).	77
1.2. Le carbonate de calcium.	80
<b>2. Etude des mécanismes de fragmentation des différentes particules.</b>	<b>84</b>
2.1. Mécanismes de fragmentation dans le broyeur à billes agité.	84
2.1.1. Evolution de la taille et de la morphologie des particules broyées séparément.	84
2.1.1.1. Broyage du poly (acétate de vinyle).	84
2.1.1.2. Broyage du carbonate de calcium.	89
2.1.2. Evolution de la taille et de la morphologie des particules co-broyées.	91
2.1.2.1. Exemple d'évolution de la taille et de la morphologie des mélanges.	91
2.1.2.2. Influence de la taille initiale du PAV.	97

2.1.2.3. Influence de la proportion de charge introduite.	98
2.1.2.4. Synthèse des résultats obtenus dans le broyeur à billes agité.	100
2.2. Mécanismes de fragmentation dans le broyeur à boulets.	101
2.2.1. Evolution de la taille et de la morphologie des particules broyées séparément.	101
2.2.1.1. Broyage du poly (acétate de vinyle).	101
2.2.1.2. Broyage du carbonate de calcium.	104
2.2.1.3. Comparaison des résultats obtenus dans les deux broyeurs lors du broyage des produits réalisé séparément.	107
2.2.2. Evolution de la taille et de la morphologie lors du co-broyage des particules.	108
<b>3. Etude des mécanismes et des cinétiques de broyage basée sur l'analyse au granulomètre laser.</b>	<b>112</b>
3.1. Etude des cinétiques de broyage dans le broyeur à boulets.	116
3.1.1. Cinétiques de broyage du poly (acétate de vinyle).	116
3.1.2. Cinétiques de broyage du carbonate de calcium.	123
3.1.3. Cinétiques de broyage des mélanges.	123
3.2. Comparaison entre les cinétiques obtenues dans le broyeur à boulets et celles obtenues dans le broyeur à billes agité.	126
3.2.1. Cinétiques de broyage du poly (acétate de vinyle).	126
3.2.2. Cinétiques de broyage du carbonate de calcium.	128
3.2.3. Cinétiques de broyage du mélange co-broyé.	129
3.3. Synthèse des résultats obtenus avec le granulomètre laser.	131
<b>4. Etude des mécanismes et des cinétiques de broyage basée sur l'analyse morphologique des particules.</b>	<b>132</b>
4.1. Etablissement des distributions de taille à partir de l'analyse morphologique des particules au MEB.	135
4.1.1. Etude préliminaire : essai d'identification des particules à l'aide de paramètres morphologiques.	135
4.1.2. Etablissement des distributions de taille des particules.	137
4.1.3. Modélisation cinétique des distributions de taille.	142
4.1.4. Synthèse des résultats.	149
4.2. Essais d'analyse morphologique des particules à l'aide du Pharma Vision System 830.	150
4.2.1. Etude préliminaire, détermination des conditions opératoires.	150
4.2.2. Analyse du mélange de particules non broyées : essai d'identification des particules à l'aide de paramètres descripteurs morphologiques.	151
<b>5. Conclusions.</b>	<b>155</b>

## **Chapitre 4 : Synthèse de matériaux composites à matrice polymère et charge minérale. Analyse des propriétés physico-chimiques et d'usages.**

<b>1. Propriétés mécaniques.</b>	<b>159</b>
1.1. Etude préliminaire.	161
1.1.1. Influence de la proportion de charge introduite et de la taille initiale	

du polymère sur les propriétés mécaniques des mélanges.	163
1.1.2. Mélanges contenant un des produits broyé séparément.	165
1.1.3. Mélanges co-broyés.	167
1.2. Evolution des propriétés mécaniques au cours du co-broyage.	172
1.3. Evolution de la température de transition vitreuse au cours du co-broyage.	174
1.4. Synthèse des résultats obtenus.	175
<b>2. Propriétés de surface.</b>	<b>176</b>
2.1. Etude préliminaire.	180
2.1.1. Influence de la pression de pastillage.	180
2.1.2. Influence de la taille de goutte déposée.	183
2.2. Résultats.	185
2.2.1. Variation des énergies de surface au cours du broyage du poly (acétate de vinyle).	185
2.2.2. Variation des énergies de surface au cours du co-broyage d'un mélange contenant 25% massique de carbonate de calcium.	189
2.3. Etude d'un mélange PAV - Silice.	193
2.3.1. Evolution de la taille et de la morphologie des particules.	193
2.3.2. Variation des énergies de surface.	196
<b>3. Relation entre la variation des énergies de surfaces sur l'évolution des propriétés mécaniques.</b>	<b>200</b>
<b>4. Conclusions.</b>	<b>201</b>

## **Chapitre 5 : Synthèse de matériaux composites à matrice polymère et charge carbonée.**

<b>1. Etude bibliographique.</b>	<b>205</b>
1.1. Structure des nanotubes de carbone.	205
1.2. Méthodes d'obtention des nanotubes de carbone.	207
1.2.1. Décharge d'un arc électrique.	207
1.2.2. La vaporisation laser.	208
1.2.3. Méthode basse température : la CVD.	208
1.2.3.1. La CVD sur substrats plans.	209
1.2.3.2. La CVD en lit fluidisé.	210
1.3. Propriétés et applications des nanotubes de carbone.	212
1.3.1. Propriétés mécaniques.	212
1.3.2. Propriétés électriques.	213
1.3.3. Applications des nanotubes de carbone.	213
<b>2. Caractéristiques des nanotubes de carbone utilisés et mode opératoire.</b>	<b>215</b>
<b>3. Etude des mécanismes de fragmentation et cinétiques.</b>	<b>216</b>
3.1. Etude des mécanismes de fragmentation des particules.	216
3.1.1. Evolution de la taille et de la morphologie des NT au cours du broyage.	216
3.1.2. Etude des mélanges PAV – Nanotubes de carbone.	218
3.1.2.1. Mélange contenant 5% massique en NT.	218
3.1.2.2. Influence du taux de charge sur l'évolution de la distribution	

granulométrique.	221
3.2. Etude des cinétiques de broyage.	223
3.2.1. Etude des cinétiques de broyage des nanotubes de carbone seuls.	223
3.2.2. Etude des cinétiques de broyage des mélanges	224
<b>4. Caractérisation des propriétés des poudres obtenues.</b>	<b>227</b>
4.1. Caractérisation des propriétés des nanotubes de carbone.	228
4.1.1. Caractérisation de la masse volumique et de la porosité des NT broyés.	228
4.1.2. Evolution de la structure cristalline et de la nature chimique de la surface des NT broyés.	231
4.1.3. Evolution des propriétés thermiques des NT broyés.	232
4.2. Caractérisation des propriétés des mélanges PAV-NT co-broyés.	235
4.2.1. Evolution de la surface spécifique des mélanges au cours du co-broyage.	236
4.2.2. Propriétés électriques.	237
4.2.2.1. Etude des propriétés électriques dans le cas de simples mélanges.	237
4.2.2.2. Etude des propriétés électriques au cours du co-broyage.	238
4.2.3. Caractérisation des propriétés mécaniques des mélanges.	239
4.2.3.1. Influence de la proportion de charge introduite sur l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges.	240
4.2.3.2. Evolution des propriétés mécaniques au cours du temps de broyage.	241
4.2.3.3. Caractérisation des propriétés thermiques à partir de l'analyse mécanique des échantillons.	243
4.2.4. Propriétés de surfaces.	246
<b>5. Conclusions.</b>	<b>248</b>

<b>Conclusion générale.</b>	<b>251</b>
-----------------------------	------------

## **Bibliographie.**

## **Nomenclature.**

## **Annexes.**

**Annexe A** : L'analyse mécanique dynamique.

**Annexe B** :

B. 1 : Evolution des distributions granulométriques des différentes coupes de PAV au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.

B. 2 : Evolution des distributions granulométriques des différentes coupes de PAV au cours du broyage dans le broyeur à boulets.

- B. 3 : Déconvolution des distributions granulométriques du polymère au cours de son broyage dans le broyeur à boulets.
- B. 4 : Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations de la calcite au cours de son broyage dans le broyeur à boulets.
- B. 5 : Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations des mélanges au cours de leurs broyage dans le broyeur à boulets.
- B. 6 : Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations du PAV au cours de son broyage dans le broyeur à billes agité.
- B. 7 : Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations de la calcite au cours de son broyage dans le broyeur à billes agité.
- B. 8 : Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations du mélange au cours de son broyage dans le broyeur à billes agité.
- B. 9 : Evolution des différents paramètres descripteurs de la morphologie pour les particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  non broyées.
- B. 10 : Déconvolution des différentes familles de particules pour différents temps de co-broyage.

**Annexe C :**

- C. 1 : Evolution des énergies de surface du PAV au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.
- C. 2 : Evolution des énergies de surface du mélange au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.
- C. 3 : Evolution de la taille des particules de silice au cours du broyage.

**Annexe D :**

- D. 1 : Evolution des fractions volumiques des sous populations du mélange PAV- NT.
- D. 2 : Diagramme Fer - Carbone.
- D. 3 : Evolution de la relaxation en fonction de la température pour le mélange contenant 20% massique de nanotubes de carbone.

# Introduction générale



Là où l'homme a utilisé les métaux, la nature a utilisé les polymères. Les plus simples ont toujours pour caractéristique que leur rigidité est bien plus faible que celle d'un métal ou même que le bois ou l'os. La raison est que le bois ou l'os sont des matériaux composites : ils sont formés de fibres ou de particules rigides enrobées dans une matrice en polymère simple.

Actuellement, on cherche à imiter la nature en essayant de modifier et d'améliorer les performances des composés existants. Mais le développement de nouvelles molécules nécessite d'entreprendre des recherches de plus en plus coûteuses.

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 les 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 possède des propriétés homogènes.

Pour pouvoir élargir la gamme de matériaux composites, il est possible d'associer des polymères par co-broyage. Le principe est basé sur un mécanisme d'alternance de fractures et de soudures froides des particules et permet d'obtenir des grains de très petite taille contenant des inclusions de charge de taille inférieure au micromètre [*Pan et Shaw (1994, 1995)*]. Ainsi, il est possible d'obtenir des systèmes associant différents types de matériaux qu'il ne serait pas possible de combiner avec les techniques d'obtention des matériaux composites conventionnelles.

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.

Le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, qui possède depuis de nombreuses années des compétences dans le domaine du broyage, dans des broyeurs à corps broyants, de matériaux polymères et minéraux, a souhaité développer des travaux sur le co-broyage en voie sèche. Il s'agit ici d'étudier un procédé de synthèse de matériaux composites à matrice polymère et de caractériser l'influence du procédé sur les propriétés des matériaux produits. En effet, les rares travaux présentés jusqu'alors sur ce domaine dans la littérature, ont été réalisés dans des broyeurs de petite taille, difficilement extrapolables à l'échelle industrielle, et ont été concentrés sur les propriétés mécaniques des matériaux, sans intérêt particulier pour le procédé.

L'étude présentée dans ce mémoire a donc un caractère prospectif et son but est double. Il consiste, d'une part, à identifier et caractériser les mécanismes de formation des matériaux composites par co-broyage en voie sèche et, d'autre part, à caractériser les propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux synthétisés. Une première partie porte sur un système que l'on qualifiera de « modèle », constitué d'une matrice polymère de poly (acétate de vinyle) et d'une charge minérale de carbonate de calcium, produits dont le comportement individuel au broyage a fait l'objet de différents travaux au laboratoire [*Garcia (2001), Molina - Boisseau (1999)*]. Ce choix pour des matériaux connus a aussi permis de limiter l'étude préliminaire du broyage de chacun des constituants. Dans une seconde partie, nous avons opté pour une charge de nanotubes de carbone, bien connus pour la multiplicité des propriétés qu'ils peuvent affecter.

Ce travail, à caractère essentiellement expérimental, est destiné à acquérir les premiers résultats sur la synthèse de matériaux composites par co-broyage, ceci afin de créer, à long terme, une base de données permettant de définir les propriétés sensibles des matériaux selon leurs familles d'appartenance, et par la suite, de prédire leur comportement au co-broyage.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique. Il présente les polymères en termes très généraux et leurs utilisations en tant que matrice dans les matériaux composites. Il regroupe aussi les différentes techniques d'obtention des matériaux composites et se termine par les différentes techniques d'obtention, par broyage, de poudres fines.

Le deuxième chapitre concerne la présentation de l'appareillage utilisé. Les méthodes analytiques permettant de caractériser les propriétés physiques, chimiques, thermiques, mécaniques et électriques des poudres de matériaux sont ensuite décrites, et une dernière partie relative au traitement des données expérimentales est présentée.

Le troisième chapitre traite des mécanismes de formation des matériaux composites à matrice polymère et charge minérale synthétisés par co-broyage en voie sèche. Ce chapitre est divisé en trois parties. La première concerne les produits utilisés, leurs caractéristiques et leurs propriétés, la seconde est relative aux mécanismes de fragmentation et s'appuie sur l'analyse des distributions granulométriques et de la morphologie des particules. Enfin, la dernière partie porte sur la caractérisation des cinétiques de broyage et de co-broyage basée d'une part sur l'analyse des distributions granulométriques et d'autre part sur la caractérisation de la morphologie des particules.

Le quatrième chapitre s'attache aux propriétés d'usages des matériaux composites à charge minérale synthétisés par co-broyage. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés mécaniques et de surface et tenterons d'établir un lien entre ces propriétés.

Le dernier chapitre, consacré à l'utilisation d'une charge de nanotubes de carbone est divisé en deux parties. La première est relative au broyage des nanotubes de carbone seuls et à la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques. La seconde partie du chapitre est relative à leur incorporation par co-broyage au sein de la matrice polymère. Les mécanismes de formation des matériaux composites ont été identifiés et nous avons caractérisé l'évolution de différentes propriétés telles que les propriétés électriques, mécaniques ou de surface des matériaux obtenus.



# Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique



*Cette synthèse bibliographique est divisée en trois parties. La première est consacrée aux polymères. Elle décrit leurs propriétés physiques et mécaniques qui jouent un rôle très important dans le procédé de co-broyage. La seconde partie concerne les matériaux composites : leur fabrication par différentes voies, leurs avantages et leurs inconvénients. La troisième partie, quant à elle, est consacrée au procédé de fragmentation des particules. Elle recense les différents phénomènes intervenant dans le procédé de fragmentation ainsi que les différentes technologies de broyeurs existants pour chaque type de fragmentation.*

## 1. Les polymères.

### 1.1. Généralités sur les polymères.

Par rapport aux autres matériaux tels que les céramiques, les métaux, ... Les polymères sont dans l'ensemble relativement récents. Ils n'ont été pratiquement développés industriellement qu'à partir de la deuxième moitié du vingtième siècle. Il existe donc pour ces produits des potentialités de progrès importantes. Cette partie sur les polymères et leurs propriétés a été réalisée à partir de références bibliographiques générales sur les polymères organiques [Aubineau et Audebert (1974), Champetier et coll. (1970), Chatain (1993)].

Un polymère est une macromolécule constituée par la répétition d'un même motif appelé monomère. La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose de pièces élémentaires mono, difonctionnelles ou de fonctionnalités supérieures, où l'on appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la molécule est capable d'établir. La Figure 1. 1 présente quelques pièces élémentaires servant à la construction du polymère.

Une molécule monofonctionnelle ne pourra établir qu'une seule liaison, donc n'aboutir qu'à la formation de petites molécules. L'utilisation de molécules difonctionnelles conduira à la formation de chaînes ; on parlera alors de polymères linéaires. En fonction du monomère utilisé, on peut obtenir différentes configurations pour chaque molécule (Figure 1. 2).

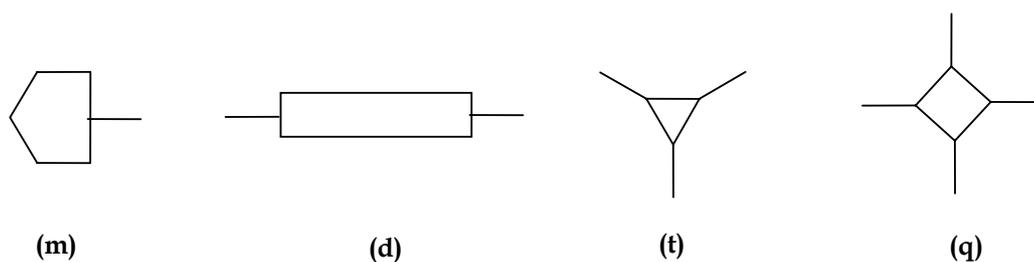


Figure 1. 1 : Pièces mono (m), di (d), tri (t), tétra (q) fonctionnelles.

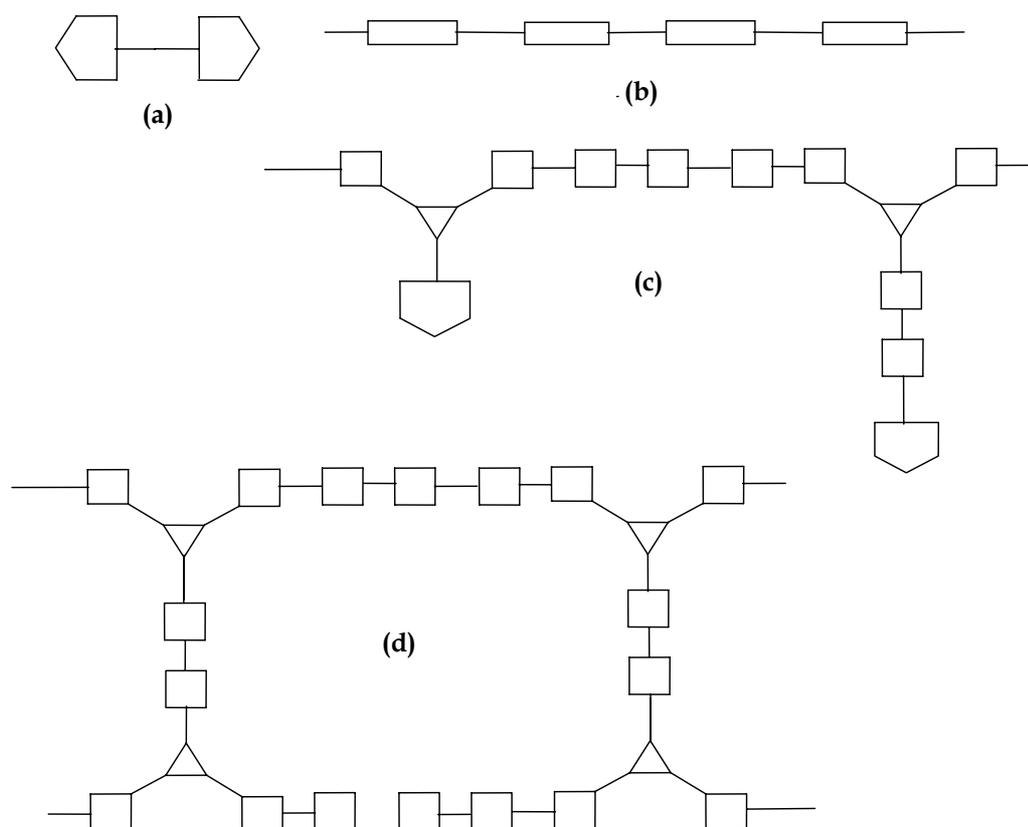


Figure 1. 2 : Différentes configurations de molécules constituées à partir des éléments de la figure 1.1. (a) Petite molécule, (b) Chaîne, (c) Polymère ramifié, (d) Polymère tridimensionnel

Lorsque tous les motifs sont identiques, on a affaire à un homopolymère. Lorsque l'on associe plusieurs types de motifs, on est en présence d'un copolymère.

Pour décrire totalement la structure chimique d'un polymère, on a besoin d'informations sur la structure du motif (à l'échelle moléculaire) et sur la taille de la chaîne. Mais pour comprendre leurs propriétés, il faut aussi ajouter une description de la structure

physique, c'est à dire l'organisation spatiale de l'ensemble des molécules. La Figure 1. 3 présente les différentes structures que peuvent avoir les polymères.

On distingue quatre états :

- l'état amorphe : les arrangements moléculaires n'ont pas ordre prédéfini.
- l'état amorphe orienté : les arrangements moléculaires sont tous orientés vers la même direction.
- l'état cristallin : caractérisé par un arrangement organisé des molécules.
- l'état semi cristallin : associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes situées la plupart du temps en bout de chaînes moléculaires.

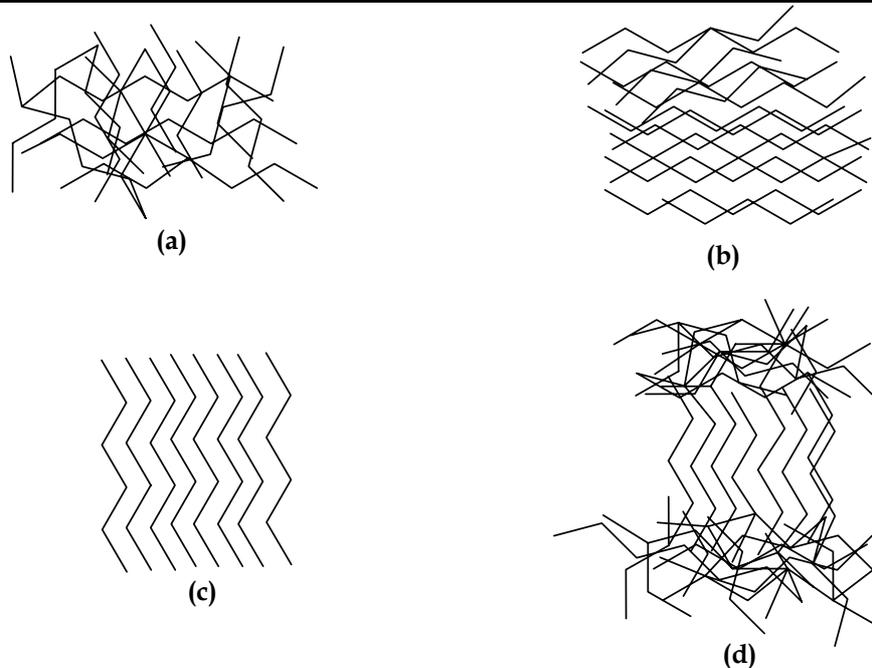


Figure 1. 3 : Quelques exemples de structures : (a) Amorphe isotrope, (b) Amorphe orientée, (c) Cristalline, (d) Semi-cristalline

---

Ces macromolécules ne sont jamais parfaites. Elles comportent toujours des irrégularités structurales qui peuvent jouer un rôle sensibilisateur à la dégradation et au vieillissement (par exemple la présence de doubles liaisons dans le polyéthylène ou le poly chlorure de vinyle), ou limiter la cristallisation, ou bien encore jouer un rôle sur le plan rhéologique (cas de longues chaînes ramifiées).

Prenons pour exemple le cas d'un monomère dissymétrique :  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  et supposons que l'on puisse étaler son squelette carboné sur un plan. On peut voir sur la Figure 1. 4 que plusieurs configurations peuvent être rencontrées :

- dans le polymère isotactique (a) tous les substituants sont situés du même côté.
- dans le polymère syndiotactique (b) les substituants identiques alternent de part et d'autre de la chaîne.
- enfin, dans les polymères atactiques (c), les groupements sont répartis de manière aléatoire.

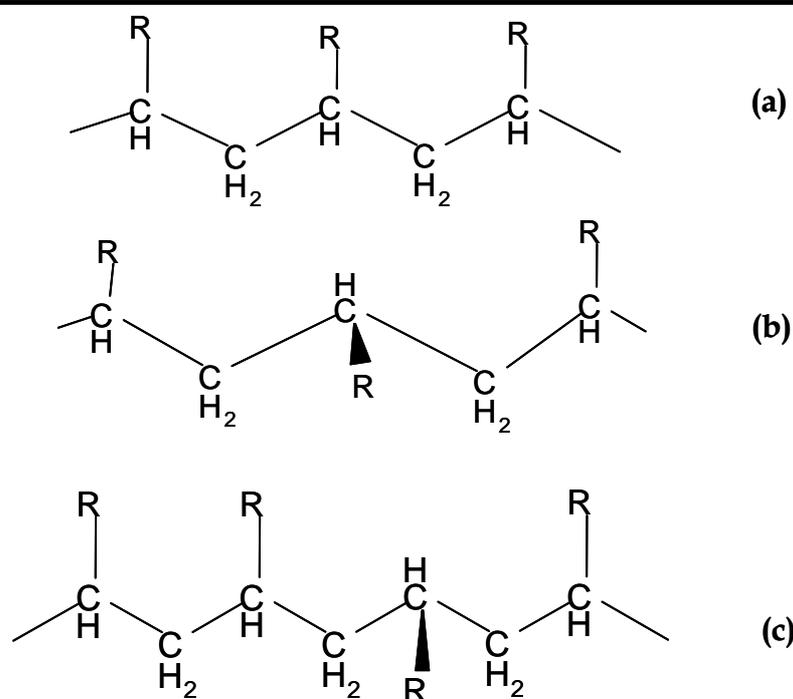


Figure 1. 4 : Configurations qui peuvent être rencontrées. (a) Séquence isotactique, (b) Séquence syndiotactique et (c) Séquence atactique.

Les propriétés physiques (qui mesurent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques, ou de la lumière), chimiques (qui caractérisent le comportement des matériaux soumis à un environnement plus ou moins agressif) et mécaniques (qui reflètent le comportement des matériaux déformés par des systèmes de forces) des espèces moléculaires varient progressivement du monomère au polymère. Elles varient peu avec le degré de polymérisation lorsque celui-ci est élevé.

## 1.2. Propriétés physiques.

### 1.2.1. L'état cristallin et amorphe.

#### 1.2.1.1. L'état amorphe.

A l'état amorphe, une chaîne se replie / déploie dans l'espace pour adopter une configuration de pelote dans laquelle on ne distingue aucun ordre. Les pelotes correspondent à des chaînes voisines étroitement imbriquées et enchevêtrées.

L'absence d'ordre confère au polymère une structure de liquide « figé » dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Pas de point de fusion  $T_F$ .
- Existence d'un point de transition vitreuse  $T_G$  marquant le passage de l'état liquide caoutchoutique à l'état vitreux.
- Transparence dans le visible. Le polystyrène « cristal » ou le poly (chlorure de vinyle) « cristal » sont transparents car ils ont une structure amorphe.

#### 1.2.1.2. L'état cristallin.

L'état cristallin se caractérise par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zig-zag plan ou en hélice s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. On peut alors définir une maille cristalline qui se répète de façon périodique dans les trois directions de l'espace.

Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont les suivantes :

- Compacité supérieure à celle de la phase amorphe, les masses volumiques  $\rho_C$  (cristalline) et  $\rho_A$  (amorphe) sont telles que généralement  $1,0 < \rho_C / \rho_A \leq 1,15$
- Existence d'un point de fusion  $T_F$ , absence de transition vitreuse.
- Indice de réfraction supérieur à celui de la phase amorphe ( $n_c > n_a$ ).
- Imperméabilité totale à la plupart des gaz et vapeurs ou liquides.
- Rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

A partir de l'analyse de ces deux états, on peut en déduire le comportement du polymère à la température ambiante. Ce comportement, permet de classer généralement les polymères en différentes catégories.

Les thermoplastiques (ou thermoplastes) sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées, dont la cohérence est assurée par les forces de Van der Waals. Les thermoplastes solides sont soit semi cristallins (polyéthylène, polypropylène, polyamide, ...), soit amorphes (polystyrène, polychlorure de vinyle, poly(méthacrylate de méthyle), ...) et sont fusibles à haute température.

Les polymères réticulés à structure tridimensionnelle sont subdivisés en deux catégories : les élastomères (caoutchoucs) et les thermodurcis à haut degré de réticulation (polyesters insaturés, époxydes, ...). Ces polymères sont constitués par une seule molécule de taille infiniment grande à l'échelle atomique, puisqu'elle possède les dimensions macroscopiques de l'objet réalisé avec ces matériaux. Ils ne fondent pas mais se décomposent à température élevée. Les thermodurcis sont des matériaux rigides, cassants et résistants à la température tandis que les élastomères sont des matériaux qui peuvent subir des déformations réversibles très importantes en raison de la faible cohésion entre leurs chaînes.

### **1.2.2. Changement d'état des polymères.**

Tous les matériaux ont des températures caractéristiques qui sont la température de fusion et la température de transition vitreuse.

On définit le point de fusion comme la température à laquelle fondent les derniers cristaux. La température de fusion dépend du taux de cristallinité du polymère et de sa masse molaire.

Les polymères amorphes sont formés de macromolécules ayant des conformations désordonnées. Aux plus basses températures, un tel polymère se comporte comme un verre (dur et cassant) et aux températures les plus élevées comme un caoutchouc car les chaînes peuvent alors glisser facilement. La transition réversible entre les deux états se fait à une température  $T_G$  dite de transition vitreuse. Ce phénomène est également observé pour les polymères cristallins qui, par leurs zones amorphes, sont fragiles au-dessous de  $T_G$  mais se déforment plus facilement au-dessus. Ce phénomène influence voire détermine la résistance mécanique et la forme de rupture d'un polymère.

Les polymères présentent une grande instabilité thermique. Une élévation modérée de la température entraîne la rupture d'un nombre important de liaisons et donc une diminution des propriétés mécaniques.

### 1.3. Propriétés mécaniques.

Dans la pratique, on peut classer les propriétés mécaniques en trois groupes distincts :

- les propriétés liées aux faibles déformations qui sont souvent associées aux concepts d'élasticité, rigidité, souplesse, viscoélasticité. A partir de ces différentes notions, nous sommes capables de déduire différentes constantes représentatives du comportement telles que le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le module de compression (B). La détermination de ces constantes fera l'objet d'un paragraphe ultérieur.

- les propriétés limites marquant les frontières du domaine d'utilisation normale : contrainte et allongement au seuil de plasticité ( $\sigma_y$  et  $\varepsilon_y$ ), seuil d'endommagement.

- les propriétés ultimes marquant la résistance ultime aux sollicitations mécaniques au delà desquelles l'objet sollicité perd son intégrité : contrainte et allongement à la rupture ( $\sigma_R$  et  $\varepsilon_R$ ), énergie à la rupture :  $W_R = \int_0^{\varepsilon_r} \sigma d\varepsilon$ , ténacité et énergie de propagation des fissures ( $K_C$  et  $G_C$ ). La Figure 1. 5 présente le comportement typique d'un matériau sous une sollicitation mécanique.

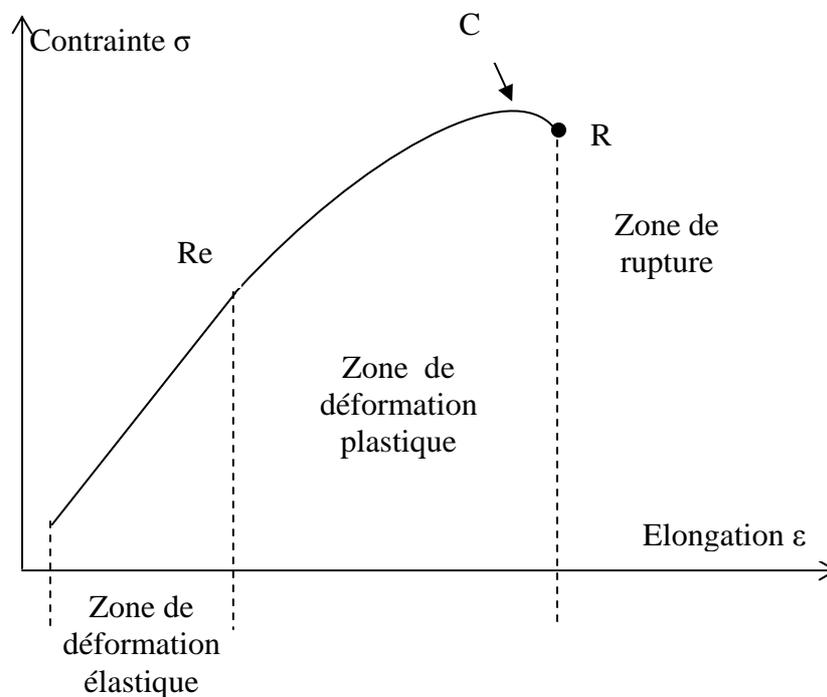


Figure 1. 5 : Comportement typique d'un matériau sous une contrainte mécanique.

Elle est divisée en plusieurs zones. La partie initiale de la déformation est élastique. Le matériau reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la sollicitation cesse. Le coefficient de proportionnalité de cette partie linéaire est appelé le module de Young E (ou module d'élasticité) et l'expression qui résulte de cette proportionnalité contrainte – déformation définit la loi de Hooke :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{Equation 1.1}$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée et  $\varepsilon$  la déformation due à la traction.

Plus E est petit plus le matériau est élastique. Le Tableau 1. 1 rassemble les valeurs du module d'élasticité d'un certain nombre de matériaux.

Matériau	E (GPa)	Matériau	E (GPa)
Diamant	10 000	Aluminium	70
Alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	400	Polystyrène	2
Cuivre	125	Polyéthylène	0.7
Or	80	Caoutchouc	0.001

Tableau 1. 1 : Valeurs indicatives des modules d'élasticité E de divers matériaux à température ambiante [Kurz et coll. (1987)].

A partir de la limite d'élasticité Re, le matériau commence à se déformer plastiquement. Le comportement est toujours élastique mais n'est plus linéaire.

A partir du point critique C, le matériau subit une déformation irréversible, la déformation plastique. Dans ce cas, à l'arrêt de la sollicitation, il ne retrouve pas sa forme initiale.

A partir d'un certain taux de déformation critique, la contraction du matériau ne sera plus homogène sur toute la section mais va devenir de plus en plus importante en un seul endroit, ceci de façon aléatoire. A partir de ce moment, la section locale diminue rapidement et la résistance du matériau, qui est proportionnelle à la section, diminue jusqu'à rupture (point R).

A température ambiante, la capacité de déformation plastique (déformation permanente) est :

- pratiquement nulle pour les verres minéraux, les céramiques et les élastomères (ou matériaux caoutchoutiques). Ces derniers constituent une classe particulière

de matériaux caractérisés par une grande capacité de déformation élastique puisqu'ils se rompent à des taux de déformation élevés. Tous ces matériaux appartiennent à la classe des matériaux à rupture fragile puisqu'ils se rompent dans la zone dite élastique.

- de quelques pourcents pour les alliages durcis à plusieurs dizaines de pourcents pour les métaux purs.

- de plusieurs dizaines de pourcent pour un certain nombre de polymères thermoplastiques.

Dans les deux derniers cas, où la rupture a lieu dans le domaine des déformations plastiques, cette rupture est dite ductile.

#### **1.4. Essais thermomécaniques.**

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères. Parmi ces paramètres, on rencontre la température, la cristallinité, la masse molaire et la vitesse de déformation.

##### **1.4.1. Influence de la température.**

A certaines températures, les polymères présentent des possibilités de mouvement de morceaux de chaîne. Cette mobilité affectera le comportement mécanique des matériaux.

La Figure 1. 6 présente l'évolution du module élastique en fonction de la température.

En-dessous de la température de transition vitreuse, les chaînes sont très peu déformables, le module élastique ne varie pratiquement pas. A la température de transition vitreuse, les mouvements de segments de macromolécules sont possibles. Au-dessus de celle-ci, le mouvement des chaînes est rendu possible dans les zones amorphes, elles permettent donc des déformations plus importantes et plus faciles. Ainsi le polymère perd de sa ténacité, le module élastique chute brusquement.

##### **1.4.2. Influence de la cristallinité.**

Pour les polymères partiellement cristallins, le taux de cristallinité (c'est à dire le volume de matière bien ordonnée) influence les propriétés mécaniques. Les cristallites jouent le rôle de renfort. La valeur du module élastique de ce type de polymère est souvent assez élevée.

L'importance de la partie amorphe (désordonnée et seule sensible au passage de la transition vitreuse) sera d'autant plus réduite que le polymère est cristallin, réduisant les effets au passage de  $T_G$ .

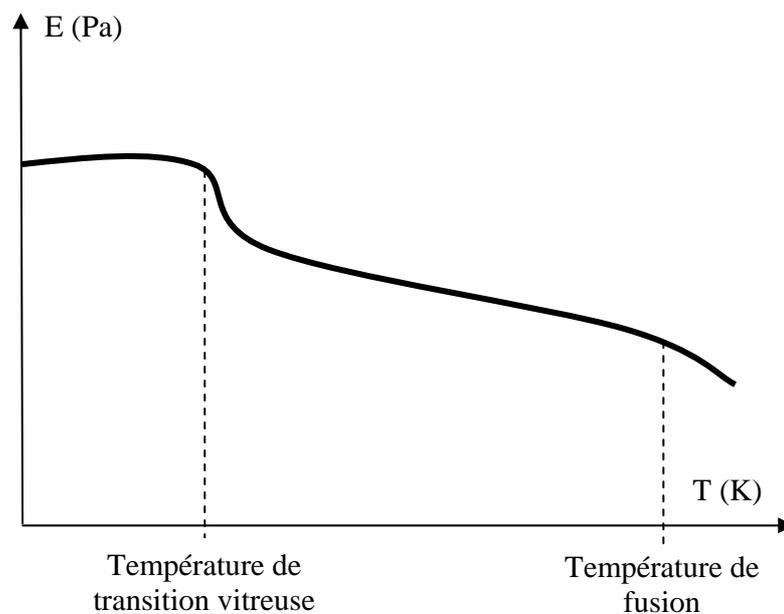


Figure 1. 6 : Evolution typique du module élastique ( $E$ ) en fonction de la température.

#### 1.4.3. Influence de la masse molaire.

La masse molaire, qui caractérise les longueurs de chaîne, influence :

- le degré d'enchevêtrement dans la zone amorphe (de petites chaînes se démêlant facilement pour se casser),
- la liaison intercrystallite / partie amorphe (de grandes chaînes participant à différents domaines cristallins assurent une liaison intercrystallite).

La Figure 1. 7 présente l'influence de la masse molaire sur l'évolution de la résistance à la rupture.

De faibles valeurs de masse molaire influencent peu la rupture du matériau. Il existe une valeur de masse molaire seuil à partir de laquelle, la résistance à la rupture augmente fortement. Les liaisons intercrystallites / parties amorphes sont fortes, conférant au matériau une grande résistance mécanique. Puis, les liaisons intercrystallites ayant atteint leurs valeurs

maximales, la résistance à la rupture reste quasiment constante quelle que soit la masse molaire du polymère.

---

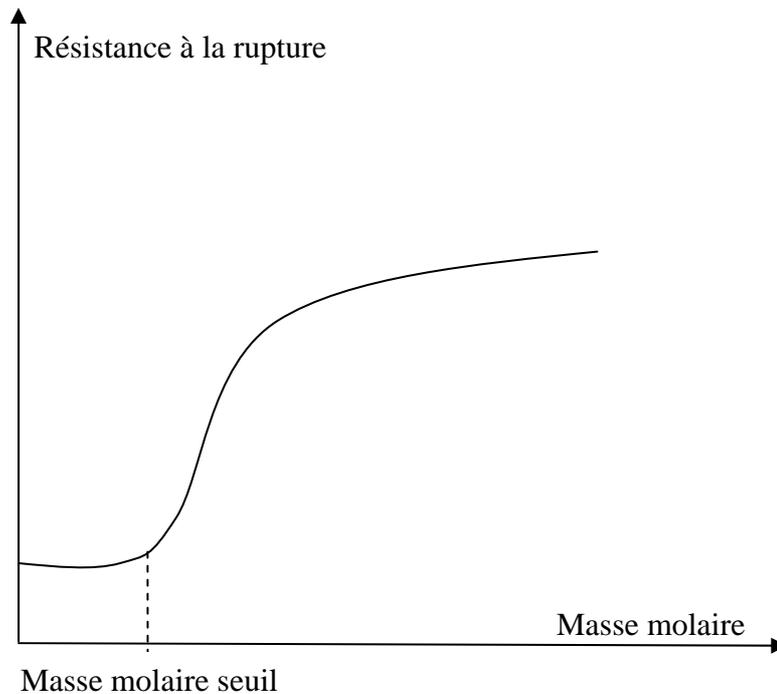


Figure 1. 7 : Influence de la masse molaire sur la résistance à la rupture.

---

#### 1.4.4. Influence de la vitesse de déformation.

Outre les propriétés propres au matériau, les conditions opératoires (température à laquelle s'effectue l'essai mécanique, vitesse de déformation appliquée à l'éprouvette) peuvent avoir de grandes influences sur les différentes propriétés. La Figure 1. 8 présente l'influence des différentes conditions opératoires sur le diagramme contrainte déformation.

Une vitesse de déformation de l'objet faible permettra, à température constante, une réorganisation macromoléculaire plus facile qu'à vitesse importante. Le module élastique augmentera avec la vitesse alors que l'allongement possible diminuera (rupture facile).

Une température de travail élevée accordera une mobilité importante aux macromolécules. Ainsi le point de rupture sera retardé et le module élastique plus faible.

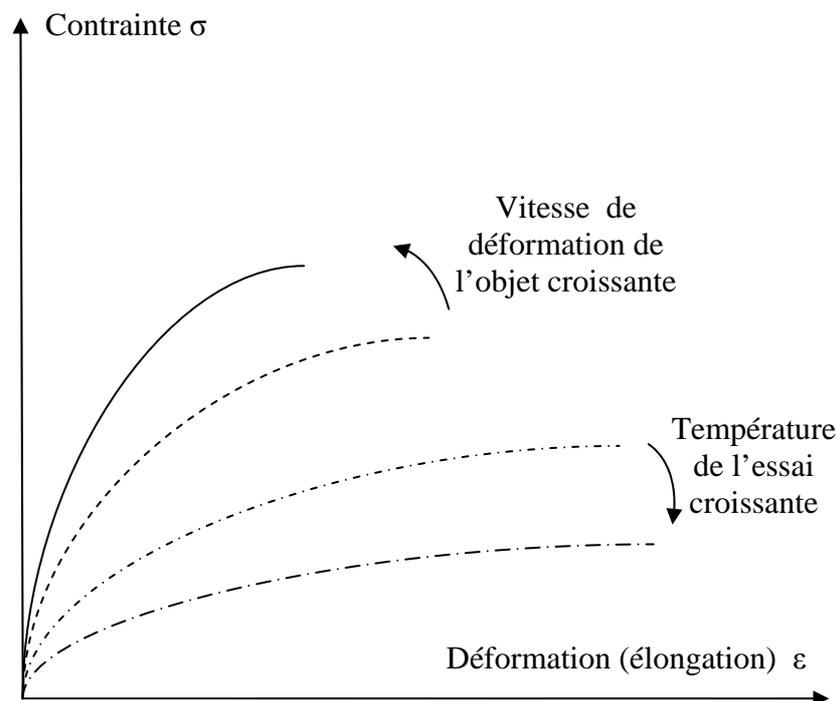


Figure 1. 8 : Influence de la vitesse de sollicitation sur les propriétés mécaniques.

## 2. Les matériaux composites.

Les polymères sont recherchés pour leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques ou encore optiques, électriques... Cependant, au moment de la conception de l'objet, on se rend souvent compte que les propriétés du polymère seul sont insuffisantes. En effet, la technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques ; c'est pourquoi, depuis un certain nombre d'années, on cherche à obtenir des matériaux combinant différentes propriétés : les matériaux composites [Berlin et coll. (1986), Chretien (1986), Daviaud et Filliatre (1985), Gay (1991)].

Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Égypte amélioraient les propriétés mécaniques des briques par adjonction de paille courte à l'argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l'os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites. Un grand nombre de matériaux de synthèse sont également des matériaux composites. Ainsi, le béton armé est composé de sable et de graviers reliés par un ciment hydraulique et une armature

métallique. Les composites organiques, qui allient la résistance mécanique des aciers à la légèreté des matériaux organiques, en constituent un autre exemple.

## 2.1. Généralités.

Un matériau composite est constitué de fibres ou de particules rigides (appelées charge) enrobées dans une matrice [Ashby et Jones (1991)].

Pour obtenir les différentes propriétés recherchées, il faut souvent combiner des molécules. Pour cela, nous distinguerons deux types de mélanges :

- les mélanges à l'échelle microscopique : le mélange s'effectue à l'échelle atomique généralement par voie chimique. Dans ce cas, on parle d'obtention d'alliage.

- les mélanges à l'échelle macroscopique : le mélange s'effectue par la combinaison macroscopique de deux ou plusieurs molécules. Dans ce cas, on parle de formation de matériaux composites.

Dans la suite de ce travail, nous présenterons quelques généralités sur les matériaux composites : leurs compositions, les différents types de charge, de matrice et leur mode d'obtention. Le monde des matériaux composites étant extrêmement large, nous focaliserons ce travail sur les matériaux composites à matrice polymère.

## 2.2. Composition d'un matériau composite.

Le matériau composite est constitué d'une matrice enrobant une charge, chacun des deux constituants jouant un rôle particulier dans la tenue mécanique du matériau.

La matrice reçoit toutes les sollicitations. Celle-ci a la fonction de répartir les efforts dans tout le matériau et de protéger le renfort (i.e. la charge). La charge confère à la matrice des propriétés qu'elle ne possède pas seule.

Ainsi différentes notions entrent en jeu. Les propriétés du matériau composite dépendront de la nature, de la texture et de la forme du renfort, de sa quantité introduite, de la qualité de l'interface matrice / renfort et enfin du procédé de mise en œuvre.

On peut donc imaginer une infinité de combinaison matrice / charge qui permettrait d'obtenir des matériaux composites. Ces différentes configurations dépendent de l'utilisation finale du matériau et du procédé de mise en œuvre.

La Figure 1. 9 présente un classement des matériaux composites suivant la nature de la matrice. Trois types de matrices sont usuellement utilisés :

- les matrices métalliques
- les matrices céramiques
- les matrices plastiques.

Une combinaison de ces trois types de constituant peut donner naissance à des matériaux composites à propriétés contrôlées. Les différentes configurations qui peuvent être envisagées à partir des trois types de matrice sont représentées sur la Figure 1. 9.

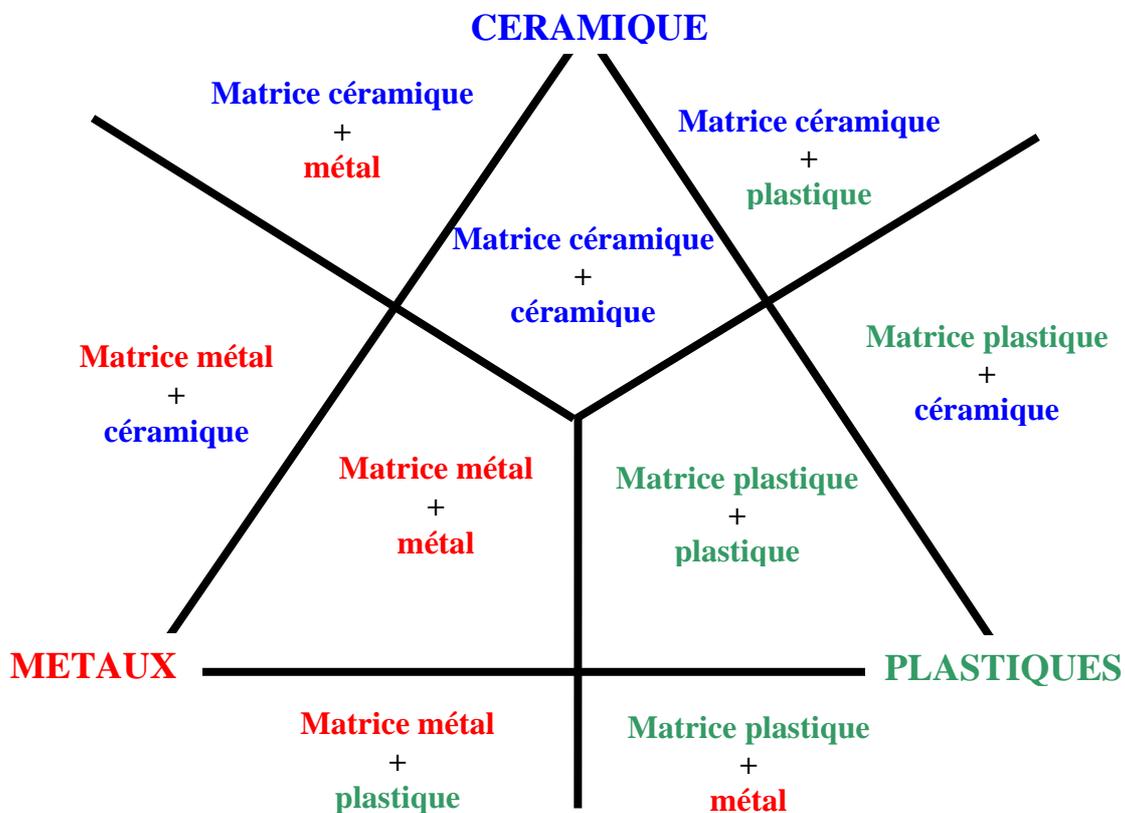


Figure 1. 9 : Différents mélanges possibles pour la formation de matériaux composites à partir des trois types de matrices.

S'il est simple de représenter ce type de classification par nature de la matrice, le travail n'est pas aussi simple pour classifier les types de renforts. Effectivement, la nature chimique de la charge va devoir être prise en compte (métallique, plastique, céramique ou minérale), mais aussi sa structure (fibres, particules, matériaux laminés, ...). La construction d'un diagramme aussi simple que précédemment ne peut donc pas être effectuée.

### **2.2.1. Les matrices polymères.**

La matrice joue le rôle de liant. Elle permet de répartir les efforts et de transférer les contraintes mécaniques au renfort et joue sur sa plasticité pour éviter la propagation des fissures. La matrice idéale doit adhérer suffisamment au renfort pour que le transfert des contraintes mécaniques soit optimal. Elle doit être ductile et la moins onéreuse possible.

Ces exigences sont souvent difficilement conciliables. En conséquence, le choix de la matrice dépend surtout de l'utilisation à laquelle on destine le matériau composite.

Dans la famille des matrices plastiques, on distingue deux types de matériaux :

- les thermoplastiques
- les thermodurcissables.

#### **2.2.1.1. Les matrices thermoplastiques.**

Ces matrices sont souvent utilisées seules car leurs propriétés intrinsèques sont suffisantes pour la mise en forme des objets.

Parmi les matrices thermoplastiques, on trouve le polyéthylène (PE) avec lequel sont fabriqués les sacs des supermarchés, les bouteilles de shampooing, les jouets des enfants, et même les gilets pare-balles ; le polypropylène (PP) (boîtes à aliments ou revêtements de sol intérieur et extérieur) ; le poly (acétate de vinyle) (PAV) (colles à bois et autres adhésifs) ; le poly (chlorure de vinyle) (PVC) (tuyauteries) ; le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) (utilisé pour remplacer le verre, pour des vitres incassables) ; le nylon 6,6 (fibres, vêtements) ; l'acétate de cellulose (utilisé pour la fabrication des feux arrière de voiture et des pièces pour appareils électroménagers). Toutes ces matrices possèdent des applications dans la vie courante.

Le Tableau 1. 2 recense les principales matrices thermoplastiques utilisées, ainsi que leurs principales caractéristiques.

Les matrices thermoplastiques possèdent de faibles propriétés mécaniques. Leur renforcement (le plus souvent par des fibres courtes) confère une meilleure résistance mécanique, une bonne stabilité dimensionnelle, ainsi qu'un accroissement de la tenue en température.

	Résistance à la traction (kg/m <sup>2</sup> )	Allongement. (%)	Module de traction. (Pa)	Résistance à la compression (kg/m <sup>2</sup> )	Résistance à la flexion (kg/m <sup>2</sup> )	Vitesse de combustion (m/s)	Température de fléchissement (°C)	Absorption d'eau (%)	Effet des solvants
PE BD	11-63	50-800	550-2200		85-125	0.083-0.087	32-49	<0,02	++
PE HD	55-100	20-1000	2400-7100	40-65		0.083-0.087	43-54	<0,01	++
PP	77-100	200-700	6300-8900	100-145	110-145	Lent	52-60	<0,01	++
PAV	90-160	2-40		145-230	180-290	Auto extinguable		0,15-0,75	Cétones et Esters
PVC	27-63	200-450	13800-23700	16-30		Lent		0,15-0,75	Cétones et Esters
PS	90-215	1-2,5	15800-23700	210-290	160-250	Lent	105° max.	0,03-0,01	Hydrocarbures aromatiques
PMMA	125-225	2-10	13800-19000	200-375	215-340	Incombustible	68-100	0,1-0,4	Cétones
Nylon 6,6	160-215	60-300	6900-16400	120-220		Auto extinguable	65-105	1,5	++
Acétate de cellulose	34-160	6-70	2800-23700	35-645	35-285	Auto extinguable	45-90	1,7-7	Solvants ordinaires

Tableau 1. 2 : Caractéristiques essentielles des matrices thermoplastiques [Reyne (1995)].

### 2.2.1.2. Les matrices thermodurcissables.

A l'inverse des matrices thermoplastiques, elles sont rarement utilisées seules (matériaux possédant des liaisons qui les rendent cassants). Les composites à matrice thermodurcissable sont moins chers que ceux à matrice thermoplastique tout en offrant des propriétés équivalentes.

La majorité des composites existants aujourd'hui sont à base de matrice thermodurcissable, comme les résines polyester, les résines époxy et les résines phénoliques insaturées.

a) Les résines polyester insaturées.

Ce sont de très loin les matrices les plus utilisées dans l'application composite. Ce type de matrice possède de grandes affinités avec la fibre de verre et sont faciles à mettre en œuvre. Elles possèdent aussi une bonne tenue à la température (150 à 200°C) ainsi qu'aux agents chimiques. Par contre leur stockage s'avère difficile du fait d'une mauvaise tenue à l'humidité et du risque d'inflammabilité.

Les vinylesters offrent quant à eux des propriétés mécaniques supérieures à celles des matrices polyester mais à un coût plus élevé. Elles offrent une excellente résistance à la corrosion.

b) Les résines phénoliques.

Elles sont de plus en plus concurrencées par les polyesters et les époxy. Néanmoins, elles restent maître dans le domaine des hautes températures de par leur capacité à résister au feu. Par contre, elles combinent grande fragilité et propriétés mécaniques médiocres.

c) Les résines époxy.

Elles sont préférentiellement utilisées pour les composites hautes performances. Elles possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques (130 à 180°C) et un bon comportement chimique. Par contre elles sont sensibles à l'humidité ainsi qu'aux rayons UV et ont un coût encore très élevé.

Pour des applications soumises à de fortes contraintes thermiques, on choisira préférentiellement les polyimides qui combine une grande résistance mécanique au fluage à une excellente tenue en température (-200 à +260°C) et à un bon comportement vis à vis de l'oxydation. Toutefois, la mise en œuvre de ces résines reste très difficile et leurs coûts très élevés.

### **2.2.2. Les renforts.**

La charge permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des matériaux (par exemple, la résistance aux acides et bases pour le stockage de produits chimiques), mais aussi les propriétés mécaniques (résistance à la compression, à l'impact, à l'abrasion...), électriques

(résistance électrique, conductivité, ...). Elle permet aussi de faciliter la mise en œuvre et de réduire le coût de fabrication d'un matériau.

### 2.2.2.1. Les différents types de renforts.

Différentes natures de charge peuvent être utilisées. On distingue trois grandes familles :

- les charges minérales telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques.
- les charges métalliques qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou d'améliorer leur comportement thermique.
- les charges organiques (souvent des polymères) sont, la plupart du temps, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau.

Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type :

- les charges particulières qui se divisent en deux sous-familles :
  - les charges renforçantes qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
  - les charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.
- les charges fibreuses utilisées uniquement pour l'amélioration des propriétés mécaniques.

#### a) Les charges particulières renforçantes.

Elles sont constituées de très fines particules (sphères, écailles, paillettes, ...) qui, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice, permettent de répartir les contraintes dans la masse du composite.

Dans ce type de charge, les plus utilisées sont les billes de verres, creuses ou non, de diamètre compris entre 10 et 150  $\mu\text{m}$ . N'étant pas poreuses, elles n'absorbent pas la matrice et permettent donc de ne pas trop faire augmenter la viscosité ; elles améliorent la résistance aux contraintes de flexion et de compression, la dureté superficielle et permettent aussi de diminuer la masse volumique du mélange.

Elles ont la faculté d'augmenter les propriétés électriques des matériaux, mais aussi d'améliorer la rigidité mécanique et touchent les propriétés physico-chimiques en permettant au matériau d'avoir une meilleure tenue aux agents chimiques.

**b) Les charges particulières inertes.**

De part leur faible coût, leur rôle essentiel est de réduire le prix de revient du matériau. Elles permettent aussi d'améliorer la mise en œuvre et certaines propriétés telles que la dureté, la résistance à la rupture...

Ce type de charge regroupe surtout les matières minérales telles que : les silices, les kaolins (silicates d'aluminium hydratés), le carbonate de calcium, la craie qui permet de diminuer le prix de revient des mélanges, le talc qui confère aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux acides.

**c) Les renforts fibreux.**

Les fibres de renforcements des matériaux composites proviennent de deux origines :

- les fibres minérales : fibre de verre, de carbone, céramiques,
- les fibres organiques.

Les qualités importantes recherchées lors de l'introduction de fibres dans une matrice sont en premier lieu un module de Young élevé, une résistance à la rupture élevée et tous deux reliés à la légèreté du matériau.

**2.2.2.2. Les différentes propriétés affectées par les charges.**

Le Tableau 1. 3 récapitule les grandes familles de propriétés ainsi que le type de charge à utiliser pour obtenir la propriété désirée.

La multiplicité des matériaux pouvant être mis en œuvre en tant que charge dans les matériaux composites est grande et permet de modifier un grand nombre de propriétés.

TYPE DE PROPRIETE RECHERCHEE	PROPRIETES	CHARGE UTILISEE
	<b>PROPRIETES GENERALES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbonate de calcium</li> <li>• Sulfate de calcium</li> <li>• Silice</li> <li>• Alumine</li> <li>• Talc</li> <li>• Mica</li> <li>• Oxyde de zinc</li> <li>• Sulfate de baryum</li> </ul>
<b>NUCLEAIRES</b>	Bouclier contre les radiations	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plomb</li> <li>• Carbure de bore</li> </ul>
<b>FABRICATION</b>	Facilité de mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Métaux</li> <li>• Carbonate de calcium</li> <li>• Polymères organiques</li> <li>• Sulfate de calcium</li> </ul>
<b>THERMIQUES</b>	Transfert de chaleur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aluminium</li> <li>• Alumine</li> <li>• Béryllium</li> <li>• Silice</li> <li>• Or</li> <li>• Argent</li> </ul>
	Réduction de la chaleur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fer</li> <li>• Aluminium</li> <li>• Silice</li> </ul>
<b>ELECTRIQUES</b>	Résistance électrique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alumine</li> <li>• Silice</li> <li>• Talc</li> <li>• Mica</li> </ul>
	Conductivité électrique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Or</li> <li>• Argent</li> <li>• Cuivre électrolytique</li> <li>• Aluminium</li> <li>• Graphite</li> </ul>
<b>MECANIQUES</b>	Force de traction	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fibres</li> <li>• Métaux</li> </ul>
	Résistance à la compression ou à la flexion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Silice</li> <li>• Alumine</li> <li>• Fer</li> <li>• Aluminium</li> <li>• Carbure de silicium</li> </ul>
	Module de flexion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbonate de calcium</li> <li>• Sulfate de calcium</li> </ul>
	Force à l'impact	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fer</li> <li>• Aluminium</li> <li>• Fibres</li> <li>• Particules d'élastomères</li> </ul>
	Résistance à l'abrasion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbure de silicium</li> <li>• Oxyde d'aluminium</li> <li>• Silice</li> <li>• Métaux</li> </ul>
<b>PHYSICO-CHIMIQUES</b>	Résistance à la corrosion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zinc</li> </ul>

Tableau 1. 3 : Propriétés affectées par l'incorporation d'une charge.

### 2.2.3. Relation matrice – renfort.

Les performances d'un composite sont conditionnées par les propriétés intrinsèques des matériaux constitutifs et dépendent également très étroitement de l'adhésion, donc des interactions échangées entre le renfort et la matrice.

Les paramètres responsables de l'adhésion sont nombreux et ont des origines très différentes, ils se répartissent en trois classes :

- ceux concernant le renfort (nature et composition du renfort, influence du taux et de la taille du renfort),
- ceux concernant la matrice,
- et enfin ceux relatifs à l'interface (épaisseur, forces interfaciales renfort – matrice, mouillabilité du renfort par la matrice, influence des impuretés).

La diversité des paramètres pousse à ne pas définir un seul modèle d'adhésion mais plusieurs, correspondant chacun à un cas particulier.

Schultz et Simon (1983) ont recensé les différents modèles d'adhésion existants. Ils ont distingué deux types de modèles :

- l'adhésion mécanique, qui consiste en un phénomène d'ancrage, d'accrochage mécanique de la matrice dans les pores et aspérités du renfort. Bikerman (1968) a développé des relations quantitatives montrant que l'adhésion d'un composite était directement proportionnelle à la rugosité du renfort.

- l'adhésion spécifique qui permet de décrire différents types d'adhésion ; on peut distinguer différents modèles :

- le modèle électrostatique,
- le modèle de la diffusion interfaciale,
- le modèle d'adsorption,
- le modèle de liaison chimique,
- le modèle de Bikerman.

#### 2.2.3.1. Le modèle électrostatique.

Ce modèle, développé par Deryagin et coll. (1978) est fondé sur les phénomènes électriques observés lors de la séparation des solides dans le cas d'un assemblage verre – poly (chlorure de vinyle).

#### **2.2.3.2. . Le modèle de la diffusion interfaciale.**

Dans la théorie de la diffusion, l'adhésion résulte de l'interdiffusion mutuelle des molécules des plans superficiels, créant ainsi une forte couche de transition entre les deux matériaux.

#### **2.2.3.3. Le modèle de l'adsorption thermodynamique.**

Ce modèle repose sur l'étude de la mouillabilité des solides et sera plus amplement développé dans le chapitre 4.

#### **2.2.3.4. Le modèle de la liaison chimique.**

Ce modèle est basé sur la formation de véritables liaisons covalentes entre le renfort et la matrice. Toutefois la mise en évidence de réactions chimiques au niveau de l'interface reste particulièrement difficile.

#### **2.2.3.5. Le modèle de Bikerman.**

Le dernier modèle est celui de la couche interfaciale de faible cohésion proposé par Bikerman (1968). Un système de deux solides adhérents ne peut donner lieu à une rupture apparemment interfaciale que dans la mesure où le joint est « impropre », c'est à dire où il existe à l'interface une couche de plus faible cohésion, par exemple de l'air occlus ou des impuretés. La conséquence immédiate de ce modèle est qu'un joint « propre » ne peut se rompre que de manière cohésive et que les performances d'un composite ne dépendraient pas de la nature de liaison interfaciale. De manière générale, les couches de faibles cohésions proviennent essentiellement d'un mauvais mouillage dû à la présence d'impuretés en surface des solides de haute tension superficielle.

On peut conclure de l'examen des différents modèles de l'adhésion, que le principal critère de formation d'une interface de qualité est un critère de mouillabilité du renfort, les phénomènes ultérieurs de diffusion, d'attraction électrique, de formation de liaisons chimiques pouvant être considérés comme des conséquences plus ou moins importantes et efficaces d'un contact intime entre le renfort et la matrice.

Les travaux concernant les relations matrice/renfort sont les moins avancés dans le domaine de la caractérisation des matériaux composites. Néanmoins, quelques études ont été

menées sur le sujet. Nous pouvons citer Li et coll. (2000) qui ont étudié l'influence de la cristallinité de la matrice sur la résistance à la rupture au niveau de l'interface pour le couple poly (éther éther cétone)/fibre de carbone. Plusieurs mélanges ont été préparés pour divers temps de réaction afin d'obtenir des effets interfaciaux et des morphologies de matrice différentes. La structure cristalline du composite ainsi obtenue a été analysée par diffraction de rayons X et spectrométrie infrarouge. Il résulte de cette étude que la résistance à la rupture est gouvernée par la cristallinité et par la morphologie des cristallites de la matrice aussi bien que par l'interaction matrice / fibres au niveau de interface.

### **2.3. Procédés mis en œuvre pour la synthèse de matériaux composites.**

Actuellement, il existe deux grandes méthodes d'obtention des matériaux composites. La première, la plus commune, consiste à extruder les différentes matières premières. La seconde consiste à synthétiser chimiquement le composite souhaité.

Actuellement une troisième méthode de synthèse des matériaux composites est en cours de développement : le co-broyage.

#### **2.3.1. L'extrusion.**

Les produits à extruder sont préchauffés et introduits en amont d'une vis d'extrusion. Au sein de l'extrudeuse, la température augmente progressivement, conduisant à un changement d'état des produits. L'utilisation de vis d'extrusion de différentes morphologies permet d'effectuer un mélange intime entre les différents composés et de disperser l'un au sein de l'autre de manière homogène. Cette technique est très utilisée pour la fabrication des briques, des pâtes, des tuyaux en plomb, ... Les matières plastiques extrudées peuvent se présenter sous forme de poudres, flocons, paillettes, granulés...

Néanmoins, tous les mélanges de produits ne sont pas réalisables. Il est nécessaire d'avoir une certaine compatibilité thermique entre les différents constituants. Notamment, dans le cas de l'association de deux polymères, il ne faut pas dégrader un produit alors que le second n'est pas encore fondu. De plus, l'uniformité du mélange final est très importante. Il faut éviter la formation d'agglomérats de charge (qui conduirait à la formation de points de concentration de charge au sein de la matrice, entraînant ainsi des zones de rupture préférentielles) en appliquant des contraintes de cisaillement importantes. La maîtrise des

conditions de fonctionnement de ce type d'appareil est donc très importante et influe considérablement sur les propriétés du produit final.

Hachiya et coll. (1998) et Tjong et coll. (1998) ont étudié les propriétés mécaniques de composites obtenus par extrusion et ont montré qu'il est nécessaire d'utiliser lors du processus des agents couplants tels que l'acrylonitrile styrène ou l'acide maléique afin de limiter les discontinuités au sein des particules de composites. Effectivement, l'agent couplant permet d'augmenter ou de diminuer les charges de surface au niveau de l'interface matrice / charge, ce qui a pour effet d'améliorer l'adhésion entre les deux phases. L'ajout de ce type d'agent compatibilisant peut alors interférer dans l'amélioration des propriétés.

### **2.3.2. La synthèse chimique.**

Une deuxième méthode d'obtention des composites consiste à les synthétiser chimiquement. Dans ce cas, la matrice est dissoute ou mise en suspension dans un solvant et la charge est activée in situ à l'aide d'un agent souvent oxydant. Les particules de composite sont ensuite filtrées puis séchées. Cette méthode est souvent utilisée pour obtenir des polymères conducteurs électriques [Cassignol et coll. (1998), Pouzet et coll. (1993)]. En revanche, elle est très peu utilisée pour les composites à grande diffusion car elle nécessite des installations très onéreuses.

Il est relativement complexe de synthétiser chimiquement des matériaux composites car il est nécessaire que les constituants initiaux possèdent des propriétés chimiques très proches, notamment une solubilité dans le même solvant. Mais il faut aussi que les particules de composite formées restent sous forme solide, donc insolubles dans ce même solvant. De plus, une limitation liée à l'agitation du système apparaît, celle-ci ne permettant pas de produire des particules de charges suffisamment petites de manière à obtenir des propriétés les plus homogènes possibles.

### **2.3.3. Le co-broyage : une nouvelle technique de synthèse des matériaux composites.**

Chacune des deux techniques de mise en oeuvre des matériaux composites citées précédemment, possède des limitations qui peuvent être d'ordre thermique, dans le cas de l'extrusion, ou d'ordre chimique, dans le cas de la synthèse chimique. En outre, ces deux techniques possèdent un point commun qui est la difficulté de disperser la charge dans la

matrice. Pour la première, si les conditions de fonctionnement ne sont pas bien maîtrisées, il y a apparition d'agglomérats, alors que pour la seconde technique, l'agitation seule ne permet pas d'obtenir des particules de tailles suffisamment petites de manière à avoir des propriétés homogènes.

C'est pourquoi, nous avons décidé d'explorer une nouvelle voie de synthèse des matériaux composites : le co-broyage.

Cette technique consiste à broyer deux matériaux A et B ensemble. Dans un premier temps, il se produit un phénomène de fragmentation des particules des différents constituants (Figure 1. 10) jusqu'à une taille limite. Un des deux constituants se fragmente beaucoup plus rapidement, ici le constituant B. Ainsi B atteint sa taille de fragmentation limite avant A.

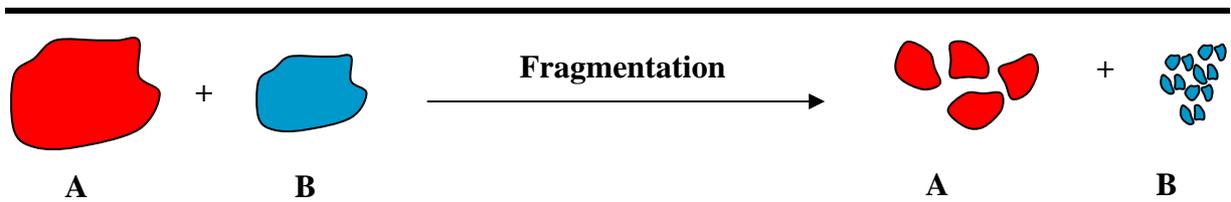


Figure 1. 10 : Schéma du phénomène de fragmentation lors du co-broyage.

Les fines particules du constituant B vont avoir tendance, en raison de forces interparticulaires, à se coller sur les particules plus grosses. Plus le broyage continu, plus le phénomène s'amplifie. Différents stades d'agglomération vont être rencontrés : la simple soudure entre deux particules ou plus, puis le stade d'enrobage des particules et enfin le stade d'agglomération des particules entre elles. Le type de phénomène observé dépendra entre autre de la durée de l'opération et de l'affinité des produits. La Figure 1. 11 présente l'évolution des différents stades d'agglomération au cours du co-broyage.

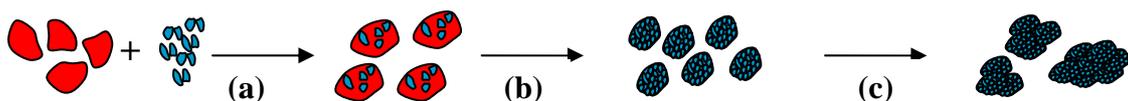


Figure 1. 11 : Différentes étapes d'agglomération au cours du co-broyage : (a) soudure, (b) enrobage et (c) agglomération.

Cette technique a été développée accidentellement en 1968 pour la fabrication d'alliages métalliques. Les métaux ont été co-broyés dans un broyeur à boulets fortement énergétique, produisant une poudre fine selon un mécanisme alterné de fractures et de soudures froides. Gilman et Benjamin (1983) se sont intéressés aux mécanismes de formation des alliages et ont appliqué la technique à un grand nombre d'éléments métalliques de manière à créer une bibliothèque de données.

Actuellement le procédé d'alliage mécanique n'est plus réservé uniquement aux métaux. En effet, Yenikolopyan (1988) a étudié le système polypropylène / polyéthylène faible densité dans un broyeur à boulets. Le co-broyage permet d'augmenter la surface spécifique de la poudre composée de petits agrégats dont la taille varie entre 100 nm et quelques microns. Une analyse aux rayons X a montré que la cristallinité du mélange augmente avec le temps de co-broyage. L'utilisation du broyage pour la formation de mélange de polymères permet donc d'obtenir des poudres très homogènes.

D'autres études menées par Pan et Shaw (1994, 1995) ont montré que deux polymères semi-cristallins et thermoplastiques (nylon 6,6 et polymère haute densité) peuvent être co-broyés sous forme de poudre fine en utilisant un broyeur vibrant à billes fonctionnant en voie sèche. Les principaux résultats de ces travaux concernent la comparaison des caractéristiques structurales et mécaniques de l'alliage mécanique et celles du mélange des deux constituants. L'alliage mécanique permet de produire un matériau présentant d'une part une structure plus homogène constituée de grains de charge de moins de 1  $\mu\text{m}$  et d'autre part des propriétés mécaniques améliorées. Néanmoins cette étude a été réalisée dans un broyeur de petite taille (quelques dizaines de millilitres) dont les dimensions sont difficilement extrapolables, de par la complexité technologique résultant du système vibrant.

Peu d'études portent sur l'obtention de matériaux composites par co-broyage et même sur le co-broyage en général. Les aspects procédés et mécanismes de formation des matériaux ont, la plupart du temps, été occultés au profit de la caractérisation des matériaux obtenus.

### 3. Le broyage.

La réduction de la matière en petits fragments ou en poudre est obtenue par l'opération de broyage. Les mécanismes sont loin d'être clairs et nous avons choisi d'utiliser la théorie de

la fracture mécanique afin d'expliquer la fracture des particules sujettes à des forces mécaniques.

Les modes de fragmentation classiques consistent à soumettre le solide à fragmenter à une contrainte créée par des forces de contact. Le champ de contrainte résultant est généralement anisotrope et fonction de paramètres intrinsèques au matériau, du nombre et de la direction des forces, de la vitesse de déformation. La technologie des appareils tient compte des paramètres suivants :

- paramètres intrinsèques au matériau : ils déterminent son comportement lors de la déformation. Le champ de contraintes, auquel on soumet le solide, joue sur les discontinuités pour l'amorce et la propagation des fissures dont la distribution détermine la dimension, la forme des fragments et les nouvelles surfaces créées.

- énergie requise pour fracturer le matériau : elle est dégagée par le champ des contraintes. L'énergie nécessaire à la rupture est de l'énergie supplémentaire car la propagation d'une fissure est consommatrice d'énergie. Elle est proportionnelle à la section du grain alors que l'énergie emmagasinée est proportionnelle au volume.

- vitesse de déformation : elle conditionne le comportement du matériau.

- réduction des dimensions du matériau : elle n'est pas illimitée et nécessite la plupart du temps des stades successifs impliquant différents types d'appareils travaillant en série.

Généralement, on distingue trois types de fragmentation :

- la fragmentation grossière,
- la fragmentation fine,
- la fragmentation ultrafine.

A chaque type de fragmentation correspond un appareillage spécifique et des mécanismes de fragmentation particuliers. Nous nous sommes intéressé uniquement aux fragmentations fine et ultra fine ainsi qu'à leurs différents types d'appareillage.

### **3.1. La fragmentation fine.**

Si le domaine de la fragmentation fine est largement étendu sur le plan des granulométries (1000 à 10  $\mu\text{m}$ ), les technologies ont été pratiquement restreintes à un seul mode d'action consistant en la mise en œuvre de forces d'impact (les particules sont

compressées entre les corps broyants, projetées violemment contre une paroi, qui peut être fixe ou mobile, ou les unes contre les autres dans ce cas là on parlera d'autobroyage). Ces modes de contraintes sont représentées Figure 1. 12.

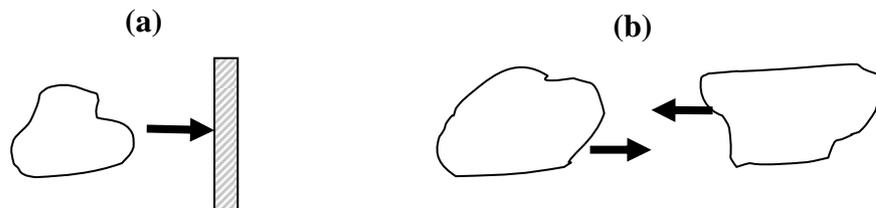


Figure 1. 12 : Représentation schématique des forces d'impacts (a) contre une paroi, (b) autobroyage.

Différentes technologies peuvent être utilisées pour effectuer ce type de fragmentation, on peut notamment citer :

- les broyeurs à boulets (dont une description précise sera effectuée au chapitre 2),
- les broyeurs à barres : les corps broyants sont des barres dont la longueur varie de 15 cm à la longueur de la chambre de broyage,
- les broyeurs à galets : les corps broyants sont des galets de roche, de silex ou de céramique de distribution granulométrique bien déterminée. Ce type de broyeur s'apparente à des broyeurs semi-autogènes,
- les broyeurs autogènes qui consistent à utiliser comme corps broyants le produit lui-même.

### 3.2. La fragmentation ultrafine.

Dans le domaine de l'ultrafin (particules de tailles comprises entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ ), les forces mises en œuvre sont du type compression, cisaillement, impact et attrition. La Figure 1. 13 présente ces différentes contraintes.

Les forces de frottement (attrition) sont largement prépondérantes sur les autres forces. L'énergie théorique nécessaire pour la réduction ultrafine des grains est toujours inférieure à 1% de l'énergie réelle dépensée.

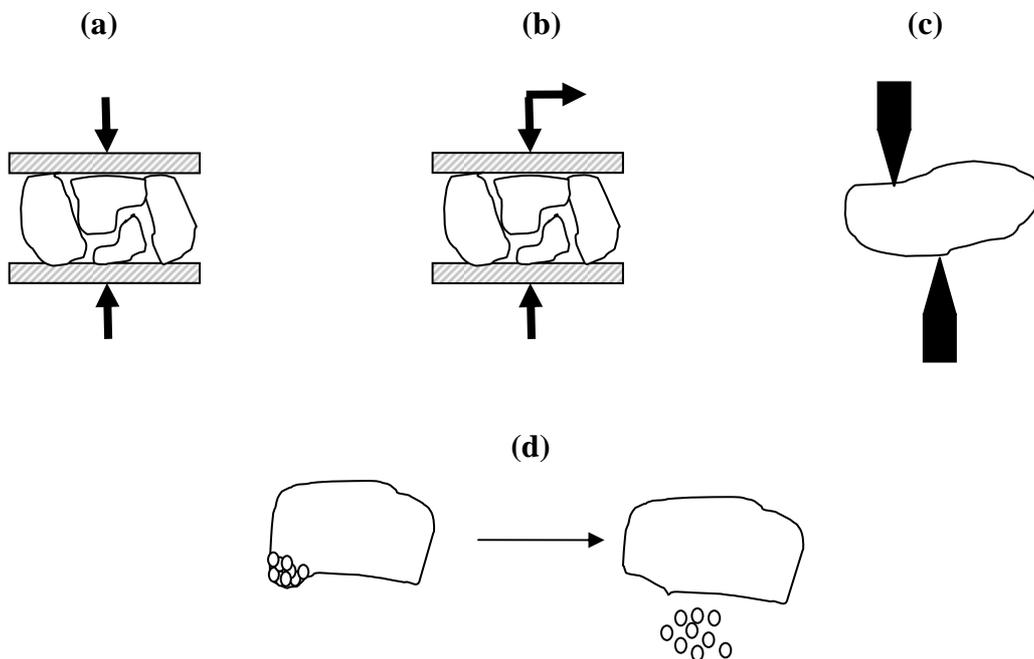


Figure 1. 13 : Représentation schématique des différents modes de contraintes (a) compression, (b) et (c) cisaillement et (d) attrition.

Il existe trois technologies pour réaliser ce type de fragmentation.

- les broyeurs à rotor et stator dans lesquels on peut trouver les broyeurs à meule de corindon, les broyeurs à agitateur et les broyeurs à impacts.

- les broyeurs à corps broyants libres :

- les broyeurs vibrants : constitués d'une chambre de broyage verticale à laquelle on impose une vibration haute fréquence. Ce type de broyeur est très utilisé pour le broyage des polymères.

- les broyeurs à billes : ces appareils s'apparentent aux broyeurs classiques à boulets et sont constitués par des cuves cylindriques à axe horizontal et à revêtement spécial. Ils travaillent en discontinu, à sec ou en milieu humide. Selon la matière à broyer et la pureté recherchée, on utilise des matériaux tels que la porcelaine, le silex, l'acier au manganèse, la stéatite, le caoutchouc, le corindon. Le volume de la chambre s'échelonne de 500 à 30 000 litres. La matière à broyer représente environ 25% du volume de la chambre lorsqu'on travaille à sec, et 50 à 60% lorsqu'on travaille en milieu humide.

- les broyeurs à jets d'air ou broyage pneumatique : dans ces appareils, le broyage résulte d'une action particulière d'éclatement ou d'impact. Il est autogène puisqu'il n'y a pas d'intervention de corps broyant. Son principe consiste à accélérer les particules solides en les injectant par des buses afin de concentrer une très grande quantité d'énergie dans le petit volume représenté par la chambre de broyage. Ce système permet d'éviter, entre autre, une augmentation de la température par échauffement. L'adjonction fréquente d'un classificateur ou d'un sélecteur permet d'utiliser au mieux l'énergie fournie non seulement pour broyer mais aussi pour classer les produits au-dessous de 40 $\mu$ m.

#### 4. L'agglomération.

Lors du co-broyage, des phénomènes d'agglomération apparaissent et sont responsables de la formation des particules de composite. Lorsque les forces de surface interparticulaires deviennent importantes, il y a attraction des particules. Le contact devient permanent et deux particules n'en constituent alors plus qu'une seule. Ce processus conduit à une évolution des distributions granulométriques puisque les classes de petites tailles se dépeuplent au profit des classes de tailles plus importantes. Cette partie sera plus développée dans le chapitre 4.

#### 5. Conclusion et perspectives.

*Les matériaux composites sont actuellement synthétisés par deux grandes voies. La synthèse chimique et l'extrusion. Toutes deux possèdent des limitations qui peuvent être d'ordre thermique dans le cas de l'extrusion ou d'ordre chimique dans le cas de la synthèse. Ainsi, l'association de tous les matériaux ne peut être envisagée en utilisant ces deux techniques. Une troisième voie de synthèse tend à se développer : le co-broyage.*

*Il existe très peu de données bibliographiques concernant le co-broyage des matériaux. Les quelques études recensées s'attachent plus aux propriétés des matériaux qu'aux mécanismes de co-broyage. De plus, ces études ont été menées dans un broyeur vibrant à billes de quelques millilitres. La technologie même des systèmes vibrants fait qu'ils sont difficilement extrapolables pour des productions de grosses quantités. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec un couple de broyeurs à corps broyants utilisant la rotation, d'un*

*axe d'agitation pour le broyeur à billes agité, et de la chambre de broyage pour le broyeur à boulets, comme mode de mise en mouvement.*

*De plus, la synthèse de matériaux composites par co-broyage fait appel à des connaissances émanant de domaines très divers. La connaissance des propriétés physiques, chimiques des matériaux de départ est nécessaire pour caractériser leurs propriétés finales. De plus, l'identification des phénomènes de fragmentation et d'agglomération est très importante pour maîtriser le processus de co-broyage.*



# Chapitre 2 :

Appareillage et Mode  
opérateur



*Ce chapitre est tout d'abord consacré à la description des installations expérimentales et des techniques analytiques employées. La taille et la morphologie des particules ont été caractérisées au moyen d'un granulomètre laser et d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les propriétés de surfaces et cristalline ont été étudiées par porosimétrie à gaz (BET), pycnomètre à hélium et diffraction de rayons X. Les propriétés thermiques des matériaux ont quant à elles été déterminées par analyses thermogravimétriques (ATG). Enfin, la dernière partie de ce chapitre est relative aux logiciels de traitement des données.*

## **1 . Appareillage.**

Pour effectuer la fragmentation des particules, il est nécessaire de les mettre en mouvement dans des appareillages adaptés. Plusieurs études [*Molina-Boisseau et Le Bolay (2000), Pan et Shaw (1995)*] ont été réalisées sur le broyage des polymères en utilisant des systèmes de fragmentation vibrant. Si cette technique permet d'obtenir des résultats très intéressants, ce type d'appareil est difficilement extrapolable industriellement du fait des difficultés technologiques liées au système vibrant. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés vers des broyeurs dont les corps broyants sont mis en mouvement par rotation.

Ainsi, deux broyeurs ont été utilisés :

- un broyeur à boulets.
- un broyeur à billes agité.

Ces deux broyeurs possèdent les mêmes principes de fonctionnement mais l'énergie transmise à la poudre pour effectuer la fragmentation est différente. Nous verrons par la suite que certains processus nécessitent plusieurs dizaines d'heures dans le broyeur à boulets alors qu'ils ne nécessitent que quelques dizaines de minutes dans le broyeur à billes agité. Néanmoins, pour suivre les mécanismes et les cinétiques de synthèse des matériaux composites, il faut étudier d'une part les phénomènes de fragmentation des produits qui se déroulent dans les premiers instants de traitement et les phénomènes d'agglomération qui ont lieu à long terme. Le broyeur à billes agité est très énergétique. L'énergie dispensée est très importante et les phénomènes interviennent souvent très rapidement. Il est donc difficile de les caractériser dans les tous premiers instants de broyage. Ainsi, l'utilisation du broyeur à boulets, moins énergétique, permet de découpler les différents phénomènes qui pourraient être masqués dans le broyeur à billes agité, d'où la complémentarité de ces deux broyeurs.

## 1.1 . Le broyeur à boulets.

Le broyeur à boulets de marque Prolabo est présenté sur la Figure 2. 1. Il permet d'effectuer un broyage en mode discontinu.



Figure 2. 1 : Photographie du broyeur à boulets.

Il est constitué d'une chambre de broyage contenant les corps broyants et le ou les produits à broyer. Au cours des différentes études, trois chambres ont été utilisées. Les deux premières, en céramique, ont une capacité de 1,2 litre (h = 13 cm,  $\varnothing$  = 11 cm) et 5 litres (h = 32 cm,  $\varnothing$  = 27 cm) ; elles sont de forme cylindrique, creuse et sont fermées par un couvercle en céramique maintenu en place à l'aide d'une lame en inox imbriquée dans deux ergots et vissée sur le couvercle. L'étanchéité s'effectue au moyen d'un joint en caoutchouc placé entre le bord de la cuve et le couvercle.

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  $\frac{1}{2}$ . L'utilisation de boulets de différentes tailles permet de toucher et de fragmenter toutes les tailles de particules. En effet, pour chaque taille de particule, il existe une taille optimale de boulets. Ainsi, l'utilisation de boulets de différents diamètres permettra de rester dans les conditions optimales de broyage quelle que soit la largeur de la distribution granulométrique des particules dans la chambre de broyage.

La dernière chambre, en acier inoxydable, possède une capacité de 0,8 litre ( $h = 11,2$  cm,  $\varnothing = 10,2$  cm). Les corps broyants sont des boulets en acier d'un diamètre de 17,5 mm.

Les boulets parfaitement secs sont introduits dans la chambre de broyage. La poudre est pesée puis introduite dans la chambre. Quelle que soit la chambre en céramique utilisée, le taux de remplissage volumique en boulets est fixé à 20% et celui de la poudre fixé 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 fixé à 28 % et celui de la poudre fixé à 7,3% du volume interstitiel laissé libre entre les boulets. Ces taux de remplissage sont des valeurs standard pour le broyage en voie sèche. La jarre est ensuite fermée hermétiquement et placée horizontalement sur les rouleaux du broyeur qui sont mis en rotation.

La vitesse de rotation est réglée de manière à obtenir une marche en cataracte. Lors de la rotation de la chambre, la force centrifuge plaque les corps broyants contre la paroi. Ceux-ci sont alors entraînés jusqu'à une certaine hauteur puis retombent. Le matériau se retrouve emprisonné entre les boulets et la paroi. La réduction de la taille est due à une combinaison de contraintes de compression, cisaillement et d'impact. La vitesse de rotation est fixée à 75 % de la vitesse critique de broyage. Celle-ci correspond à la vitesse à partir de laquelle les boulets restent en permanence plaqués contre la paroi de la chambre de broyage sous l'effet de la force centrifuge. Elle est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$V_c = \frac{42,3}{\sqrt{De}} \quad \text{Equation (2.1)}$$

où  $V_c$  est la vitesse critique de broyage en  $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ .

et  $De$  le diamètre externe de la chambre de broyage en m.

Ainsi, la vitesse de rotation est fixée à 100 tr/min pour la chambre de 5 litre et à 140 tr/min pour les deux autres jarres.

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.

## 1.2 . Le broyeur à billes agité.

La Figure 2. 2 présente l'installation expérimentale permettant d'effectuer le broyage en mode discontinu. L'appareillage a entièrement été conçu au laboratoire.

L'installation est constituée d'une chambre de broyage en verre ( $\varnothing$  100 mm, longueur 220 mm) 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 de type LAUDA RE 104. La chambre de broyage est fixée au corps du broyeur au moyen de deux bagues d'étanchéité DN100. La bride de tête est composée d'un disque circulaire constitué d'une double enveloppe permettant au liquide de refroidissement de circuler. Une ouverture munie d'un bouchon téflon a été pratiquée sur cette bride de manière à pouvoir, d'une part insérer une sonde de température, et d'autre part prélever des échantillons. La chambre de broyage contient les corps broyants (billes de verre de diamètre variant entre 1,2 et 1,4 mm) et la poudre soumise au traitement. L'ensemble poudre-billes est mis en mouvement à l'aide d'un agitateur en acier inoxydable (Figure 2. 3) muni de 10 doigts cylindriques ( $\varnothing$  10 mm, longueur 30 mm) qui sont répartis homogènement sur toute la longueur de l'axe ( $\varnothing$  28 mm ; longueur 154,5 mm).

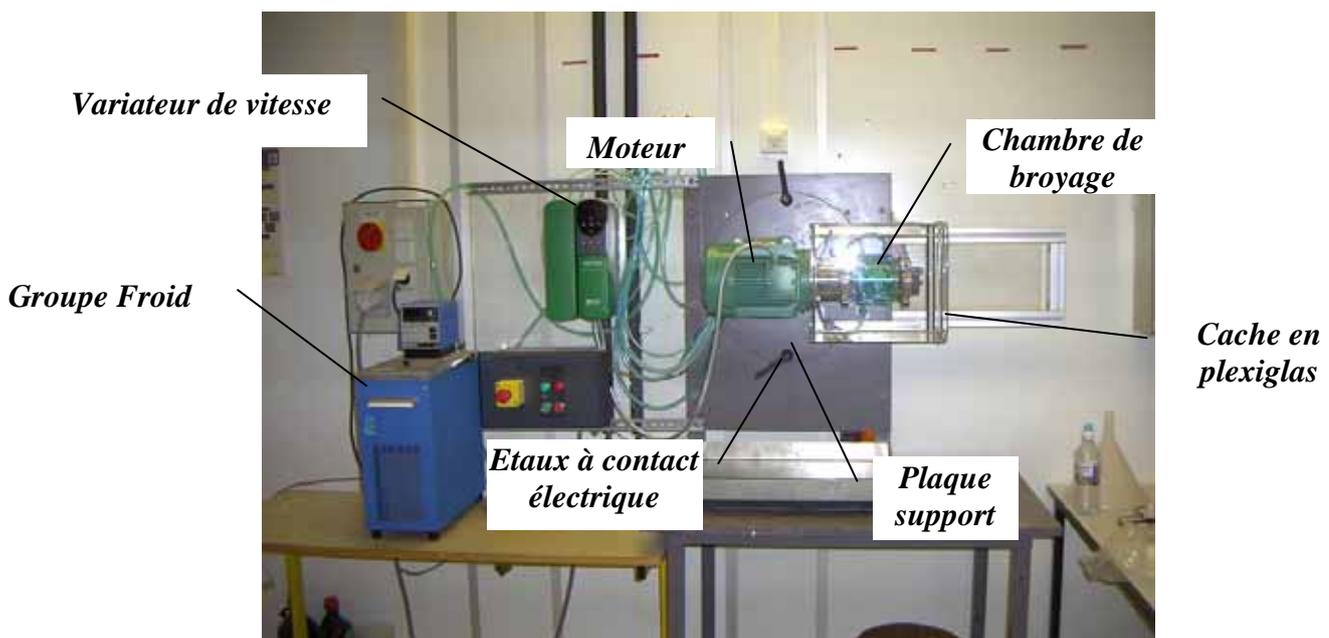
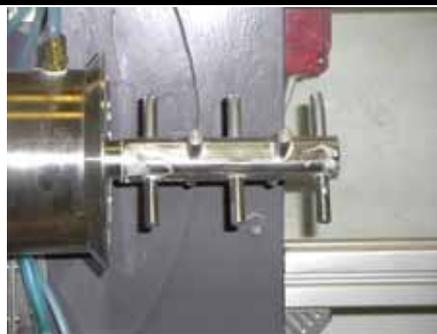


Figure 2. 2 : Broyeur à billes agité utilisé.

L'axe d'agitation est relié à un moteur LEROY SOMMER d'une puissance de 4 kW. Celui-ci est alimenté en 380 V et possède une vitesse maximale de rotation égale à 2860 tr/min. Le moteur et l'axe sont reliés ensemble au moyen d'une bride, appelée bride moteur, elle aussi refroidie. L'étanchéité du système est assurée par une bague en téflon.

La vitesse de rotation de l'agitateur peut être modifiée à l'aide d'un variateur de vitesse LEROY SOMMER de type UVM 4301 qui permet de faire varier la tension d'alimentation du moteur de 0V à la tension désirée pour le fonctionnement.

L'ensemble moteur - chambre est fixé sur une plaque rotative (rotation à 180°: ouverture de la chambre orientée soit vers le haut, soit vers le bas ou horizontalement) permettant de mettre le broyeur en position verticale pour le chargement et le déchargement, et en position horizontale pour le fonctionnement. Cette plaque rotative est maintenue en place par deux étaux à contact électrique qui permettent de mettre hors tension le moteur lorsque les contacts sont coupés. De même, un cache en plexiglas, monté sur rails, permet de protéger l'opérateur en cas de casse de la chambre pendant le fonctionnement.



*Figure 2. 3 : Agitateur.*

---

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 le groupe de froid est mis en fonctionnement, la température est contrôlée et fixée à environ 5°C de manière à travailler loin de la température de transition vitreuse du polymère.

Une fois que la chambre est thermorégulée, elle est mise en position horizontale pour le fonctionnement. Le moteur est alors placé sous tension et commandé au moyen du variateur de vitesse. La vitesse de rotation désirée est programmée et le moteur mis en fonctionnement. Au cours du temps, le moteur est arrêté et la chambre de broyage mise en position verticale haute. Les 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  $\mu\text{m}$ . 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 réintroduites dans la chambre. De la même manière que dans le broyeur à boulets, la quantité de poudre prélevée est très faible par rapport au volume initial de poudre introduit, de manière à ne pas faire varier le taux de remplissage en poudre.

La vitesse de rotation optimale a été déterminée après différents tests. De la poudre de polymère et des billes de broyage ont été introduites dans la chambre. Les taux de remplissage en billes et en poudre ont été respectivement fixés à 75 % et à 25 % volumique par rapport au vide interstitiel laissé libre entre les corps broyants, ces taux sont des valeurs standard couramment utilisées dans ce type de broyeur. La chambre a ensuite été fermée hermétiquement et le broyeur mis en marche. Des rampes de vitesses de 0 à 1500 tr/min par incréments de 50 tr/min ont été appliquées. Pour chaque valeur de la vitesse, un échantillon de poudre a été prélevé et analysé au granulomètre laser. Pour des vitesses inférieures à 600 tr/min, l'énergie apportée n'est pas suffisante pour permettre la fragmentation des particules. Pour des vitesses supérieures à 800 tr/min, l'énergie dissipée par le broyeur est telle que l'on observe une forte élévation de la température au sein de la chambre de broyage qui n'arrive pas à être compensée par le refroidissement seul de la double enveloppe. Cette élévation de température a peu d'importance lorsque l'on travaille avec des produits qui ne sont pas thermosensibles. Néanmoins, l'utilisation d'un polymère implique un contrôle rigoureux de la température de façon à ne pas dépasser la température de transition vitreuse de celui-ci. Si cette température est atteinte, les particules de polymère fondent puis prennent en masse au sein de la chambre de la chambre de broyage, ce qui peut entraîner un endommagement du broyeur. Ainsi, la vitesse de rotation optimale de l'agitateur a été fixée à 700 tr/min. Cette vitesse semble être un bon compromis pour effectuer la fragmentation des particules sans avoir une augmentation trop importante de la température dans le broyeur.

## **2 . Techniques d'analyses.**

Différentes techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés des produits avant et au cours du broyage. Ainsi nous avons mesuré les distributions de taille des particules par

diffraction laser et étudié leurs morphologies à l'aide de deux appareils : le microscope électronique à balayage (MEB) et le Pharma Vision Système (PVS 830). Les températures caractéristiques des produits ont été déterminées par thermogravimétrie (ATG). Enfin les propriétés finales et au cours du temps des matériaux, telles que les propriétés mécaniques, électriques ou les propriétés de surface, ont été caractérisées.

## **2.1 . Caractérisation de la taille et de la morphologie des particules.**

Les paramètres clés qui entrent en jeu lors des processus de broyage sont la taille et la morphologie des particules. Il existe différentes techniques de mesure de la taille des particules et d'obtention des distributions granulométriques. Nous présenterons dans le paragraphe suivant le granulomètre laser utilisé.

De la morphologie initiale des particules dépendront les mécanismes de fragmentation. L'utilisation d'images des particules est donc nécessaire pour comprendre et identifier les mécanismes de fragmentation et d'agglomération. Pour ce travail, deux types de microscopie ont été utilisées. La première est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon à analyser (le microscope électronique à balayage). La seconde est basée sur l'utilisation d'une caméra CCD reliée à un objectif de microscope optique (le PVS 830). Ces deux techniques seront présentées par la suite.

### **2.1.1 . Le granulomètre Laser.**

Cette technique permet de mesurer la distribution de taille des particules. Le granulomètre disponible au laboratoire est de type MALVERN MATERSIZER 2000 utilisant le SCIROCCO comme accessoire de dispersion en voie sèche. Les mesures effectuées sont basées sur le principe de la diffusion simple et de la diffraction laser (Figure 2. 4).

Un faisceau laser de 18 mm de diamètre est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium-Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure à travers laquelle circulent les particules en suspension dans l'air. Les particules sont acheminées à partir du Scirocco composé d'une trémie vibrante sur laquelle sont disposées les particules. Un système de type venturi alimenté en air comprimé est placé à la sortie de la trémie d'alimentation et permet de créer une dépression permettant au flux de particules de s'écouler vers la cellule de mesure. En fin de circuit, les particules sont récupérées par un aspirateur.

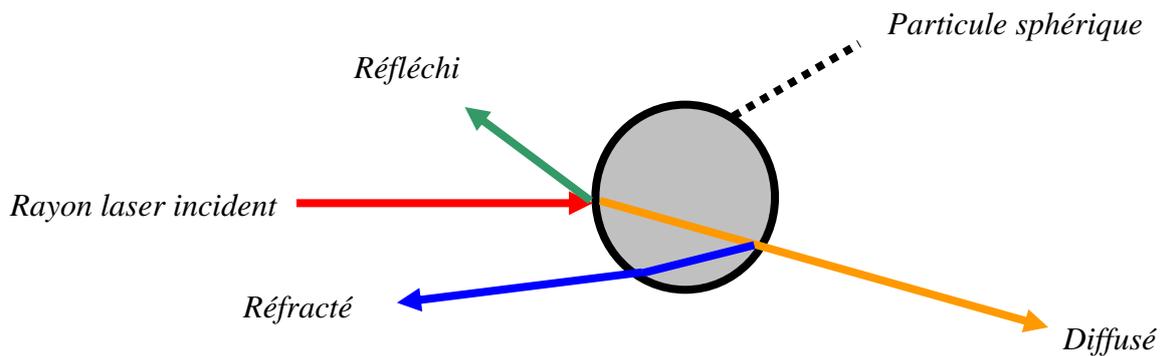


Figure 2. 4 : Schéma de principe de la diffraction laser.

Les particules diffractent la lumière suivant un angle particulier. L'image résultante d'un faisceau lumineux par des particules est un ensemble d'anneaux concentriques. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer la taille des particules. Ainsi les particules de grosses tailles dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules au contraire dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges. La mesure de la distribution angulaire de l'intensité diffractée permet de remonter à la répartition granulométrique. L'analyse de cette image est faite par un détecteur multiéléments comprenant 64 photodiodes en silicium représentant 100 classes granulométriques. La localisation du compteur éclairé donne des informations sur l'angle de diffraction. A partir de celle-ci le calculateur, par un traitement mathématique, déduit la surface projetée des particules, donc leur dimension et le pourcentage volumique de particules dans chaque classe granulométrique. La gamme de taille accessible s'étend de 0,05 à 2000  $\mu\text{m}$ .

Classiquement, les résultats d'une analyse granulométrique se présentent sous la forme d'un histogramme différentiel en portant en abscisse les limites des classes de taille et en ordonnée la fréquence de chaque classe. Nous avons principalement utilisé une caractéristique de cette distribution : le diamètre médian ( $d_{50}$ ). Il correspond au diamètre de la fréquence cumulée de 50% qui divise l'histogramme en deux parties de même aire. Ce paramètre permet de suivre de manière globale l'évolution de la granulométrie au cours du broyage.

La qualité des résultats obtenus dépend très fortement des conditions opératoires fixées pour l'analyse. Pour un fonctionnement classique en voie sèche, les paramètres qui influent le plus sur la mesure sont l'amplitude de vibration de la trémie qui peut varier entre 0 (la trémie ne vibre pas) et 100% (amplitude maximale) et la pression en air comprimé qui peut

varier entre 0,1 et 4 bars. L'amplitude de vibration de la trémie permet de contrôler le flux de particules introduites dans la cellule de mesure. En fonctionnement idéal, le flux de particule doit être homogène et doit permettre le passage de toute la poudre dans le temps de mesure imposé. Le second paramètre permet de contrôler la vitesse de passage des particules devant le faisceau laser. Pour une vitesse de passage lente (pression faible), les agglomérats éphémères créés par électrostaticité ne vont pas pouvoir être détruits. La réponse obtenue en terme de distribution de taille va être majorée du fait de la présence d'agglomérats non réellement présents dans l'échantillon. L'application d'une forte pression va entraîner un passage rapide des particules devant le faisceau laser et permettre dans la plupart des cas de dissocier les particules d'agglomérats éphémères. Néanmoins, on ne peut pas déterminer de conditions standard de fonctionnement. Chaque poudre ou mélange de poudre possède son propre comportement vis-à-vis de la pression. Ainsi, si l'application d'une forte pression peut dissocier les agglomérats éphémères créés par électrostaticité, elle peut avoir l'effet inverse et favoriser la promiscuité des particules en les obligeant à s'agglomérer. Un autre effet peut être observé : les particules fragiles peuvent être fragmentées sous l'effet de la pression. Ainsi la distribution granulométrique obtenue sera minorée.

Le choix des conditions opératoires réside donc dans une connaissance parfaite du système de particules à analyser. Différents essais à différentes pressions et différentes amplitudes de vibration ont été réalisés et les conditions de fonctionnement déterminées à partir des différentes réponses du système. Le Tableau 2. 1 présente les conditions d'analyse appliquées pour les différents types de particules retenus pour cette étude.

Types de particules à analyser	% Vibration	Pression (bar)
Poly (acétate de vinyle)	50	4
Carbonate de calcium	50	4
Nanotubes de carbone	70	4
Silice	70	2
Mélanges	50	4

*Tableau 2. 1 : Conditions opératoires de fonctionnement du granulomètre laser.*

En ce qui concerne les mélanges des différentes particules, se sont les conditions opératoires déterminées pour le constituant majoritaire qui ont été retenues.

### 2.1.2 . Le microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type LEO 435 VP. Il permet d'obtenir des images électroniques de particules que l'on étudie en envoyant un faisceau d'électrons sur un volume faible de la particule.

Le faisceau d'électron, finement focalisé et dévié à travers des lentilles électromagnétiques, balaie la surface de l'échantillon. L'interaction faisceau électronique – échantillon donne naissance à différents types d'émissions. La Figure 2. 5 présente les différents types d'électrons émis par l'échantillon.

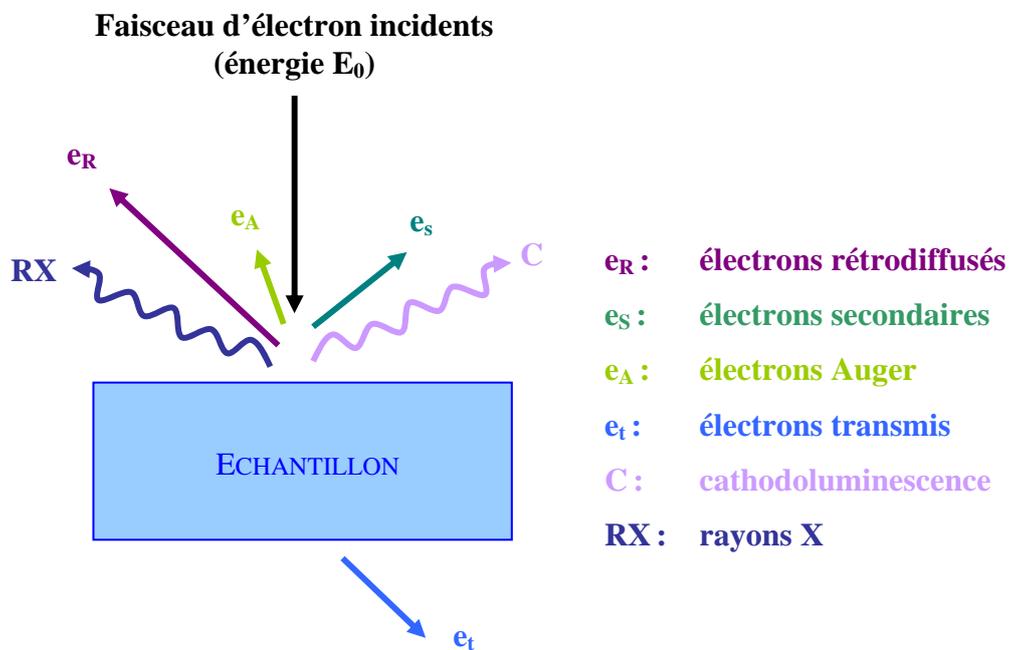


Figure 2. 5 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.

Chaque type d'électron est recueilli sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un ordinateur.

Le MEB se compose (Figure 2. 6) :

a- d'un système optique comprenant :

- une source d'électrons composée d'un filament de tungstène,
- un système de lentilles pour focaliser le faisceau,

- un déflecteur (Wobble) pour déplacer le faisceau afin de faciliter l'alignement ou d'élaborer l'image,
  - un système de balayage pour contrôler le grandissement.
- b- d'un support pour déposer les échantillons.
- c- d'un système de visualisation et d'enregistrement des images produites comportant :
- un détecteur qui repère le signal généré par l'interaction du faisceau d'électrons et l'échantillon, puis l'amplifie en le convertissant en signal électrique,
  - un système informatique.
- d- d'un système permettant d'obtenir un vide poussé muni d'un capteur de contrôle.

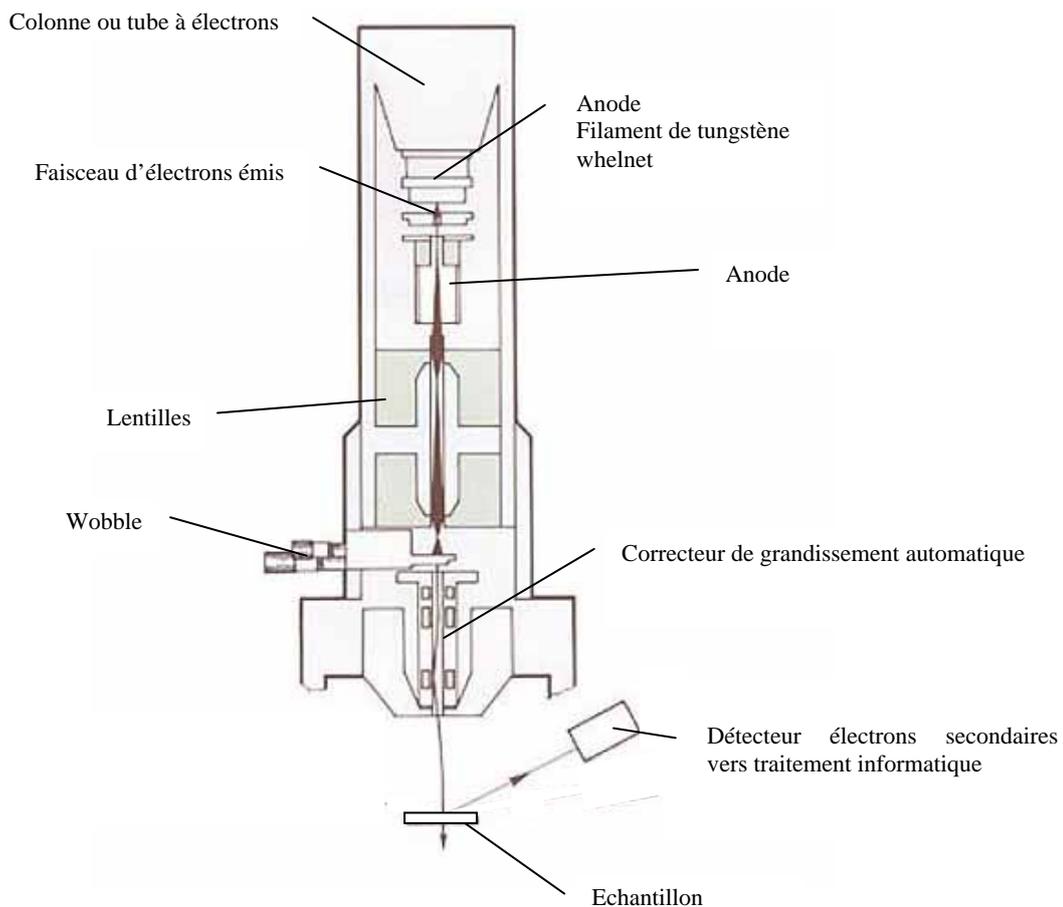


Figure 2. 6 : Schéma en coupe du microscope électronique à balayage.

Les échantillons sont dispersés manuellement sur des pastilles de carbone double face. Pour chaque échantillon, au moins trois pastilles sont recouvertes de manière à ne négliger aucune particule. Les plots sont ensuite disposés sur le support d'un métalliseur. La chambre du métalliseur est fermée et placée sous vide d'air. Un balayage d'Argon Nertal permet d'éliminer toute trace d'oxygène dans la chambre. Le métalliseur est mis en fonctionnement, une très forte tension (15 kV) de faible intensité traverse une feuille d'or. Les atomes s'ionisent et se déposent à la surface de l'échantillon. L'épaisseur de la couche d'or déposée dépend du temps du dépôt mais n'excède pas 10Å. La chambre du métalliseur est ensuite remplacée à pression atmosphérique puis les échantillons sont introduits dans la chambre du microscope.

Les conditions opératoires dépendent du type d'échantillon à analyser. Généralement, nous avons utilisé une distance de travail entre le bas du canon et l'échantillon comprise entre 10 et 12 mm, une tension d'accélération des électrons variant entre 10 et 15 keV et un courant de sonde compris entre 50 et 150 pA.

### **2.1.3 . Le Pharma Vision Système (PVS 830)**

Le Pharma Vision System, gracieusement mis à notre disposition par la société Malvern Instruments, est constitué d'un système de caméra rapide mobile sur laquelle est fixé un objectif de microscope optique (grossissements x5 (particules de taille variant entre 5 et 500 µm), x10 (1,5 à 100 µm) et x20 (0,5 à 15 µm)). La caméra vidéo est fixée sur un bras mobile qui permet son déplacement sur toute la surface de mesure. La caméra est reliée à un système d'acquisition vidéo qui permet d'enregistrer les images digitalisées. La Figure 2. 7 présente un schéma de principe de l'appareillage.

L'échantillon de poudre à analyser est dispersé sur une plaque de verre de dimension 12 x 12 cm. La dispersion de la poudre s'effectue au moyen d'un système de dispersion à air comprimé. Une petite quantité d'échantillon est introduite dans le système d'alimentation du disperseur. Une pression est appliquée et les particules se trouvent mise en suspension dans l'air. Par gravité, elles se déposent sur la plaque de verre. Si la pression appliquée est correctement choisie, les particules seront bien séparées les unes des autres et l'acquisition des images pourra se faire sans problème. Par contre, si la pression appliquée n'est pas suffisante, les particules vont être agglomérées à la surface de la plaque de verre, ce qui rendra l'acquisition des photos incertaine. Pour pallier à ces problèmes, nous avons utilisé les mêmes pressions que celles appliquées dans le granulomètre laser (Tableau 2. 1).

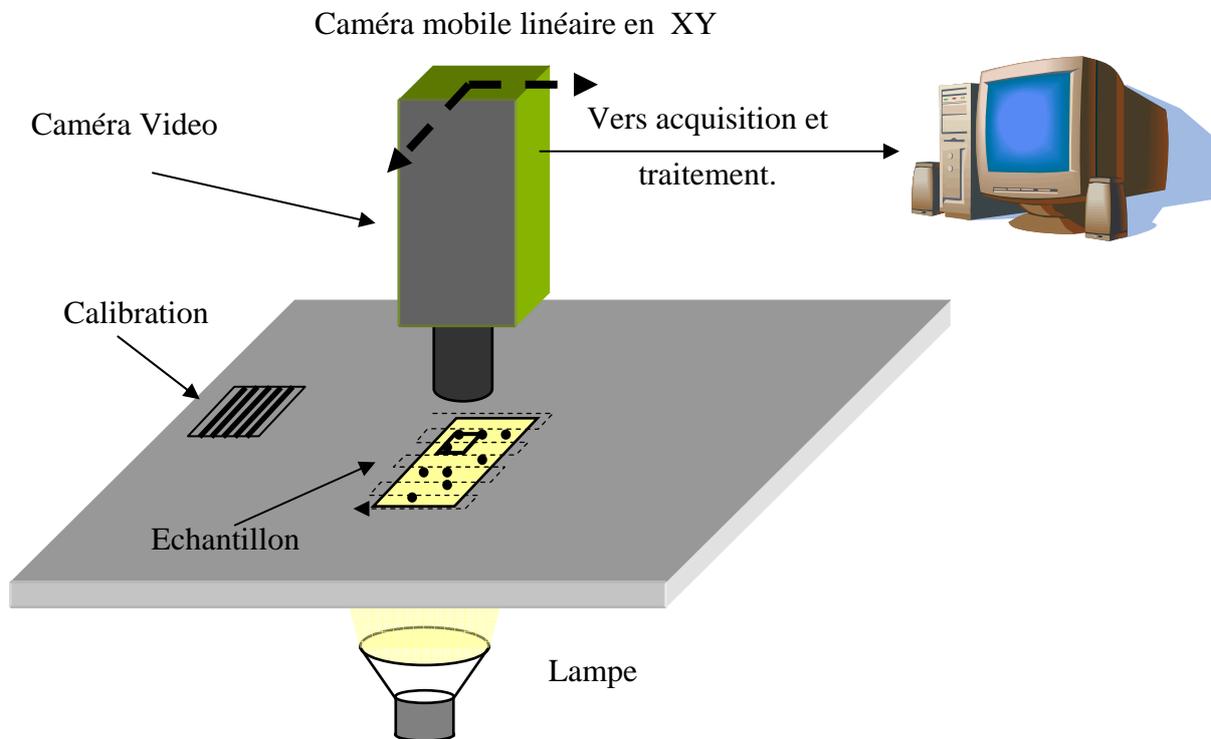


Figure 2. 7 : Schéma de principe du PVS 830.

Une fois l'échantillon dispersé sur la plaque, celle-ci est placée sous l'objectif de la caméra CCD. Après avoir défini la surface d'analyse, la mesure débute. Le système acquiert une image des particules. Par traitement informatique, l'image est seuillée en niveau de gris et chaque particule extraite. La position et les paramètres morphologiques de la particule sont calculés et enregistrés. Nous reviendrons ultérieurement sur les paramètres obtenus avec le logiciel.

## 2.2 . Caractérisation de la surface et de la nature cristalline des particules.

### 2.2.1 . Porosimètre à gaz.

La mesure de la surface spécifique s'effectue dans un porosimètre multi gaz ASAP 2010 M commercialisé par la société Micromeritics. La mesure est basée sur l'application de la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz

sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, à savoir son exothermicité et sa réversibilité. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz d'adsorption (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide (-196°C).

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbé à la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m C'}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C'-1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Equation 2.2}$$

où P est la pression d'équilibre d'adsorption,

P<sub>0</sub> la pression de vapeur saturante d'adsorbat à la température de l'adsorption,

V le volume adsorbé de vapeur,

V<sub>m</sub> le volume nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface et

C' la constante d'adsorption du gaz utilisé.

L'équation BET peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C'} + \left(\frac{C'-1}{V_m C'}\right) \frac{P}{P_0} \quad \text{Equation 2.3}$$

Cette équation est appelée transformée linéaire BET de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V<sub>m</sub> et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite  $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  et de son ordonnée à l'origine.

Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz,  $A_{\text{gaz}}$ , est connue (16,2 Å<sup>2</sup> pour l'azote), la surface spécifique du solide,  $S_{\text{BET}}$ , est obtenue grâce à la relation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_A A_{\text{gaz}} V_m}{V_{\text{mol}} m_{\text{sol}}} \quad \text{Equation 2.4}$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,

$V_{\text{mol}}$  le volume molaire et

$m_{\text{sol}}$  la masse de l'échantillon solide.

### 2.2.2 . Le pycnomètre à hélium.

La mesure de la densité réelle des particules s'effectue à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330TC. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du volume de l'objet solide possédant ou non une surface régulière. Un diagramme simplifié de l'appareillage est présenté Figure 2. 8.

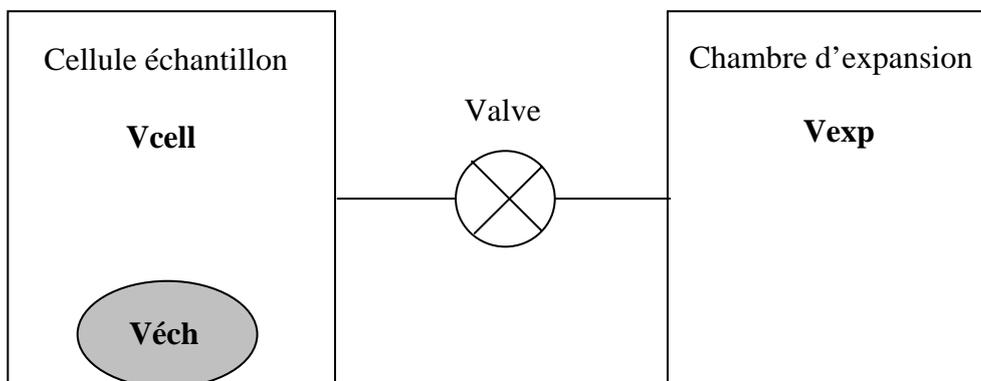


Figure 2. 8 : Diagramme de fonctionnement simplifié du pycnomètre à hélium.

La cellule échantillon et la chambre d'expansion sont initialement à la même pression (la pression ambiante  $P_A$ ), à la même température  $T_A$  et la valve est fermée. La cellule échantillon est chargée avec de l'hélium. La pression augmente pour se stabiliser à une nouvelle valeur  $P_1$ . On peut décrire l'équilibre à partir de l'équation :

$$P_1(V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) = n_c RT_A \quad \text{Equation 2.5}$$

où  $n_c$  est le nombre de moles de gaz contenu dans la cellule de mesure de l'échantillon,

$R$  la constante des gaz parfaits,

$T_A$  la température ambiante.

L'équation d'équilibre côté chambre d'expansion peut s'écrire :

$$P_A V_{\text{exp}} = n_e RT_A \quad \text{Equation 2.6}$$

où  $n_e$  est le nombre de mole de gaz contenu dans le volume d'expansion.

Quand la valve est ouverte, la pression chute et s'équilibre à une valeur intermédiaire  $P_2$ .

L'équation d'équilibre devient alors :

$$P_2 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}} + V_{\text{exp}}) = n_c RT_A + n_e RT_A \quad \text{Equation 2.7}$$

En substituant les deux premières équations dans la troisième, on obtient :

$$P_2 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}} + V_{\text{exp}}) = P_1 (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) + P_A V_{\text{exp}} \quad \text{Equation 2.8}$$

$$\text{ou} \quad (P_2 - P_1)(V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) = (P_A - P_2)V_{\text{exp}} \quad \text{Equation 2.9}$$

$$\text{soit} \quad (V_{\text{cell}} - V_{\text{éch}}) = \frac{P_A - P_2}{P_2 - P_1} V_{\text{exp}} \quad \text{Equation 2.10}$$

En transformant cette équation, on obtient :

$$V_{\text{éch}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1 - P_A}{P_2 - P_A} - 1} \quad \text{Equation 2.11}$$

En normant cette équation par rapport à la pression ambiante :  $P_{1g} = P_1 - P_A$  ,  $P_{2g} = P_2 - P_A$

elle peut alors s'écrire :

$$V_{\text{éch}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad \text{Equation 2.12}$$

Une masse connue d'échantillon est introduite dans la chambre de mesure puis un cycle de purge est lancé permettant d'éliminer les vapeurs pouvant se dégager de l'échantillon. Lorsque la pression dans la chambre n'évolue plus (signe que le dégazage de l'échantillon est terminé), la série de mesures (environ 20 mesures) est activée. L'évolution des pressions est enregistrée et le volume réel de l'échantillon est calculé à partir de l'équation 2.12.

### 2.2.3 . L'analyse par diffraction de rayons X.

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette

méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

L'état cristallin est caractérisé par la répartition dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires  $\{h, k, l\}$ . Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 0,15 à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle frappe un cristal, il est diffracté dans une direction donnée, propre à chaque famille du plan réticulaire. La diffraction a lieu uniquement lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \qquad \text{Equation 2.13}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde

$d$  la distance interatomique

$\theta$  l'angle d'incidence et de diffraction des rayons X et

$n$  un nombre entier.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (Figure 2. 9) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence  $\theta$  et est caractéristique de la distance interplanaire ou interréticulaire  $d$ . Si l'on connaît la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle  $\theta$  l'équidistance  $d$  et ainsi identifier la nature du cristal.

La Figure 2. 10 présente le schéma d'un diffractomètre à compteur. Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde ( $K \alpha 1$ ) : 1,5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme

autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet  $2\theta$ .

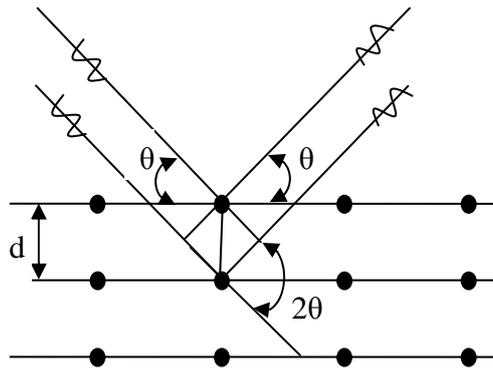


Figure 2. 9 : Conditions de diffractions des rayons X sur les plans cristallins (Loi de Bragg).

Un détecteur ou compteur (dans notre cas un Compteur Courbe CPS 120 INEL) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\theta$ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc  $2\theta$ . L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

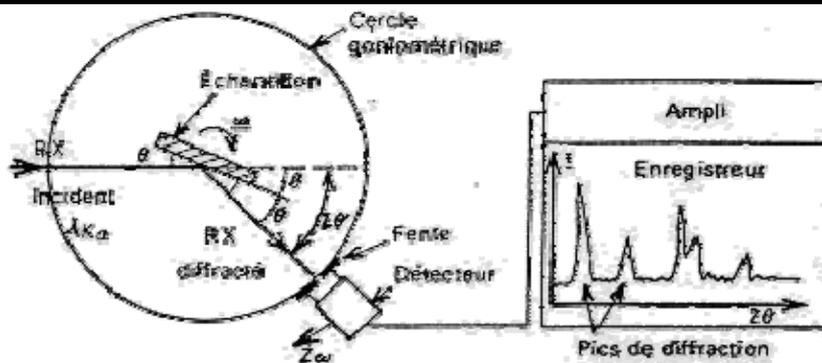


Figure 2. 10 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches

ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter-réticulaires  $d$  aux angles  $2\theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des micro-déformations.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme.

#### 2.2.4 . Energies de surface.

Pour mesurer les énergies de surface des matériaux, il est possible d'effectuer des mesures directes ou des mesures indirectes passant par la détermination de l'angle de contact entre un liquide de propriétés connues et le solide à analyser. La Figure 2. 11 présente les quatre grandes techniques existantes pour la détermination des composantes énergétiques.

La méthode par dispersion consiste à déposer une goutte de liquide de volume contrôlé à la surface du solide à analyser. A l'équilibre, la goutte est photographiée. L'angle de contact est déterminé en traçant la tangente au point de contact des trois phases. Cette technique est facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir une bonne et rapide estimation de l'angle de mouillage.

L'ascension capillaire est la méthode la plus utilisée de par sa facilité de mise en œuvre. Une quantité connue de solide est placée dans un tube muni d'un fritté en verre perméable qui permet l'ascension du liquide. Le tube est suspendu au fléau d'une balance équipée d'un système d'acquisition. La base du tube est mise en contact avec la surface du liquide. Le liquide monte sous l'effet de la force capillaire. En traçant l'évolution de la masse au carré en fonction du temps pour différents liquides de propriétés connues, on obtient une évaluation de l'angle de mouillage. Cependant, cette technique possède des limitations liées au choix du solvant de référence qui doit être parfaitement mouillant. Elle n'est pas applicable lorsque l'on est en présence de solides poreux, ni lorsque l'angle de mouillage est trop faible.

Parmi les techniques utilisant l'immersion, on trouve la microcalorimétrie d'immersion qui permet de déterminer la chaleur d'immersion et d'en déduire l'angle de mouillage. Ici le phénomène de mouillage est étudié d'un point de vue énergétique. La

technique repose sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou rejetée lorsque la poudre est immergée dans un liquide de température connue. L'opération est renouvelée pour différentes températures du liquide test. Cette méthodologie permet d'obtenir des résultats fiables à condition de connaître parfaitement le comportement thermique du liquide.

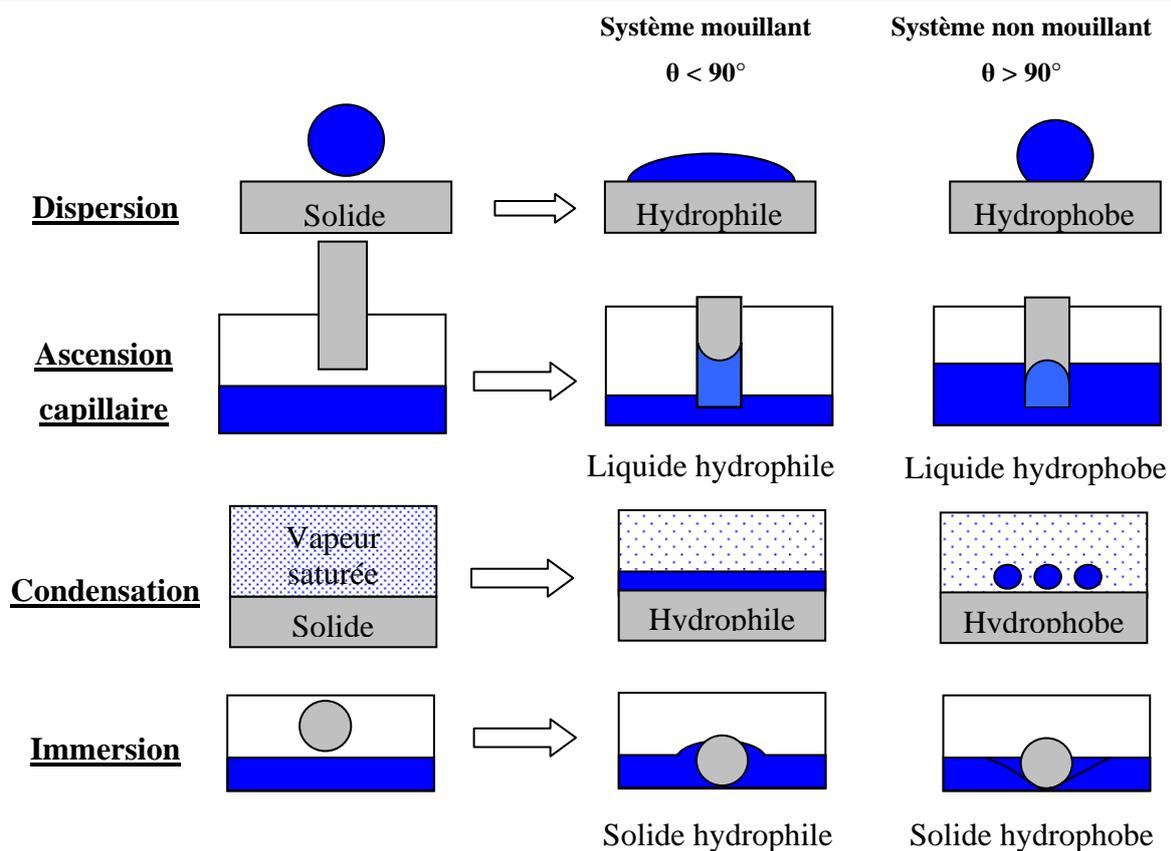


Figure 2. 11 : Techniques permettant de déterminer les valeurs des composantes de l'énergie [Lazghab et coll. (2004)].

La dernière méthode est basée sur l'étude des isothermes d'adsorption. Elle a été développée par la société SMS qui commercialise le DVS (Dynamic Vapour Sorption). Cette technique permet d'obtenir les caractéristiques de mouillage d'un solide en utilisant une très faible masse d'échantillon. Néanmoins, le coût de l'appareillage reste encore très élevé.

Disposant au laboratoire d'un tensiomètre à goutte posée (autrement appelé Digidrop) commercialisé par la société GBX (Figure 2. 12), nous avons retenu cette technique pour caractériser les énergies de surface des matériaux.

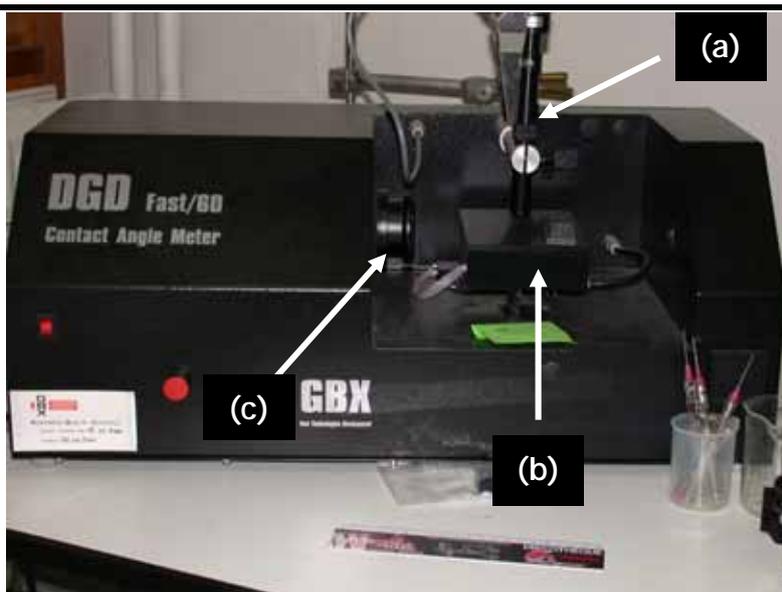


Figure 2. 12 : Photographie du tensiomètre à goutte posée.

Le tensiomètre est composé d'une seringue motorisée (a) permettant de déposer une goutte de liquide de volume contrôlé à la surface de l'échantillon solide à analyser, d'un plateau mobile motorisé (b) et d'une caméra (c) 24 images par seconde qui permet d'acquérir une photographie du système goutte/solide à l'équilibre. Un système d'acquisition permet d'enregistrer les photographies et de les traiter. L'utilisation du logiciel Windrop + permet de calculer les valeurs d'angles de contact par la détermination du point triple solide - liquide - vapeur de part et d'autre de la goutte. L'utilisation de solvants de propriétés physico-chimiques connues permet de calculer les valeurs des différentes composantes énergétiques du solide à analyser. Pour cette étude, trois solvants usuels ont été utilisés :

- le 1-Bromonaphtalène :  $C_{10}H_7Br$  qui a la particularité d'être totalement apolaire. A  $20^{\circ}C$  sa tension superficielle  $\gamma_L$  est égale à  $44,4 \text{ mJ/m}^2$ .
- le formamide :  $CH_3NO$  qui est un liquide possédant les deux composantes polaire et apolaire. A  $20^{\circ}C$ ,  $\gamma_L = 58 \text{ mJ/m}^2$  où  $\gamma^{LW} = 39 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma^{AB} = 19 \text{ mJ/m}^2$ .
- l'eau qui est un liquide plutôt polaire. A  $20^{\circ}C$ ,  $\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2$  où  $\gamma^{LW} = 21.8 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma^{AB} = 51 \text{ mJ/m}^2$ .

Des pastilles d'échantillon ont été réalisées à l'aide d'un moule et d'une presse hydraulique à plateaux. Pour chaque échantillon, environ 30 pastilles ont été fabriquées puis testées avec le tensiomètre à goutte posée. Pour chaque liquide nous avons réalisé 20 mesures d'angle.

### **2.3 . Caractérisation des propriétés thermiques.**

Tous les matériaux possèdent des températures spécifiques qui leur sont propres. On peut notamment citer dans le cas des polymères amorphes ou semi-cristallins la présence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Pour comprendre le comportement des matériaux et pour les caractériser, il est nécessaire de connaître ces différentes températures. Pour cela, nous avons utilisé la thermogravimétrie (ATG).

La thermobalance SDT Q600 (TA Instruments) mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffé ou refroidissement).

L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Les événements endothermiques ou exothermiques associés à une variation de masse (désolvatation, décomposition) ou pas (fusion, cristallisation) sont ainsi détectés en simultané. Les Figure 2. 13 et 2.14 présentent les coupes transversales de la thermobalance utilisée.

L'échantillon à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute. La balance mesure les prises et pertes en masse de l'échantillon associées au flux de chaleur apporté. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10%.

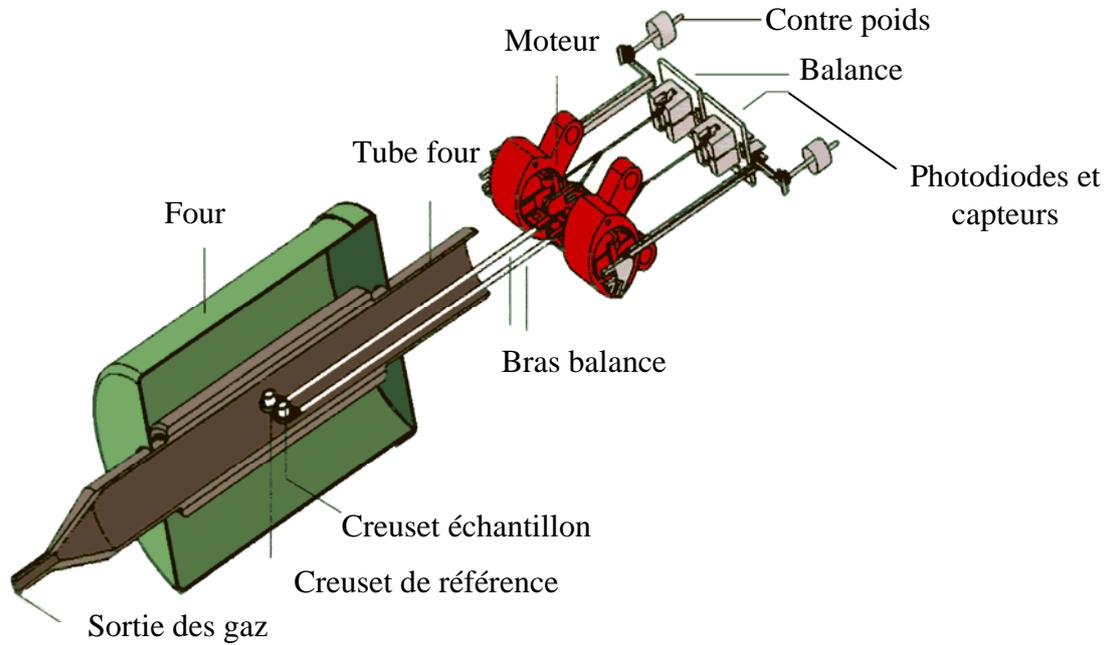


Figure 2. 13 : Coupe schématique de la thermobalance.

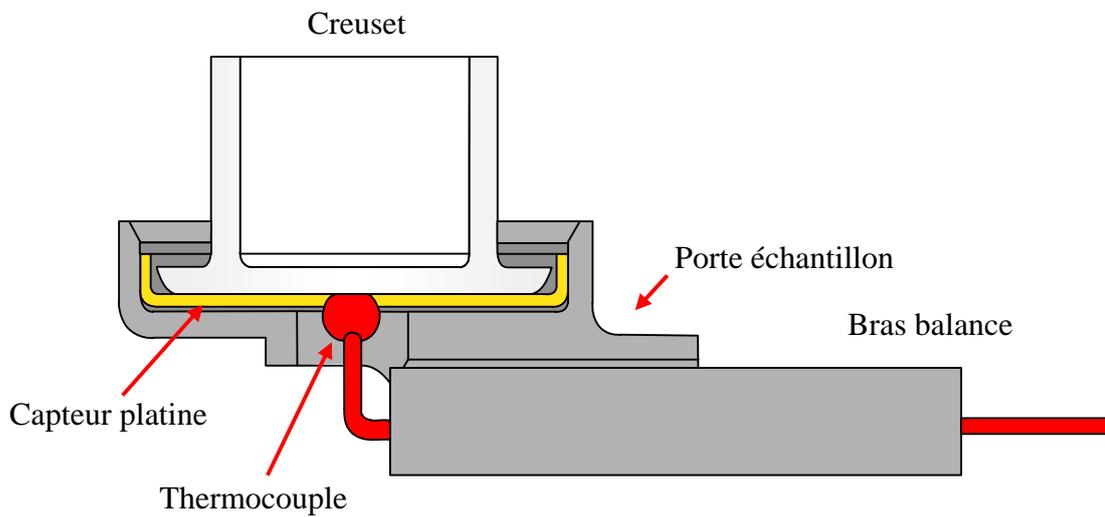


Figure 2. 14 : Coupe schématique d'un bras de la balance.

## 2.4 . Caractérisation des propriétés mécaniques.

La caractérisation des matériaux passe par la détermination de leurs propriétés d'usages. L'introduction d'une charge au sein d'une matrice polymère permet, suivant la nature de la charge introduite, d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Différents paramètres peuvent décrire le comportement d'un matériau soumis à une contrainte. Ainsi, le module de conservation  $E'$ , autrement appelé module élastique, représente l'énergie élastique stockée et restituée lorsque le matériau est soumis à une sollicitation dynamique. Un autre paramètre est le module de perte  $E''$  (ou module visqueux) qui représente l'énergie dissipée sous forme visqueuse lors d'une sollicitation.

Cette partie de l'étude sur les propriétés mécaniques a été réalisée au Centre d'Etudes et de Recherche sur les MACromolécules Végétales (CERMAV) à Grenoble, en collaboration avec Mme Sonia MOLINA-BOISSEAU.

La poudre du matériau à analyser est placée dans un moule carré (25\*25 mm) dont les faces sont recouvertes d'une feuille d'aluminium téflonisé. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse Carver de laboratoire. La température est fixée à 120 °C et la pression à 35 bars pendant 10 minutes. Le moule est ensuite retiré de la presse et refroidit lentement à température ambiante. Lorsque la température est suffisamment basse, le film est démoulé et coupé en quatre échantillons. Les films servant à l'analyse sont rectangulaires et ont une épaisseur moyenne de 0,6 mm.

Après refroidissement total des films, des tests mécaniques dynamiques en tension sont réalisés à l'aide d'un spectromètre RSA II de Rheometrics. Les échantillons sont soumis à une déformation précise par tension / compression ou flexion, et la force résultante est mesurée pour déterminer les propriétés viscoélastiques du matériau. Cet appareil permet de déterminer l'évolution du module complexe de tension  $E^*$  qui peut être décomposé suivant les deux composantes  $E'$  et  $E''$  présentées précédemment.

La Figure 2. 15 présente une photographie de l'appareillage utilisé.

Le principe de la mesure est basé sur l'application d'une déformation oscillante (présentée annexe A) sur l'échantillon placé entre deux mors reliés respectivement au transducteur et au servo-moteur. La force résultante générée par la déformation de l'échantillon est mesurée par la détermination du déplacement du transducteur. Un système informatique permet d'acquérir en temps réel l'évolution des différentes grandeurs en fonction de la température.

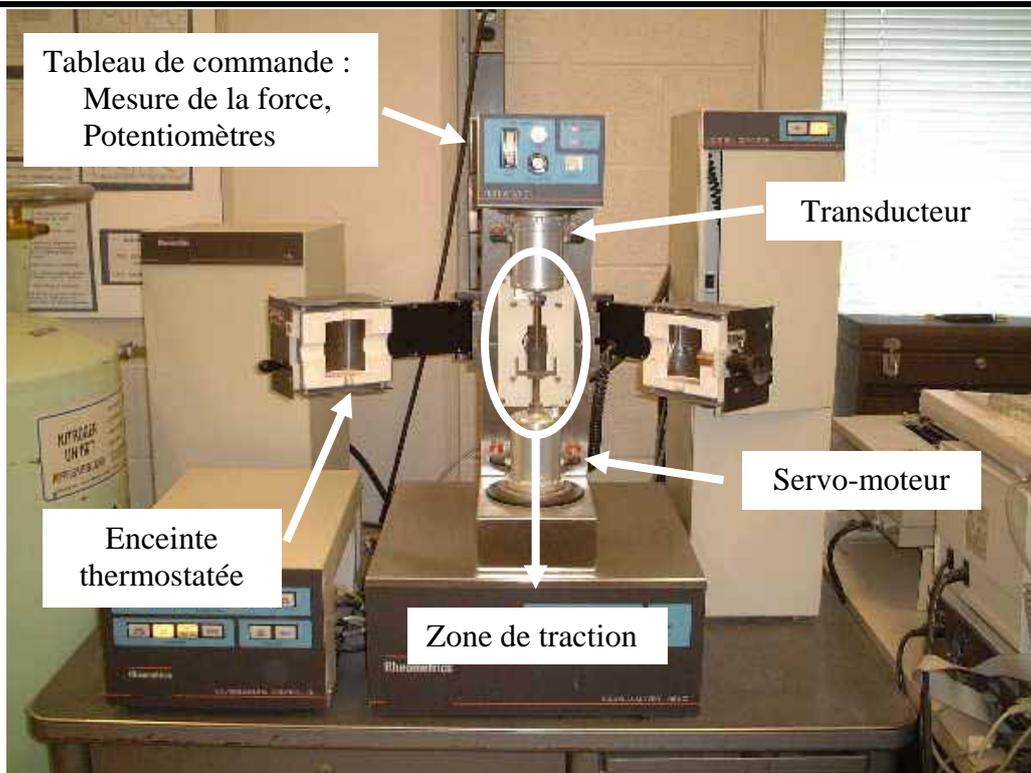


Figure 2. 15 : Photographie du spectromètre dynamique RSA II.

La fréquence d'oscillation est fixée à 1Hz de manière à rester dans le domaine des petites déformations, c'est-à-dire de manière à ce que la température de transition vitreuse puisse être comparée à la valeur de la température de relaxation primaire que l'on déduit de la valeur maximale de  $\tan \delta (= E'' / E')$ . La gamme de balayage en température est fixée entre 250 K et 500 K en utilisant des incréments de 3K et un temps de stabilisation de 30 secondes pour chaque mesure.

## 2.5 . Caractérisation des propriétés électriques.

Des pastilles d'échantillons ont été fabriquées au moyen d'une presse à plateaux de laboratoire. La résistance électrique des pastilles a été déterminée à l'aide du montage représenté sur la Figure 2. 16 :

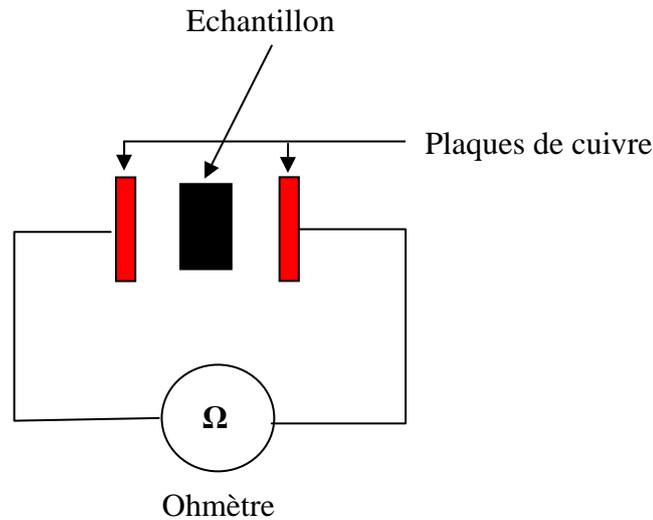


Figure 2. 16 : Montage réalisé pour la mesure de la conductivité.

L'échantillon est placé entre les deux plaques de cuivre. Une pression constante est appliquée et la résistance aux bornes du système est mesurée. Nous avons vérifié que la résistance initiale entre les deux plaques est négligeable. Cette manipulation est répétée sur au moins 5 pastilles et une moyenne arithmétique est effectuée sur ces mesures. La relation :

$$\chi = \frac{l}{S R} \quad \text{Equation 2.14}$$

où  $l$  est la longueur de la pastille,

$S$  la surface de contact,

et  $R$  la résistance aux bornes du système,

permet de calculer la conductivité  $\chi$ .

### 3 . Traitement des données.

#### 3.1 . Analyse d'image : le logiciel MATROX INSPECTOR 4.2.

L'analyse d'image permettant de caractériser la morphologie des particules est depuis longtemps utilisée au LSGC à Nancy par Mme Marie-Noëlle Pons [Belaroui et coll. (1999, 2002), Pons et coll. (1999, 2004)]. Cette méthodologie a été transmise au Laboratoire de Génie Chimique sous la forme de diverses collaborations [Frances et coll. (2001), Molina-

*Boisseau et coll. (2002)*). Nous avons, pour cette étude, utilisé la caractérisation de la morphologie des particules via l'utilisation de paramètres descripteurs définis dans les études précédemment citées. Les micrographies obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage, sont traitées par le logiciel MATROX INSPECTOR 4.2 commercialisé par la société Jeambrun Automation.

Le principe du traitement d'image est basé sur le fait que chaque image est constituée de pixels possédant des niveaux de gris différents, ce qui permet de constituer une matrice représentant l'image. La première étape du traitement consiste à normaliser l'image de départ en une image dont la répartition en niveau de gris occupe la plage 0-255. Cette image est ensuite seuillée automatiquement de manière à obtenir une image binaire où les pixels blancs prennent la valeur 0 et les pixels noirs prennent la valeur 1. Le logiciel détecte la limite entre les différents objets et les repère en dessinant leurs contours.

La Figure 2. 17 présentent une photo MEB du carbonate de calcium avant et après traitement par le logiciel.

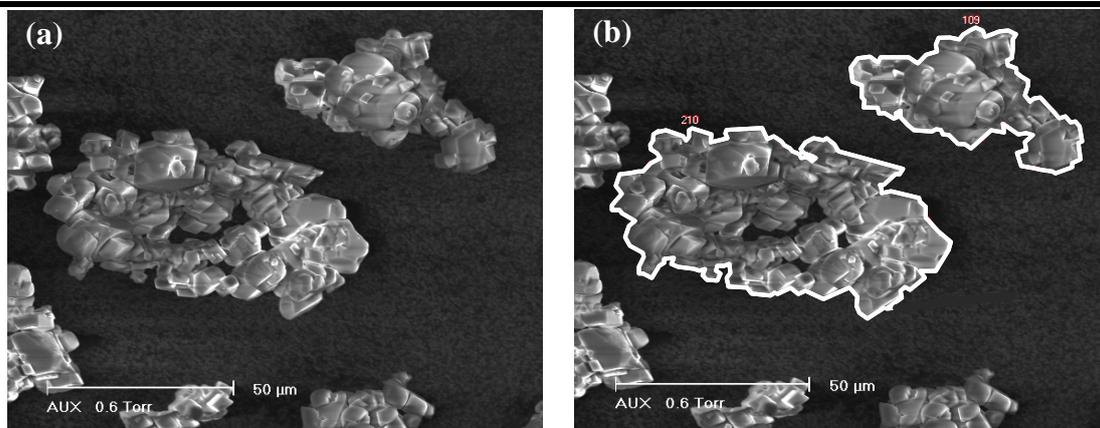


Figure 2. 17 : Images MEB du carbonate de calcium (a) non traitée par le logiciel et (b) traitée par le logiciel.

Une fois l'image seuillée et les particules identifiées, un traitement mathématique permet de reconnaître la surface projetée de chaque particule.

La Figure 2. 18 présente une représentation schématique de la surface projetée d'une particule. A partir de cette image, différents paramètres appelés paramètres descripteurs peuvent alors être calculés. Il existe deux types de paramètres descripteurs : les descripteurs dits « géométriques » et les descripteurs dits « morphologiques ».

La première catégorie regroupe toutes les dimensions géométriques et caractéristiques de la particule étudiée. On trouve donc, ici, les valeurs des différents diamètres : équivalent ( $D_{eq}$ ), moyen ( $D_m$ ), de Férèt ( $F_{max}$ ,  $F_{min}$ ), etc...., les longueurs ( $L$ ), largeurs ( $l$ ), distances maximales, surface ( $S$ ) et volume ( $V$ ) de la particule.

La seconde catégorie, découle de la première car les paramètres descripteurs morphologiques sont calculés à partir des valeurs des paramètres géométriques.

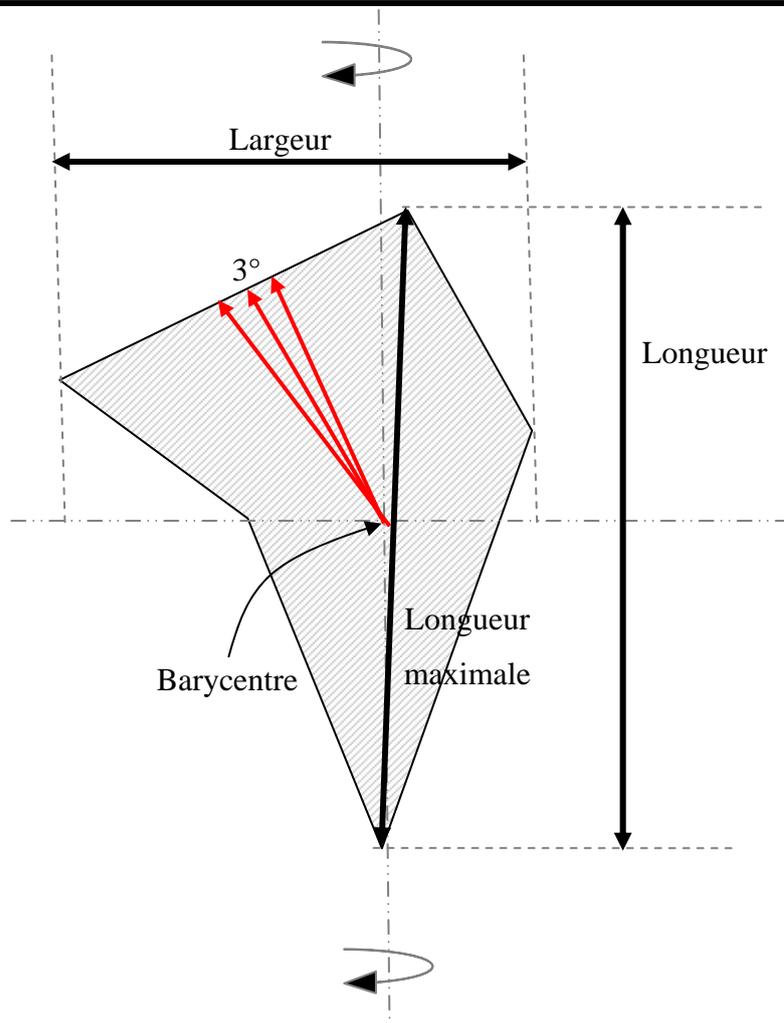


Figure 2. 18 : Représentation schématique de la surface projetée d'une particule, détermination des grandeurs caractéristiques.

Pour cette étude, nous avons utilisé comme paramètres descripteurs de la morphologie :

- le diamètre équivalent ( $Deq$ ) : représentatif de la dimension de la particule. Il est calculé comme étant égal au diamètre du cercle de même surface que la particule considérée :

$$Deq = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad \text{Equation 2.15}$$

où  $A$  est la surface (en  $\mu\text{m}^2$ ) de la particule.

- les diamètres de Férèt maximal et minimal, qui correspondent à la plus grande distance mesurée dans la particule par rotation d'un angle de  $5^\circ$  autour du barycentre et inversement (Figure 2. 19).

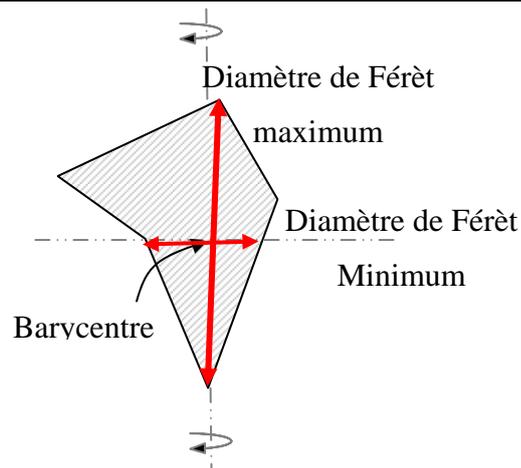


Figure 2. 19 : Représentation des diamètres de Férèt minimum et maximum d'une particule.

- la circularité ( $C$ ) : permet comparer la silhouette de la particule au cercle de même diamètre. Elle caractérise la rugosité et le branchement de la particule :

$$C = \frac{P^2}{4 \pi A} \quad \text{Equation 2.16}$$

où  $A$  est la surface (en  $\mu\text{m}^2$ ) et  $P$  le périmètre (en  $\mu\text{m}$ ) de la particule.

- Elongation de Férèt : égal au rapport des diamètres de Férèt ( $F_{max}/F_{min}$ ), qui caractérise l'allongement de la particule.

- la convexité : rapport de la surface de la particule par la surface de l'enveloppe convexe polygonale. L'enveloppe convexe polygonale représente la surface que

l'on obtient si l'on entoure la particule par un ruban tendu entre chaque pointe. La convexité est définie Figure 2. 20.

- l'angularité (R) qui permet une évaluation de la mesure qui existe entre la longueur et largeur de la particule. Un cercle présente une angularité égale à 1 et une aiguille une angularité proche de 0. La Figure 2. 21 présente quelques valeurs de l'angularité.

---

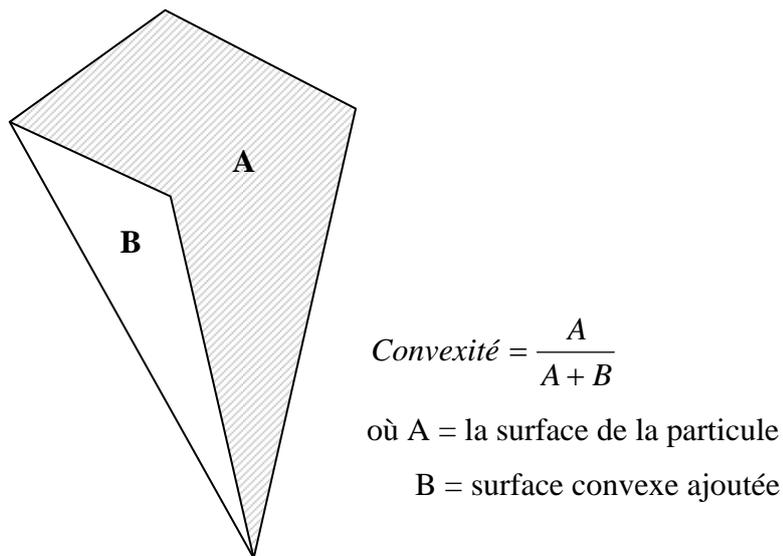


Figure 2. 20 : Exemple de calcul de la convexité d'une particule.

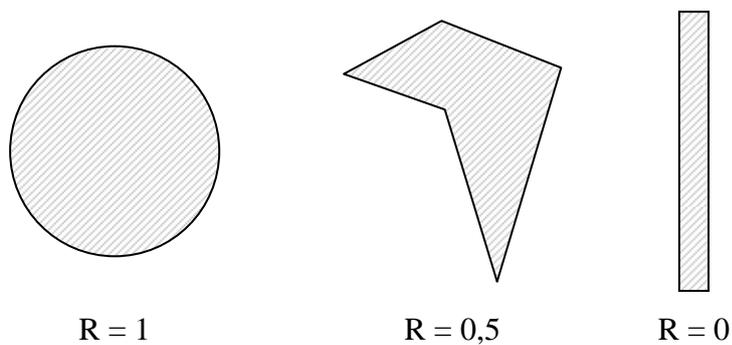


Figure 2. 21 : Exemple de différentes formes de particules.

---

### 3.2 . Cinétique de broyage : le logiciel ORIGIN Peak Fitting

#### Module

Le logiciel ORIGIN permet de déconvoluer les distributions granulométriques en différentes sous populations de particules de manière à pouvoir analyser les phénomènes de fragmentation et d'agglomération au cours du processus de broyage. Il permet la détermination des paramètres caractéristiques et la pondération de chacune des lois statistiques. Une étude menée sur la fragmentation de polystyrène dans un broyeur vibrant à billes [Molina-Boisseau et Le Bolay (2000)] a montré qu'une combinaison de lois log-normales permettait de modéliser parfaitement ce type de cinétique selon la forme :

$$\frac{dF}{dx} = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_{gi}} \exp \left[ -\frac{(\ln x - \ln x_{gi})^2}{2 \ln \sigma_{gi}^2} \right] \quad \text{Equation 2.17}$$

où  $h_i$  est la fraction massique de la population  $i$

$\sigma_{gi}$  est la déviation standard géométrique

et  $x_{gi}$  le mode (en  $\mu\text{m}$ ) de la population considérée.

Les valeurs des fractions volumiques des distributions granulométriques sont importées dans le logiciel. La distribution de taille considérée est tracée par le logiciel. Les modes des sous populations sont fixés en fonction de la forme et les inflexions de la courbe expérimentale. Après avoir effectué l'initialisation des paramètres (valeur de l'écart type de chaque sous population) au moyen de la courbe expérimentale, la procédure de lissage est lancée. L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est minimisée par la méthode des moindres carrés non linéaire (Levenberg-Marquardt).

Si le nombre de sous populations fixées initialement est supérieur au nombre de sous populations réellement présentes, les pics convergent alors les uns vers les autres de manière à éliminer le ou les pics supplémentaires. Au contraire, si le nombre de sous populations initialement fixées est faible, il va y avoir divergence du calcul jusqu'à ce que le ou les pics manquant soit rajoutés. Lorsque la valeur du coefficient de corrélation atteint une valeur préalablement fixée et généralement égale à 0,999 les itérations sont arrêtées.

Les résultats regroupant les modes des différentes sous populations, les valeurs des écarts type et des fractions volumiques sont extraits et exportés sous Excel pour être traités ultérieurement.

## 4 . Conclusions.

*Dans ce chapitre, les deux broyeurs utilisés ont été présentés. Ils se distinguent par des énergies dissipées très différentes.*

*En ce qui concerne les propriétés des poudres, nous avons regroupés ici les différentes techniques utilisées. Elles peuvent être classées en cinq catégories. La première regroupe toutes les techniques relatives à la mesure de la taille et à la caractérisation de la morphologie des particules. Ainsi, elle regroupe le granulomètre laser, le MEB et le PVS 830.*

*La seconde catégorie regroupe les outils de caractérisation de la surface des particules : mesure de densité par pycnométrie à hélium, mesure de la porosité par porosimétrie, caractérisation de la structure cristalline par diffraction aux rayons X et enfin la caractérisation des énergies de surface en utilisant la technique de la goutte posée. Les trois dernières catégories concernent la caractérisation des propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matériaux.*

*Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés au traitement des images MEB avec le logiciel de traitement d'images MATROX INSPECTOR 4.2. et au traitement des données granulométriques avec le logiciel ORIGIN 5.0 permettant de caractériser les cinétiques de broyage.*

# Chapitre 3 :

Synthèse de matériaux  
composites à matrice  
polymère et charge  
minérale.

Mécanismes de  
fragmentation et  
cinétique.



Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

*Ce chapitre porte sur l'étude des mécanismes de fragmentation au cours du broyage, dans deux types de broyeurs, d'un polymère friable, le poly (acétate de vinyle), et d'une charge minérale, le carbonate de calcium.*

*La première partie de ce chapitre sera consacrée aux différents produits utilisés. Les mécanismes de fragmentation des produits broyés séparément puis co-broyés, seront présentés dans le broyeur à boulets et dans le broyeur à billes agité.*

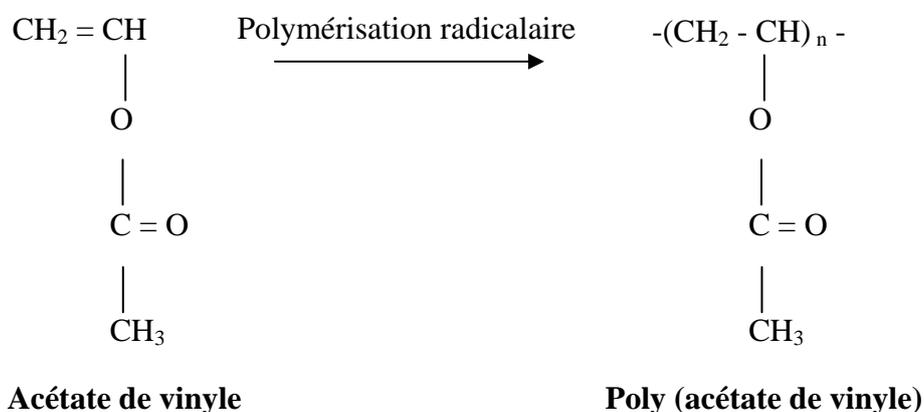
*La deuxième partie de ce chapitre sera relative à l'étude des cinétiques de fragmentation à l'aide d'un logiciel de déconvolution des distributions granulométriques. Enfin, ce chapitre s'achèvera sur la détermination des cinétiques de broyage par utilisation de la caractérisation morphologique des particules.*

## 1. Les différents produits utilisés.

### 1.1. Le poly (acétate de vinyle).

Le poly (acétate de vinyle) (PAV) est un polymère vinylique thermoplastique. Il est utilisé dans un grand nombre d'applications : mortier colles, plâtres colles, peintures, gobelets en plastiques, etc... Il permet une amélioration de l'adhérence sur les supports traditionnels et en augmente les propriétés mécaniques.

Le poly (acétate de vinyle) est obtenu par polymérisation radicalaire en émulsion du monomère acétate de vinyle.



Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

Dès qu'ils atteignent une certaine taille, les oligomères deviennent insolubles dans l'eau et précipitent en formant une particule de polymère. La croissance des particules continue grâce à la diffusion du monomère. Quand la totalité de l'émulsifiant a été consommée, il n'y a plus formation de nouvelles particules. Les particules déjà formées croissent alors jusqu'à épuisement des gouttelettes de monomère. Des particules élémentaires d'une taille inférieure à  $1\ \mu\text{m}$  sont alors produites (Figure 3. 1a). Les particules de polymère sont ensuite filtrées et séchées. Lors du séchage, les particules élémentaires agglomèrent entre elles pour former de plus grosses particules sphériques ou de forme plus complexe (Figure 3. 1 b et c).

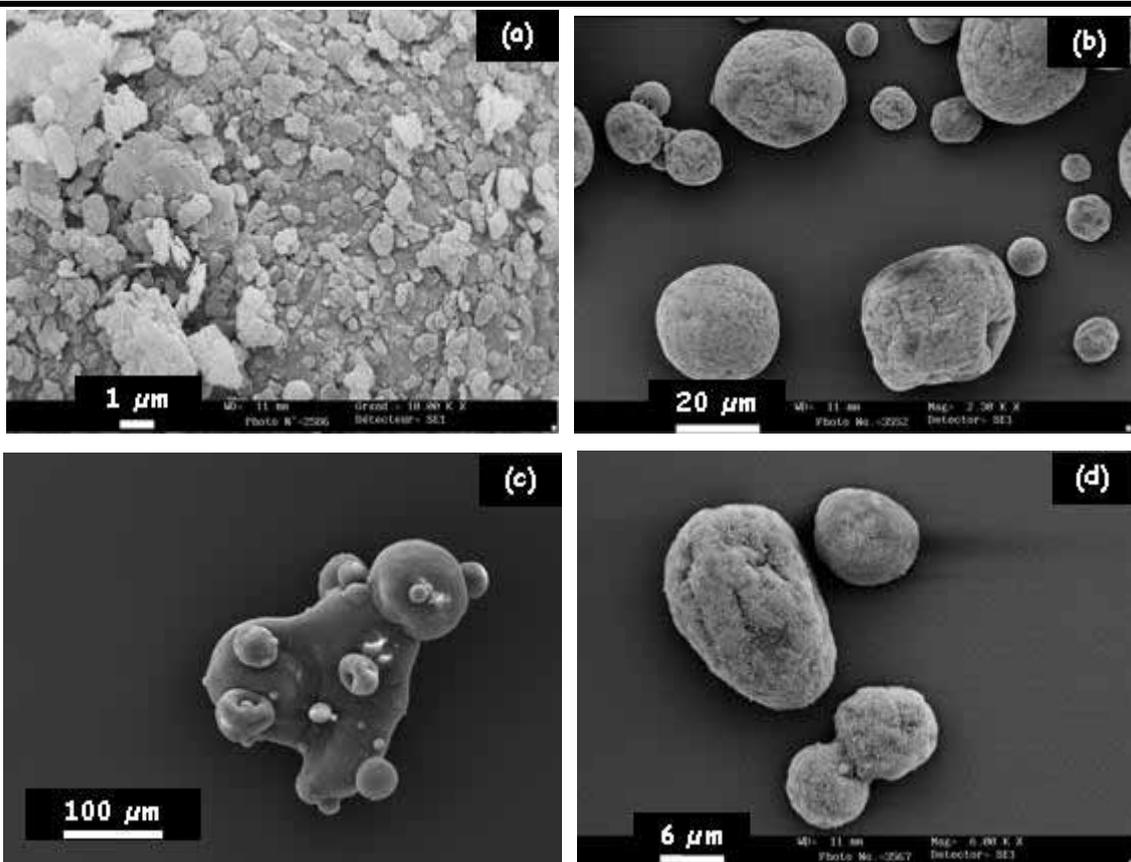


Figure 3. 1 : Différentes morphologies du PAV. (a) particules élémentaires, (b) grosses particules de forme sphéroïdales, (c) particules possédant des excroissances, et (d) particules appartenant au second pic

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

Le poly (acétate de vinyle) utilisé pour cette étude nous a été fourni par la société ELOTEX (Suisse). La gamme initiale de taille du polymère varie entre 0,1 et 300  $\mu\text{m}$  (Figure 3. 2).

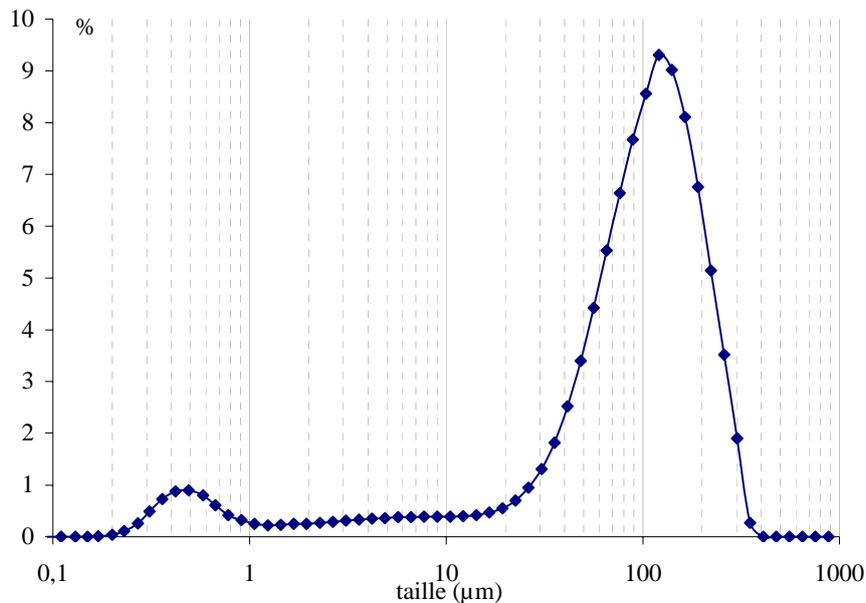


Figure 3. 2 : Distribution de taille initiale du poly (acétate de vinyle).

La distribution granulométrique présente 3 pics : le pic principal, qui possède un mode proche de 120  $\mu\text{m}$ , le second autour de 8  $\mu\text{m}$  et le troisième aux environs de 0,5  $\mu\text{m}$ . Le pic principal représente les grosses particules de PAV, à savoir, des particules de forme sphéroïdales et des particules possédant des excroissances (Figure 3. 1 b et c). Le second pic correspond à des particules de tailles intermédiaires produites en fin de polymérisation (Figure 3. 1d). Enfin, le dernier pic correspond aux toutes fines particules s'étant détachées de la surface des grosses particules durant le transport ou la manutention de la poudre (Figure 3. 1a).

Les caractéristiques du poly (acétate de vinyle) utilisé sont regroupées dans le Tableau 3. 1. Le produit initial, présentant une distribution granulométrique large, a été tamisé de façon à obtenir différentes coupes granulométriques :

- lot 1 :  $d_{50} > 125 \mu\text{m}$ .
- lot 2 :  $100 \leq d_{50} < 125 \mu\text{m}$ .
- lot 3 :  $80 \leq d_{50} < 100 \mu\text{m}$ .

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

- lot 4 :  $50 \leq d_{50} < 80 \mu\text{m}$ .

- lot 5 :  $d_{50} < 50 \mu\text{m}$

Pureté (%)	98,2
Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )	1190
Indice de réfraction	1,395
Température de transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ )	28
Température de décomposition ( $^{\circ}\text{C}$ )	150

Tableau 3. 1 : Caractéristiques du poly (acétate de vinyle)

## 1.2. Le carbonate de calcium.

A l'état naturel, le carbonate de calcium recouvre 7% de l'écorce terrestre. On le trouve dans les roches calcaires (plus de 50% de  $\text{CaCO}_3$ ), les dolomites, les marnes, les craies (plus de 98% de  $\text{CaCO}_3$ ), les marbres... La production mondiale annuelle est de l'ordre du million de tonnes.

Il est présent sous trois formes polymorphiques :

- la calcite,
- l'aragonite,
- la vaterite.

La calcite, dont le nom dérive du latin calx (« chaux »), est un minéral très commun. C'est en fait le composant principal, et parfois le seul, de roches parmi lesquelles les calcaires, les marbres, les albâtres...

La calcite cristallise dans le système rhomboédrique (Figure 3. 3), en cristaux rhomboédriques, scalénoédriques ou prismatiques, souvent incolores ou blanchâtres s'ils sont purs. Sa poudre est toujours blanche.

La calcite est légère et moyennement dure (3 sur l'échelle de dureté de Mohs), la lame d'un canif la raye aisément. Du point de vue optique, elle subit le phénomène de la double réfraction : en observant un point déterminé sur une feuille de papier à travers un rhomboèdre de clivage parfaitement transparent, on note que l'image du point est double. Si l'on fait tourner le rhomboèdre sur lui même, l'une des images reste fixe, l'autre tourne autour de la première en dessinant une circonférence.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

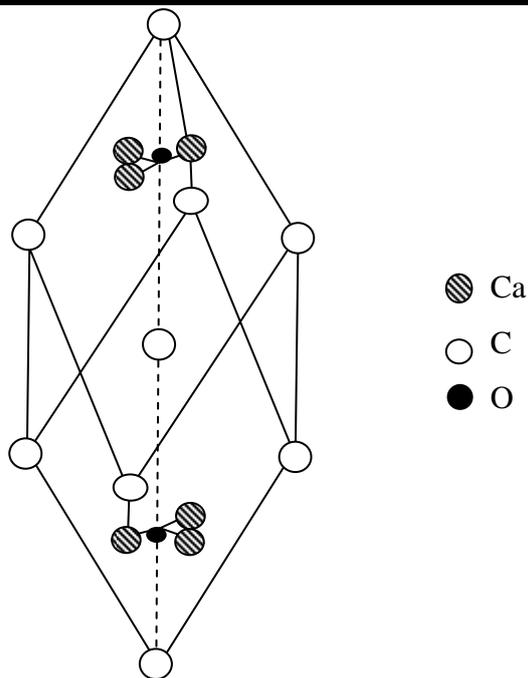


Figure 3. 3 : Maille élémentaire de la calcite rhomboédrique.

---

La calcite est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et froid, et dégage une vive effervescence. Chauffée à haute température ( $\approx 900$  °C), elle se dissocie en chaux et en anhydride carbonique.

Deux modifications polymorphiques du minéral sont bien connues : l'aragonite (Figure 3. 4a), qui cristallise dans le système orthorhombique et la vatérite (Figure 3. 4b), qui appartient au système hexagonal. Toutes deux, une fois chauffées, se transforment en calcite (Figure 3. 4c).

Le carbonate de calcium est utilisé essentiellement comme charge blanche dans l'industrie du papier, des peintures, des plastiques et du caoutchouc.

La calcite peut aussi être synthétisée en laboratoire par précipitation du lait de chaux purifié à l'aide de  $\text{CO}_2$ . Cette forme peut être obtenue dans des conditions où la taille des particules est contrôlée, aucune fragmentation n'est nécessaire. Seuls les matériaux naturels feront l'objet d'une fragmentation.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

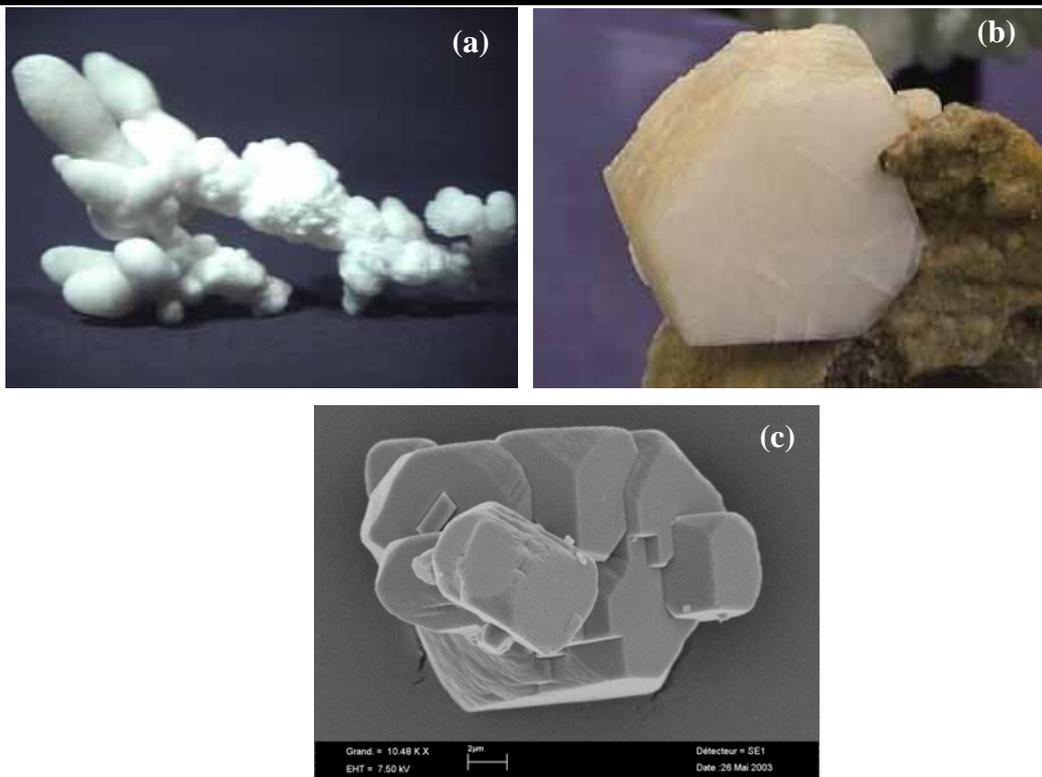


Figure 3. 4 : Photographies représentant les cristaux (a) d'Aragonite, (b) de Vaterite et (c) de Calcite.

Pour cette étude, de la calcite précipitée de maille cristalline rhomboédrique, fournie par la société Merck a été utilisée. La distribution granulométrique initiale de la calcite est représentée sur la Figure 3. 5.

Initialement, la distribution granulométrique de la calcite est constituée de deux pics, le premier centré vers  $17 \mu\text{m}$  et le second vers  $1,5 \mu\text{m}$ . Le premier pic correspond aux grosses particules (Figure 3. 6 a) formées d'agglomérats de cristaux unitaires. Le second pic correspond aux cristaux unitaires (Figure 3. 6 b) et aux particules dont la croissance a été interrompue (Figure 3. 6 c et d).

Les caractéristiques de la calcite utilisée sont présentées dans le Tableau 3. 2.

Pureté (%)	99,9
Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2710
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1339
Dureté sur l'échelle de Mohs	3
Indice de réfraction	1,48-1,65

Tableau 3. 2 : Caractéristiques de la calcite.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

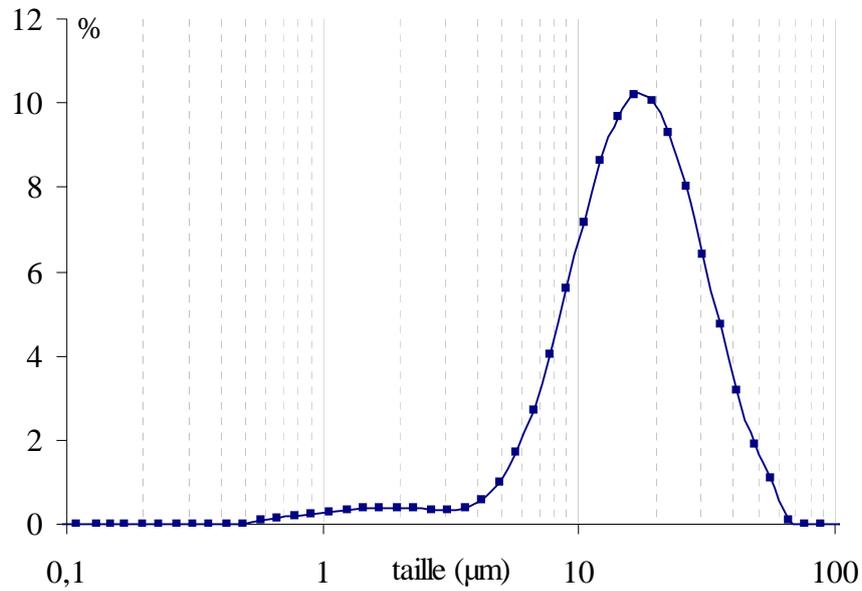


Figure 3. 5 : Distribution granulométrique initiale de la calcite.

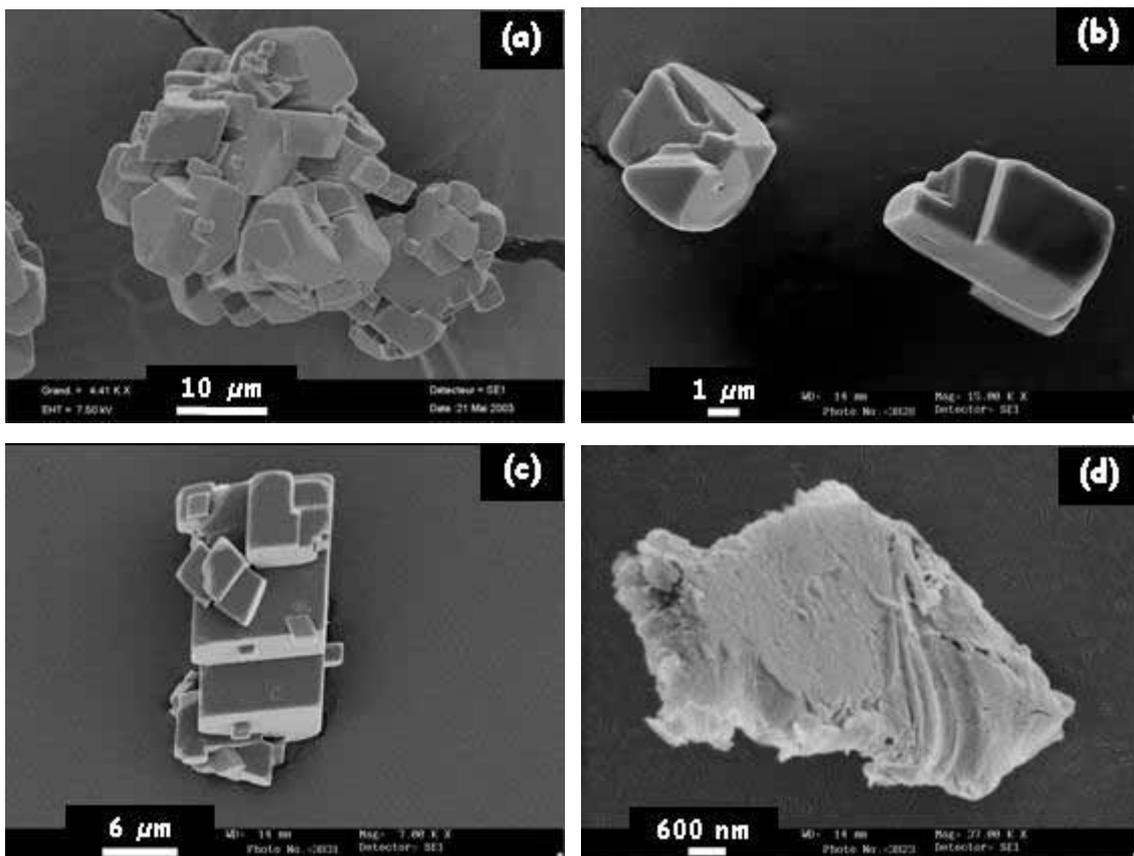


Figure 3. 6 : Images MEB de particules de calcite : (a) particule entière, (b) cristaux unitaires, (c) et (d) particules dont la croissance a été interrompue.

## 2. Etude des mécanismes de fragmentation des différentes particules.

Nous nous sommes intéressés au broyage des deux produits séparément de manière à pouvoir identifier les mécanismes de fragmentation propres à chaque matériau, puis nous avons réalisé le co-broyage du poly (acétate de vinyle) et du carbonate de calcium. Ces opérations ont tout d'abord été effectuées dans le broyeur à billes agité, puis dans le broyeur à boulets.

Frances et coll. (2001) ont étudié l'influence de la nature du broyeur sur les mécanismes de fragmentation de la gibbsite. L'étude a montré que les trois broyeurs étudiés (broyeur à boulets, à billes agité et broyeur vibrant) possèdent les mêmes modes de fragmentation. Néanmoins, l'énergie fournie pour effectuer la fragmentation est beaucoup plus importante dans le cas du broyeur à billes agité : le temps de manipulation en est donc réduit. Toutefois, il apparaît que l'utilisation d'un broyeur trop énergétique masque certains phénomènes qui interviennent au cours du broyage, notamment lors des premières minutes de fragmentation. L'utilisation des deux broyeurs sera donc complémentaire de manière à ne pas omettre certains phénomènes d'agglomération ou de fragmentation.

### 2.1. Mécanismes de fragmentation dans le broyeur à billes agité.

#### 2.1.1. Evolution de la taille et de la morphologie des particules broyées séparément.

##### 2.1.1.1. Broyage du poly (acétate de vinyle).

Nous avons réalisé le broyage des différentes coupes granulométriques du poly (acétate de vinyle). Nous présenterons ici les résultats obtenus au cours du broyage de la coupe granulométrique 80 - 100  $\mu\text{m}$ . La Figure 3. 7 présente quelques évolutions des distributions granulométriques des particules de PAV pour des temps de broyage significatifs.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

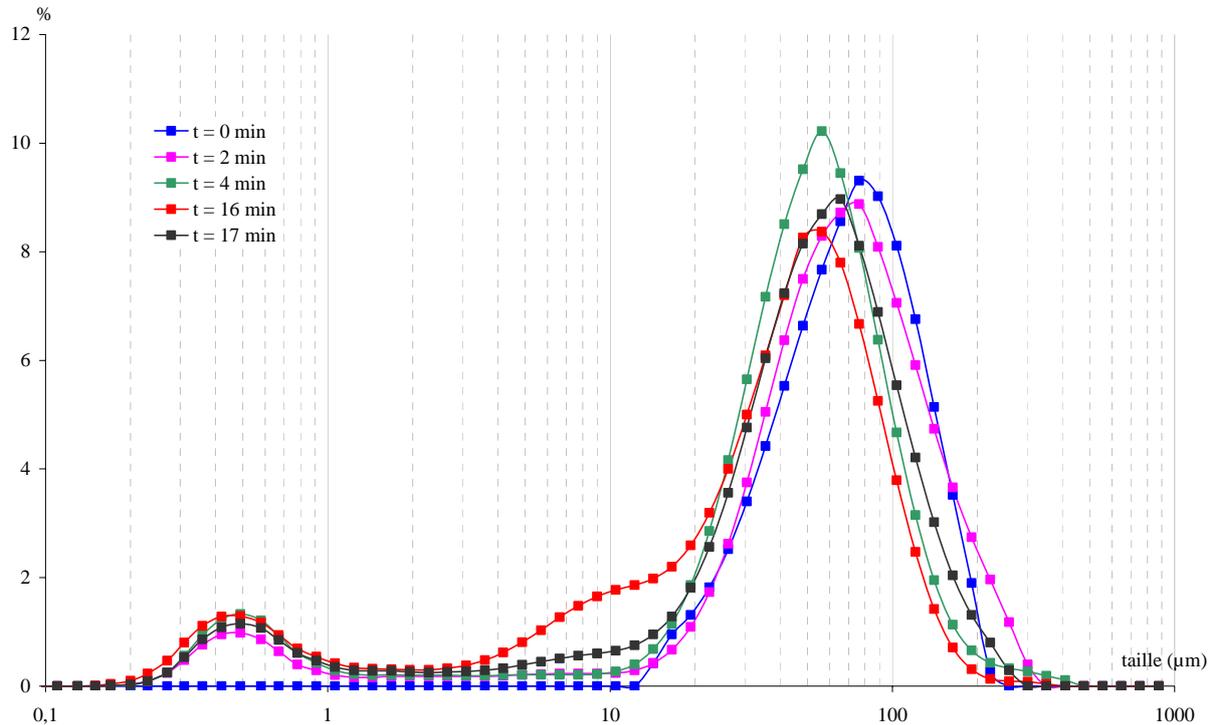


Figure 3. 7 : Evolution de la distribution granulométrique en fonction du temps de broyage pour la coupe de PAV 80 - 100  $\mu\text{m}$ .

Initialement, la distribution granulométrique du PAV est constituée d'un pic unique centré autour de 90  $\mu\text{m}$ . Dès le début du broyage, les distributions se déplacent de la droite vers la gauche, conduisant à une diminution du diamètre moyen des particules (Figure 3. 8) et à la production de nouvelles populations de particules. Deux nouveaux pics apparaissent. Le premier, centré vers 8  $\mu\text{m}$ , correspond à quelques excroissances qui se sont détachées de la surface des plus grosses particules et aux premiers fragments des particules de polymère. Dès les premiers instants de broyage, les particules sont tout d'abord fissurées (Figure 3. 9 a) puis fragmentées sous l'effet des billes (Figure 3. 9b). L'intensité de ce pic augmente progressivement du fait d'une production continue de fragments.

Le second nouveau pic, centré vers 0,5  $\mu\text{m}$ , est constitué des petites particules unitaires (Figure 3. 1a) qui se sont décollées des plus grosses sous l'action des corps broyants.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

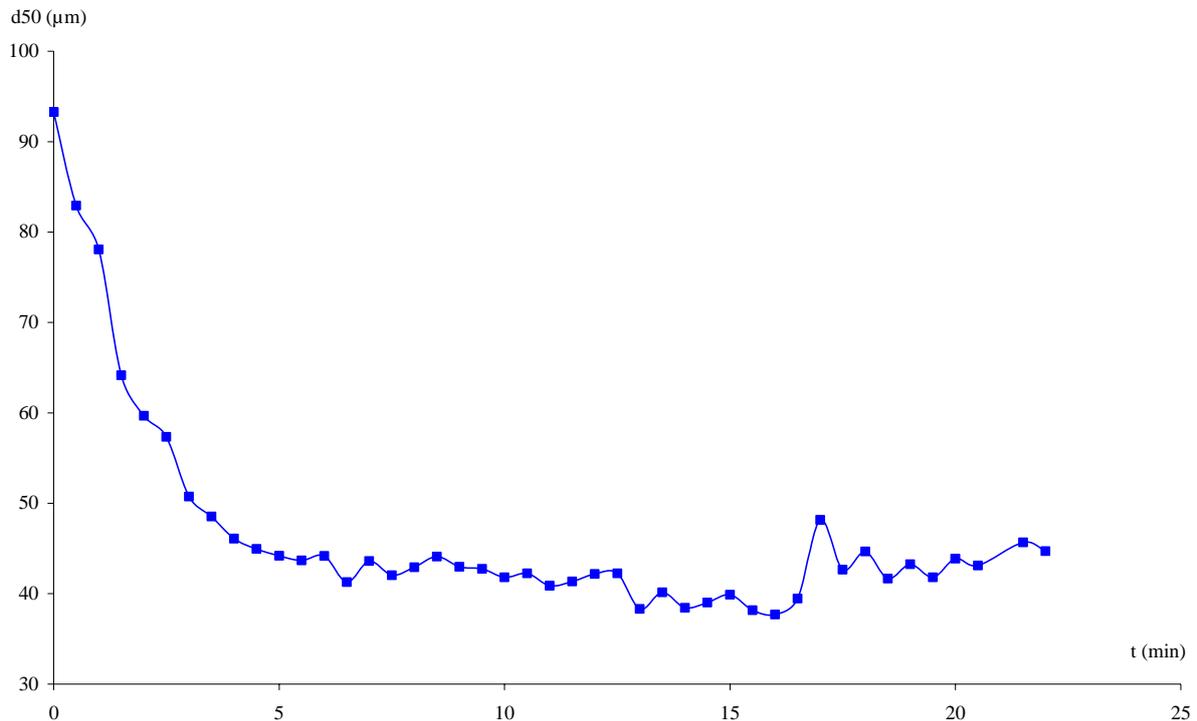


Figure 3. 8 : Evolution du diamètre moyen des particules de PAV en fonction du temps de broyage

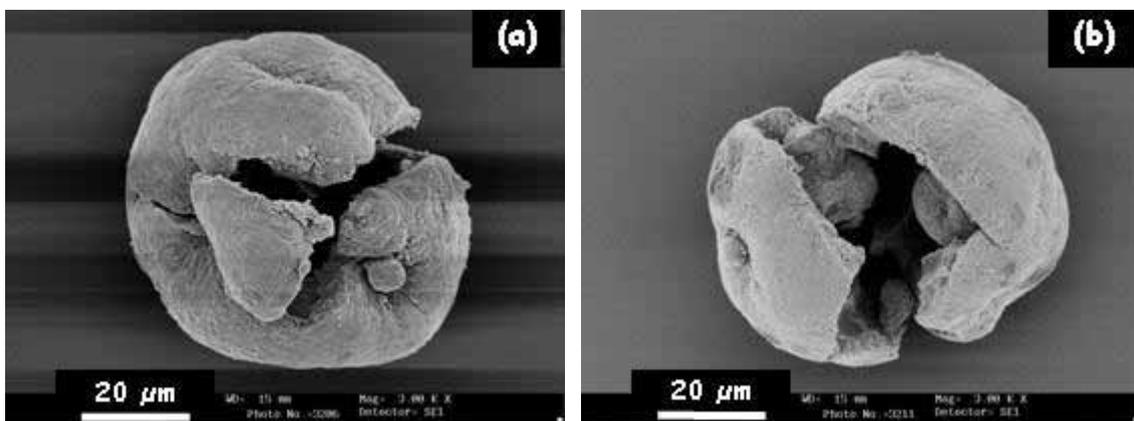


Figure 3. 9 : Etape de fragmentation des particules de PAV (a) particule fissurée, (b) particule fragmentée.

Après 2 minutes, on observe un changement de pente dans la diminution du diamètre moyen des particules. Molina-Boisseau et coll. (2002) ont montré que lors du broyage du poly (acétate de vinyle) dans un broyeur vibrant à billes, la fragmentation des particules se déroule en différentes étapes. Les particules se fissurent puis se cassent suivant la ligne de fissure pour former dans un premier temps des fragments grossiers puis des fragments de plus

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

en plus petits. L'étude basée sur la quantification des paramètres descripteurs morphologiques des particules a montré qu'au cours des premiers instants de broyage, les particules des assemblages se dissocient du fait de la fragilité des joints entre les particules. Cette hypothèse pourrait expliquer la présence de deux phases lors de la diminution du diamètre moyen des particules. Entre 0 et 2 minutes, il y aurait dislocation des grains assemblés lors du séchage. Après 2 minutes, apparaîtraient les phénomènes de fragmentation à proprement parler où l'on retrouverait les mécanismes de fissuration et de fracture

Après 3 minutes, la fragmentation se poursuit plus lentement du fait de l'apparition de phénomènes de fragmentation couplés à des phénomènes d'agglomération. La Figure 3. 10 a montre une image MEB de particules de PAV prise après 7 minutes de broyage. Elle est représentative des divers états des particules. A ce stade du traitement, certaines particules, en faible nombre, n'ont pas encore été touchées par les corps broyants (Figure 3. 10a1) alors que d'autres se fissurent (Figure 3. 10a2 et 3) ou se trouvent déjà sous la forme de fragment (Figure 3. 10a4) et de particules agglomérées (Figure 3. 10a5 et b). Ces phénomènes se poursuivent jusqu'à ce que le diamètre moyen des particules atteigne une valeur limite de l'ordre de 38  $\mu\text{m}$ . Cette notion de diamètre limite de broyage a été définie par Schönert (1988). Elle est égale à quelques dizaines de microns dans le cas du broyage de polymères et à quelques microns dans le cas du broyage de minéraux.

Puis, lorsque la majeure partie des particules a été fragmentée, les forces d'attraction interparticulaires et l'action des boulets engendrent le rapprochement des particules qui donne lieu à la naissance d'agglomérats de grandes tailles. Ce phénomène intervient après 17 minutes de broyage, la distribution granulométrique se décale légèrement vers la droite et le diamètre moyen des particules augmente. Toutefois, cette augmentation reste modérée en raison de la forte énergie apportée par le broyeur qui permet de fragmenter immédiatement les agglomérats de particules, conduisant à une oscillation du diamètre moyen des particules autour de la taille limite.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

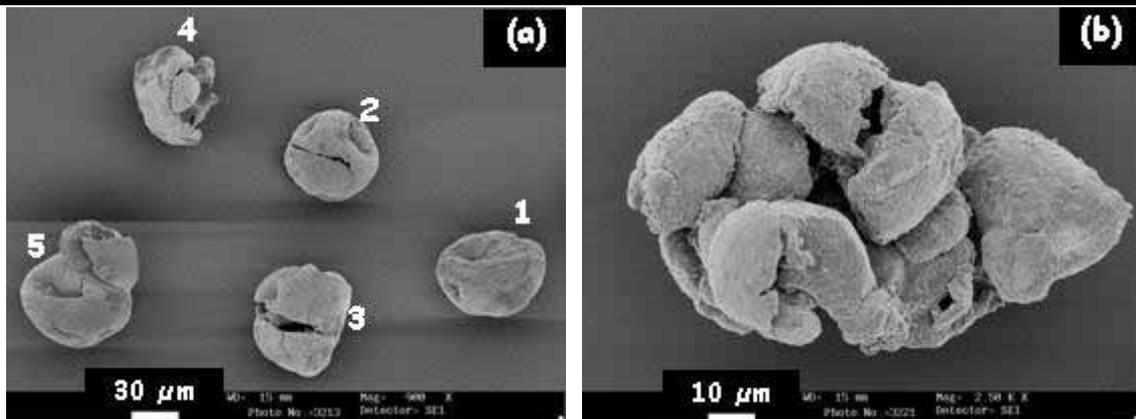


Figure 3. 10 : Différents états de fragmentation des particules de PAV. 1- particule initiale, 2- particule commençant à se fissurer, 3- fissuration plus importante, 4- fragment, 5- et (b) particules agglomérées.

La Figure 3. 11 présente l'évolution du diamètre moyen des particules au cours du temps pour trois tailles de polymère différentes :  $80 < d_{PAV} < 100 \mu m$ ,  $50 < d_{PAV} < 80 \mu m$  et  $d_{PAV} < 50 \mu m$ . Les distributions de tailles présentent des évolutions identiques à celles présentées sur la Figure 3. 7. Elles sont regroupées en annexe B.1.

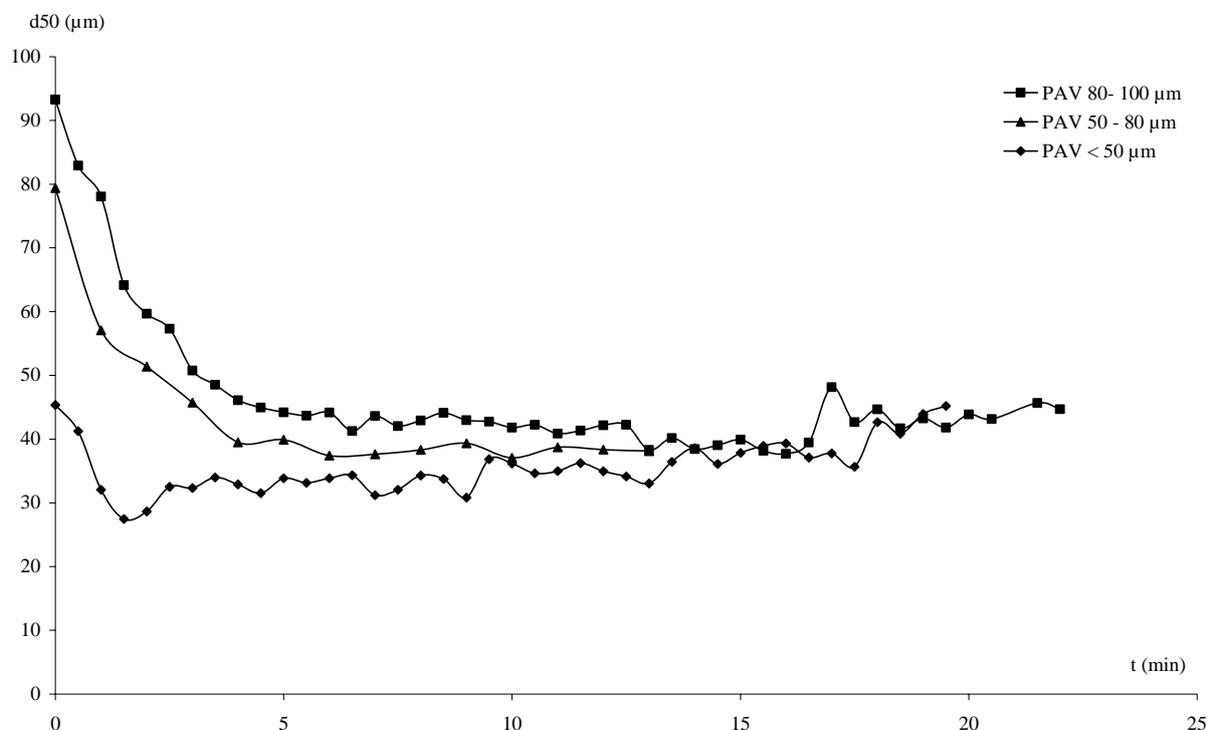


Figure 3. 11 : Evolution des diamètres moyens des particules de PAV au cours du temps.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Quelle que soit la taille initiale du polymère, le diamètre moyen évolue de manière similaire. Il apparaît une première phase de fragmentation rapide où les particules se fissurent et se fragmentent. Puis cette évolution est ralentie du fait d'une simultanéité entre les phénomènes de fragmentation et d'agglomération. Les particules atteignent ensuite leurs tailles limites de fragmentation, avant que le diamètre moyen n'augmente légèrement.

Il est à noter que plus la taille initiale des particules est faible, plus la taille limite atteinte est basse ( $d_{\text{limite coupe } < 50 \mu\text{m}} = 28 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{limite coupe } 80-50} = 38 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{limite coupe } 80-100} = 40 \mu\text{m}$ ). Ceci peut résulter d'une proportion plus faible de fines particules du fait d'une fragmentation moins importante, ce qui minimise les phénomènes d'agglomération. En fin de traitement, le diamètre final atteint est identique dans les trois cas.

### **Remarque concernant l'échantillonnage :**

*Pour chaque échantillon, la poudre a été prélevée en différents endroits de la chambre de broyage. L'échantillon ainsi obtenu est considéré comme étant représentatif de la poudre contenue dans le broyeur. En ce qui concerne la reproductibilité des manipulations, nous avons réalisé 5 fois le broyage de la coupe PAV 80-100  $\mu\text{m}$ . Pour chaque manipulation, des échantillons de poudre ont été prélevés aux mêmes temps et ont ensuite été analysés par granulométrie laser. L'écart relevé entre chaque mesure est inférieur à 2%.*

### **2.1.1.2. Broyage du carbonate de calcium.**

La Figure 3. 12 présente l'évolution de la distribution granulométrique du carbonate de calcium pour plusieurs temps de broyage dans le broyeur à billes agité.

Comme pour le polymère, lorsque la fragmentation se produit, les pics tendent à se déplacer de la droite vers la gauche, c'est-à-dire vers les petites tailles. Ce déplacement traduit une décroissance rapide du diamètre moyen des particules (Figure 3. 13). La proportion de fines particules augmente très fortement et la taille minimale de broyage est atteinte après seulement 85 secondes de traitement.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

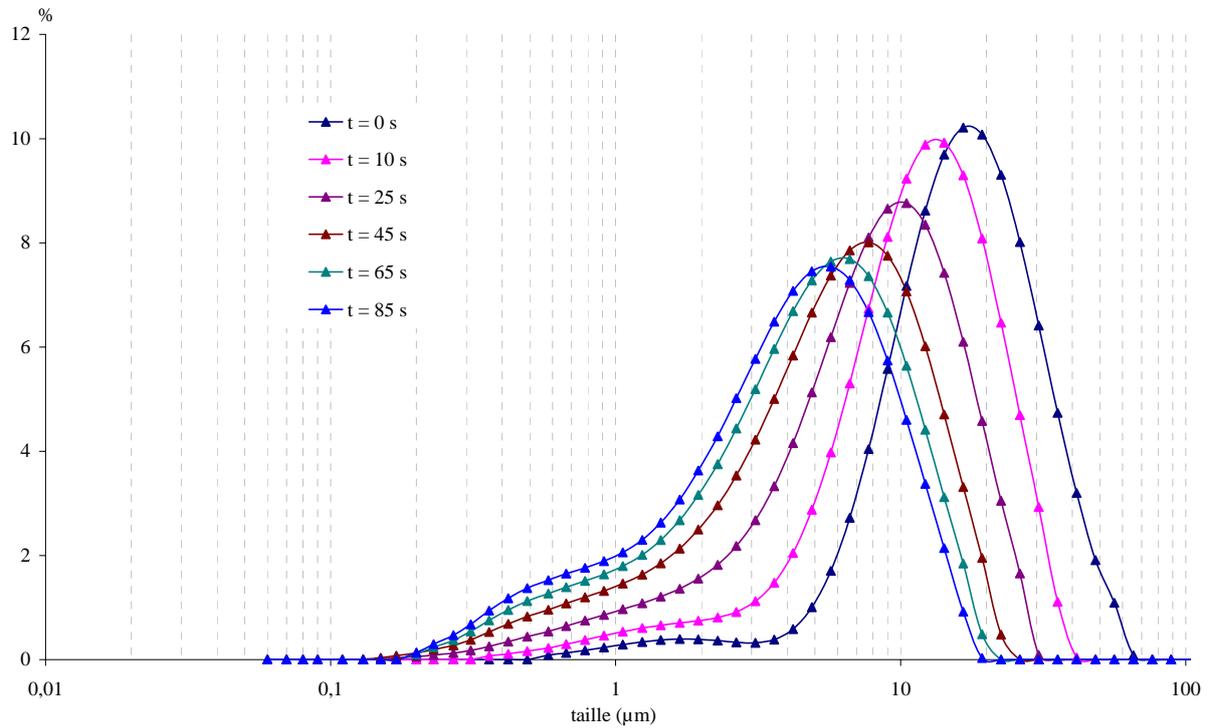


Figure 3.12 : Evolution des distributions granulométriques en fonctions du temps de broyage pour la calcite.

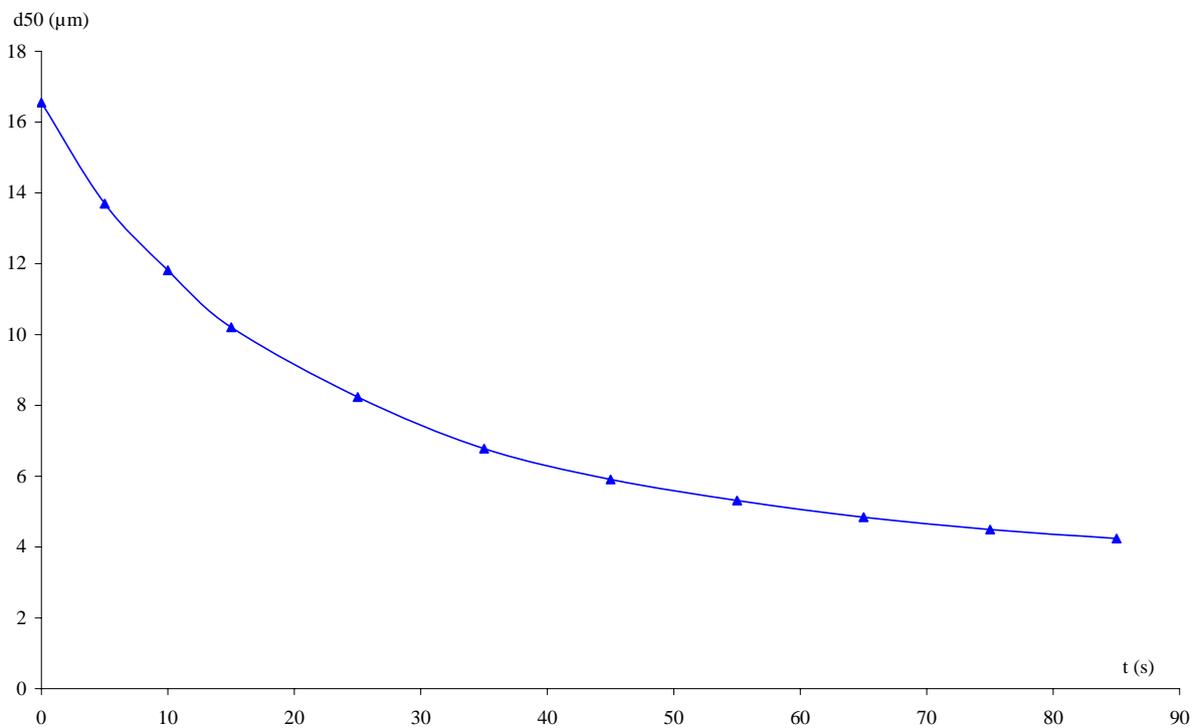


Figure 3.13 : Evolution du diamètre moyen des particules de calcite au cours du temps de broyage.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

L'expérience a dû être interrompue après 85 secondes de broyage. La production de fines particules est telle que les corps broyants sont recouverts d'une couche de carbonate de calcium agglomérée. Cette enveloppe constituée de micro fragments de particules a pour effet d'augmenter le diamètre des billes, de sorte que le volume libre dans la chambre de broyage se réduit progressivement et que les particules de calcite libres ne peuvent plus se déplacer. La probabilité pour qu'une particule se trouve piégée entre deux billes est réduite. De plus, cette couche constituée des fragments de calcite est molle, les chocs entre deux billes sont moins efficaces que lorsque les corps broyants sont propres.

Il est à noter que la fragmentation de la calcite est plus rapide que celle du PAV et que l'on atteint une taille limite de broyage inférieure.

La rapidité des phénomènes intervenant dans ce type de broyeur ne permet pas une analyse fine du broyage de la calcite. C'est pourquoi une étude réalisée à l'aide du broyeur à boulets est nécessaire pour pouvoir découpler les phénomènes et étudier les différentes étapes de fragmentation et d'agglomération.

### 2.1.2. Evolution de la taille et de la morphologie des particules co-broyées.

Dans un premier temps, nous avons réalisé trois mélanges contenant 25 % massique de carbonate de calcium et étudié l'influence de taille initiale du PAV sur l'évolution de la taille et de la morphologie des particules. La seconde partie de l'étude a consisté à faire varier la proportion de charge introduite dans le mélange. Le Tableau 3. 3 récapitule les caractéristiques des différents mélanges réalisés.

Mélange	Taille initiale du PAV	% mass. CaCO <sub>3</sub>
BBAM1	$d_{PAV} > 125 \mu\text{m}$	25
BBAM2	$80 < d_{PAV} < 100 \mu\text{m}$	25
BBAM3	$d_{PAV} < 50 \mu\text{m}$	25
BBAM4	$d_{PAV} > 125 \mu\text{m}$	20
BBAM5	$d_{PAV} > 125 \mu\text{m}$	15
BBAM6	$d_{PAV} > 125 \mu\text{m}$	10

Tableau 3. 3 : Caractéristiques des mélanges étudiés dans le broyeur à billes agité.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

2.1.2.1. Exemple d'évolution de la taille et de la morphologie des mélanges.

La poudre constituant le mélange BBAM1 a été observée au microscope électronique à balayage avant le début du broyage (Figure 3. 14). Elle est constituée de grosses particules de PAV et de petites particules de carbonate de calcium. La Figure 3. 15 présente l'évolution des distributions granulométriques de ce mélange pour quelques temps caractéristiques.

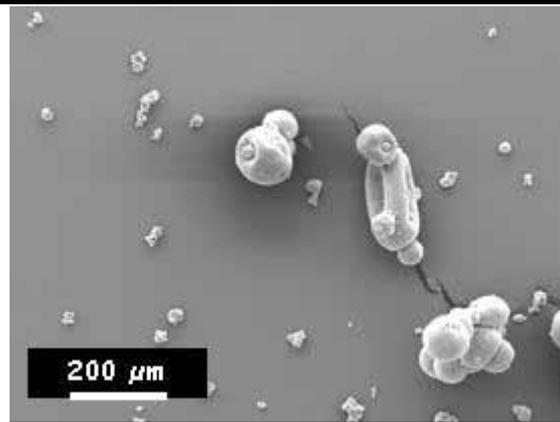


Figure 3. 14 : Image MEB des particules du mélange à  $t = 0$ .

---

Initialement, le mélange est constitué de deux pics : le premier centré sur 150 μm, correspondant aux particules de PAV, et le second, centré sur 20 μm, est relatif au carbonate de calcium.

Dès les premiers instants de broyage, le pic principal s'élargit et se déplace vers les petites tailles, indiquant que les particules de PAV se fragmentent. De plus, de par la fragmentation du carbonate de calcium, l'amplitude du pic centré autour de 20 μm se réduit et on assiste à la création de nouvelles populations dont la taille est inférieure à 10 μm. Ceci entraîne une diminution du diamètre moyen des particules (Figure 3. 16).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la production de petits fragments de carbonate de calcium est très rapide, de sorte que dès une minute, on observe une agglomération de ces fragments (Figure 3. 17), soit sur les particules de PAV (Figure 3. 17b), soit entre eux (Figure 3. 17c et d). A ce stade du broyage, nous sommes en présence d'agglomérats de fragments de carbonate de calcium et de particules de PAV sur lesquelles sont collées des fragments de carbonate de calcium.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

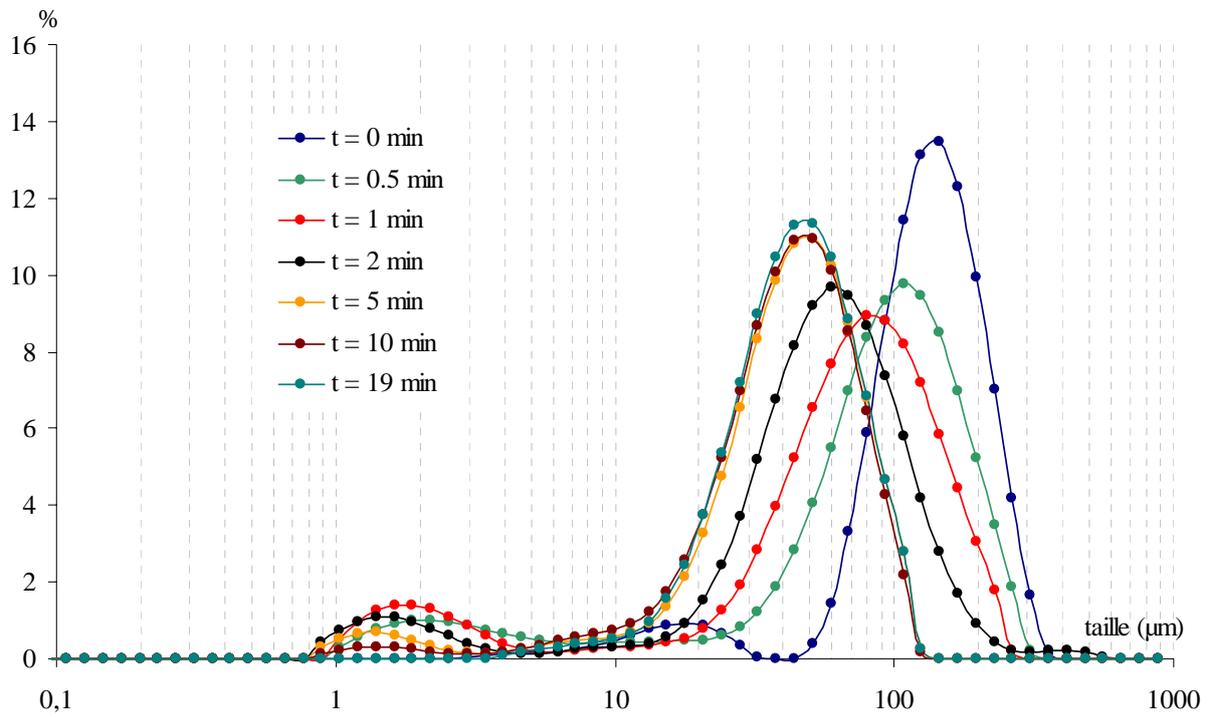


Figure 3. 15 : Evolution des distributions granulométriques du mélange BBAM1.

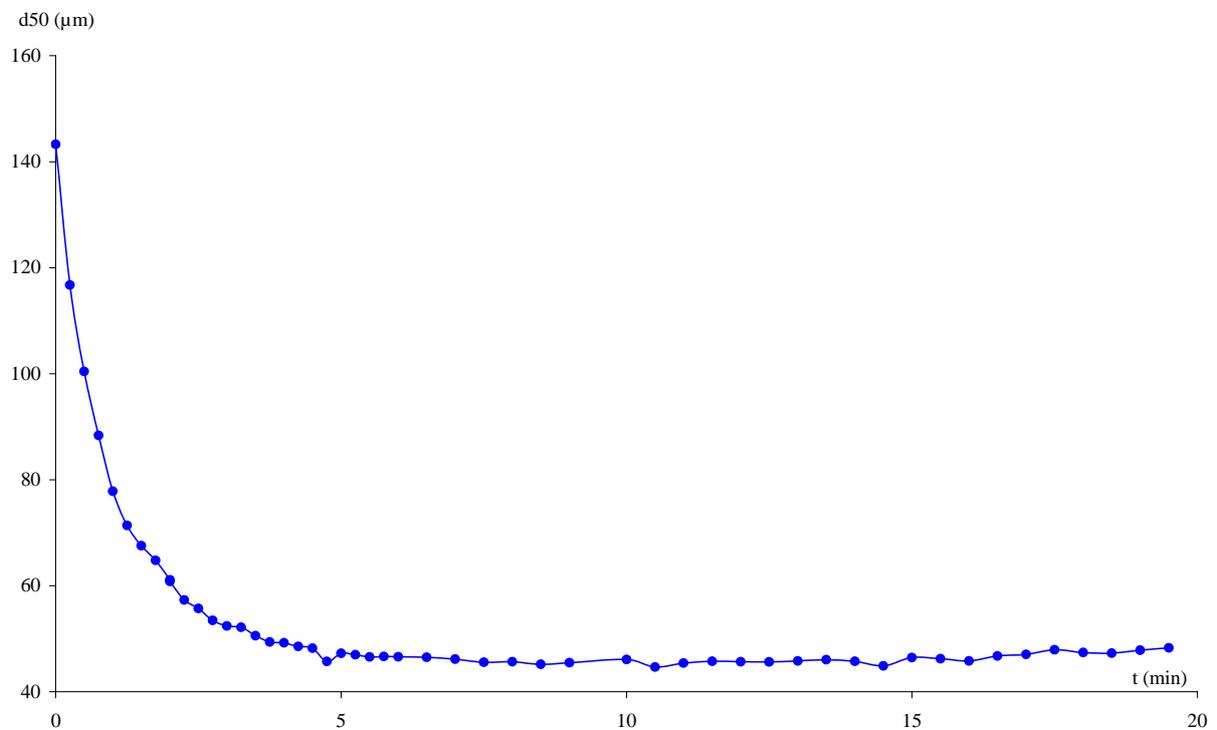


Figure 3. 16 : Evolution du diamètre moyen des particules du mélange BBAM1 en fonction du temps de broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

Progressivement, la proportion de grosses particules ( $d > 100 \mu\text{m}$ ) se réduit. Néanmoins, au-delà de cinq minutes de broyage, la fragmentation des particules de PAV n'est plus significative. Le diamètre moyen a alors atteint sa valeur limite égale à  $45 \mu\text{m}$ . Parallèlement, l'amplitude du pic observé vers  $1,5 \mu\text{m}$  diminue, ce qui tend à indiquer que les petits fragments agglomèrent.

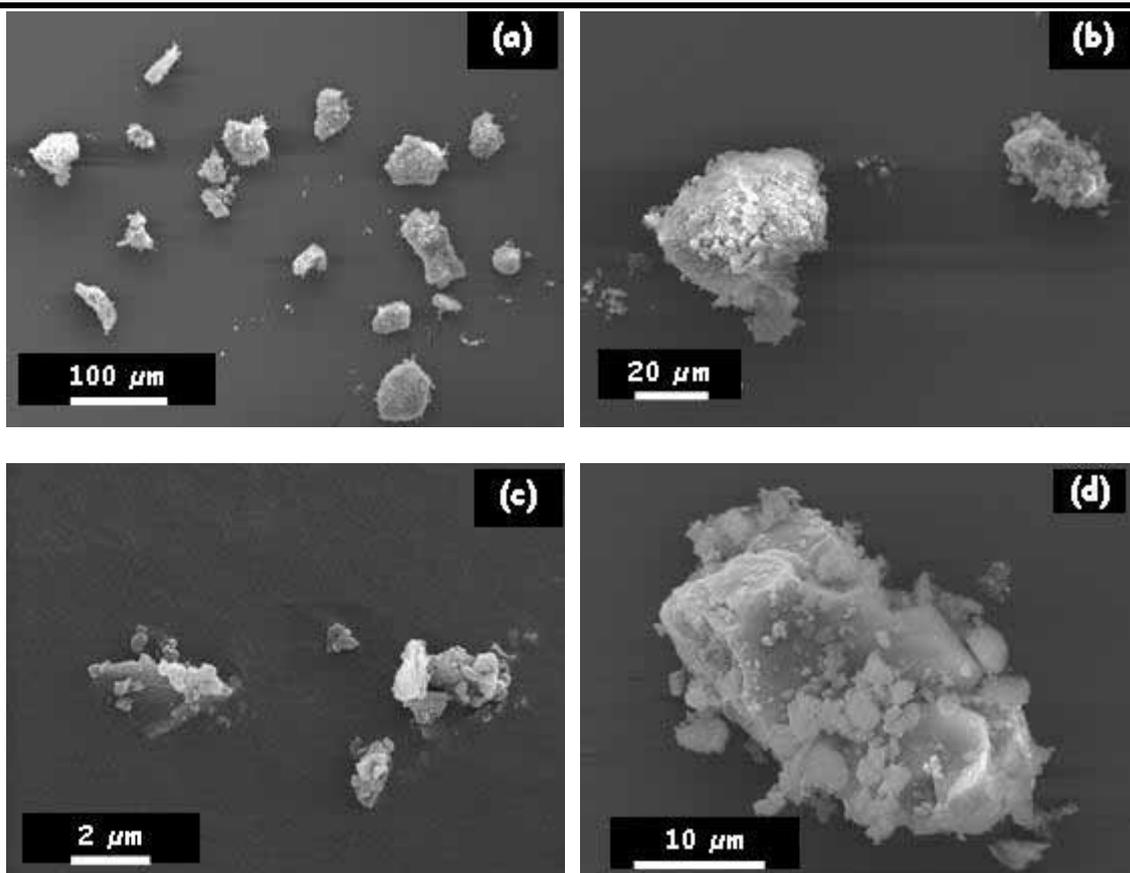


Figure 3. 17 : Evolution de la morphologie des particules après 1 minute de broyage. (a) vue d'ensemble, (b) agglomérats de PAV -  $\text{CaCO}_3$ , (c) et (d) agglomérats de carbonate de calcium

Ainsi, après 10 minutes de traitement, il ne reste plus de fragments de calcite libres dans le mélange (Figure 3. 18a), ceux-ci ayant adhéré sur les particules de polymère (Figure 3. 18b et c). Les particules de PAV sont enrobées de fragments de carbonate de calcium (Figure 3. 18c). Les Figures 3.18d, e et f présentent des agrandissements de la surface de la particule de la Figure 3. 18c. Ces agrandissements montrent que la surface de la particule est recouverte homogènement par des fragments de calcite dont le diamètre est inférieur à  $1 \mu\text{m}$ .

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

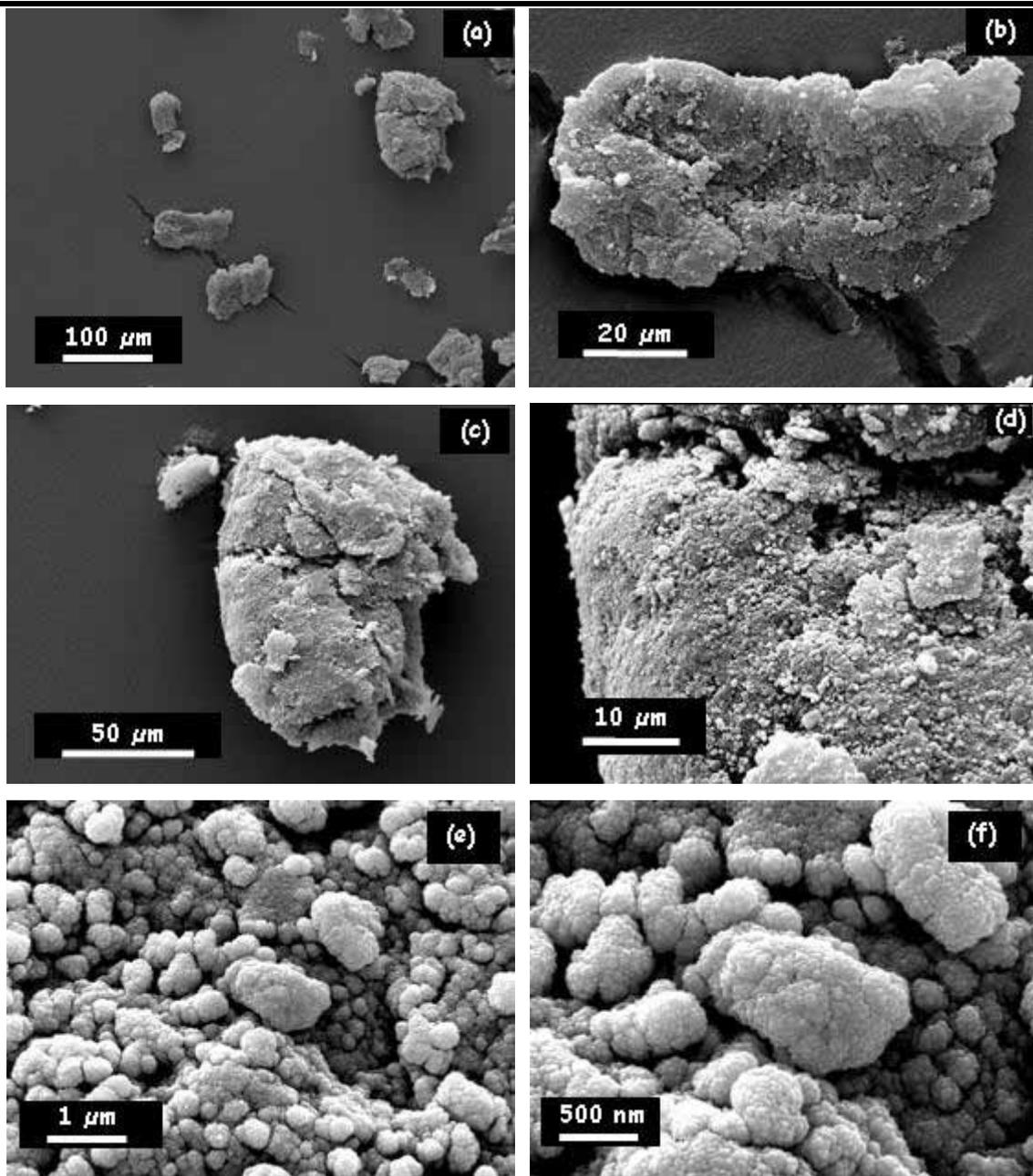


Figure 3. 18 : Images MEB des particules après 10 minutes de traitement. (a) vue d'ensemble, (b) fragment de polymère, (c) et (d) particule de PAV enrobée de  $\text{CaCO}_3$ , (e) et (f) nodules de carbonate de calcium.

Nous avons cherché à caractériser la distribution de taille de ces fragments. Pour cela, environ 200 observations de la surface des particules de PAV enrobées de carbonate de calcium ont été réalisées au microscope électronique à balayage. Ces images ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Matrox Inspector, qui a permis d'extraire, au moyen d'un seuillage

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

par niveau de gris, chaque nodule de carbonate de calcium et ainsi d'en déduire son diamètre équivalent. Les distributions de taille volumique et en nombre des nodules ont pu être reconstruites (Figure 3. 19).

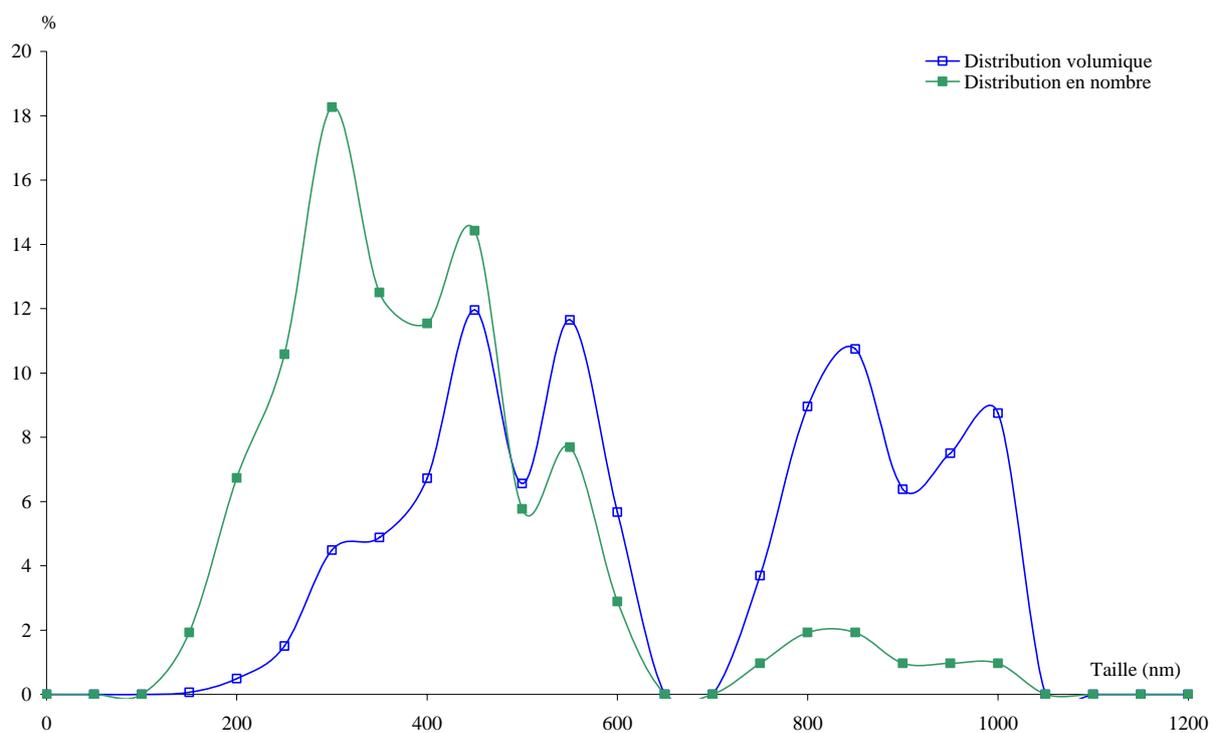


Figure 3. 19 : Distribution en nombre et en volume des nodules de carbonate de calcium à la surface des particules de PAV.

La distribution en nombre montre que le nombre de nodules dont le diamètre est inférieur à 600 nm est très important. Le diamètre moyen en nombre de ces nodules est égal à 350 nm. En ce qui concerne la distribution en volume, le diamètre moyen des nodules a été calculé égal à 575 nm. Ce diamètre est proche des diamètres atteints lors du broyage de la calcite en voie humide [Garcia et coll. (2003)]. Par contre, ainsi que nous avons pu le constater, le diamètre limite de broyage en voie sèche de la calcite atteint dans le broyeur à billes agité n'est que de l'ordre de 4  $\mu$ m.

La comparaison des Figures 3. 17 et 3. 18 montre que les fragments de calcite continuent à se fragmenter lorsqu'ils sont collés à la surface des particules de polymère. Ainsi, le co-broyage permet d'atteindre une taille de fragments de charge bien plus petite que celle atteinte lors du broyage du produit seul.

### Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

La poursuite du traitement conduit à une agglomération des particules de PAV recouvertes de calcite (Figure 3. 20). On produit alors un matériau composite dont la charge possède une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

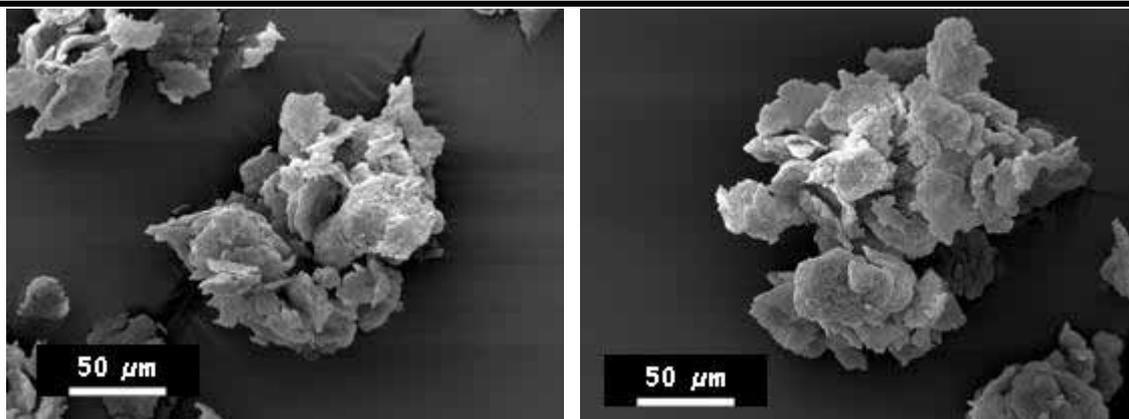


Figure 3. 20 : Images MEB des particules agglomérées après 14 minutes de broyage.

---

#### 2.1.2.2. Influence de la taille initiale du PAV.

Nous avons représenté sur la Figure 3. 21 l'évolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps de broyage pour les mélanges BBAM1 à BBAM3 constitués de particules de PAV de tailles différentes.

Les trois courbes présentent la même allure. Toutefois, la diminution du diamètre moyen des particules durant les premiers instants de broyage est très peu marquée dans le cas du mélange BBAM3, car le diamètre initial des particules est très proche de la valeur du diamètre limite de broyage.

Après 5 minutes, la taille limite de fragmentation est atteinte quel que soit le mélange étudié. Toutefois, les valeurs des diamètres limites obtenues sont différentes. Ainsi, pour le mélange BBAM1 le diamètre limite atteint est égal à 45  $\mu\text{m}$ , alors qu'il est de 34  $\mu\text{m}$  pour le mélange BBAM2 et de 28  $\mu\text{m}$  pour le mélange BBAM3. L'utilisation d'une taille initiale de polymère plus ou moins petite conditionnera donc la taille finale du matériau composite.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

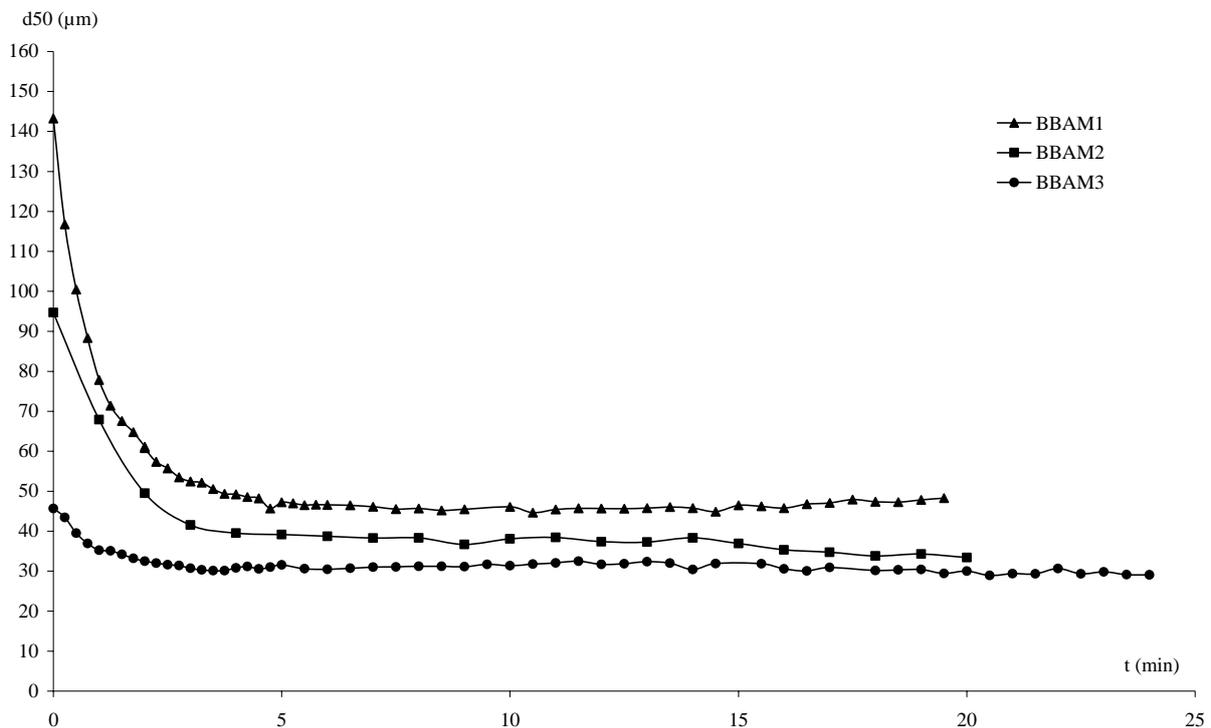


Figure 3. 21 : Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps de broyage pour trois mélanges PAV – calcite.

### 2.1.2.3. Influence de la proportion de charge introduite.

Nous avons réalisé des mélanges contenant différentes proportions de carbonate de calcium. La Figure 3. 22 présente les évolutions du diamètre moyen des particules pour les quatre mélanges.

L'évolution du diamètre moyen est semblable quelle que soit la proportion de charge introduite. Les mêmes phénomènes décrits dans le paragraphe précédent sont retrouvés.

Par contre, lorsque la proportion de charge est de 10%, l'évolution du diamètre moyen des particules présente différentes étapes. La Figure 3. 23 montre l'évolution des distributions granulométriques pour des temps caractéristiques. Au cours de la première minute de broyage, le pic principal se déplace de la droite vers la gauche conduisant à une diminution du diamètre moyen des particules. Après 2 minutes, de nouvelles populations de particules apparaissent vers les plus grandes tailles. En effet, si la première étape d'agglomération des fragments de carbonate de calcium à la surface des particules de PAV se déroule comme précédemment (Figure 3. 24a), la proportion de carbonate de calcium introduite n'est

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

toutefois pas suffisante pour recouvrir la totalité de la surface des particules de PAV et limiter l'agglomération de certaines particules entre elles (Figure 3. 24b).

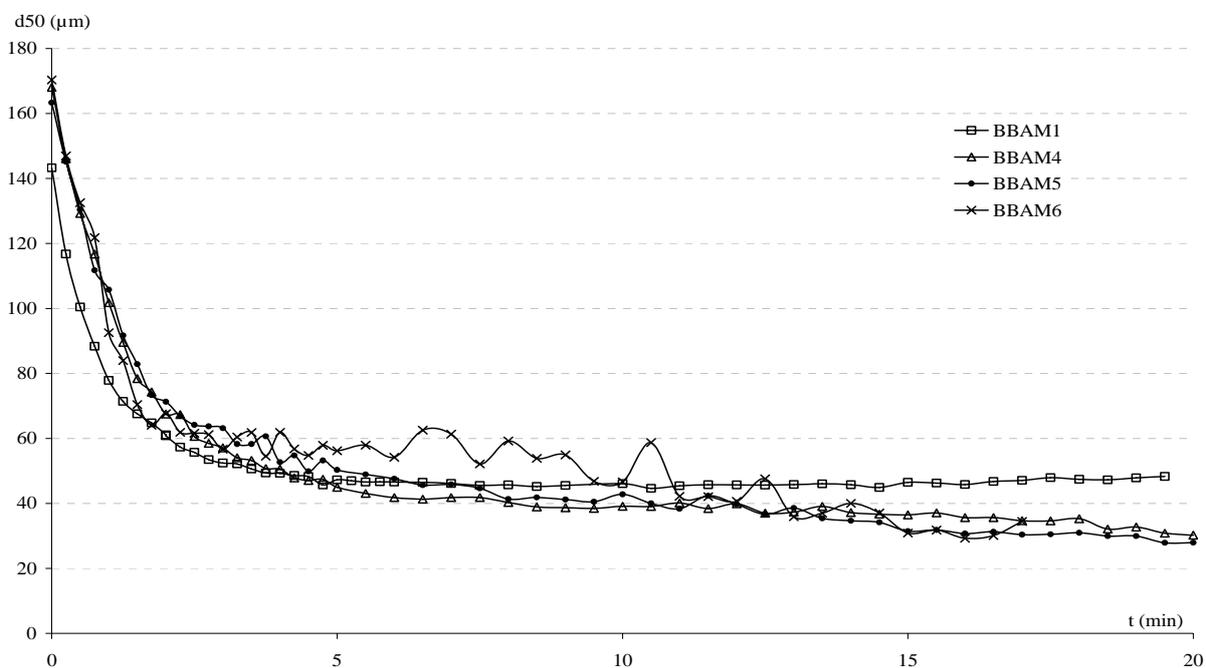


Figure 3. 22 : Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps de broyage pour les quatre mélanges.

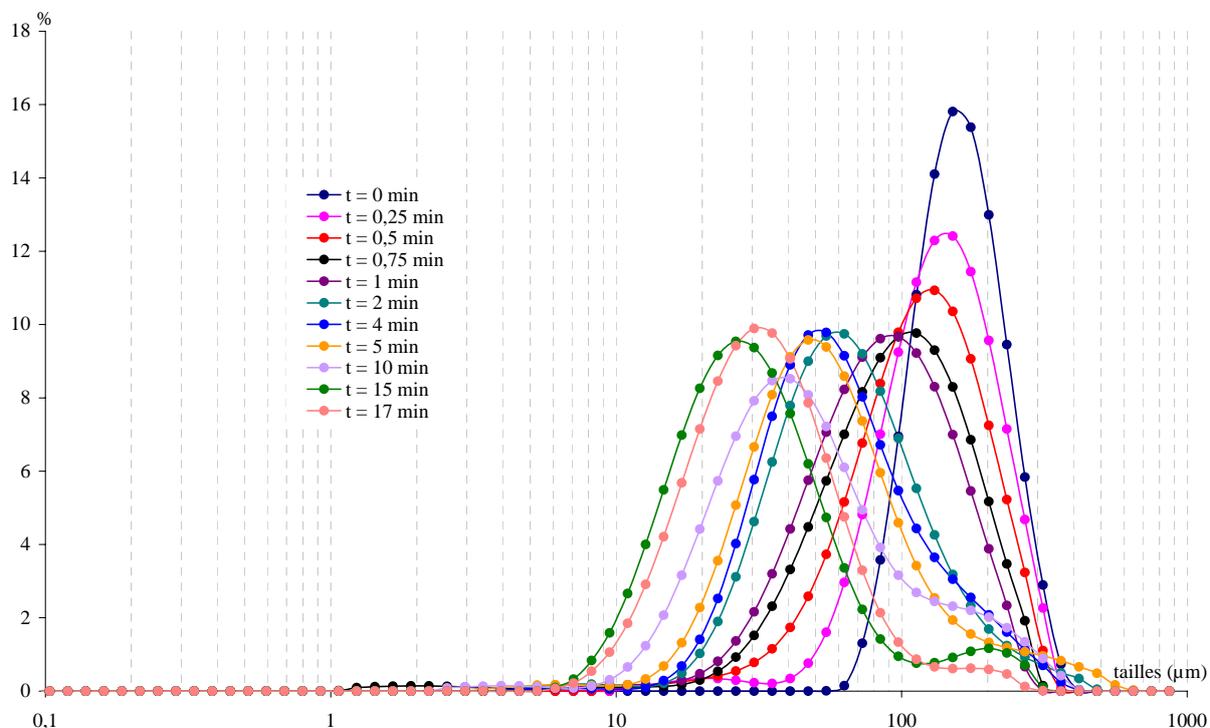


Figure 3. 23 : Evolution de la distribution granulométrique du mélange BBAM6.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

On observe alors des oscillations du diamètre moyen consécutives à une alternance de formation d'agglomérats et de destruction de ceux-ci sous l'effet de la forte contrainte imposée par le broyeur. Le diamètre atteint en fin de manipulation est identique à celui obtenu pour les trois autres proportions.

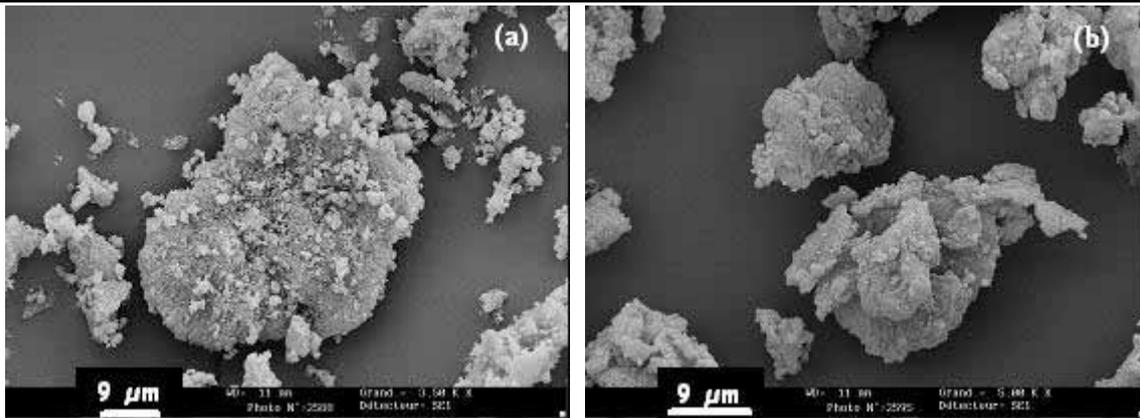


Figure 3. 24 : Evolution de la morphologie des particules du mélange contenant 10 % massique de  $\text{CaCO}_3$ . (a)  $t = 2$  min et (b)  $t = 5$  minutes.

#### 2.1.2.4. Synthèse des résultats obtenus dans le broyeur à billes agité.

Cette étude s'est divisée en deux étapes. La première a consisté à broyer le polymère et la charge séparément de façon à identifier les mécanismes de fragmentation. Ce travail, basé sur l'observation des distributions granulométriques au cours du temps et sur des observations des particules, au microscope électronique à balayage, a montré que les phénomènes de fragmentation et d'agglomération survenaient simultanément dès les premiers instants de broyage. En outre la calcite se fragmente plus rapidement que le PAV et ses fragments atteignent une taille limite plus faible.

La seconde partie de l'étude a consisté à co-broyer le polymère et la charge. Deux paramètres opératoires ont été étudiés : l'influence de la taille du polymère de départ et la proportion de charge introduite. Pour une proportion de charge donnée, la taille du polymère de départ n'a pas d'influence sur le comportement granulométrique du mélange, seule la taille finale du matériau composite sera affectée. Par contre, la proportion de charge introduite dans le mélange a une influence sur le comportement granulométrique de celui-ci. En effet, si cette

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

proportion est trop faible, une alternance entre phénomènes de fragmentation et d'agglomération se produit.

Le broyeur à billes agité permet d'obtenir des poudres de matériaux composites par co-broyage en un temps relativement réduit (une vingtaine de minutes). Néanmoins, compte tenu de la vitesse avec laquelle se déroule les phénomènes intervenant au cours du co-broyage, du fait d'une énergie importante apportée par le broyeur, nous avons observé une agglomération des fragments de carbonate de calcium sur le PAV dès la première minute de traitement, de sorte qu'il n'a pas été possible d'identifier et d'analyser les différentes étapes conduisant à cet état.

### **2.2. Mécanismes de fragmentation dans le broyeur à boulets.**

Le broyeur à boulets étant moins énergétique que le broyeur à billes agité, cette partie du mémoire est destinée à étudier d'une part les premières étapes de constitution du matériau composite et, d'autre part, à détailler davantage les phénomènes intermédiaires de fabrication du matériau.

#### **2.2.1. Evolution de la taille et de la morphologie des particules broyées séparément.**

##### **2.2.1.1. Broyage du poly (acétate de vinyle).**

Nous avons réalisé le broyage des différentes coupes du poly (acétate de vinyle). L'évolution des distributions granulométriques en fonction du temps de broyage pour la coupe 80 - 100  $\mu\text{m}$  est présentée sur la Figure 3. 25. Les évolutions obtenues pour les autres coupes sont similaires et présentées en annexe B. 2.

Identiquement à ce qui a été observé dans le broyeur à billes agité, les distributions granulométriques se décalent de la droite vers la gauche conduisant à la formation de nouvelles populations de particules vers les petites tailles et à la diminution du diamètre moyen (Figure 3. 26). La diminution est rapide dans un premier temps (jusqu'à 15 minutes) puis plus lente. Comme nous l'avons vu précédemment, les particules de poly (acétate de vinyle) se disloquent, dans un premier temps, du fait de la fragilité des joints interparticulaires. Puis après 15 minutes de traitement, les particules se fissurent et se fragmentent.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

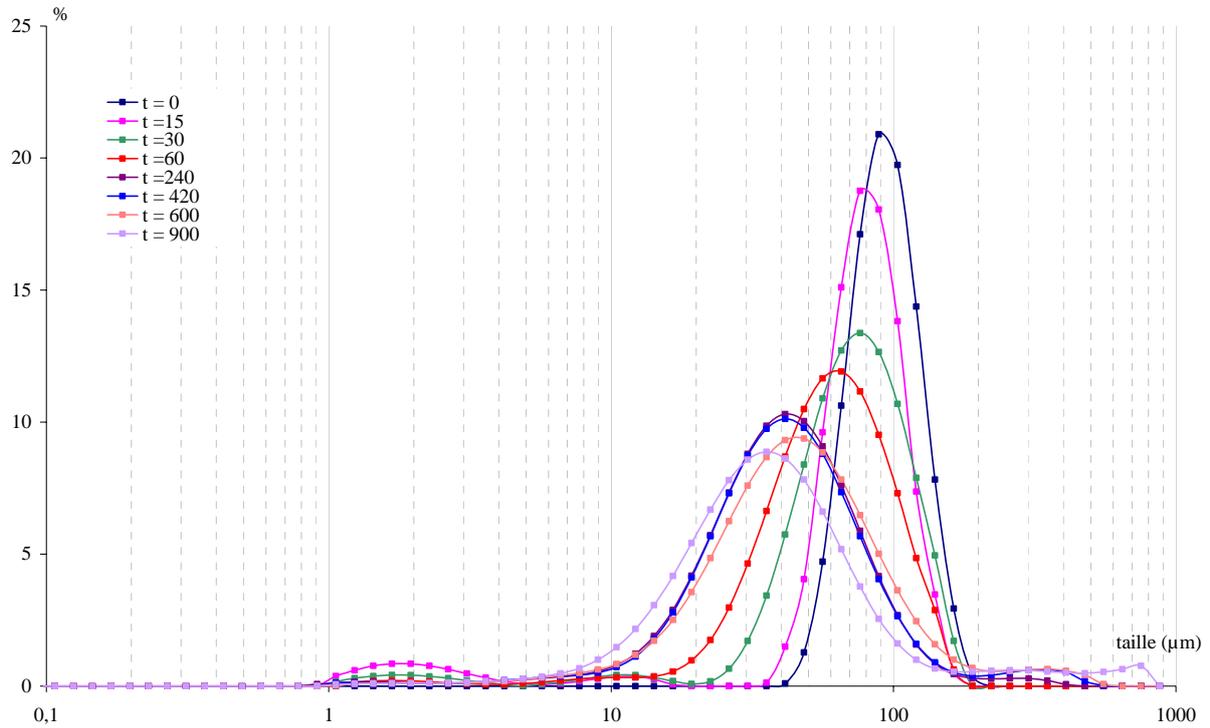


Figure 3. 25 : Evolution de la distribution granulométrique en fonction du temps de broyage pour le poly (acétate de vinyle) de coupe 80 – 100 µm.

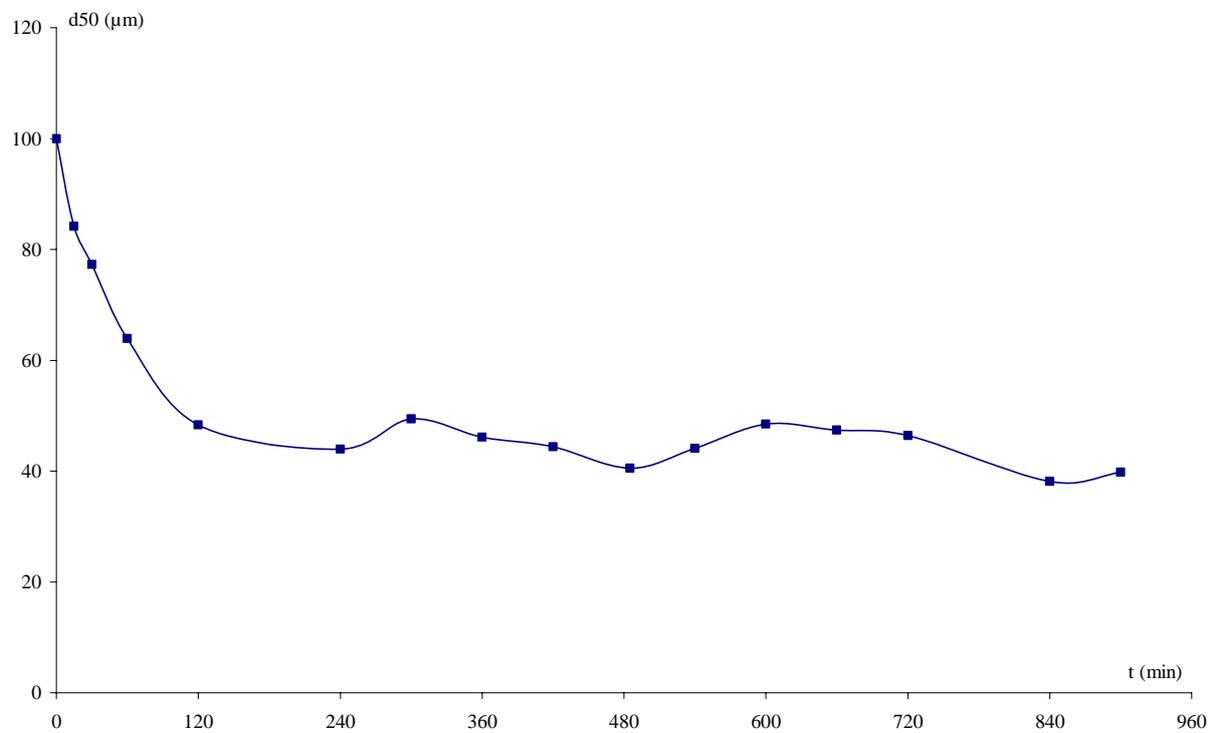


Figure 3. 26 : Evolution du diamètre moyen des particules de PAV 80 - 100 µm en fonction du temps de broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

Après 120 minutes, les particules ont atteint leur diamètre limite de fragmentation ( $d_{\text{limite}} = 38 \mu\text{m}$ ). Cette valeur est identique à celle obtenue dans le broyeur à billes agité. On assiste ensuite à une alternance de phénomènes de fragmentation et d'agglomération conduisant à une oscillation du diamètre moyen des particules autour de la taille limite. Les mêmes évolutions ont été observées avec les trois autres coupes granulométriques (Figure 3. 27).

La morphologie des particules au cours du broyage est également identique à celle observée dans le broyeur à billes agité.

Les mécanismes de fragmentation ainsi que la morphologie des particules restent identiques dans les deux broyeurs. Toutefois, le temps de manipulation est nettement plus important dans le broyeur à boulets.

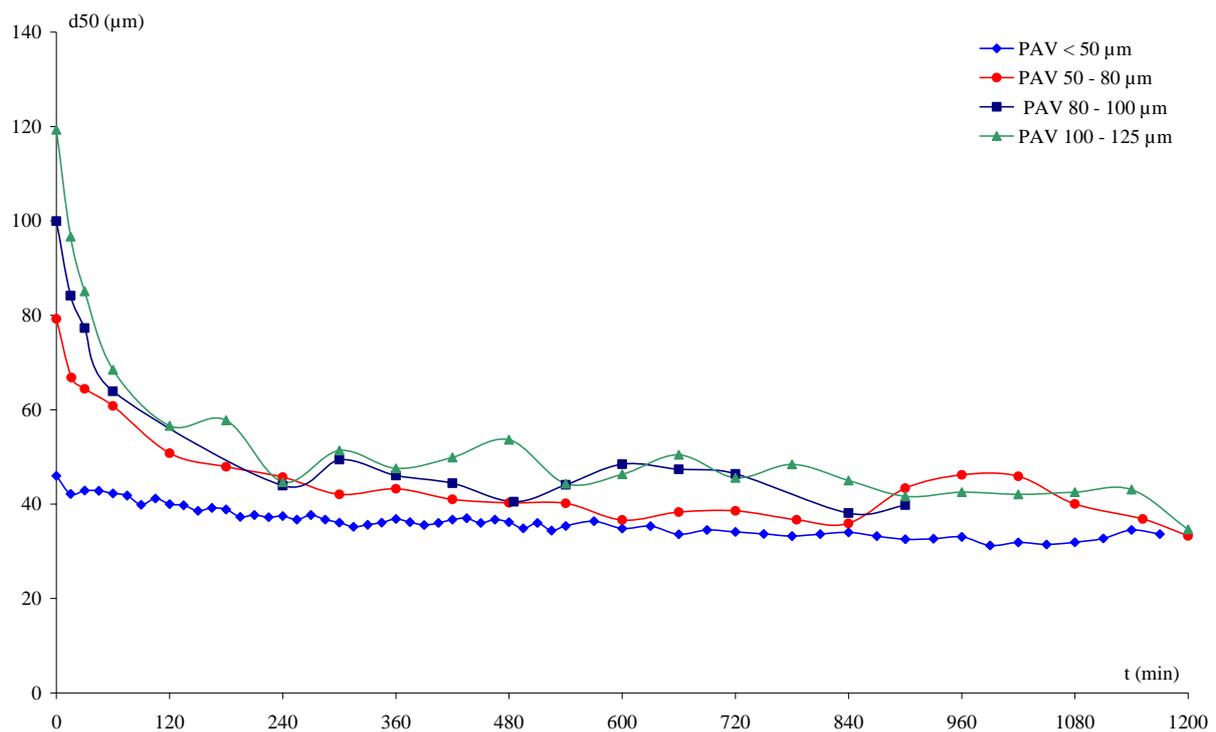


Figure 3. 27 : Evolution du diamètre moyen des particules de PAV en fonction du temps de broyage pour différentes classes granulométriques.

### 2.2.1.2. Broyage du carbonate de calcium.

Les Figures 3. 28 et 3. 29 présentent les évolutions des distributions granulométriques et du diamètre moyen des particules de carbonate de calcium en fonction du temps de broyage. Les phénomènes de fragmentation et d'agglomération apparaissent plus lentement dans le broyeur à boulets, il est ainsi possible de commenter davantage les résultats contrairement à ce qui a été effectué dans le broyeur à billes agité.

Comme pour le polymère, lorsque la fragmentation se produit, les pics tendent à se déplacer de la droite vers la gauche, c'est-à-dire vers les petites tailles. Ce déplacement se traduit par une décroissance rapide du diamètre moyen des particules pendant les 90 premières minutes, puis plus lente pour atteindre un diamètre limite de 3,3  $\mu\text{m}$  après 240 minutes. Dès les premiers instants de broyage, les plus grosses particules se fragmentent (Figure 3. 30a), et les cristaux unitaires constituant les particules se dissocient (Figure 3. 30b, c et d). Parallèlement, l'action des boulets sur les cristaux unitaires de calcite entraîne leurs fissuration (Figure 3. 30b et c). Les angles fragiles s'émousent (Figure 3. 30d), provoquant la formation de micro fragments qui se collent sur les surfaces planes (Figure 3. 30c et d) arrondissant ainsi plus ou moins les particules.

Les phénomènes de fragmentation et d'agglomération se poursuivent et s'amplifient. Après 70 minutes de traitement, la production de micro fragments est très importante, favorisant les phénomènes d'agglomération. Les plus grosses particules possédant des surfaces planes encore libres se trouvent enrobées par les petits fragments (Figure 3. 30e et f). Les agglomérats de calcite sont constitués d'un noyau composé d'un cristal unitaire et de micro fragments, provenant de la fissuration et de l'érosion des cristaux unitaires et collés à sa surface.

Puis, les phénomènes d'agglomération et de fragmentation alternent, le diamètre moyen des particules oscille autour d'une valeur moyenne. Après 240 minutes de broyage, les particules ont atteint leur diamètre limite de fragmentation qui est égal à 3,3  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est plus faible que celle obtenue dans le broyeur à billes agité. Effectivement, la rapidité du broyage dans ce dernier, de part l'énergie apportée par l'agitateur, favorise les phénomènes d'agglomération et ne permet donc pas de diminuer davantage la taille des particules. Toutefois, les valeurs des diamètres limites concordent avec celles proposées par Schönert (1988).

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

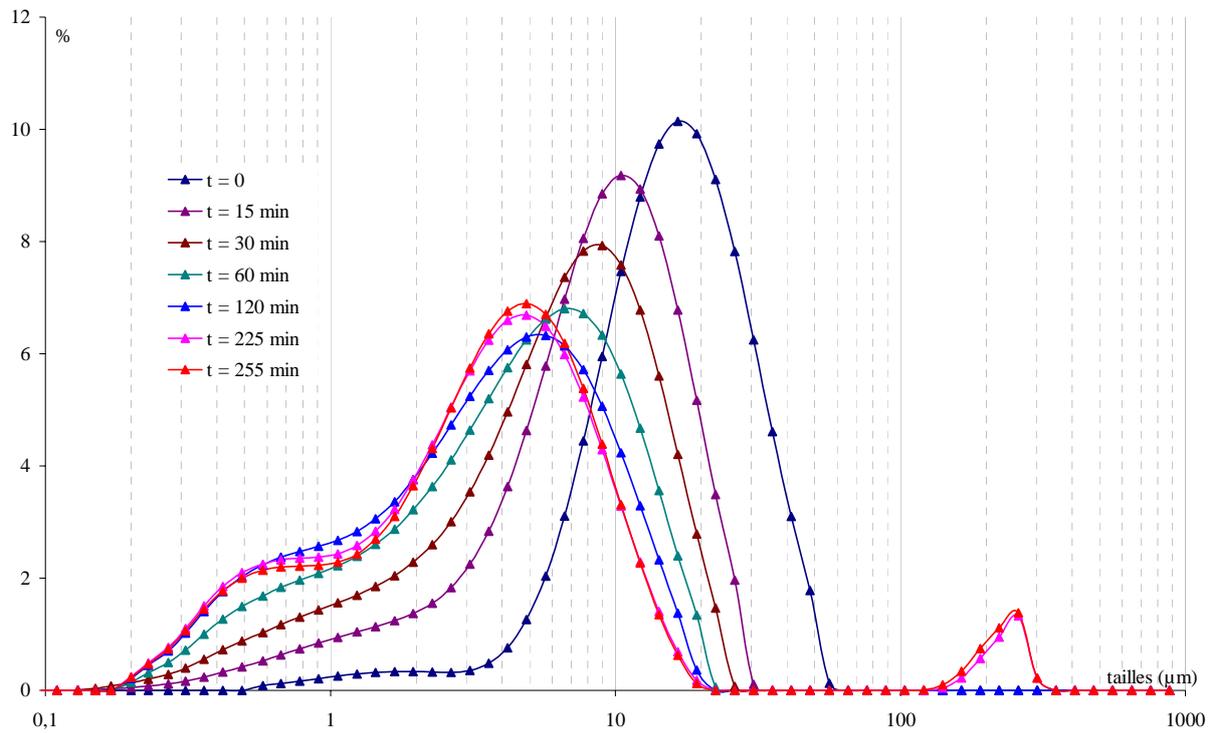


Figure 3. 28 : Evolution des distributions granulométriques du carbonate de calcium en fonction du temps de broyage.

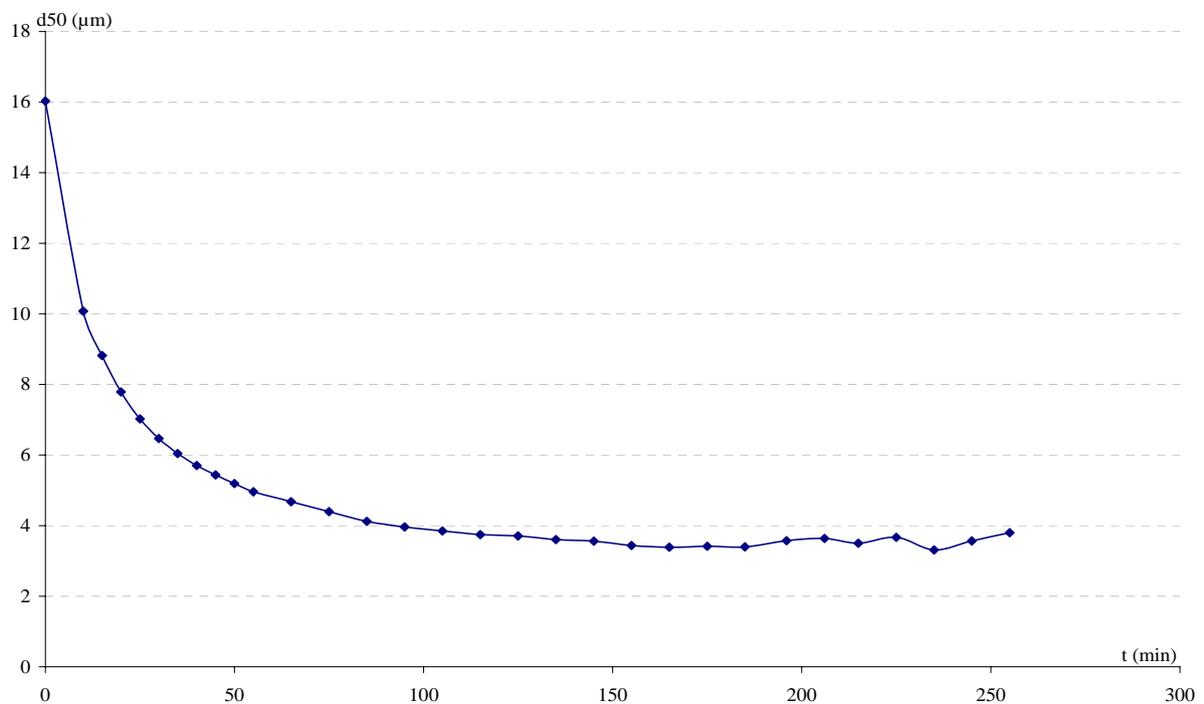


Figure 3. 29 : Evolution du diamètre moyen des particules de carbonate de calcium en fonction du temps de broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

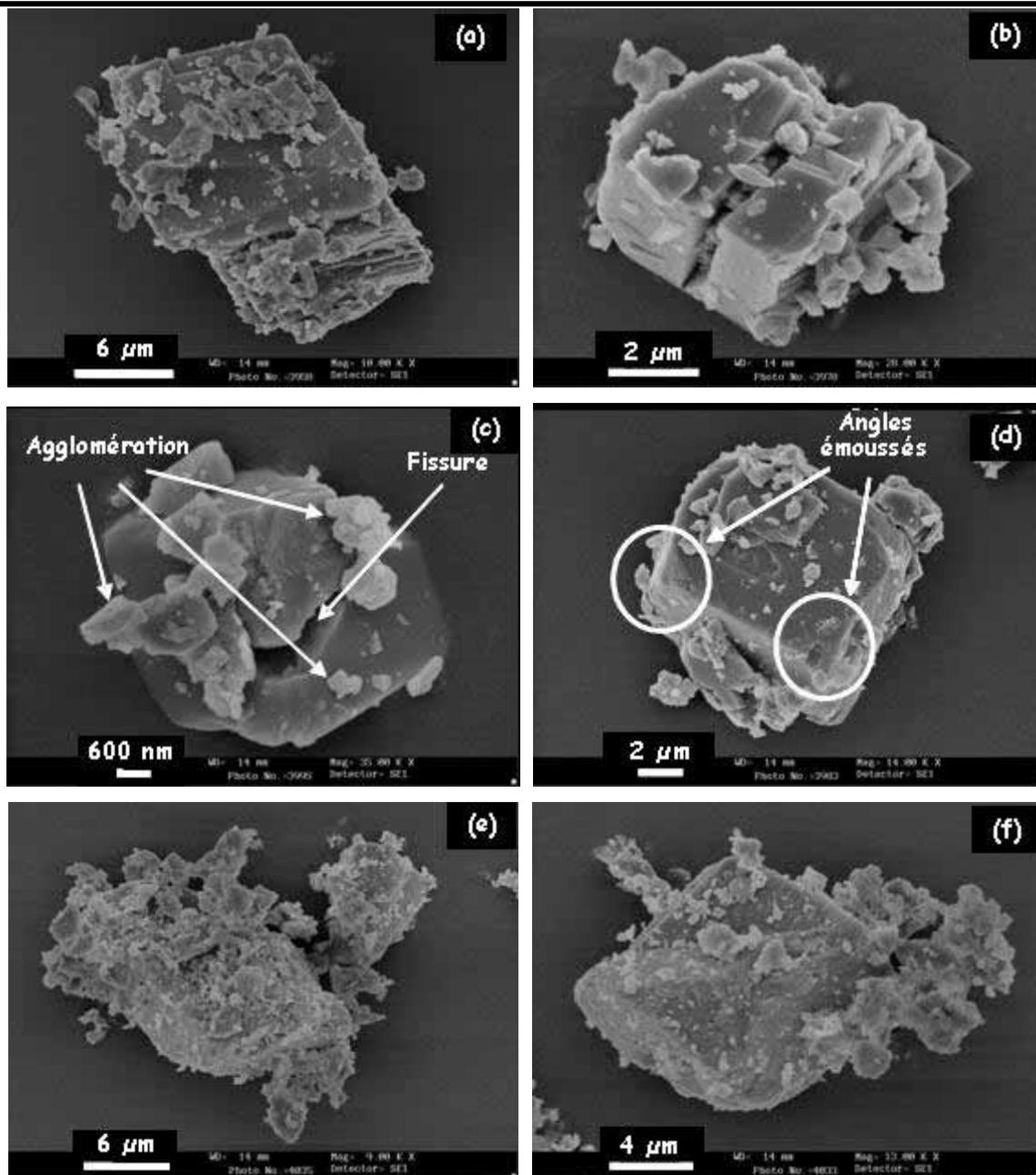


Figure 3. 30 : Evolution de la morphologie des particules de calcite. (a), (b), (c), (d)  $t = 15$  min, (e) et (f)  $t = 70$  minutes.

Le nombre de petites particules est suffisant pour favoriser l'agglomération (Figure 3. 31). Ainsi, on voit apparaître une population de particules de taille supérieure à  $100 \mu\text{m}$  correspondant à des agglomérats de carbonate de calcium. Le diamètre moyen des particules augmente alors légèrement.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

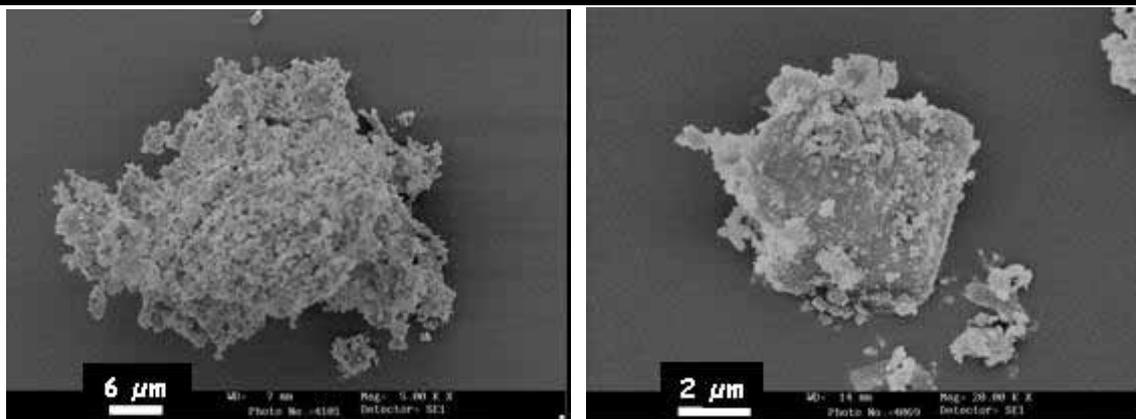


Figure 3. 31 : Particules de carbonate de calcium après 255 minutes de broyage.

### 2.2.1.3. Comparaison des résultats obtenus dans les deux broyeurs lors du broyage des produits réalisé séparément.

Pour les deux produits, les mécanismes de fragmentation dans les deux broyeurs sont identiques.

Dans le cas du polymère, la totalité des phénomènes intervient en une vingtaine de minutes dans le broyeur à billes agité alors qu'ils nécessitent plusieurs dizaines d'heures dans le broyeur à boulets. Toutefois, les diamètres limites atteints en fin de manipulations sont très proches.

En ce qui concerne le carbonate de calcium, après 85 secondes de traitement dans le broyeur à billes agité, la quantité de fines particules est telle que les fragments agglomèrent sur les corps broyants, empêchant la poursuite de l'expérience. Le diamètre minimal atteint dans le broyeur est de l'ordre de  $4,2 \mu\text{m}$ , alors qu'après 240 minutes dans le broyeur à boulets, les particules agglomèrent entre elles, produisant des agglomérats de taille supérieure à  $100 \mu\text{m}$ . Le diamètre minimal de broyage atteint dans ce type de broyeur est de  $3,2 \mu\text{m}$ , soit  $1 \mu\text{m}$  de moins que dans le broyeur à billes agité. Néanmoins, le temps pour atteindre ce diamètre est 100 fois plus important dans le broyeur à boulets par rapport à l'utilisation d'un broyeur à billes agité.

En conclusion, quel que soit le produit utilisé, les phénomènes apparaissent plus rapidement dans le broyeur à billes agité. Toutefois, ceux-ci sont souvent masqués car couplés à d'autres phénomènes. L'utilisation de deux broyeurs dissipant des énergies différentes

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

apparaît comme une bonne alternative pour découpler les phénomènes. Les légères différences observées sur les tailles limites de broyage sont liées aux conséquences sur l'agglomération, des énergies dissipées par les deux broyeurs.

### **2.2.2. Evolution de la taille et de la morphologie lors du co-broyage des particules.**

Au cours du premier travail réalisé avec le broyeur à billes agité, nous avons pu mettre en évidence les mécanismes de synthèse des matériaux composites. Toutefois, dans ce type de broyeur, la vitesse de rotation est telle que le temps de traitement est très court (de l'ordre de quelques dizaines de minutes). Les divers phénomènes responsables de la formation des matériaux ont alors lieu simultanément et certains phénomènes se trouvent masqués de part la trop forte énergie apportée par le broyeur. Ainsi, l'utilisation du broyeur à boulets fonctionnant en voie sèche permet de travailler avec des énergies de fragmentation bien inférieures à celle rencontrée dans le broyeur à billes agité et donc de réduire la vitesse des divers phénomènes apparaissant. Néanmoins, au vu des résultats précédents, et des temps de manipulations engendrés par la faible énergie du broyeur, nous avons restreint le nombre de paramètres étudiés à la seule influence de la taille initiale du polymère sur l'évolution du diamètre moyen des particules. La proportion de charge introduite dans le mélange a été fixée à 25 % massique. Nous verrons par la suite que ce pourcentage correspond au pourcentage minimum de charge à introduire dans un simple mélange pour observer une amélioration des propriétés mécaniques.

Cinq mélanges, à partir des différentes coupes granulométriques, contenant 25 % massique de carbonate de calcium ont été réalisés. La Figure 3. 32 présente les évolutions du diamètre moyen des particules pour les cinq mélanges étudiés.

Si l'on ne tient pas compte de la dimension temps, les allures des courbes sont identiques à celles obtenues dans le broyeur à billes agité. Toutefois, dans le cas du mélange réalisé avec le plus petit PAV, la production de fines particules engendre une agglomération légèrement plus importante que celle obtenue pour le même mélange dans le broyeur à billes agité, ce qui se traduit par une augmentation du diamètre limite des particules. Ceci provient certainement de l'énergie moindre apportée par le broyeur à boulets, qui ne permet pas de casser les agglomérats de manière aussi efficace que dans le broyeur à billes agité.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

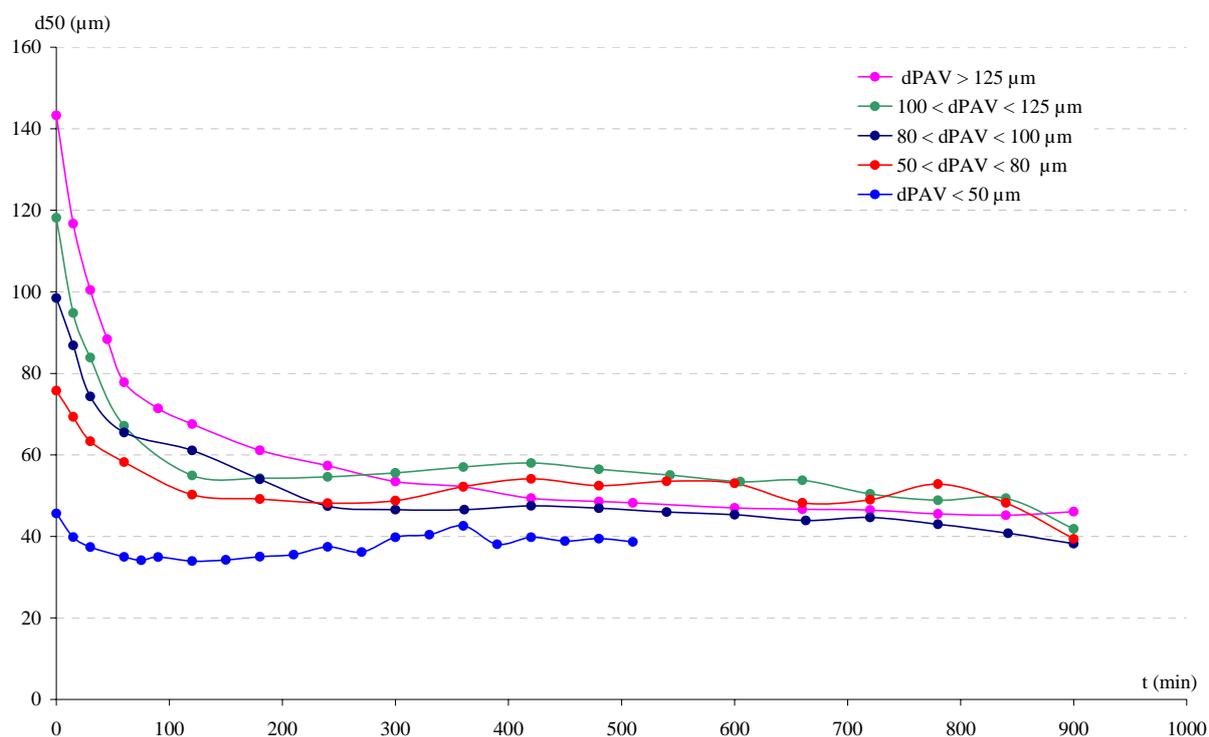


Figure 3.32 : Evolution du diamètre moyen des particules de mélange contenant 25% massique de carbonate de calcium en fonction du temps de broyage.

En ce qui concerne l'analyse des premières étapes de formation du matériau composite que nous n'avons pas pu réaliser dans le broyeur à billes agité, elle est présentée ici pour le broyeur à boulets dans le cas de l'utilisation du PAV de plus petite taille.

Dès les 5 premières minutes de broyage, les particules de PAV se fissurent, perdent leurs excroissances (Figure 3.33a) et se fragmentent (Figure 3.33b). Les cristaux unitaires de carbonate de calcium se séparent. Les particules de poly (acétate de vinyle) étant creuses, les fragments de carbonate de calcium s'insèrent dans les fissures et viennent se loger à l'intérieur même des particules de polymère (Figure 3.33b).

Les phénomènes se poursuivant, de plus en plus de fragments de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  sont produits. De plus, l'adhésion de ces derniers sur le PAV est accentuée (Figure 3.34 a et b).

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

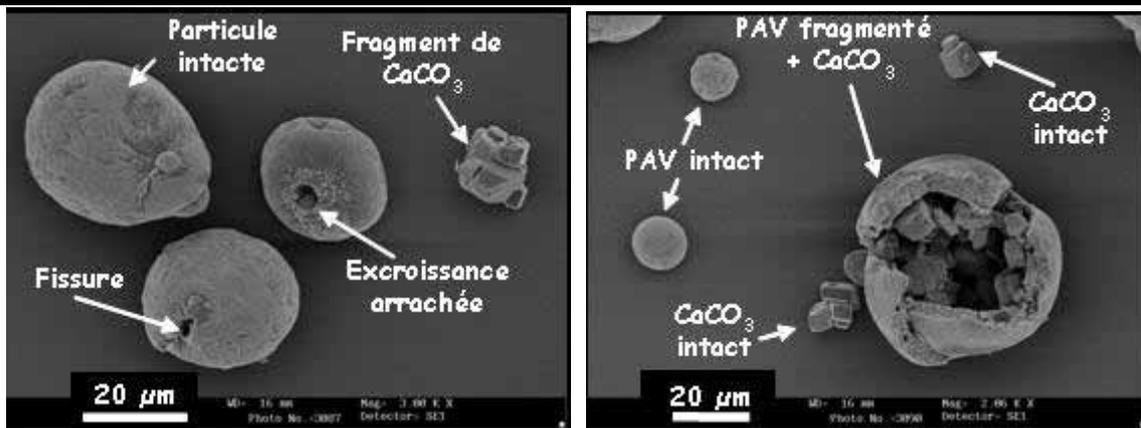


Figure 3.33 : Particules du mélange après 5 minutes de broyage.

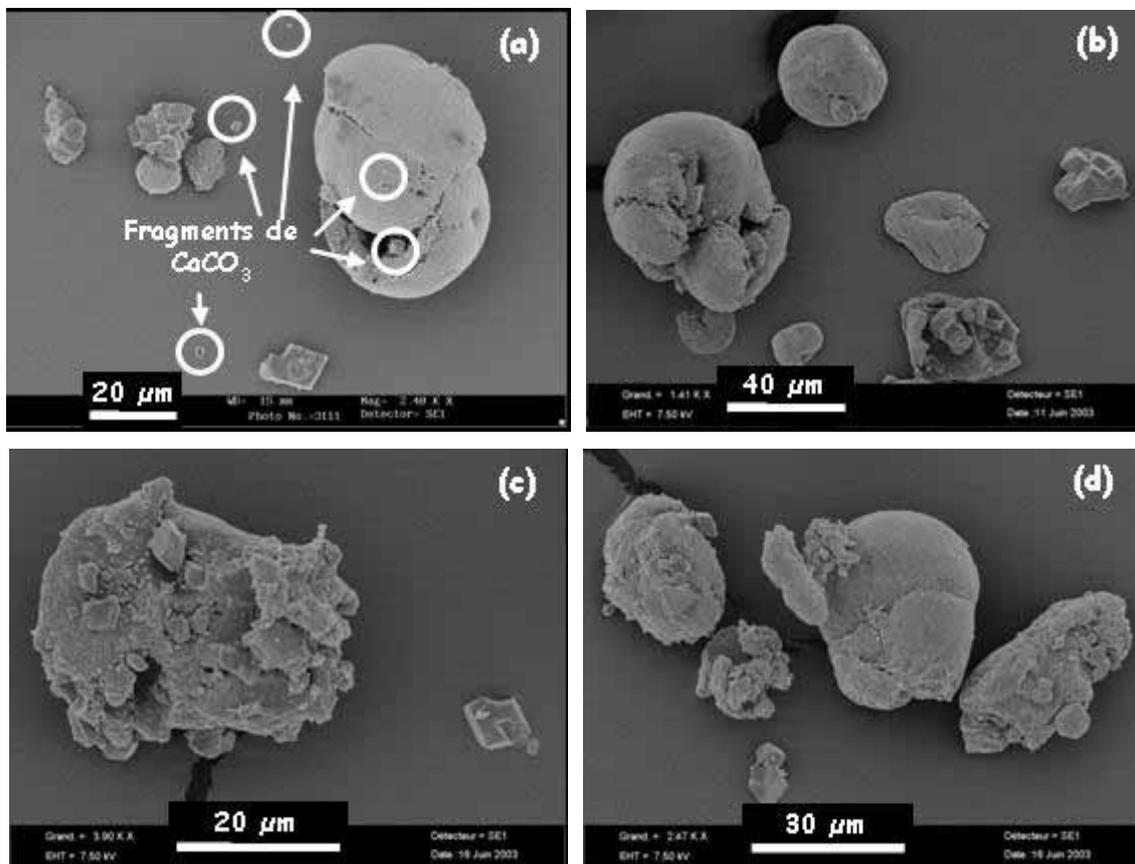


Figure 3.34 : Evolution de la morphologie des particules de mélange (a)  $t = 10$  min, (b)  $t = 15$  min, (c) et (d)  $t = 30$  minutes.

Après 30 minutes, rares sont les particules qui ne sont pas fissurées ou fragmentées et sur lesquelles ne se sont pas collés de petits fragments de carbonate de calcium (Figure 3.34c). Il ne reste d'ailleurs quasiment plus de fragments de calcite libres. Toutefois, on s'aperçoit que les particules de carbonate de calcium se collent préférentiellement sur les

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

nouvelles surfaces créées par fragmentation. Il est très rare de rencontrer une particule de poly (acétate de vinyle) pour laquelle le  $\text{CaCO}_3$  ne soit collé sur la surface externe de la particule. On observe aussi quelques particules constituées de fragments de PAV, couverts de carbonate de calcium et agglomérés entre eux (Figure 3. 34d).

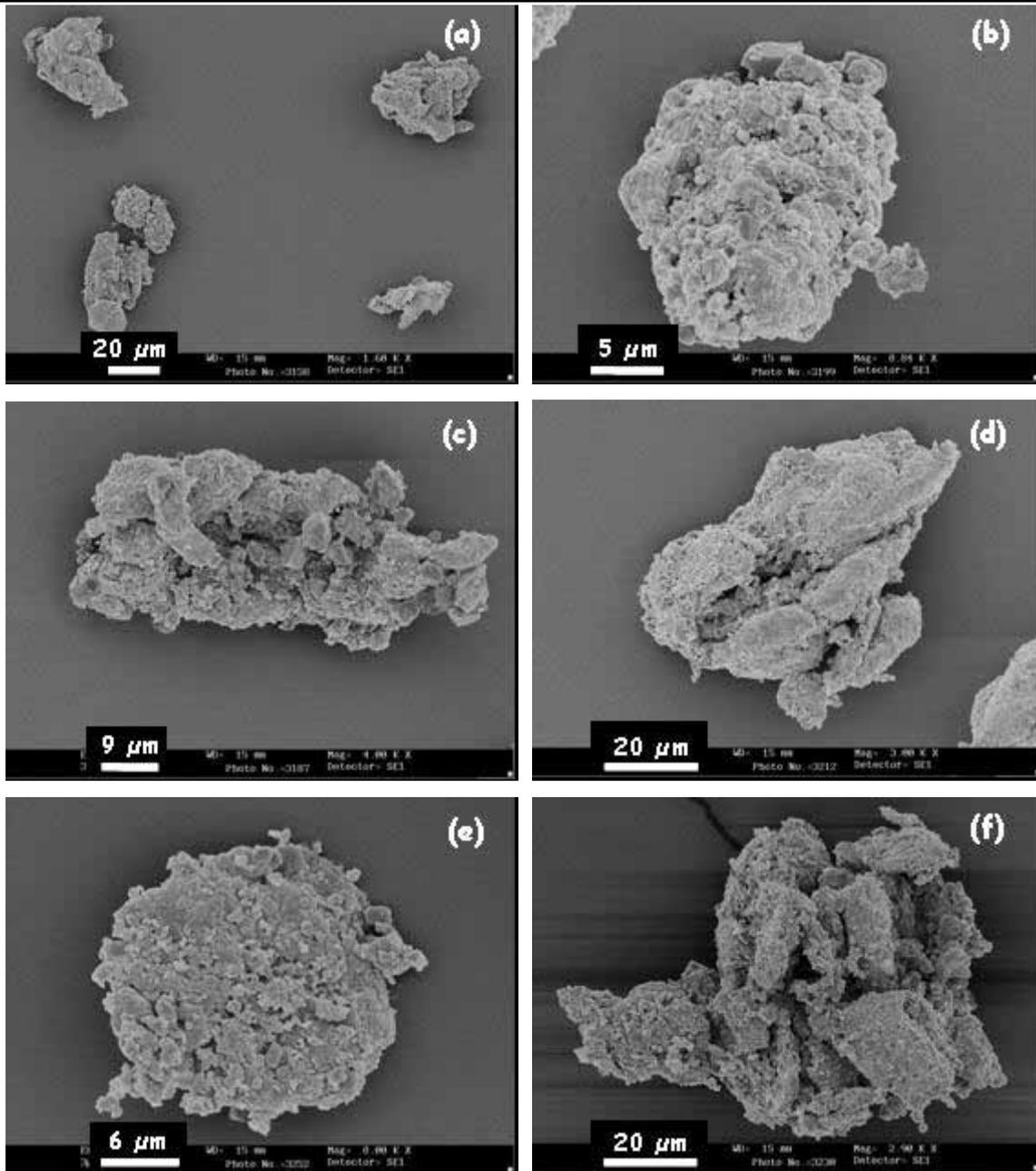


Figure 3. 35 : Evolution de la morphologie des particules de mélange (a)  $t = 60$  min, (b), (c)  $t = 120$  min, (d)  $t = 240$  min, (e) et (f)  $t = 360$  minutes.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

En poursuivant le traitement, les phénomènes d'agglomération des particules entre elles s'amplifient (Figure 3. 35a). Le nombre de particules agglomérées entre elles commence à être significatif après 120 minutes (Figure 3. 35b et c) ; le diamètre moyen des particules commence alors à augmenter légèrement.

Le phénomène perdure jusqu'à 360 minutes. Les agglomérats de particules ont une taille de plus en plus importante (Figure 3. 35d, e et f). Toutefois, on peut noter que la taille des fragments de carbonate de calcium à la surface des particules de polymère se réduit progressivement. Il y a fragmentation des particules de carbonate de calcium à la surface même des particules de PAV. Les nouveaux fragments produits agglomèrent sur les surfaces de polymère encore libres permettant ainsi un enrobage homogène des particules de PAV. En fin d'expérience, toutes les particules de PAV recouvertes de carbonate de calcium se sont agglomérées (Figure 3. 36a) et quelques particules ont des tailles dépassant 100  $\mu\text{m}$  (Figure 3. 36b).

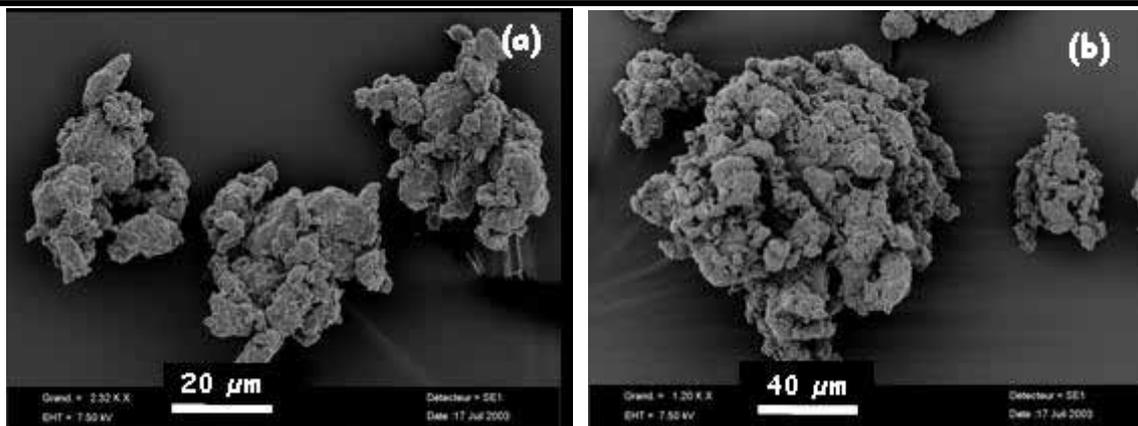


Figure 3. 36 : Particules de mélange après 600 minutes de broyage.

### 3. Etude des mécanismes et des cinétiques de broyage basée sur l'analyse au granulomètre laser.

L'étude des mécanismes de fragmentation basée sur la seule analyse de l'évolution des distributions granulométriques ne permet pas de caractériser finement les différents mécanismes qui interviennent au cours du broyage. Les phénomènes de fragmentation et d'agglomération des différents types de particules ont lieu simultanément. L'utilisation de

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

deux types de broyeurs permet de les découpler, mais pas suffisamment finement pour comprendre et anticiper les différents événements. De manière à caractériser tous les mécanismes intervenant dans la formation des matériaux composites par co-broyage, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des différentes cinétiques de broyage des divers produits.

La caractérisation des cinétiques s'appuyant sur l'évolution de la distribution de taille au cours du temps peut se faire soit par la théorie des bilans de populations [Teke et coll. (2002)] soit par l'utilisation d'une combinaison de lois statistiques [Molina-Boisseau et Le Bolay (2000)].

Lors de l'utilisation de bilans de populations, la cinétique de fragmentation est décrite au moyen de deux fonctions : la fonction de sélection (S) définissant le taux de broyage des particules et la fonction de broyage (B) qui décrit la distribution du produit broyé. L'équation de broyage discontinu la plus générale est donnée par la relation :

$$\frac{\partial m(x,t)}{\partial t} = -S(x) m(x,t) + \int_x^\infty S(y) B(x,y) m(y,t) dy \quad \text{Equation (3.1)}$$

où  $m(x,t)$  est la fraction massique des particules de taille  $x$  à l'instant  $t$ ,  
 $m(y,t)$  est la fraction massique des particules de taille  $y$  ( $y > x$ ) à l'instant  $t$ ,  
 $S(x)$ , la fonction de sélection des particules de taille  $x$ ,  
 $S(y)$ , la fonction de sélection des particules de taille  $y$   
 et  $B(x,y)$ , la fonction de broyage qui décrit la fraction massique de particules de taille  $x$  quand une particule de taille  $y$  subit une opération de broyage primaire.

La taille étant souvent mesurée par des appareils donnant une répartition en classe, l'équation de broyage peut être écrite en considérant la taille comme une valeur discrétisée :

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -S_i m_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} S_j B_{ij} m_j(t) \quad \text{Equation (3.2)}$$

où  $m_i(t)$  représente la fraction massique des particules de classe  $i$  à l'instant  $t$ ,  
 $m_j(t)$  est la fraction massique des particules de classe  $j$  à l'instant  $t$ ,  
 $S_i$ , la fonction de sélection des particules de la classe  $i$ ,  
 $S_j$ , la fonction de sélection des particules de la classe  $j$ ,  
 et  $B_{ij}$ , la fonction de broyage relative aux classes  $i$  et  $j$ .

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Il existe un certain nombre de solutions approchées nécessitant des hypothèses simplificatrices, comme par exemple la solution approchée de Kapur [Berthiaux et coll. (1996), Varinot et coll. (1997, 1999)]. La résolution de l'équation de broyage nécessite la connaissance des fonctions de sélection et de broyage soit sous forme continue ( $S(x)$  et  $B(x,y)$ ), soit sous forme discrète ( $S_i$  et  $B_{ij}$ ). Celles-ci peuvent être obtenues par des méthodes directes (broyage d'une classe unique du matériau, traçage radioactif,...) qui sont difficiles à mettre en œuvre, ou bien par des méthodes d'optimisation avec un calcul par itérations successives des paramètres de sélection et de broyage.

Si lors d'un broyage fin ou grossier, cette formulation donne des résultats satisfaisants, dans le cadre d'un broyage ultrafin, la complexité de la distribution de taille (multimodalité) rend l'utilisation des bilans de populations beaucoup plus complexe. De plus, les phénomènes d'agglomération des particules qui vont faire augmenter la taille ne peuvent pas être pris en compte. Afin de pouvoir rendre compte à la fois de la réduction de la taille due à la fragmentation des particules mais aussi de l'agglomération lorsque la taille des particules devient fine, nous avons choisi de modéliser les distributions de taille des particules par une combinaison de lois statistiques. Les lois les plus utilisées pour les procédés de broyage sont [Prasher (1987)] :

- La loi de Gaudin-Schuhmann :

$$F(x) = \left( \frac{x}{x'} \right)^n \quad \text{Equation (3.3)}$$

où  $F(x)$  est la fraction massique cumulée des particules de taille inférieure à  $x$  et  $x'$  et  $n$ , les paramètres caractéristiques de cette loi.

- La loi de Rosin –Ramler :

$$R(x) = 100 \exp(-b' x^n) \quad \text{Equation (3.4)}$$

où  $R(x)$  est la fraction massique cumulée des particules de taille supérieure à  $x$ ,  $b'$ , la taille caractéristique et  $n$ , l'indice d'uniformité de la distribution.

Lorsque l'on représente graphiquement  $\ln(\ln(100/R(x)))$  en fonction de  $\ln(x)$ , on obtient une droite de pente  $n$ . C'est une des lois les plus utilisées en broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

- La loi normale :

$$f(x) = \frac{dF}{dx} = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma_x^2}\right] \quad \text{Equation (3.5)}$$

où  $f(x)$  est la fréquence massique,

$F$ , la fraction massique cumulée des particules de taille inférieure à  $x$ ,

$\bar{x}$ , la taille moyenne définie par :

$$\bar{x} = \frac{\sum x dF}{\sum dF} \quad \text{Equation (3.6)}$$

et  $\sigma_x$  l'écart type défini par :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2 dF}{\sum dF}} \quad \text{Equation (3.7)}$$

Sa représentation est symétrique si l'échelle de taille est linéaire ou décalée vers la gauche pour une représentation en coordonnées semi-logarithmiques.

- La loi log-normale :

$$\frac{dF}{d \ln x} = x \frac{dF}{dx} = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right] \quad \text{Equation (3.8)}$$

où  $x_g$  est la taille moyenne géométrique de la distribution définie par :

$$\ln(x_g) = \frac{\sum \ln(x) dF}{\sum dF} \quad \text{Equation (3.9)}$$

et  $\sigma_g$ , l'écart type géométrique défini par :

$$\ln(\sigma_g) = \sqrt{\frac{\sum (\ln(x) - \ln(x_g))^2 dF}{\sum dF}} \quad \text{Equation (3.10)}$$

La loi log-normale est utilisée plus fréquemment que la loi normale. Cette loi est décalée vers la droite si l'échelle de taille est linéaire ou symétrique dans le cas d'une représentation en coordonnées semi-logarithmiques.

Compte tenu de la multimodalité des distributions de taille, il n'est pas envisageable d'utiliser une loi unique pour modéliser les cinétiques de broyage. Des études antérieures ont montré que l'utilisation d'une combinaison de lois log-normales permet de modéliser la

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

cinétique de fragmentation du polystyrène dans un broyeur vibrant à billes fonctionnant en voie sèche, ainsi que la cinétique de broyage du carbonate de calcium dans un broyeur à billes agité fonctionnant en voie humide [Garcia et coll. (2003), Molina-Boisseau et Le Bolay (2000)]. C'est pourquoi nous avons choisi de modéliser l'évolution des distributions granulométriques par une combinaison de lois log-normales correspondant aux différentes sous-populations de particules existantes. L'équation globale de la distribution de taille peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{dF}{d \ln x} = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{\ln \sigma_{gi} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln x - \ln x_{gi})^2}{2(\ln \sigma_{gi})^2} \right] \quad \text{Equation (3.11)}$$

où n est le nombre de sous-populations existantes  
et  $h_i$  la fraction massique de la sous-population i.

La déconvolution de la distribution, c'est-à-dire la détermination des paramètres caractéristiques et la pondération de chacune des lois, a été effectuée grâce au logiciel Origin. L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est minimisé par la méthode des moindres carrés non-linéaire (Levenberg-Marquardt). L'initialisation des paramètres est effectuée au moyen de la courbe expérimentale comme expliqué au chapitre 2. Le logiciel ORIGIN 5.0 détermine les caractéristiques de chaque sous-population : le mode  $x_{gi}$ , la fraction volumique  $h_i$  et l'écart type  $\sigma_{gi}$ .

### 3.1. Etude des cinétiques de broyage dans le broyeur à boulets.

#### 3.1.1. Cinétiques de broyage du poly (acétate de vinyle).

Nous présenterons ici la modélisation de la cinétique de broyage du poly (acétate de vinyle) de coupe granulométrique 80-100 $\mu$ m. La Figure 3. 37 présente deux exemples de déconvolutions des distributions granulométriques, avant broyage et après 840 minutes de broyage. D'autres résultats de déconvolutions sont présentés dans l'annexe B.3. Les figures présentent chacune la distribution granulométrique au temps considéré (expérience), les différentes sous-populations,  $P_i$ , identifiées à l'aide du logiciel, ainsi qu'une combinaison des lois déterminées (modèle).

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

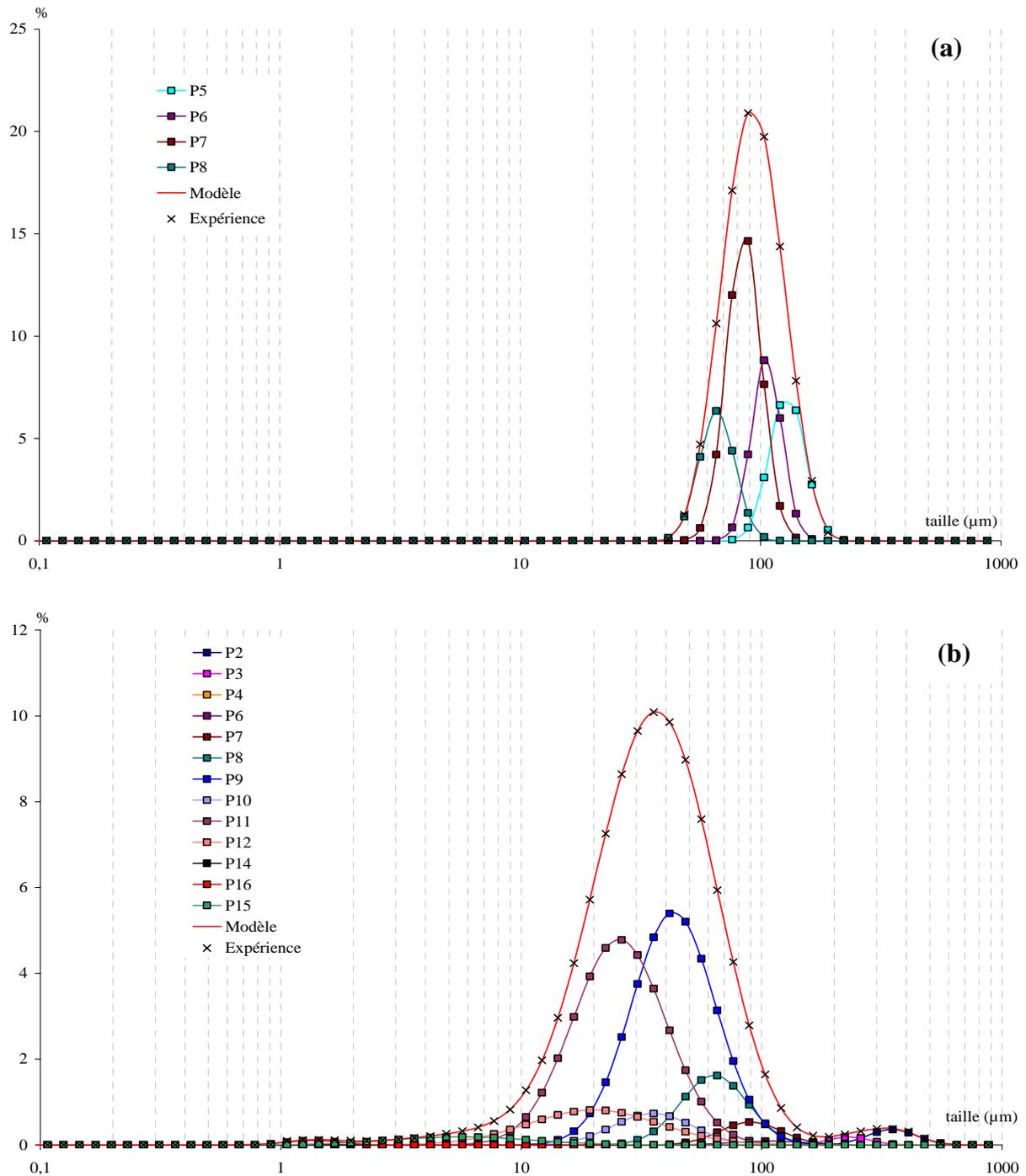


Figure 3. 37 : Distributions granulométriques déconvoluées du poly (acétate de vinyle) pour les particules initiales (a) et après 840 minutes (b) de broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

L'analyse morphologique présentée précédemment a montré qu'avant broyage, les échantillons contiennent différentes familles de particules regroupées en un pic unique. Le logiciel de traitement permet de dénombrer quatre sous-populations (P5 à P8) (Figure 3. 37a). L'étalement et la hauteur de chaque sous-population sont représentatifs de leur proportion au sein de la poudre, et évoluent au cours de l'expérience. Ainsi, certaines sous-populations disparaissent progressivement (la population P5 par exemple) au profit d'autres ou demeurent en des proportions qui varient.

En fin d'expérience, les sous-populations reconnues par le logiciel sont plus nombreuses (au nombre de 13) (Figure 3. 37b).

En reportant l'évolution des modes des différentes sous-populations au cours du temps (Figure 3. 38), nous sommes capables de suivre l'apparition et la disparition de chaque sous-population de particules.

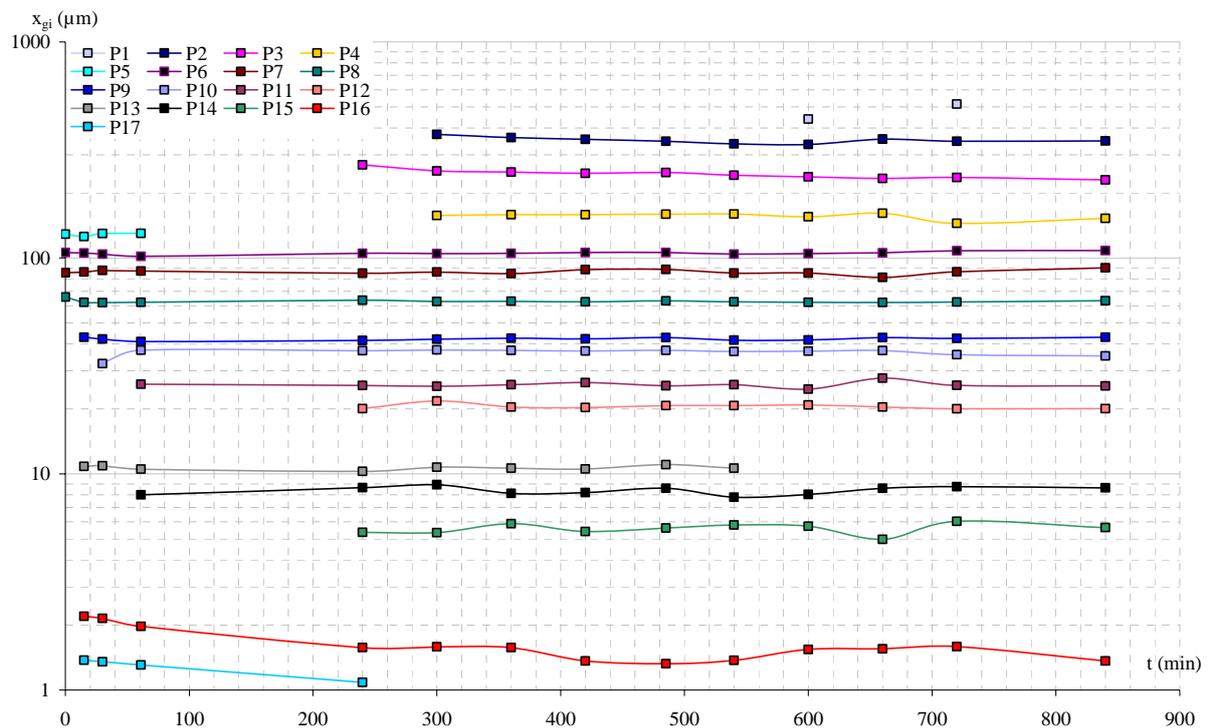


Figure 3. 38 : Evolution des modes des sous-populations du poly (acétate de vinyle) de classe 80 – 100 µm en fonction du temps de broyage.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Le poly (acétate de vinyle), de coupe 80-100  $\mu\text{m}$ , est initialement constitué de quatre sous-populations de particules (P5 à P8) dont les modes sont compris entre 65 et 130  $\mu\text{m}$ . Les proportions de chaque sous-population ont été représentées sur la Figure 3. 39.

Au cours du broyage, les modes des sous-populations restent pratiquement constants alors que leur nombre et leur proportion varient. Ainsi, dès les premiers instants de broyage, certaines sous-populations, telle que P5, disparaissent alors que d'autres sous-populations comme P9 à P17 sont produites.

En fin de manipulation, les particules de polymère agglomèrent entre elles formant des particules de diamètre plus important. Ainsi, après 840 minutes de broyage, des sous-populations de diamètres élevés apparaissent (sous-populations P4 à P2), et sont constituées d'agglomérats de poly (acétate de vinyle).

Comme nous l'avons vu au cours de l'étude de la morphologie des particules pendant le broyage, les plus grosses particules se fragmentent prioritairement dès les premiers instants de manipulation. Les proportions de P5 et P6 diminuent fortement, entraînant même la disparition de P5 après 60 minutes de broyage. Les particules fragmentées viennent alimenter les sous-populations de taille inférieure. Les proportions des sous-populations P7 et P8 augmentent pendant les premières 15 minutes de traitement malgré la fragmentation de leurs particules. En effet, l'alimentation de ces populations en fragments de particules provenant des populations de modes supérieurs (P5 et P6) est supérieure à la proportion de particules de ces populations qui se fragmentent et qui vont alimenter les populations de tailles inférieures. On voit alors apparaître de nouvelles sous-populations (P9, P13, P16 et P17) alimentées par les fragments des populations P5, P6, P7 et P8. Leurs modes n'évoluent quasiment pas au cours du broyage et les proportions des sous-populations P13, P16 et P17 restent inférieures à 5 % volumiques.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

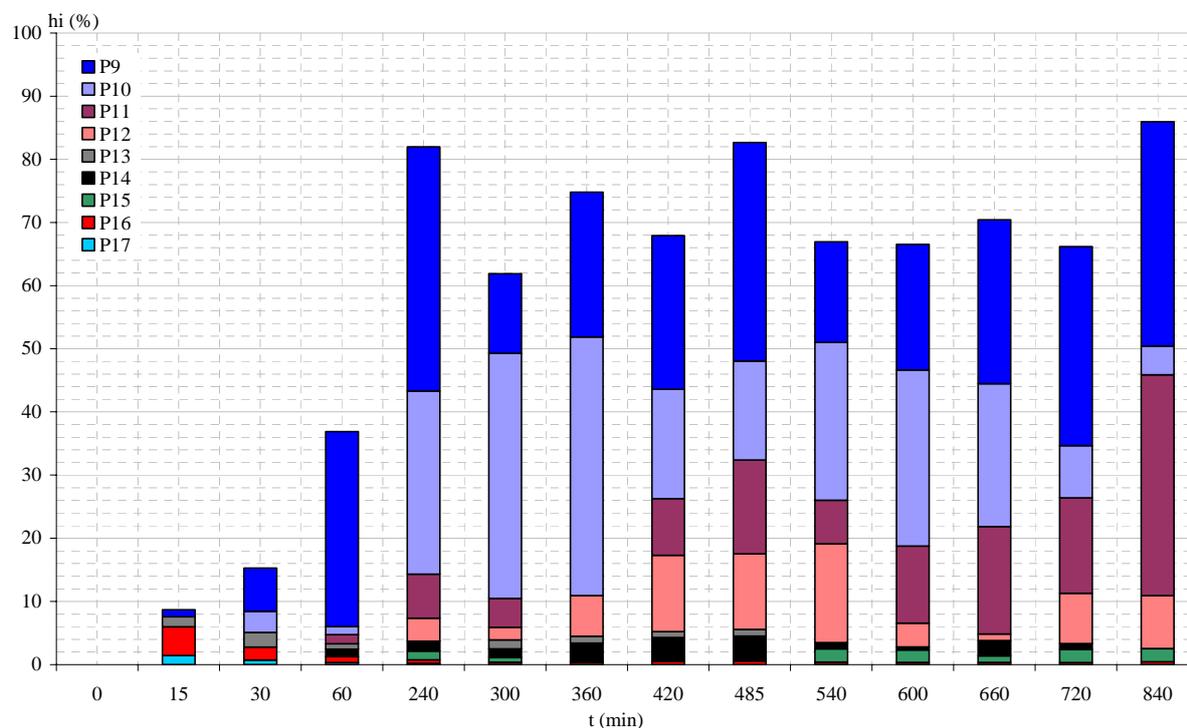
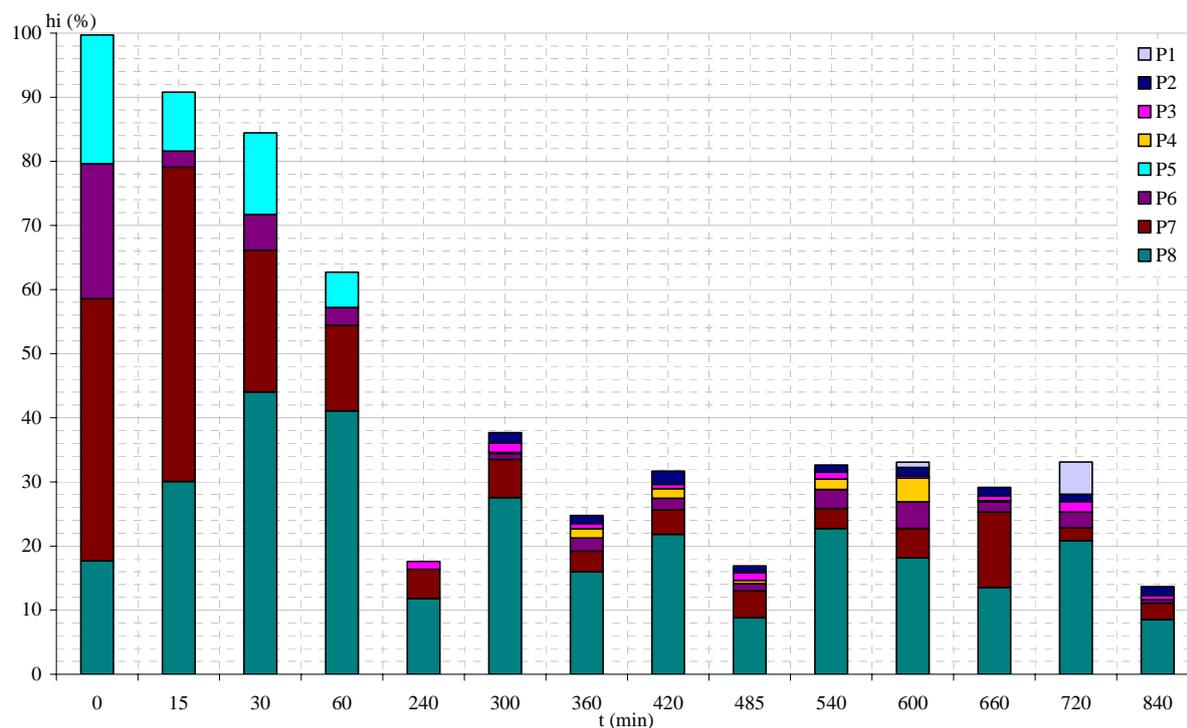


Figure 3. 39 : Evolution des fractions massiques des sous-populations (a) P1 à P8 et (b) P9 à P17 du poly (acétate de vinyle) en fonction du temps de broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

Rapidement, les sous-populations P7 et P8 ne sont plus suffisamment alimentées par les sous-populations de plus grandes tailles et voient leurs proportions diminuer. Leurs particules se fragmentent conduisant à la formation d'autres sous-populations (P10, P11, P12 et P14) et à l'augmentation de la proportion de la sous-population P9. Parallèlement, les sous-populations de fines particules (P16 et P17) disparaissent progressivement de part l'agglomération de leurs particules.

Les sous-populations de taille médiane P9 et P10 voient leurs proportions augmenter progressivement puis osciller autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 20 % vol. Cette évolution résulte de phénomènes d'agglomération et de fragmentation. Effectivement, les fines particules contenues dans les sous-populations P11 à P17, agglomèrent entre elles, alimentant ainsi les populations de tailles supérieures. Lorsque la taille des agglomérats est suffisamment importante, ceux-ci sont fragmentés et leurs fragments viennent alimenter les populations de tailles inférieures.

De même, après 300 minutes de traitement, apparaissent de nouvelles populations vers les plus grandes tailles (P1 à P4). Elles résultent également de l'agglomération des fragments de particules des sous-populations de taille inférieure.

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille de départ du PAV sur l'évolution des cinétiques. Dans un premier temps, nous avons comparé le nombre et le mode des différentes sous-populations détectées par le logiciel pour deux coupes du PAV avant broyage ( $80 < d_{PAV} < 100 \mu\text{m}$  et  $d_{PAV} < 50 \mu\text{m}$ ). Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 3. 4. Compte tenu du temps nécessaire pour le traitement de la cinétique, nous n'avons pu réaliser ces comparaisons pour toutes les coupes granulométriques.

	$80 < d_{PAV} < 100 \mu\text{m}$	$d_{PAV} < 50 \mu\text{m}$
Modes ( $\mu\text{m}$ )		1,68
		4,60
		6,97
		16,20
		28,55
		33,49
		50,79
	65,84	71,47
	85,22	91,44
	105,88	
129,04		

Tableau 3. 4 : Modes des sous-populations avant broyage pour deux coupes de PAV.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

Le nombre de sous-populations déterminées par le logiciel est nettement supérieur dans le cas du PAV dont le diamètre est inférieur à  $50 \mu\text{m}$ . La poudre de départ est constituée de fines particules élémentaires, mais aussi de petites particules sphériques. Il est à noter que les deux plus grosses populations de cet échantillon ont des modes voisins des deux plus petites sous-populations du PAV  $80\text{-}100 \mu\text{m}$ .

La Figure 3. 40 présente une comparaison des sous-populations obtenues au cours du broyage des deux coupes de polymère.

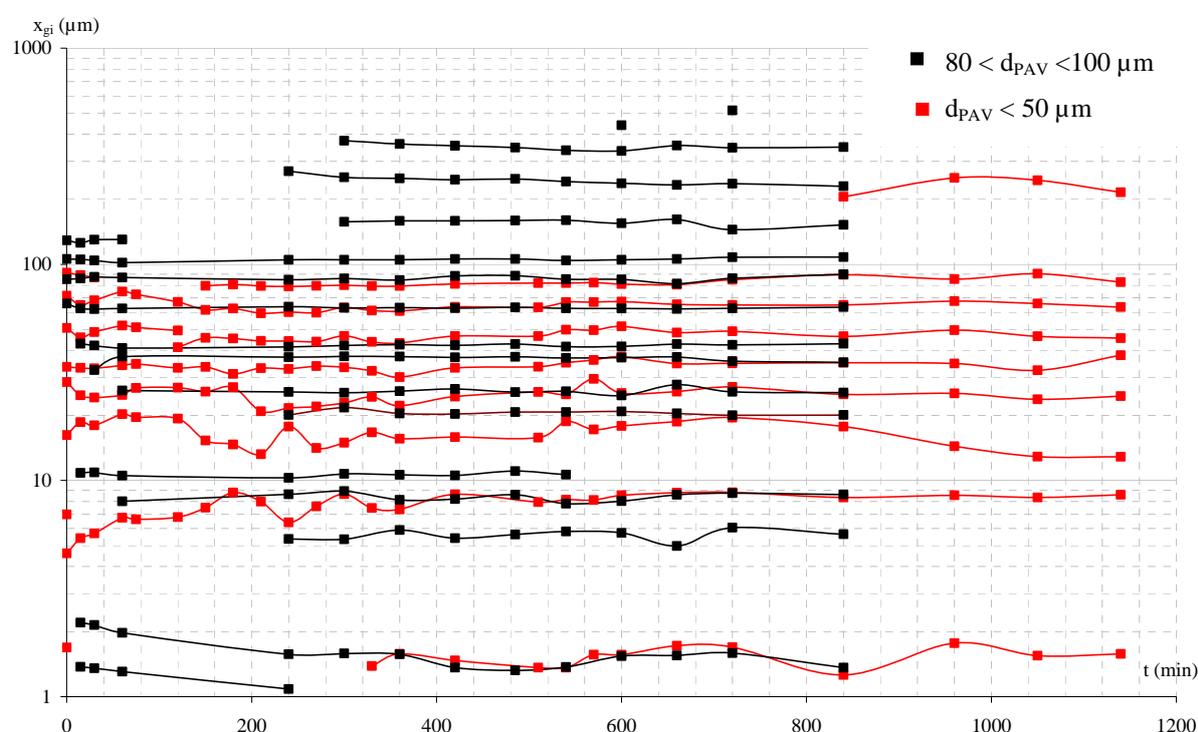


Figure 3. 40 : Comparaison des différentes sous-populations obtenues pour le broyage du PAV de coupes  $80 - 100 \mu\text{m}$  et  $d_{\text{PAV}} < 50 \mu\text{m}$

On peut noter que plusieurs sous-populations ont des modes semblables dans les deux cas. Toutefois, la création de nouvelles populations de fines particules est plus significative pour la gamme granulométrique la plus élevée en raison de phénomènes accrus de fragmentation des grosses particules. En effet, les particules de la plus petite gamme granulométrique se fragmentent peu étant donné que leur taille initiale est proche de la taille limite de broyage.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Enfin, on observe dans les deux cas la création de populations d'agglomérats. Les mécanismes de fragmentation et d'agglomération sont identiques quelle que soit la taille initiale du polymère, mais ces phénomènes apparaissent décalés dans le temps.

### 3.1.2. Cinétiques de broyage du carbonate de calcium.

En ce qui concerne la calcite, l'évolution des différents paramètres sont présentés en annexe B. 4. Six sous-populations (P3 à P7, P9 et P11), dont le mode reste quasiment constant pendant le broyage, ont été identifiées à l'aide du logiciel ORIGIN. Le comportement global des sous-populations est similaire à celui observé pour le PAV. Les plus grosses particules, contenues dans les sous-populations de modes importants, se fragmentent et viennent alimenter celles de tailles inférieures. Ainsi, les plus grandes d'entre elles disparaissent très rapidement pour donner naissance à des sous-populations de tailles intermédiaires ou plus petites. En fin de manipulation, l'agglomération des plus grosses particules donne naissance à deux sous-populations dont les modes sont très supérieurs à 100  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.3. Cinétiques de broyage des mélanges.

L'étude de la cinétique de broyage a été effectuée sur les différents mélanges présentés précédemment. Les évolutions des modes et des fractions volumiques au cours du broyage sont présentées en annexe B. 5. Pour faciliter la lecture, nous traiterons ici le cas du mélange constitué de 25 % massique de carbonate de calcium ajouté au PAV dont le diamètre est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ . Il s'agit de conditions retenues pour la suite de l'étude, d'une part car elles permettent de réaliser des analyses morphologiques des particules sans engendrer de problème de différence de champs de mesure dans l'acquisition d'images avec le microscope électronique à balayage, et d'autre part car elles permettent d'augmenter les propriétés mécaniques du polymère.

Le mélange étant constitué de deux produits, nous avons cherché à comparer les modes de chaque sous-population de particules du mélange par rapport aux modes des sous-populations des constituants pris séparément. Le Tableau 3. 5 présente les valeurs des modes des différentes sous-populations de particules pour le poly (acétate de vinyle), le carbonate de calcium et le mélange avant broyage ( $t = 0$ ).

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

	Modes ( $\mu\text{m}$ )										
PAV	1,6		4,6	6,9		16,2		33,4	50,7	71,4	91,4
CaCO <sub>3</sub>	1,1	2,5		5,5	9,6		17,7	30,5	43,6		
Mélange				5,8	9,8	14,4	23,6	32,5	49,7	66,4	91,6

Tableau 3. 5 : Modes des sous-populations de particules constituant le poly (acétate de vinyle), le carbonate de calcium et le mélange avant broyage.

Nous pouvons noter que les sous-populations définies dans le cas du mélange correspondent à celles déterminées pour chaque constituant. Néanmoins, la proportion de certaines sous-populations des produits seuls est trop faible pour que celles-ci soient représentatives et puissent être détectées au sein du mélange. De plus, certaines d'entre elles possèdent des modes identiques (cases grisées dans le tableau), ce qui entraîne la formation de sous-populations dont la composition est une combinaison des sous-populations du polymère et de la calcite, qui ne peuvent pas être distinguées.

Par contre, l'utilisation de polymère et de charge de tailles très différentes permet d'identifier la composition de chaque sous-population avant broyage.

La Figure 3. 41 présente l'évolution des modes des différentes sous-populations en fonction du temps de broyage pour le mélange précité.

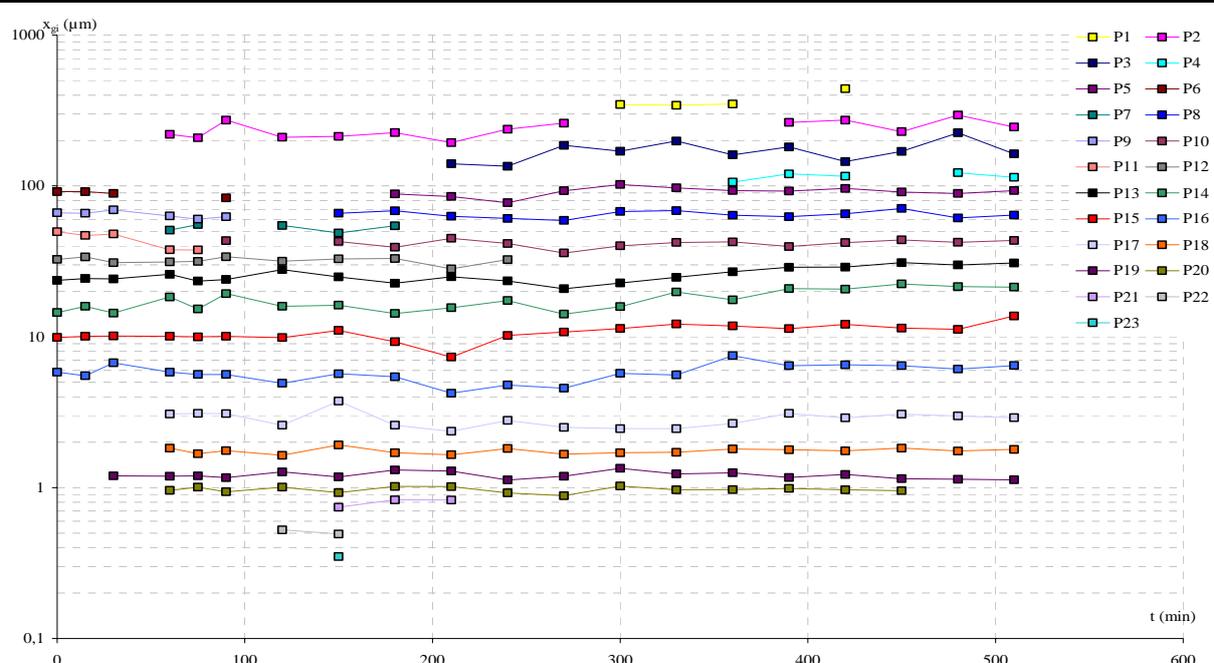


Figure 3. 41 : Evolution des modes des différentes sous-populations de particules au cours du broyage d'un mélange contenant 25 % mass. en calcite.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

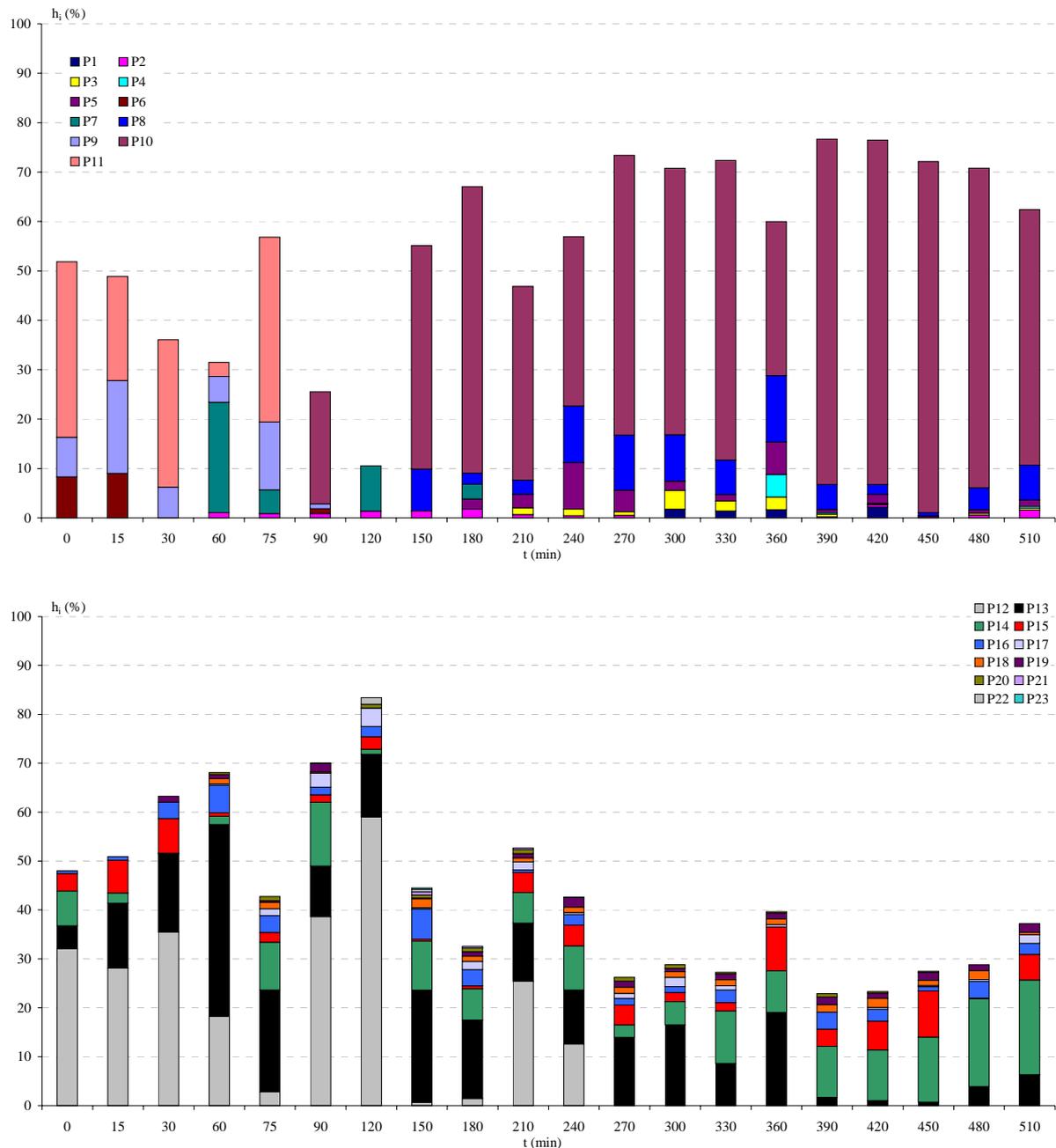


Figure 3. 42 : Evolution des fractions volumiques des différentes sous-populations en fonction du temps de broyage.

Les modes des différentes sous-populations restent quasiment constants pendant le broyage. Dès les premières minutes de traitement, on constate la disparition de la population de grande taille (P6) au profit des sous-populations de tailles inférieures. Ainsi, après seulement 30 minutes de broyage, de nouvelles sous-populations de particules, dont les modes sont inférieurs à 10  $\mu\text{m}$  (P18 à P21), apparaissent. Simultanément, les plus grosses particules

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

agglomèrent donnant naissance à des populations de grandes tailles (P1 à P5) quant à l'évolution des fractions volumiques au cours du temps (Figure 3. 42), elle ne permet pas d'analyser finement les phénomènes qui interviennent.

Effectivement, l'agglomération et la fragmentation apparaissent simultanément. On peut donc avoir, dans une même population, des fragments de PAV et de  $\text{CaCO}_3$ , mais aussi des agglomérats de PAV et  $\text{CaCO}_3$ . La proportion d'une population peut donc osciller, comme c'est le cas par exemple pour la population P10, sans que l'on puisse attribuer cette variation à l'apparition ou à la disparition d'une famille de particules.

Le traitement des cinétiques de broyage basé sur les analyses au granulomètre laser permet une étude globale des phénomènes, sans distinction de la nature des particules dans une sous-population donnée. Il est donc impossible d'interpréter l'évolution de la proportion par un phénomène particulier comme cela a été fait pour le broyage des produits individuellement.

### **3.2. Comparaison entre les cinétiques obtenues dans le broyeur à boulets et celles obtenues dans le broyeur à billes agité.**

Le même travail a été effectué pour les expériences réalisées dans le broyeur à billes agité. Les résultats des différentes cinétiques sont présentés en annexes B. 6, B. 7 et B. 8. Nous présenterons ici une comparaison entre les résultats obtenus avec les deux broyeurs.

#### **3.2.4. Cinétiques de broyage du poly (acétate de vinyle)**

Afin de faire abstraction de la dimension temps, pour comparer l'évolution de la cinétique de broyage des produits dans les deux types de broyeurs, nous avons représenté l'évolution des différentes sous-populations en fonction du diamètre moyen de l'échantillon (Figure 3. 43).

Les modes des différentes sous-populations sont voisins. On constate une évolution globale de la poudre identique dans les deux broyeurs. Toutefois, certaines populations de particules apparaissent plus rapidement dans le broyeur à billes agité (sous-populations intermédiaires dont les modes sont supérieurs à 200  $\mu\text{m}$ ). De plus, des populations de particules de mode inférieur à 1  $\mu\text{m}$  sont créées dans le broyeur à billes agité, contrairement

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

au broyeur à boulets. Enfin, la taille des sous-populations les plus grosses dans le broyeur à boulets est plus importante que celle observée dans le broyeur à billes agité.

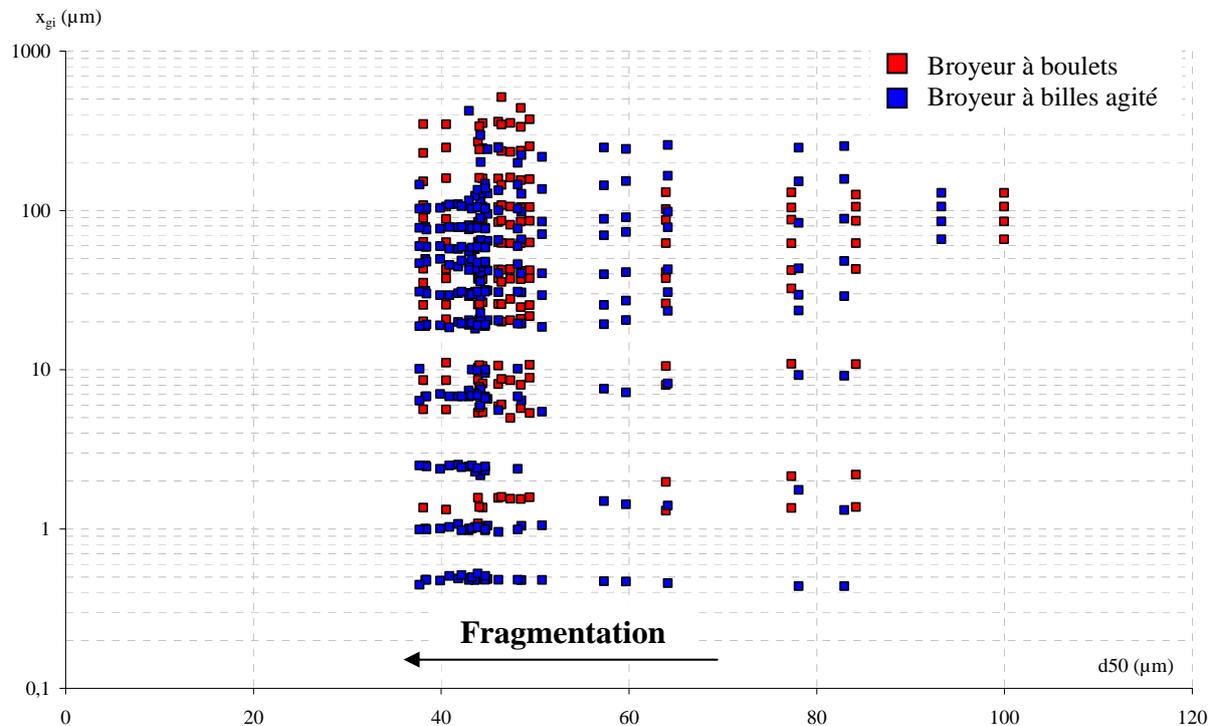


Figure 3. 43 : Variation des modes des différentes sous-populations en fonction du diamètre moyen de l'échantillon dans les deux broyeurs.

Les mécanismes de fragmentation sont proches dans les deux types de broyeurs.

De plus, nous avons comparé l'évolution des proportions des sous populations de particules majoritaires en fonction du diamètre moyen des particules (Figure 3. 44).

On note une même tendance de l'évolution des populations pour les deux broyeurs. Toutefois, de légères différences d'intensité des proportions apparaissent. Celles-ci résultent probablement du fait que pour atteindre une même taille moyenne, les particules présentes dans le broyeur à billes agité subissent une contrainte plus importante. Cela engendre une apparition plus rapide de nouvelles sous-populations et une destruction possible des gros agglomérats.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

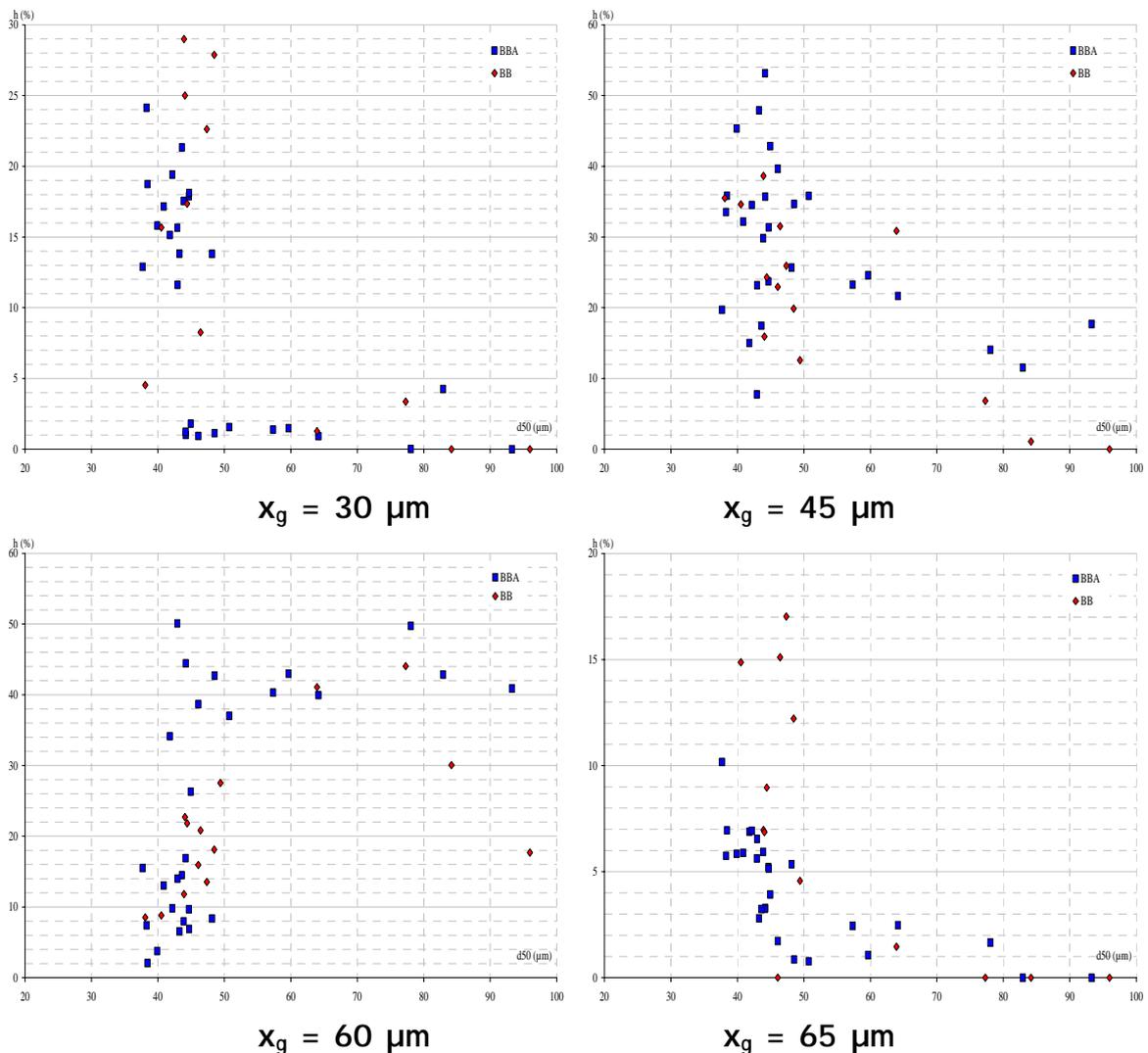


Figure 3. 44 : Evolution des proportions des populations majoritaires du PAV en fonction du diamètre moyen dans les deux broyeurs.

3.2.5. Cinétiques de broyage du carbonate de calcium.

En ce qui concerne le carbonate de calcium (Figure 3. 45), les modes des sous-populations identifiés par le logiciel sont semblables dans les deux broyeurs, avec les mêmes disparités, à savoir absence des sous-populations de tailles les plus élevées et apparition d'une sous-population de particules très fines, de mode proche de 0,35 μm pour le broyeur à billes agité, ceci étant lié à la grande énergie transmise à la poudre au moyen de l'axe de l'agitateur de ce broyeur.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

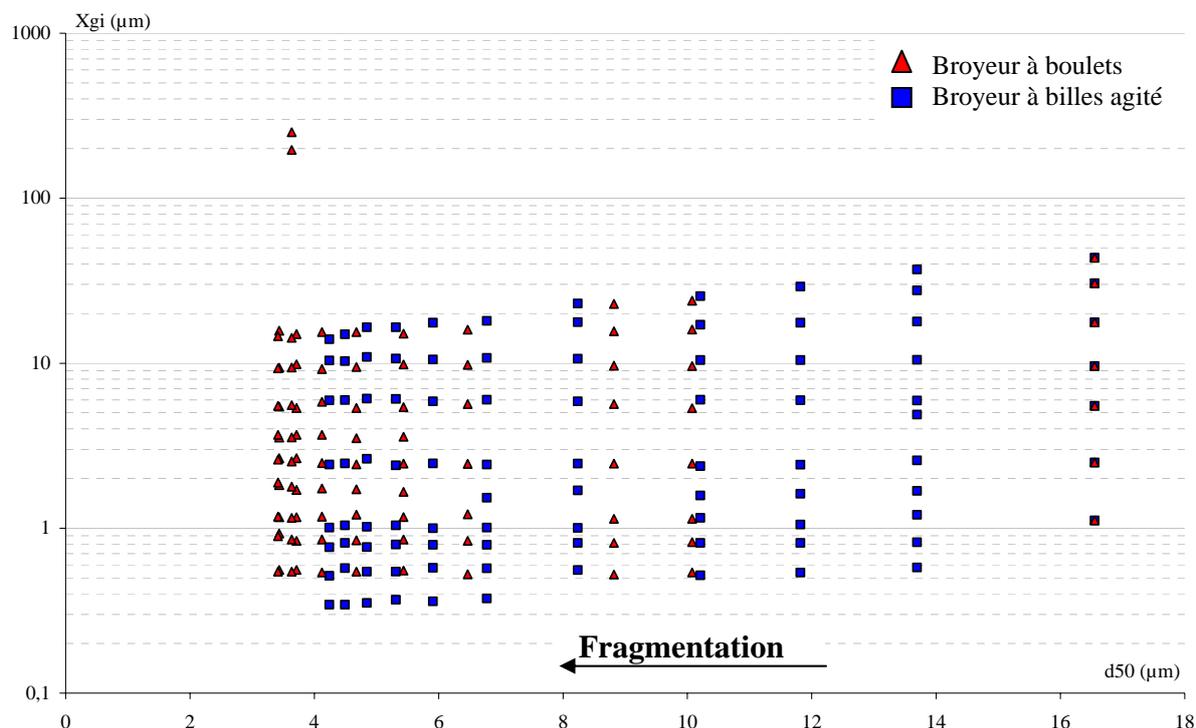


Figure 3. 45 : Variation des modes des différentes sous-populations en fonction du diamètre moyen de l'échantillon pour les deux broyeurs.

Nous avons représenté sur la Figure 3. 46 l'évolution des proportions des sous-populations de particules majoritaires en fonction du diamètre moyen. Identiquement à ce qui a été observé avec le PAV les courbes possèdent les mêmes allures, ce qui confirme le fait que les mécanismes de fragmentation sont identiques dans les deux broyeurs. Toutefois, pour les populations dont les modes sont faibles ( $x_g = 5 \mu\text{m}$  et  $x_g = 2 \mu\text{m}$ ), on note de légères disparités vers les plus faibles diamètres. Celles-ci résultent de la faible contrainte appliquée aux particules dans le broyeur à boulets, limitant la réduction de taille des fragments les plus petits.

### 3.2.6. Cinétiques de broyage du mélange co-broyé.

La Figure 3. 47 présente l'évolution des modes des différentes sous-populations de particules du mélange en fonction du diamètre moyen de l'échantillon.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

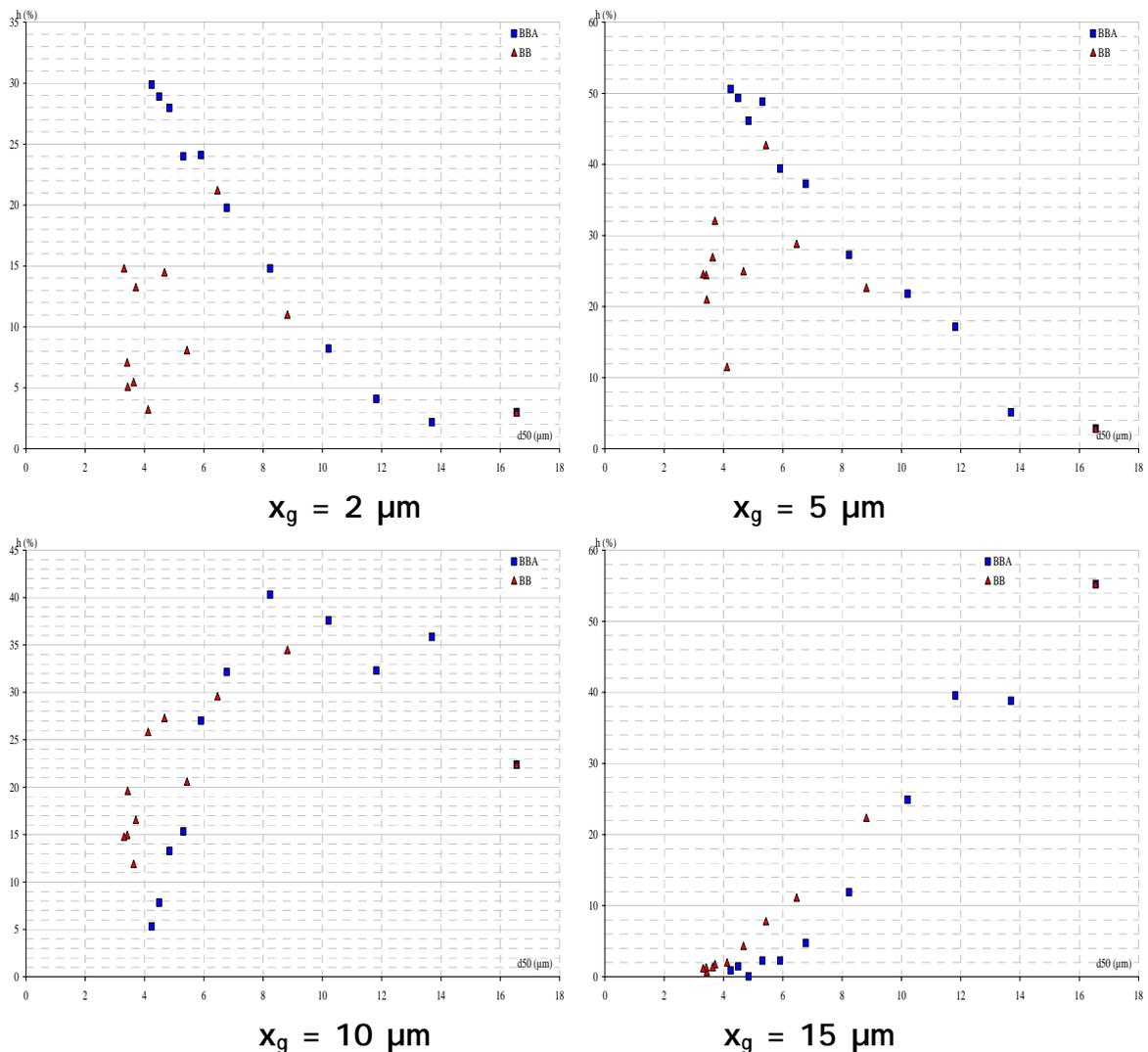


Figure 3. 46 : Evolution des proportions des populations majoritaires en fonction du diamètre moyen de la calcite pour les deux broyeurs.

De même que pour le poly (acétate de vinyle) et le carbonate de calcium, on retrouve les sous-populations de particules à des modes comparables, ce qui confirme bien le fait que les deux types de broyeurs possèdent les mêmes mécanismes de fragmentation. Enfin, l'énergie dépensée dans le broyeur à billes agité ne permet pas d'obtenir des agglomérats de grandes tailles comme c'est le cas dans le broyeur à boulets.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

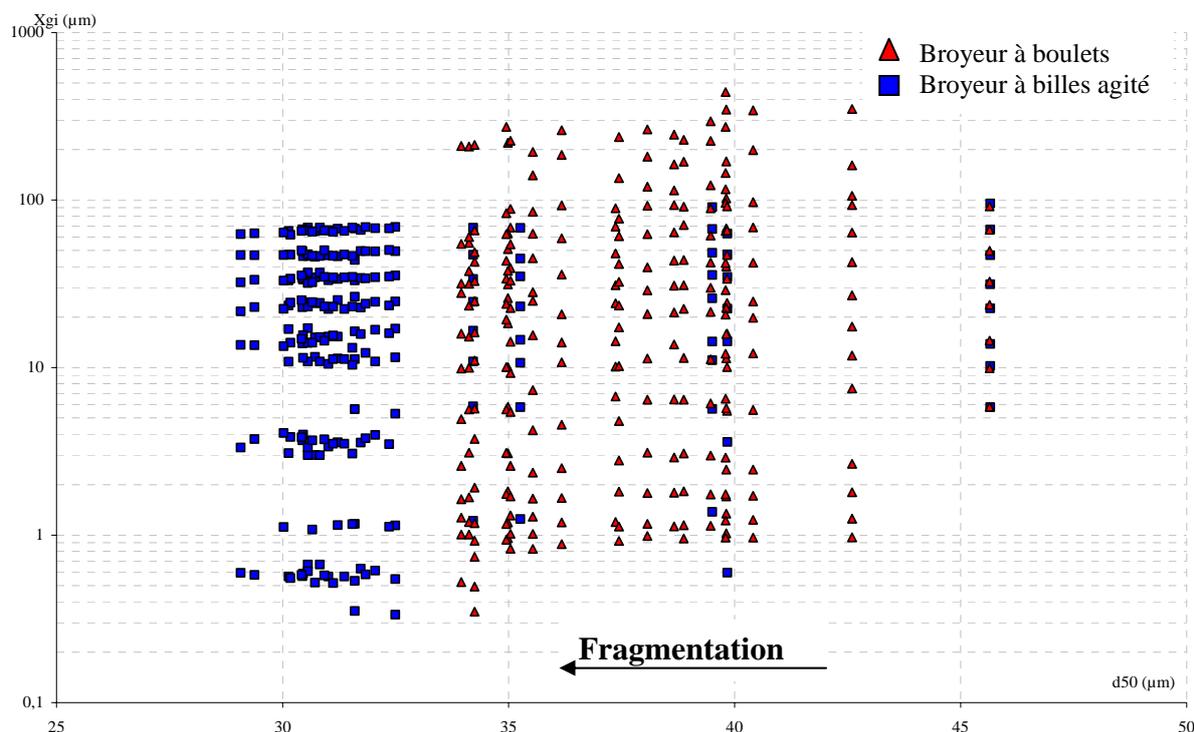


Figure 3. 47 : Variation des modes des différentes sous-populations en fonction du diamètre moyen de l'échantillon pour les deux broyeurs.

Nous n'avons pas jugé utile de comparer les proportions des sous-populations du mélange dans les deux broyeurs car celles-ci sont constituées de différentes familles, de sorte qu'une telle comparaison n'aurait pas de réelle signification.

### 3.3. Synthèse des résultats obtenus avec le granulomètre laser.

L'analyse des cinétiques de broyage peut être effectuée en déconvoluant les distributions granulométriques obtenues pour chaque échantillon en différentes sous-populations de particules. Le suivi de l'évolution du mode et de la fraction volumique de chaque sous-population au cours du temps permet d'identifier les phénomènes qui interviennent au cours du broyage. Cette méthodologie a été appliquée aux cas des produits broyés séparément et aux mélanges co-broyés dans les deux types de broyeurs.

La comparaison de ces cinétiques obtenues dans les deux broyeurs montre que ceux-ci possèdent les mêmes mécanismes de broyage, à la différence près que l'énergie dépensée par le broyeur à billes agité permet d'obtenir des particules très fines, alors que des agglomérats de particules de grande taille sont produits dans le broyeur à boulets.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Les mécanismes identifiés dans les deux broyeurs présentent les mêmes évolutions. Quand le broyage débute, les modes des différentes sous-populations restent quasi constant au cours du temps. Puis de nouvelles sous-populations sont créées, soit par fragmentation des particules contenues dans les plus grosses sous-populations soit par agglomération des particules entre elles. Dans le cas de la fragmentation, des sous-populations de particules apparaîtront vers les plus petites tailles ou vers les tailles intermédiaires, et inversement dans le cas de l'agglomération. Toutefois, si dans le cas du broyage d'un constituant unique, il est aisé de connaître la composition des différentes sous-populations (les plus grandes populations seront composées d'agglomérats, alors que les plus petites seront constituées de fragments et les populations de tailles intermédiaires seront constituées d'un mélange fragments, agglomérats et particules intactes), il n'en n'est pas de même dans le cas du co-broyage. Effectivement, des sous-populations peuvent contenir des agglomérats de fragments de carbonate de calcium ou de PAV et / ou des fragments de PAV sur lesquels sont collés des fragments de  $\text{CaCO}_3$  agglomérés entre eux. Ceci présente un inconvénient majeur car la mesure au granulomètre laser ne permet pas de connaître la nature et la proportion des différents types de particules au sein des sous-populations présentes dans l'échantillon. Ainsi, l'étude des cinétiques du mélange basée sur la seule analyse des distributions de taille obtenues à l'aide du granulomètre laser présente des limitations dues au chevauchement des populations de particules des constituants. L'étude des cinétiques à l'aide du granulomètre laser permet d'effectuer une analyse globale des échantillons, mais sans distinguer la nature des particules dans une sous-population donnée.

L'utilisation du granulomètre laser seul n'est pas envisageable dans le cas du co-broyage. Il faut donc définir et développer une nouvelle technique d'analyse des mélanges de particules de façon à identifier la nature et la composition de chaque sous-population de particules.

## **4. Etude des mécanismes et des cinétiques de broyage basée sur l'analyse morphologique des particules.**

A chaque temps de broyage, le mélange est constitué de différentes sous-populations de particules, chacune pouvant être composée de différentes familles de particules. Pour

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

identifier la famille d'appartenance des différentes particules présentes dans les échantillons, nous avons envisagé de nous appuyer sur une analyse morphologique des particules. En effet, Molina-Boisseau et coll. (2002) ont étudié l'évolution de différents paramètres morphologiques des particules de poly (acétate de vinyle) au cours de leur broyage dans un broyeur vibrant à billes. Pour cela, des échantillons de polymère ont été broyés durant différents temps. Chaque échantillon a ensuite été analysé au microscope électronique à balayage et un grand nombre de photos ont été acquises sur chacun d'eux. Chaque photo a été traitée à l'aide d'un logiciel de traitement d'image et les particules caractérisées au moyen de leurs paramètres descripteurs morphologiques (circularité, convexité, élongation, élongation de Férèt, etc...).

Au cours du broyage, les valeurs des différents paramètres descripteurs testés évoluent et il est possible de distinguer les différents stades de fragmentation des particules. C'est ce type de méthodologie que nous avons souhaité utiliser pour identifier les différents constituants dans le mélange particulaire.

D'après l'évolution de la morphologie étudiée dans la première partie de ce chapitre, nous avons distingué quatre familles de particules dans le mélange :

- les particules de poly (acétate de vinyle) intactes, fissurées ou fragmentées (Figure 3. 48a et b),
- les particules de carbonate de calcium : particules entières ou fragmentées (Figure 3. 48 c et d),
- les particules de PAV sur lesquelles sont agglomérés des fragments de carbonate de calcium (Figure 3. 48 e) (cette famille de particule sera nommée par la suite Agglomérats 1),
- les particules de type Agglomérats 1 qui s'agglomèrent entre elles (Figure 3. 48 f) (appelées Agglomérats 2).

Pour chaque échantillon, un grand nombre d'images MEB ont été prises et traitées par le logiciel de traitement d'images. L'existence d'un paramètre descripteur morphologique permettra d'identifier chaque particule au sein du mélange. Après avoir classé ces particules suivant leur famille d'appartenance, les distributions de taille globales et relatives à chaque famille pourront être établies. En utilisant le logiciel ORIGIN pour déconvoluer ces

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

distributions de taille, il sera aisé de connaître la composition de chaque sous-population de particules à chaque instant dans le mélange.

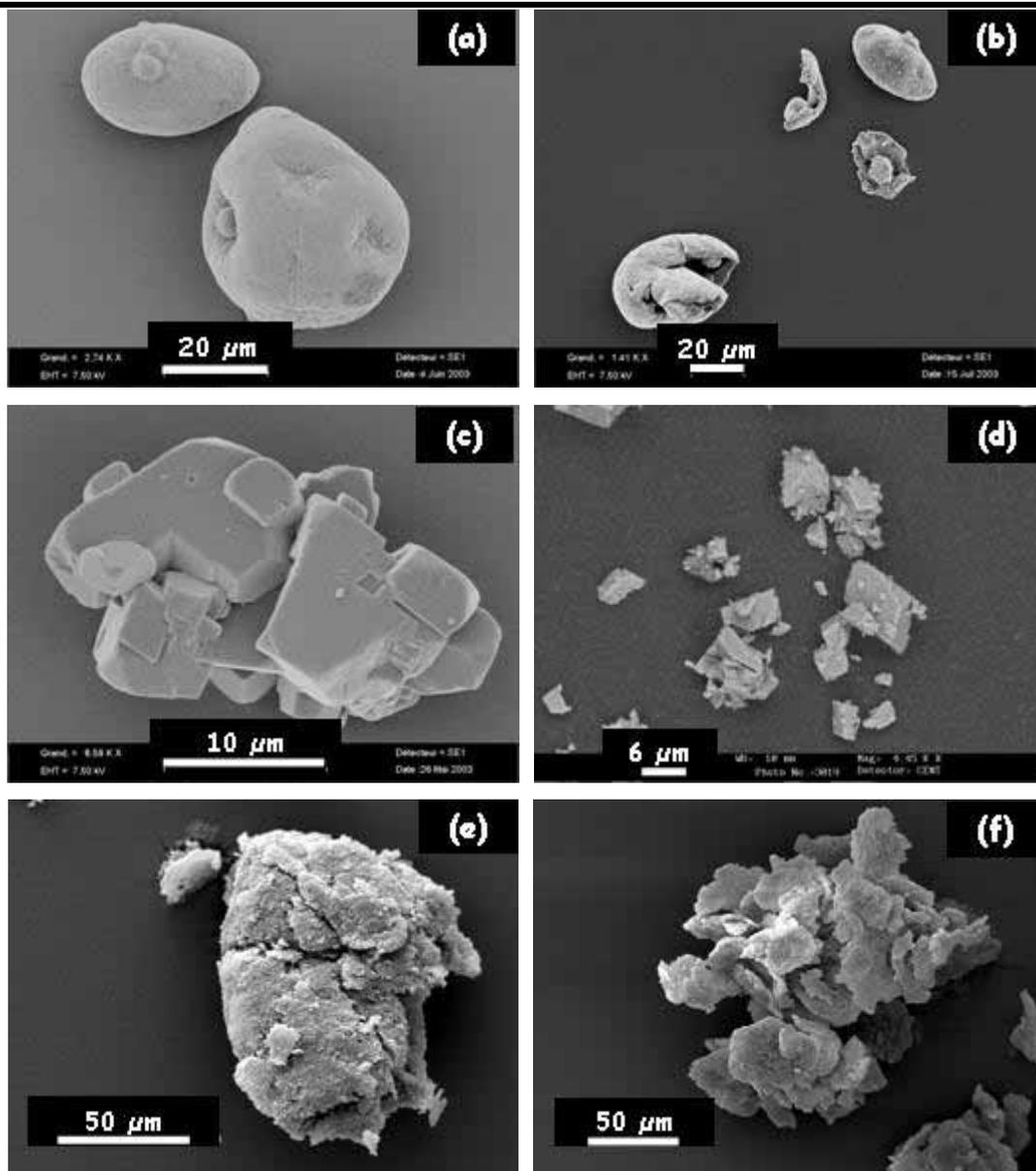


Figure 3. 48 : Photos MEB des différentes familles de particules identifiées dans le mélange (a) et (b) particules de PAV, (c) et (d) particules de  $\text{CaCO}_3$ , (e) Agglomérats 1 et (f) Agglomérats 2.

## **4.1. Etablissement des distributions de taille à partir de l'analyse morphologique des particules au MEB.**

### **4.1.1. Etude préliminaire : essai d'identification des particules à l'aide de paramètres morphologiques.**

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux particules de PAV et de carbonate de calcium non broyées. Le polymère utilisé est issu de la coupe dont le diamètre est inférieur à 50  $\mu\text{m}$ . Cette coupe a été choisie de manière à limiter les problèmes liés à l'acquisition des images MEB. Effectivement, lorsque nous réalisons le mélange des deux constituants, l'utilisation de particules de tailles initiales très différentes implique d'une part la nécessité de travailler avec plusieurs champs de mesures focales et d'autre part introduit un biais statistique lié au nombre de particules de petite taille à analyser pour respecter la distribution volumique.

Dans le but de déterminer le ou les paramètres descripteurs morphologiques qui permettront de déterminer la famille d'appartenance de chaque particule, environ 830 photos MEB du PAV (ce qui représente environ 1000 particules) et 500 photos du carbonate de calcium (environ 600 particules) ont été prises puis traitées par le logiciel Matrox Inspector. De plus, chaque particule a été visuellement identifiée et classée suivant sa famille d'appartenance (PAV ou  $\text{CaCO}_3$ ).

Le logiciel de traitement d'images permet de calculer plusieurs paramètres descripteurs de la morphologie (circularité, élongation, diamètres de Férèr, élongation de Férèr, etc...) basés sur l'analyse du contour des particules. Pour chaque type de particules (PAV et  $\text{CaCO}_3$ ), les valeurs des paramètres descripteurs morphologiques ont été calculées puis représentées en fonction du diamètre équivalent de chaque particule.

Les Figures 3.49 et 3.50 présentent l'évolution de deux paramètres, respectivement la circularité et l'élongation, en fonction du diamètre équivalent des particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$ . L'évolution des autres paramètres est analogue et présentée dans l'annexe B. 9.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

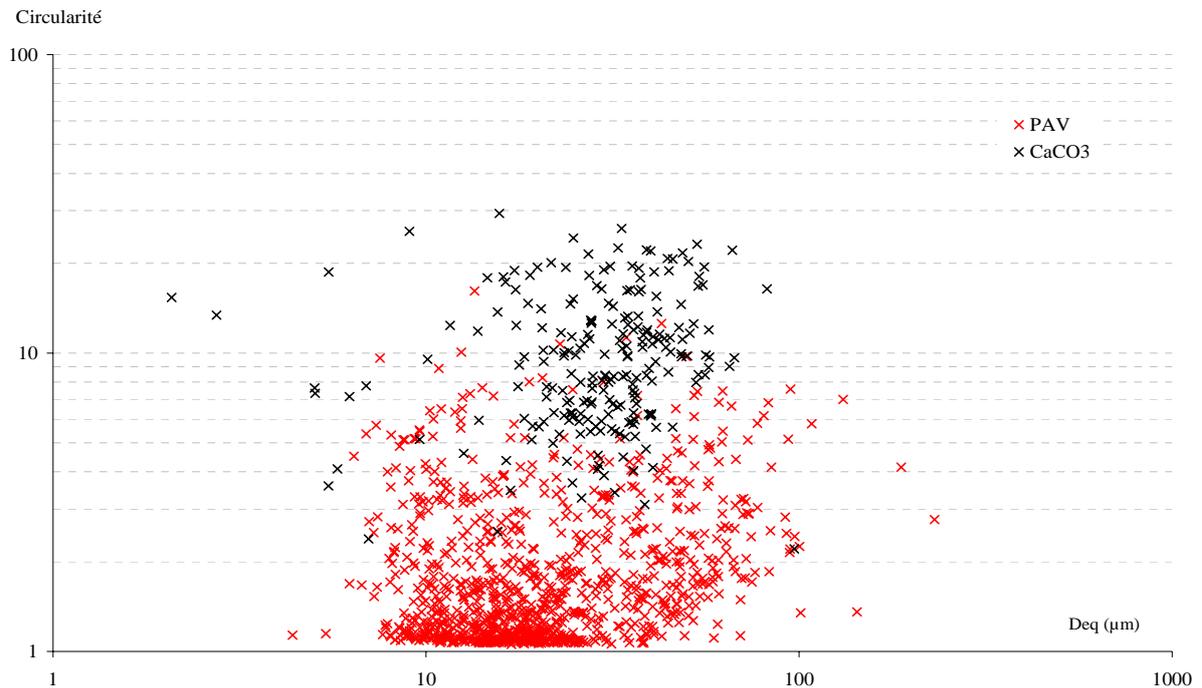


Figure 3. 49 : Evolution de la circularité en fonction du diamètre équivalent pour les particules de poly (acétate de vinyle) et de carbonate de calcium.

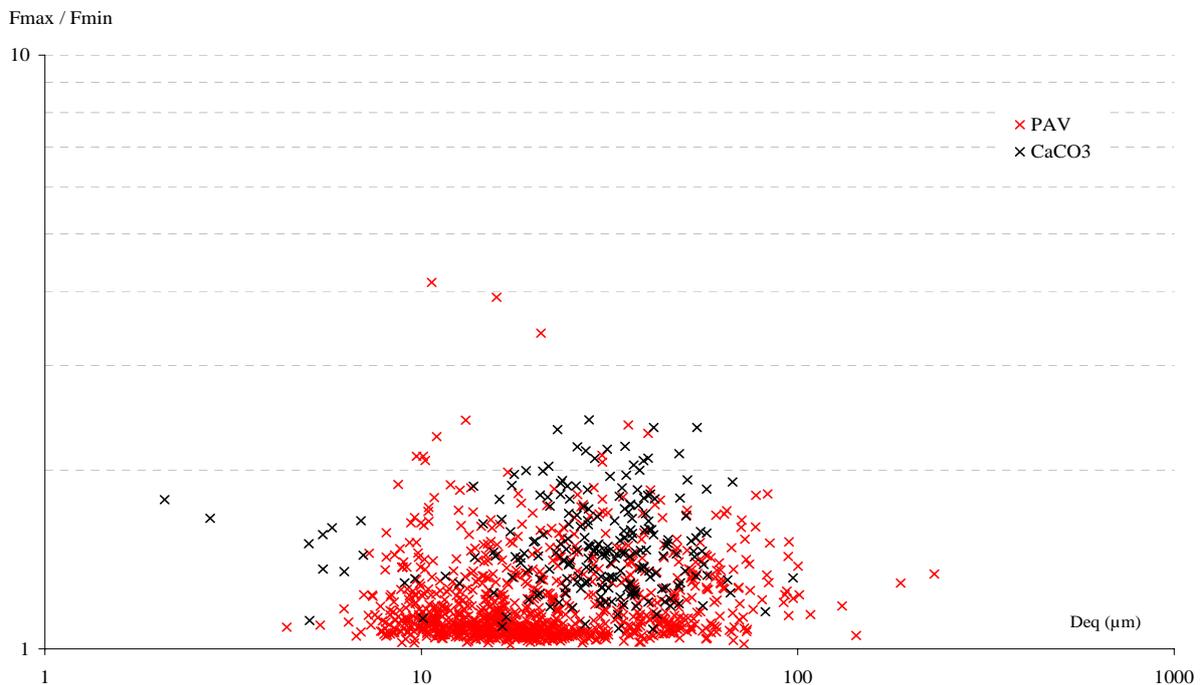


Figure 3. 50 : Evolution de l'élongation de Ferret en fonction du diamètre équivalent pour les particules de poly (acétate de vinyle) et de carbonate de calcium.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

La circularité (qui est égale à 1 pour une sphère et supérieure à 1 pour des particules allongées) est l'un des paramètres les plus distinctifs. Toutefois, on peut observer que si le carbonate de calcium semble avoir une plus grande valeur de circularité que le PAV, beaucoup de points des deux familles se chevauchent, de sorte que l'identification des particules par la seule utilisation d'un paramètre descripteur morphologique n'est pas aisée. La différenciation des particules est encore plus difficile en utilisant d'autres paramètres tels que l'élongation de Férèr, la zone de recouvrement des valeurs du paramètre pour les deux familles étant plus importante.

La distinction entre les familles en présence est même plus délicate lorsque le broyage se produit (Figure 3. 51). En effet, les fragments et les agglomérats possèdent des paramètres descripteurs semblables.

A partir des paramètres explicités précédemment et basés sur le contour des particules, il est actuellement impossible de distinguer les particules les unes des autres. Il se peut que d'autres paramètres, non basés sur l'analyse du contour des particules, permettent une différenciation de celles-ci.

Malgré cette restriction, et pour pouvoir progresser dans l'étude, nous avons utilisé un classement manuel de chaque particule dans sa famille d'appartenance.

### **4.1.2. Etablissement des distributions de taille des particules.**

En raison du nombre important de particules à analyser pour obtenir des résultats représentatifs, l'analyse d'image est une technique très fastidieuse à mettre en œuvre et demande un temps d'implication très important. Pour cette raison, le nombre d'échantillons à analyser a été restreint. Ainsi, les expériences qui ont été exploitées ont été réalisées dans le broyeur à boulets avec le polymère de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Pour ce qui est du broyage individuel des constituants, seuls les échantillons prélevés à 15, 30 et 60 minutes ont été traités, car au-delà, des phénomènes d'agglomération du carbonate de calcium sur le poly (acétate de vinyle) apparaissent avec le mélange. L'acquisition de données sur les produits seuls serait donc purement inutile.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

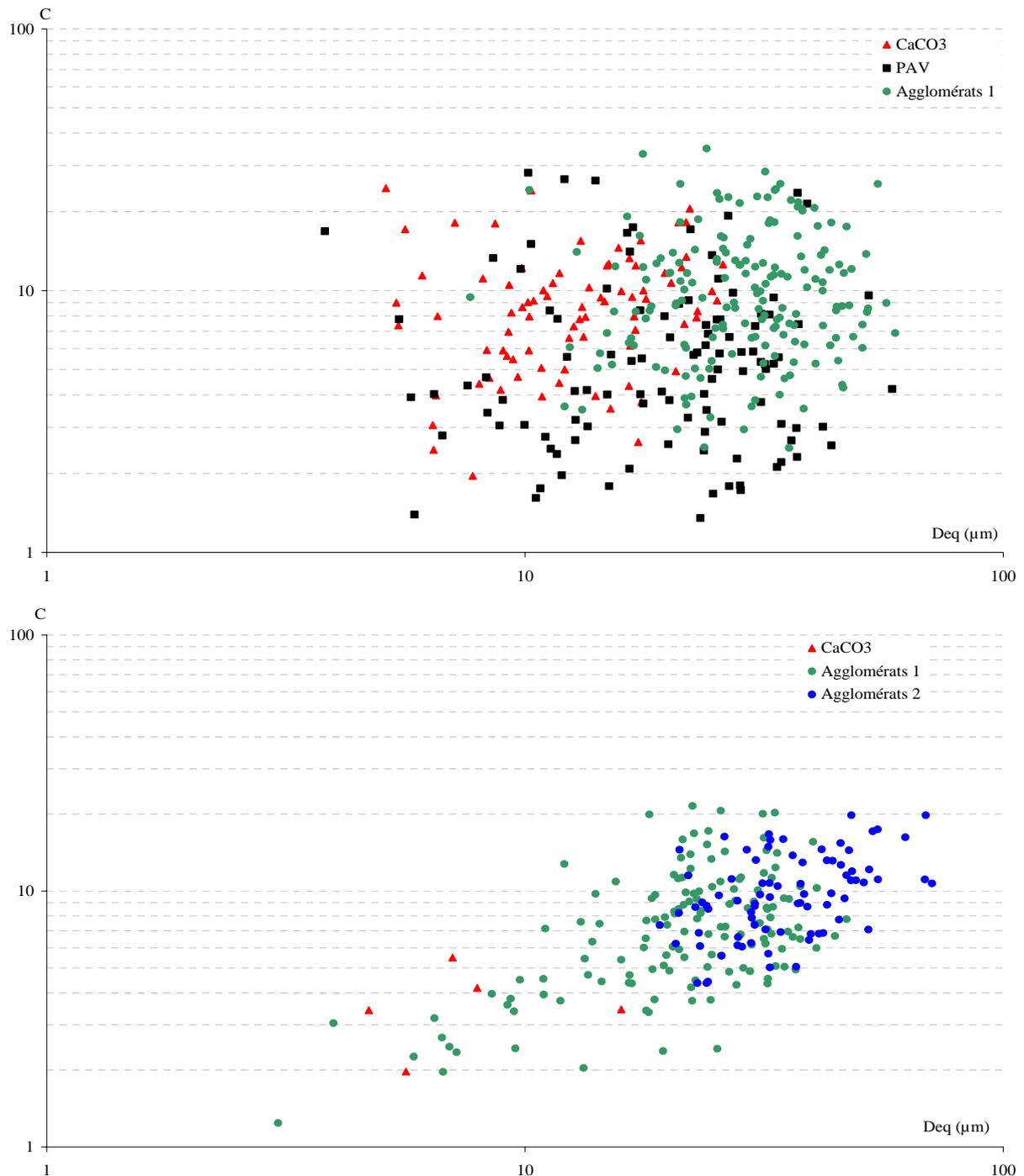


Figure 3. 51 : Evolution de la circularité en fonction du diamètre équivalent des différentes familles de particules pour (a)  $t = 30$  minutes et (b)  $t = 240$  minutes de broyage.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

En ce qui concerne les mélanges, nous n'avons retenu que celui contenant 25 % massique de carbonate de calcium pour lequel des échantillons prélevés à 0, 15, 30, 90, 240, 360 et 645 minutes ont été analysés. Ces temps ont été choisis en fonction de l'apparition ou de la disparition de nouvelles populations au cours de la modélisation des cinétiques de broyage avec le granulomètre laser.

Après une identification visuelle des particules, nous avons classé chacune d'elles dans leurs familles respectives, et leurs diamètres équivalents ont été déterminés par analyse d'image. Le volume de chaque particule a ensuite été calculé à partir de la valeur du diamètre équivalent de la particule. La distribution de taille relative à chaque constituant et globale a ainsi été établie, en fixant les mêmes classes granulométriques que celles obtenues avec le granulomètre laser.

La Figure 3. 52 compare les distributions de taille initiales résultant du granulomètre laser et de l'analyse MEB.

Chaque technique analytique permettant de mesurer la taille des particules donne des résultats propres à la méthode [*Gabas et coll. (1994)*], ainsi les deux distributions obtenues diffèrent l'une de l'autre. Les raisons de ces différences peuvent être multiples. En particulier, cela peut être dû au fait que les particules photographiées se déposent sur leur face la plus stable. En conséquence, la face photographiée peut souvent être la face la plus grande, ce qui a pour effet de majorer les valeurs des diamètres et donc des volumes des particules mesurés par cette voie. De plus, il n'est pas possible d'analyser un nombre très élevé de particules au MEB contrairement au granulomètre laser. Nous pouvons rationnellement penser que l'analyse au microscope électronique à balayage défavorise la mesure des petites particules, qui sont les plus nombreuses. En effet, il est impossible d'analyser la proportion réelle de petites particules. Par contre, en tenant compte de ces différentes limitations, nous pouvons dire que les courbes possèdent globalement les mêmes formes.

La Figure 3. 52 présente aussi les distributions granulométriques des différents sous-produits du mélange avant broyage, construites à partir du MEB, alors que la Figure 3. 53 présente cette même évolution pour le mélange et les différentes familles de particules dans le mélange aux différents temps de broyage retenus.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

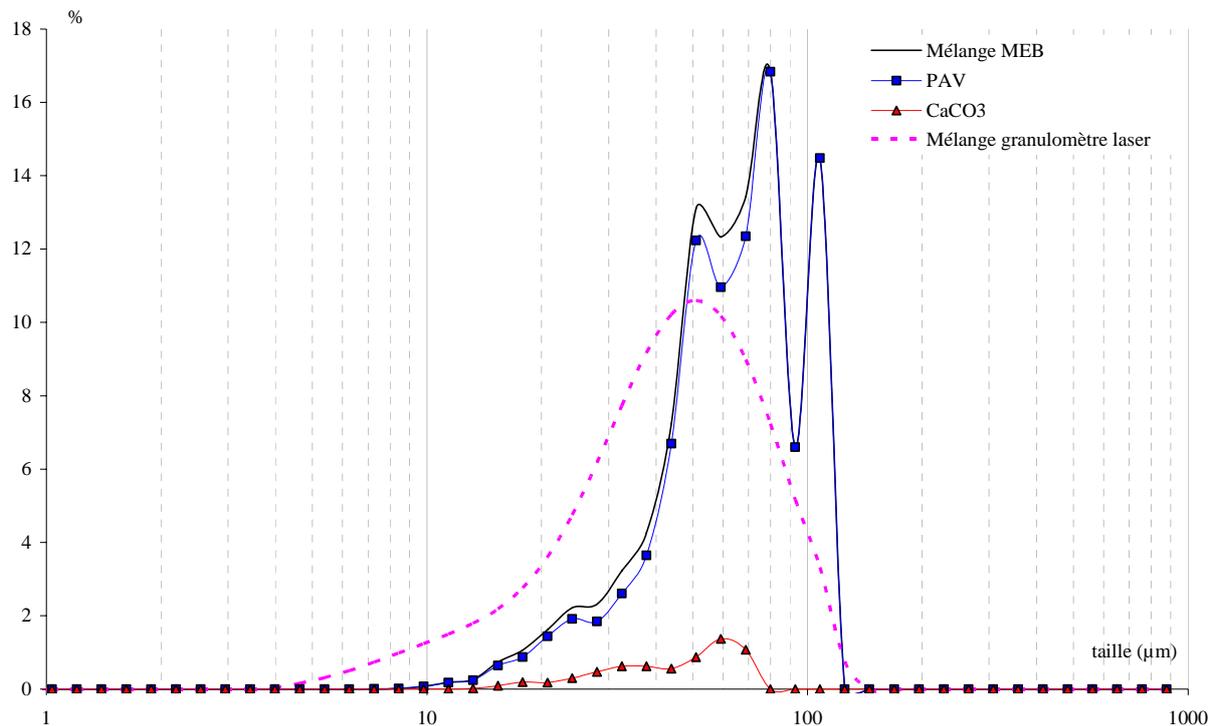


Figure 3. 52 : Comparaison des distributions de taille du mélange, du poly (acétate de vinyle), du carbonate de calcium établies à partir de photos MEB ainsi que celle obtenue à partir du granulomètre laser pour le mélange initial.

Ainsi, l'évolution de chaque famille de particules peut être suivie durant l'expérience. Les particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  sont tout d'abord fragmentées. Les fragments de carbonate de calcium agglomèrent ensuite sur les particules de PAV, réduisant la proportion de ces deux familles et produisant ainsi une famille de particules appelées Agglomérats 1. A 90 minutes, toutes les particules de PAV sont enrobées, alors que quelques fragments de  $\text{CaCO}_3$  sont encore libres. A 240 minutes, une grande proportion d'agglomérats 2 est présente dans le mélange et une petite proportion de carbonate de calcium encore libre persiste. Finalement, en fin de manipulation, toutes les familles de particules disparaissent pour ne former que des agglomérats de type 2.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

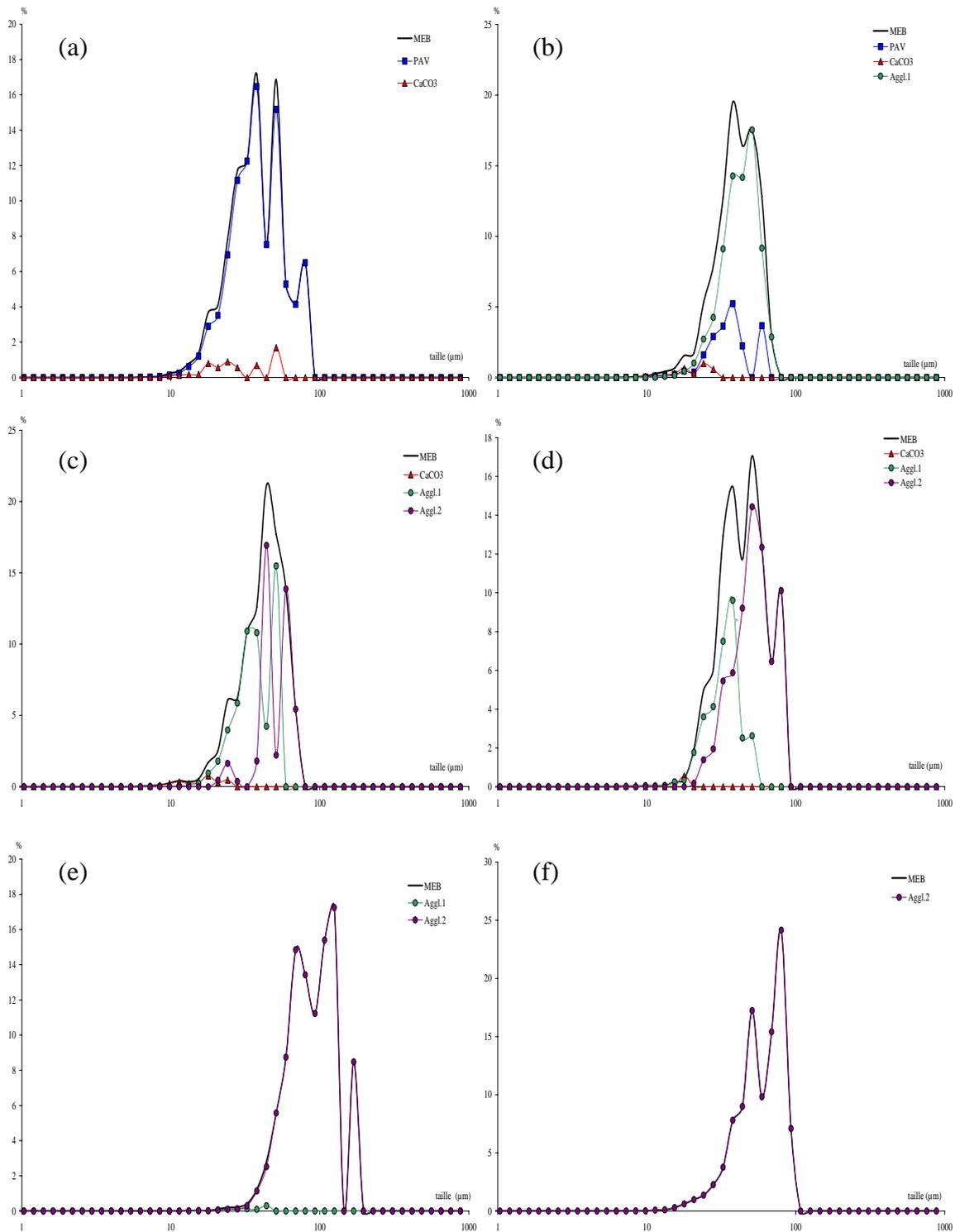


Figure 3. 53 : Distributions de taille obtenues à partir d'images MEB pour différents temps de broyage. (a)  $t = 15$  min, (b)  $t = 30$  min, (c)  $t = 90$  min, (d)  $t = 240$  min, (e)  $t = 360$  min et (f)  $t = 645$  minutes.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

**4.1.3. Modélisation cinétique des distributions de taille.**

Pour conserver la clarté de cette partie du mémoire, nous ne présenterons pas ici la totalité des résultats obtenus. Nous focaliserons sur le mélange des particules de PAV et de CaCO<sub>3</sub>.

Concernant celui-ci, des résultats similaires à ceux obtenus avec le granulomètre laser ont été trouvés. Toutefois, le logiciel de traitement cinétique ne prend pas en compte le pic situé vers les petites tailles. De plus, les modes des sous-populations déterminés à partir des distributions MEB sont légèrement plus importants que ceux obtenus avec le granulomètre laser. Ceci sera explicité lors de la discussion des résultats sur le mélange car des différences similaires ont été observées.

Pour ce qui est du mélange, les distributions de tailles ont tout d'abord été traitées dans leur globalité et déconvoluées en différentes sous-populations en utilisant le logiciel Origin. Le Tableau 3. 6 compare les modes des différentes sous-populations initiales déterminées à partir des distributions obtenues avec le MEB et avec le granulomètre laser, la Figure 3. 54 quant à elle, présente la même comparaison pour les temps de broyage retenus.

En ce qui concerne les populations dont les tailles sont comprises entre 10 et 100 µm, le même nombre de populations a été trouvé avec les deux techniques d'analyse. Toutefois, les modes de ces populations restent légèrement plus élevés avec le MEB. Effectivement, l'utilisation de l'analyse d'image introduit des biais dans la détermination des distributions de taille. Les particules, dispersées sur des plots de carbone autocollants, sont photographiées posées sur leur face la plus stable qui est souvent la face la plus grande. Ainsi, les dimensions des particules sont majorées par rapport à la réalité. Nous pouvons aussi ajouter que les modes des différentes sous-populations restent quasiment constants tout le long de l'expérience.

		Xg (µm)						
MEB		14,6	20,1	26,3	37,4	54,1	79,2	107,7
Granulomètre Laser	5,8	9,8	14,4	23,6	32,5	49,7	66,4	91,6

*Tableau 3. 6 : Comparaison des modes des sous-populations obtenues avec le granulomètre laser et l'analyse d'images.*

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

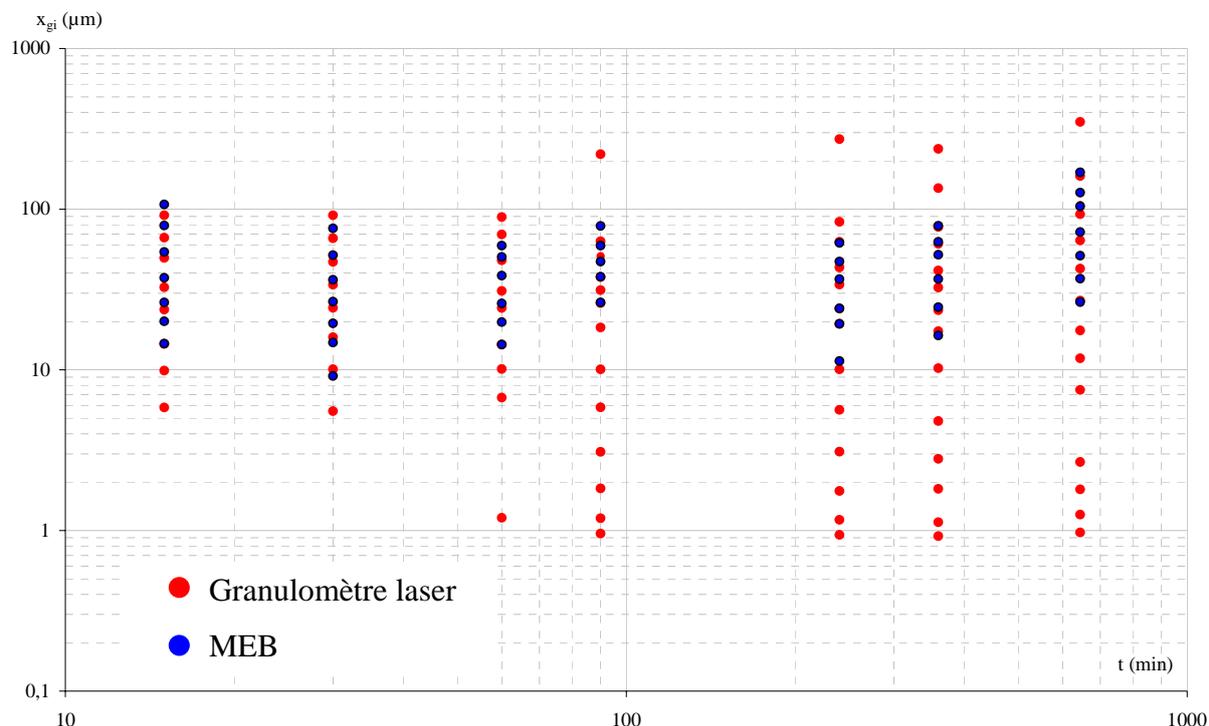


Figure 3. 54 : Comparaison entre les modes des sous-populations obtenus à partir du granulomètre laser et de l'analyse d'images pour les différents temps de broyage.

Pour ce qui est des populations dont la taille est inférieure à  $10\ \mu\text{m}$ , elles n'apparaissent pas lors de la modélisation des distributions obtenues à partir du MEB, du fait d'un faible nombre de particules de petites tailles détectées. Finalement, en ce qui concerne les particules de tailles supérieures à  $100\ \mu\text{m}$ , le nombre de ces particules présentes dans l'échantillon est faible pour des temps de manipulations inférieurs à 240 min, par contre leur volume est important en raison de leur taille. En conséquence, des populations ont été détectées avec le granulomètre laser, mais aucune particule n'est présente parmi les 830 analysées au MEB. Par contre, elles deviennent beaucoup plus nombreuses après 360 min, de sorte que les populations deviennent alors détectables.

L'évolution de la fraction de chaque sous population n'est pas discutée ici car elle n'a pas de réelle signification, étant donné que chacune peut contenir plusieurs familles, comme nous l'avons indiqué précédemment. C'est donc la proportion de chaque famille qui est importante, ce que ne permet pas l'analyse globale des distributions de taille.

Dans un deuxième temps, les distributions granulométriques établies pour chaque famille de particules ont été déconvoluées avec le logiciel Origin, afin d'identifier, les

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

différentes sous-populations de particules constituant les différentes familles. La Figure 3. 55 présente les résultats des déconvolutions obtenues pour un temps de broyage égal à 30 minutes. Les résultats des déconvolutions obtenues pour les autres temps sont présentés dans l'annexe B. 10.

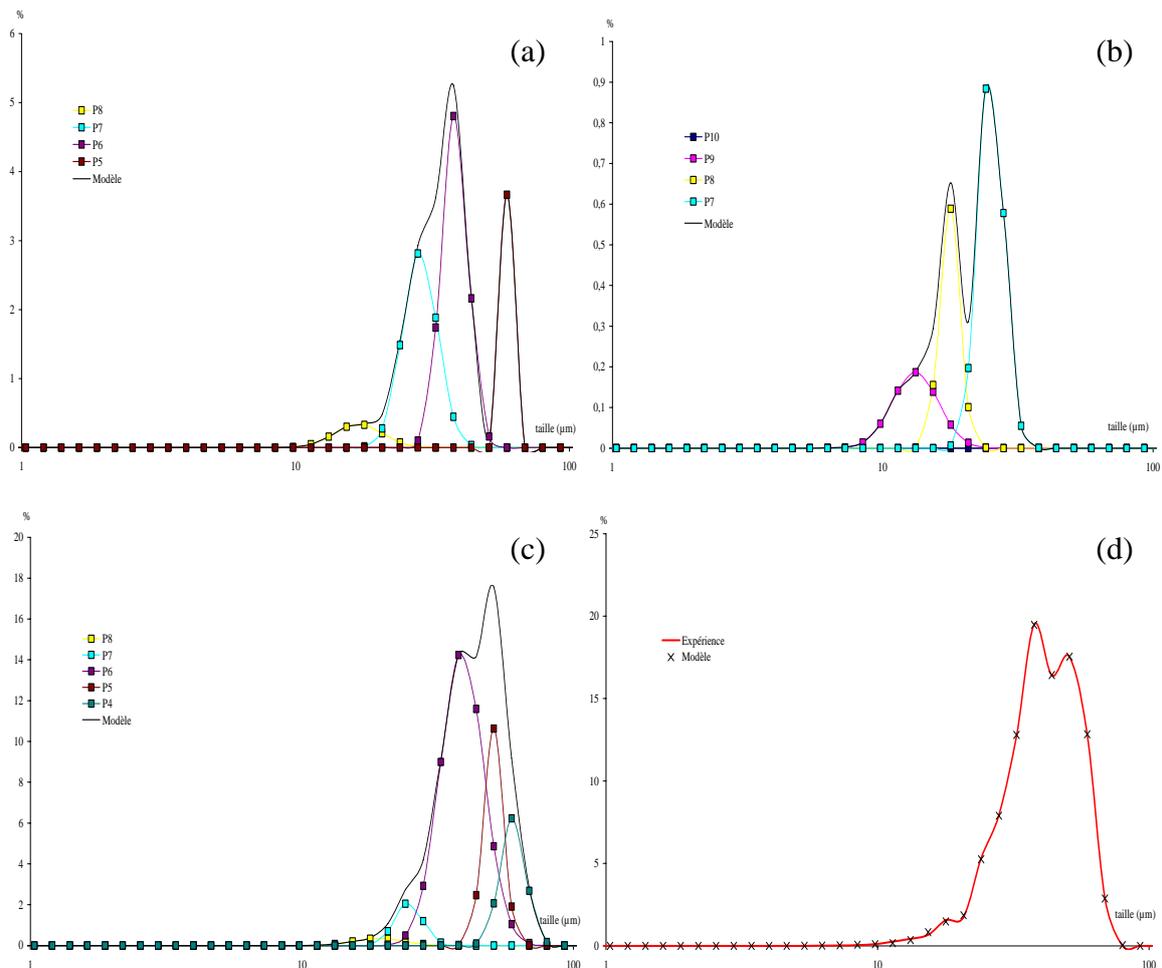


Figure 3. 55 : Variation des distributions de taille des particules modélisées par le logiciel ORGIN pour un temps de broyage égal à 30minutes (a) pour le PAV, (b) pour le CaCO<sub>3</sub>, (c) pour les Agglomérats 1 et (d) comparaison entre la distribution expérimentale et celle calculée du mélange.

A 30 minutes, trois familles de particules sont présentes simultanément : les particules de PAV, les particules de CaCO<sub>3</sub> et celles de type agglomérats 1. Les déconvolutions des distributions de taille de chacune de ces familles sont présentées Figure 3. 55 a, b et c respectivement.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

La distribution de taille du PAV et celle du carbonate de calcium peuvent être chacune déconvoluées en quatre sous-populations de particules tandis que celle de la famille agglomérats 1 est déconvoluée en cinq sous-populations. La Figure 3. 55d montre que le modèle est en accord avec la courbe expérimentale globale.

Chaque sous-population a été exprimée sous la forme d'une loi log-normale, caractérisée par son mode  $x_{gi}$ , sa fraction massique  $h_i$ , et son écart type  $\sigma_{gi}$ . Les paramètres cinétiques des sous-populations sont répertoriés dans le Tableau 3. 7.

		PAV	CaCO <sub>3</sub>	Agglom. 1	$\Sigma h$	Mélange global
P10	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )		6,7		0,01	
	h		0,01			
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )		0,02			
P9	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )		13,2		0,6	14,3
	h		0,6			1,1
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )		0,2			0,4
P8	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )	16,95	17,7	19,2	3,1	19,8
	h	1,1	0,8	1,2		4,9
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )	0,2	0,08	0,2		0,2
P7	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )	28,45	25,1	24,7	12,6	25,9
	h	6,8	1,7	4,1		7,3
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )	0,14	0,1	0,1		0,09
P6	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )	38,1		38,9	52,1	38,6
	h	8,8		43,3		57,9
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )	0,1		0,2		0,2
P5	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )	58,5		50,6	16,1	50,5
	h	1,5		14,6		10,2
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )	0,02		0,08		0,07
P4	$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )			59,8	11	59,2
	h			11		16,1
	$\sigma_g$ ( $\mu\text{m}$ )			0,1		0,09
	$\Sigma h$	18,2	3,1	74,2	95,51	97,5

Tableau 3. 7 : Paramètres cinétiques pour 30 minutes de broyage.

Les modes des sous-populations des trois familles de particules et du mélange sont similaires. La somme des fractions de chaque famille de particules est comparable à celle obtenue pour le mélange global ( $\Sigma h_{\text{familles}} = 95,51\%$  et  $\Sigma h_{\text{mélange}} = 97,5\%$ ). De plus, les sommes des fractions des sous-populations de particules sont comparables, avec néanmoins quelques différences sur certaines sous-populations due à la précision de la déconvolution.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Les résultats obtenus permettent de conclure que les différentes sous-populations identifiées pour chaque famille sont présentes dans le mélange, excepté pour la population de carbonate de calcium centrée autour de 6,7  $\mu\text{m}$  car sa fraction volumique ( $h = 0,01 \%$ ) est trop faible pour pouvoir être considérée lors du traitement du mélange. Le mélange synthétisé après 30 minutes de co-broyage est constitué à 19 % de PAV, 3 % de  $\text{CaCO}_3$  et 78 % d'agglomérats de type 1 et ceci réparti en sept sous-populations de particules.

Les différentes sous-populations du mélange ne sont pas obligatoirement constituées des trois familles de particules. A titre d'exemple, la sous-population P6 représente 52,1% du mélange. Elle est constituée à 16,9 % de poly (acétate de vinyle) et de 83,1 % d'agglomérats de type 1 mais elle ne contient pas de carbonate de calcium.

Des modélisations similaires ont été réalisées pour tous les autres temps de broyage. Les résultats ont été récapitulés dans le Tableau 3. 8 qui regroupe pour chaque temps les proportions des différentes sous-populations de particules des quatre familles considérées. Les gammes de tailles de chaque sous-population sont répertoriées dans le Tableau 3. 9. Si les modes des sous-populations de particules évoluent peu au cours du broyage, les proportions des populations présentent des variations plus importantes car elles dépendent des états d'agglomération ou de fragmentation des particules.

En ce qui concerne le PAV, initialement six populations de particules sont détectées par le logiciel. La sous-population P3, possédant le mode le plus important, disparaît rapidement du fait de la fragmentation des particules la constituant. Les proportions des sous-populations P4 et P5 diminuent faiblement. Leurs évolutions résultent d'une part de l'alimentation par les fragments en provenance de P3 et d'autre part de la fragmentation des particules qui est le phénomène prépondérant. Puis, leurs disparitions s'accroissent par fragmentation et par agglomération du carbonate de calcium à la surface des particules, les transformant en Agglomérats de type 1. Pour les quatre plus petites populations (P6 à P9), des phénomènes similaires apparaissent. Néanmoins, dans un premier temps, l'alimentation en fragments de particules provenant des populations plus grandes est plus importante que la disparition des particules par fragmentation. Ainsi, les valeurs des différents coefficients augmentent légèrement avant de diminuer. Finalement, après 90 minutes, l'agglomération des particules de carbonate de calcium sur la surface des particules de poly (acétate de vinyle) conduit à la création d'une nouvelle famille de particules : les agglomérats de type 1. Il ne subsiste pas dans le mélange de particules de PAV vierges.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

		Temps (min)						
		0	15	30	90	240	360	645
PAV	P12	0	0	0	0	0	0	0
	P11	0	0	0	0	0	0	0
	P10	0	0	0	0	0	0	0
	P9	0	3,14	0	0	0	0	0
	P8	2,81	3,22	1,11	0	0	0	0
	P7	6,75	36,54	6,79	0	0	0	0
	P6	3,10	13,90	8,76	0	0	0	0
	P5	31,44	25,16	0	0	0	0	0
	P4	32,84	10,68	1,52	0	0	0	0
	P3	15,53	0	0	0	0	0	0
	P2	0	0	0	0	0	0	0
	P1	0	0	0	0	0	0	0
CaCO <sub>3</sub>	P12	0	0	0	0	0,02	0	0
	P11	0	0	0,01	0	0,05	0	0
	P10	0	0,09	0	0,32	0,08	0	0
	P9	0,22	0,35	0,60	0,69	0	0	0
	P8	0	1,46	0,83	1,28	0,65	0	0
	P7	1,50	1,44	1,68	0,34	0	0	0
	P6	1,15	0,22	0	0	0	0	0
	P5	3,46	1,63	0	0	0	0	0
	P4	0	0	0	0	0	0	0
	P3	0	0	0	0	0	0	0
	P2	0	0	0	0	0	0	0
	P1	0	0	0	0	0	0	0
Agglom. 1	P12	0	0	0	0	0	0	0
	P11	0	0	0	0	0	0	0
	P10	0	0	0	0	0	0	0
	P9	0	0	0	0	0	0,02	0
	P8	0	0	1,21	1,71	0,80	0,2	0
	P7	0	0	4,05	13,17	15,55	0,29	0
	P6	0	0	43,28	21,10	12,47	0,27	0
	P5	0	0	14,63	18,22	4,69	0	0
	P4	0	0	10,98	0	0	0	0
	P3	0	0	0	0	0	0	0
	P2	0	0	0	0	0	0	0
	P1	0	0	0	0	0	0	0
Agglom. 2	P12	0	0	0	0	0	0	0
	P11	0	0	0	0	0	0	0
	P10	0	0	0	0	0	0	0
	P9	0	0	0	0	0	0	0
	P8	0	0	0	0	0	0	3,25
	P7	0	0	0	2,40	2,40	0	2,35
	P6	0	0	0	0	11,77	0	15,62
	P5	0	0	0	19,00	28,04	11,55	29,39
	P4	0	0	0	19,76	13,99	34,18	44,90
	P3	0	0	0	0	13,44	29,62	1,24
	P2	0	0	0	0	0	15,06	0
	P1	0	0	0	0	0	8,31	0

Tableau 3. 8 : Fractions volumiques des différentes sous-populations de particules au cours du broyage.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

	P12	P11	P10	P9	P8	P7
$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )	5,6	6,9	8,4 - 9,8	11,3 - 17,8	17 - 23,6	23,6 - 32,5

	P6	P5	P4	P3	P2	P1
$x_g$ ( $\mu\text{m}$ )	34,6 - 42,8	43,7 - 59,4	56,2 - 79,2	71 - 108,5	127	169 - 172

Tableau 3. 9 : Gamme des modes des différentes sous-populations du mélange.

Les résultats obtenus avec le carbonate de calcium sont assez similaires. Cependant, les derniers fragments de calcite disparaissent après 360 minutes, qui est un temps nettement plus long que pour le PAV. De plus, deux nouveaux petits pics (P11 et P12) apparaissent après 240 minutes. Ceci peut être dû à l'alimentation en fragments provenant des plus grandes populations, mais aussi aux fragments de carbonate de calcium qui se détachent de la surface des particules de polymère sous l'action des boulets. Après 360 minutes, il n'y a plus de carbonate de calcium libre dans le mélange, tous les fragments sont collés à la surface des particules de PAV.

La famille de particules appelée Agglomérats 1 apparaît après 30 minutes de broyage, c'est à dire lorsque les fragments de carbonate de calcium commencent à se coller à la surface des particules de poly (acétate de vinyle). Les plus grandes populations tendent à disparaître progressivement, promouvant ainsi par fragmentation la formation de plus petites populations, mais aussi des agglomérats de type 2 par agglomération de ces particules. La famille appelée Agglomérats 1 correspond à un état transitoire : elle disparaît après 360 minutes de traitement pour alimenter la famille d'agglomérats de type 2 qui subsiste seule jusqu'à la fin du traitement.

Les populations de cette famille de particules possèdent tout d'abord des modes de valeurs moyennes (P4 à P7). Progressivement de nouvelles populations sont créées, alors que les populations de tailles moyennes disparaissent du fait de l'agglomération des particules entre elles. Finalement, après 645 minutes, les modes des différentes sous-populations de particules deviennent plus faibles, ceci résultant de la compaction des agglomérats sous l'effet des boulets, mais aussi de l'équilibre établi entre les phénomènes d'agglomération et de fragmentation.

#### **4.1.4. Synthèse des résultats.**

L'analyse au microscope électronique à balayage permet d'effectuer une modélisation précise des cinétiques de broyage, en suivant l'évolution des différentes familles de particules au cours du temps. Elle permet de connaître la nature et la proportion des particules constituant chaque sous-population dans le mélange particulaire ainsi que l'état de fragmentation et d'agglomération des différents constituants.

Néanmoins, la limitation majeure de cette méthodologie réside dans l'acquisition des images. En effet, chaque image nécessite une mise au point sur la particule. Ainsi, il n'est pas possible d'analyser un nombre très élevé de particules. De plus, il faut que les différents constituants possèdent des tailles initiales assez proches de façon à limiter d'une part l'introduction de biais statistiques (il faudra mesurer un nombre très important de fines particules pour respecter les proportions du mélange) et d'autre part n'avoir qu'un seul champ de focale pour l'acquisition de l'image.

En outre, une automatisation du traitement des images est nécessaire en utilisant un paramètre descripteur de la morphologie, non pas basé sur l'analyse du contour des particules mais plutôt sur l'aspect de surface des particules. L'équipe de Marie Noëlle Pons, Directrice de Recherche au LSGC de Nancy, travaille sur l'identification de particules par cette méthodologie, à l'aide du logiciel Visilog (Noésis – France). Ainsi, en ce qui concerne la cristallisation de sucrose, il a été possible de distinguer les monocristaux des agglomérats. Toutefois, une erreur voisine de 10 % a été constatée. Concernant nos systèmes particuliers dans lesquels de très faibles proportions de charge peuvent être introduites (parfois moins de 5 %) ce taux d'erreur apparaît trop important.

Pour tenter d'améliorer ce point, nous travaillons en collaboration avec Jacques Lacaze, Directeur de Recherche au CIRIMAT à Toulouse qui travaille avec le logiciel de traitement d'image Aphélon (Amerinex Applied Imaging – USA) possédant des matrices de traitement pré-configurées permettant d'analyser la structure morphologique des particules. Les premiers essais de traitement ont été réalisés sur des particules de poly (acétate de vinyle) et de carbonate de calcium non broyés. La reconnaissance des particules est basée sur la distinction de leur squelette. Toutefois, ce travail n'en n'est qu'à ces prémices et l'étude n'est pas suffisamment avancée pour être présentée ici. Néanmoins, les premiers résultats semblent être prometteurs.

## **4.2. Essais d'analyse morphologique des particules à l'aide du Pharma Vision System 830.**

Pour pallier les inconvénients de la méthode présentée ci-dessus, nous nous sommes orientés vers les techniques d'acquisition d'images telles que les caméras rapides pour automatiser la prise de photos. Cette technique doit permettre d'analyser un grand nombre de particules sans introduire de biais statistique puisque la caméra acquière des images automatiquement sans ségréger les particules. Pour cela, nous nous sommes adressés à la société Malvern Instruments, située à Orsay, qui commercialise le Pharma Vision System.

### **4.2.1. Etude préliminaire, détermination des conditions opératoires.**

Une première étude menée sur les produits non broyés a été effectuée afin de définir les conditions optimales d'analyse. Des particules de chaque constituant ont été dispersées séparément sur la plaque d'analyse. Dans un premier temps, nous avons photographié 2000 particules de PAV de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$  et 5000 particules de  $\text{CaCO}_3$ , puis 12000 particules de chaque produit. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 3. 56.

Lorsque l'on augmente le nombre de particules analysées, la distribution obtenue avec le PVS 830 se rapproche de celle obtenue avec le granulomètre laser. Ainsi, l'analyse au PVS 830 de 12000 particules permet d'obtenir une distribution granulométrique comparable à celle du granulomètre laser. Les différences entre les deux courbes peuvent résulter du fait que les particules déposées sur la plaque du PVS 830 retombent souvent sur leur face la plus stable, ce qui peut engendrer une majoration du diamètre des particules. En outre, la distribution de taille obtenue avec le granulomètre laser peut ne pas correspondre à la réalité. En effet, lors de l'analyse avec ce type d'appareil, des capteurs enregistrent l'intensité de lumière laser déviée sur différents angles. Un traitement mathématique permet d'obtenir la distribution de taille en volume à partir d'un signal en intensité. Une étape de lissage de courbe est nécessaire pour débruiter le signal. Cette étape peut masquer certains pics que l'on observerait peut être avec le PVS.

Nous n'avons pas souhaité augmenter le nombre de particules à analyser afin de ne pas accroître le temps d'acquisition des données et la puissance calcul nécessaire. Effectivement, l'analyse de 2000 particules de PAV a nécessité environ 5 minutes, contre un peu plus du

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

double pour 12000 particules. Il est à noter que le temps nécessaire pour acquérir le même nombre d'image avec le MEB est beaucoup plus important et de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures.

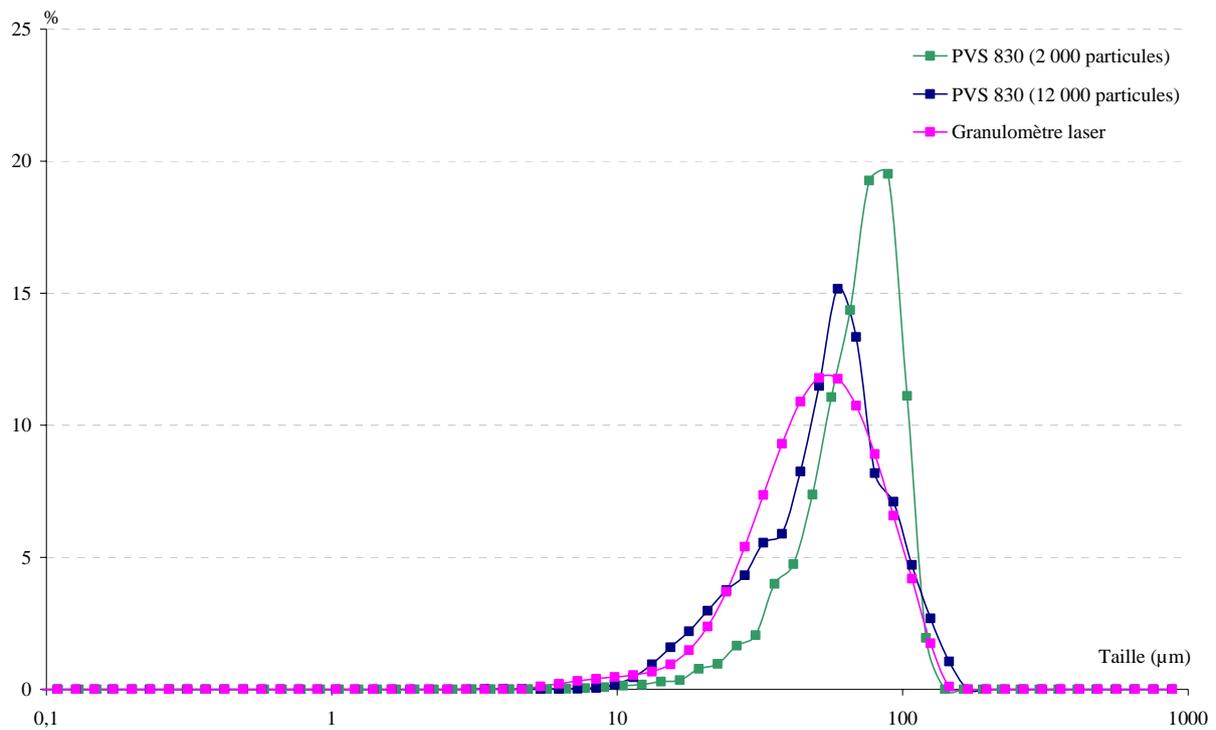


Figure 3. 56 : Comparaison entre les distributions obtenues avec le PVS 830 et le granulomètre laser pour les particules de PAV non broyées.

Ainsi pour toute la suite du travail, nous fixerons le nombre de particules à analyser au moins égal à 12000, ce qui permettra d'avoir une représentativité des distributions satisfaisante tout en conservant un temps de mesure convenable.

#### 4.2.2. Analyse du mélange de particules non broyées : essai d'identification des particules à l'aide de paramètres descripteurs morphologiques.

Le PVS 830 permet d'obtenir les distributions de taille globales à partir d'images de particules. La problématique est d'identifier la nature de chaque particule au sein du mélange. Pour cela, nous avons caractérisé l'évolution des différents paramètres descripteurs morphologiques pour les produits non broyés pris séparément.

## Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

---

Les Figures 3. 57 et 3. 58 présentent respectivement la variation, en fonction du diamètre équivalent, de la circularité et de la sphéricité des particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  non broyées.

Les différents paramètres descripteurs morphologiques ne permettent pas de distinguer les deux constituants, du fait de la présence d'une grande zone de chevauchement des points. Les morphologies des différentes particules paraissent être trop proches. En effet, les particules de PAV sont constituées d'une grande majorité de particules sphéroïdes qui possèdent une circularité proche de 1. Néanmoins, un certain nombre de particules possèdent des excroissances telles que leur surface projetée s'apparente à celle d'une particule de carbonate de calcium de même diamètre équivalent.

Nous avons essayé de travailler avec des particules dont les tailles initiales sont très différentes : du poly (acétate de vinyle) de diamètre supérieur à 125  $\mu\text{m}$  et du carbonate de calcium dont de diamètre moyen est égal à 16  $\mu\text{m}$ . Ce type d'expérience n'est pas possible lors de l'acquisition d'images avec le MEB du fait de profondeurs de champs trop différentes. La Figure 3. 59 et la Figure 3. 60 présentent respectivement l'évolution de la circularité et de la sphéricité en fonction du diamètre équivalent des particules pour les deux constituants de tailles différentes.

La distinction des deux constituants est possible. Néanmoins, elle ne se fait plus via un paramètre descripteur morphologique, mais par la taille des particules. Cette technique est donc tout à fait applicable pour la distinction de deux types de particules dans un mélange possédant des tailles différentes. Toutefois, dans le cas du co-broyage, l'utilisation de la taille comme critère de distinction des particules n'est pas envisageable. En effet, ce facteur évolue au cours du broyage. De plus, des phénomènes d'agglomération modifient l'état de surface des particules, ce qui rend de plus en plus complexe leur distinction.

Ainsi, dans l'état actuel des choses, l'utilisation de logiciels de traitement d'images basés uniquement sur l'analyse du contour des particules n'est pas applicable dans le cas du couple PAV – carbonate de calcium, du fait de leur trop proche morphologie. Par contre, l'utilisation du PVS 830 paraît tout à fait intéressante dès lors que l'on met en œuvre des particules dont le contour est suffisamment différent (sphères et aiguilles par exemple) car c'est une technique qui permet une analyse rapide d'un nombre important de particules.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

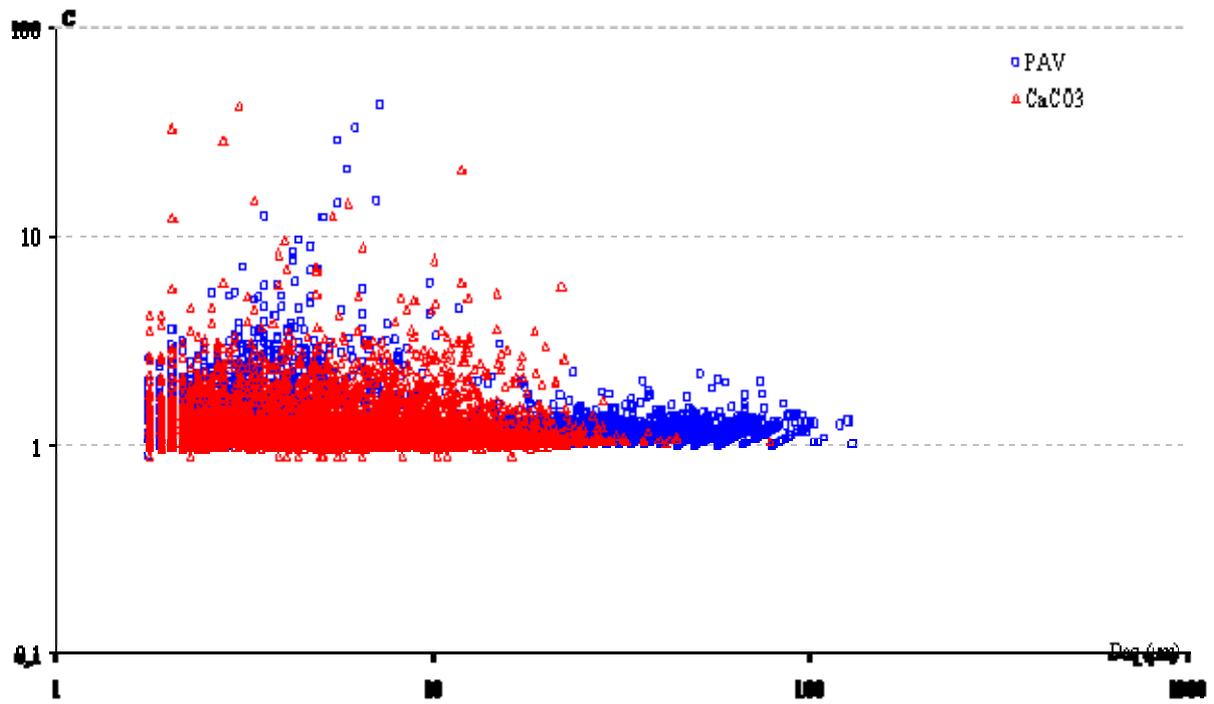


Figure 3. 57 : Variation de la circularité des particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  non broyées.

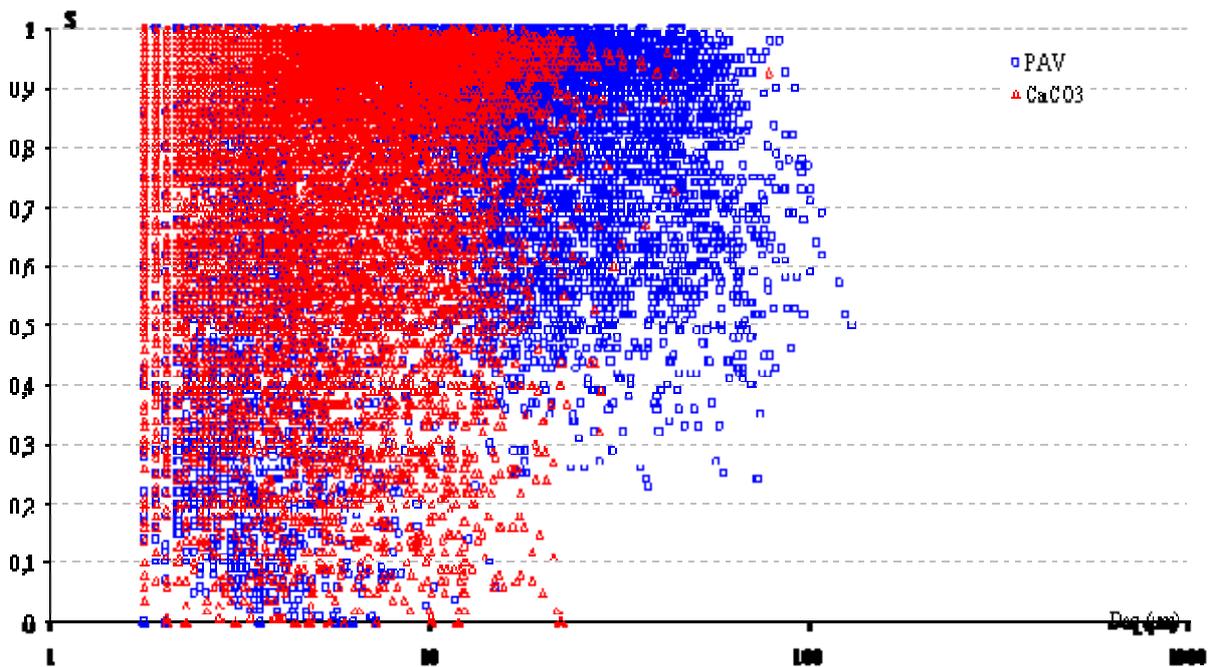


Figure 3. 58 : Variation de la sphéricité des particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  non broyées.

Mécanismes de fragmentation et cinétiques.

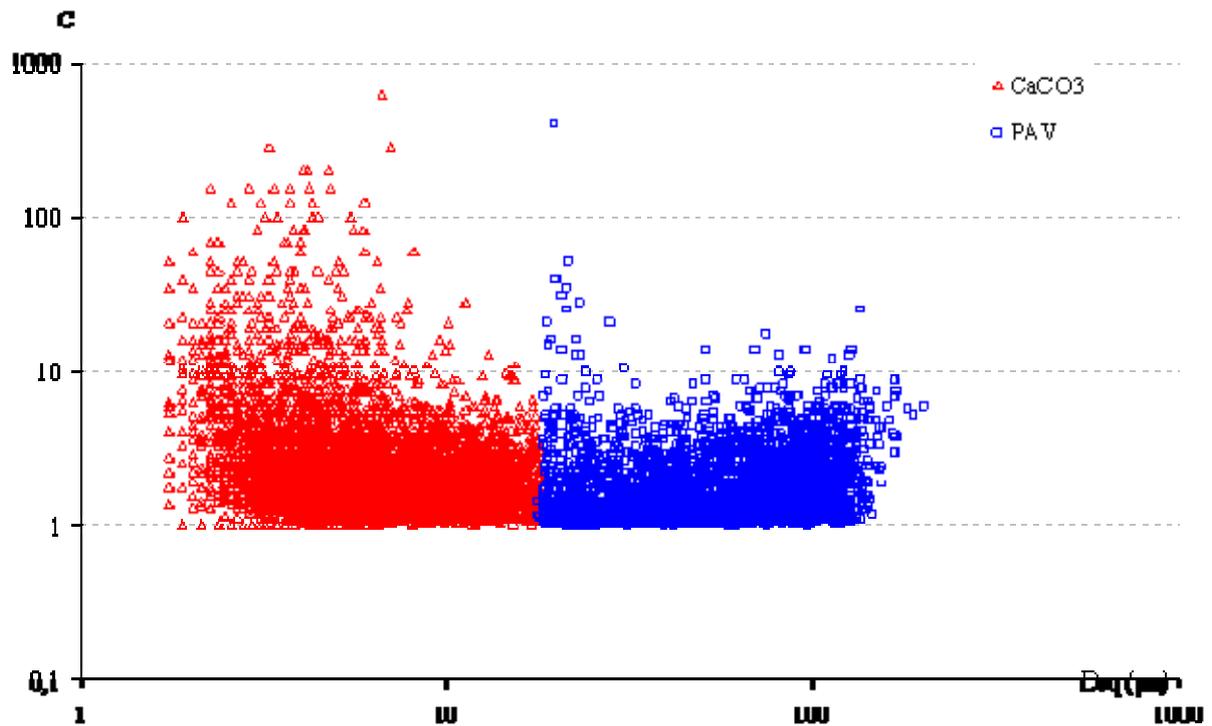


Figure 3. 59 : Variation de la circularité en fonction du diamètre équivalent pour les deux constituants de tailles différentes.

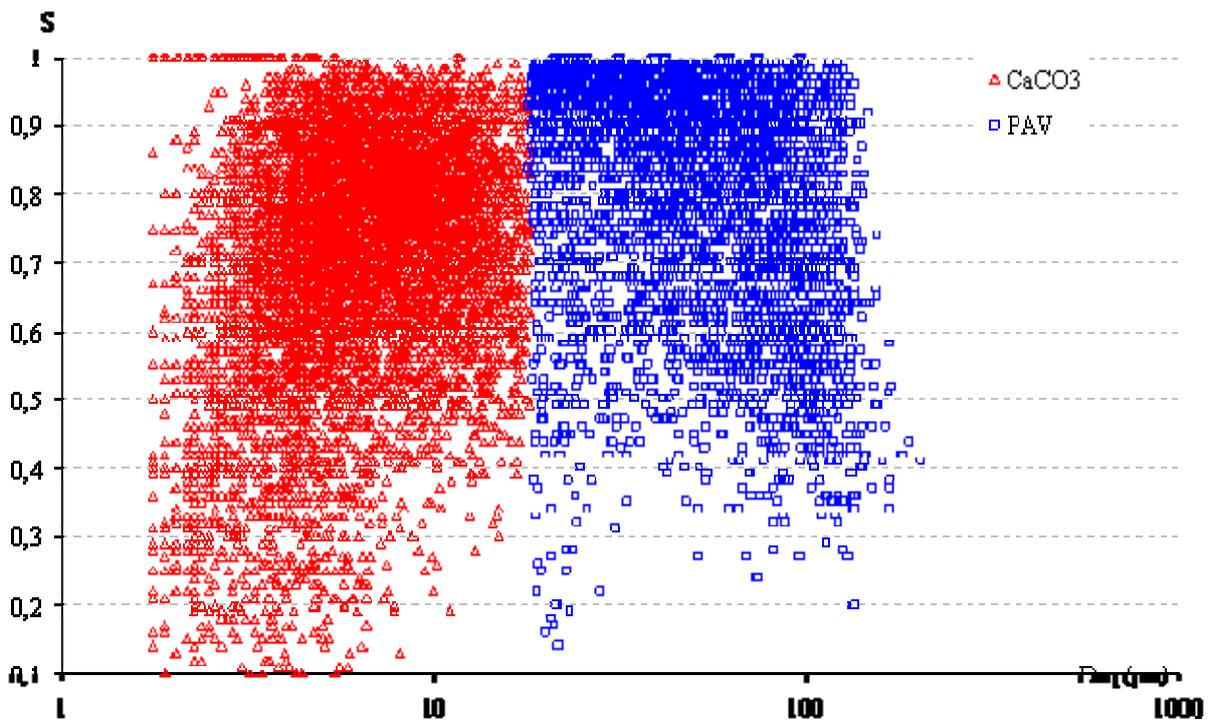


Figure 3. 60 : Variation de la sphéricité en fonction du diamètre équivalent pour les deux constituants de tailles différentes.

## 5. Conclusions.

*Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche dans deux broyeurs : un broyeur à billes agité et un broyeur à boulets.*

*Dans le broyeur à billes agité, très énergétique, le matériau composite a été produit en un temps raisonnable (de l'ordre d'une vingtaine de minutes) pour une transposition à l'échelle industrielle en mode continu. Toutefois, l'étude réalisée avec ce broyeur est incomplète d'un point de vue scientifique car les phénomènes qui s'y déroulent sont tellement rapides que certains ne sont même pas observables.*

*Le broyeur à boulets, peu énergétique, pour lequel quelques dizaines d'heures sont nécessaires à l'obtention du matériau composite, ne possède aucun intérêt industriel pour une synthèse en continu de ce type de matériau. Toutefois, il est très intéressant sur le plan scientifique car il permet d'identifier et d'analyser les différentes étapes de formation du matériau composite.*

*Dans un premier temps, nous avons réalisé l'étude du broyage des produits seuls, puis nous avons identifié les mécanismes de co-broyage dans les deux types de broyeurs.*

*L'analyse du broyage des produits seuls a permis de mettre en évidence la présence de trois phases. La première concerne la fragmentation des particules. Lorsque le diamètre minimal de broyage est atteint, il apparaît un palier où coexistent phénomènes de fragmentation et d'agglomération. En fin de traitement, les forces interparticulaires deviennent prépondérantes et les particules agglomèrent entre elles. Ces trois comportements sont observés quels que soient le produit broyé et le broyeur utilisé.*

*En ce qui concerne le co-broyage des produits, nous avons pu déterminer les mécanismes de formation des matériaux composites. La taille initiale du polymère semble conditionner la taille finale des particules de composites et décaler dans le temps l'apparition de certains phénomènes d'agglomération. De plus, la proportion de charge introduite apparaît comme étant le paramètre clé pour la taille des particules finales. Effectivement, si*

*la charge est introduite en faible quantité, ses fragments ne seront pas en nombre suffisant pour enrober complètement la matrice et donc limiter l'agglomération.*

*L'étude des cinétiques de broyage réalisée à l'aide d'un logiciel de déconvolution des distributions granulométriques permet de mettre en évidence que les mécanismes de fragmentation sont identiques quel que soit le type de broyeur utilisé. Néanmoins, l'exploitation de la seule analyse des distributions granulométriques obtenues à partir du granulomètre laser pour déterminer les cinétiques de broyage n'est pas suffisante du fait de l'impossibilité d'identifier les différentes familles de particules dans les sous-populations. Ainsi, la détermination de la composition et de la proportion des différents constituants au sein d'une même classe granulométrique n'est pas possible. Pour cela, nous avons utilisé la caractérisation morphologique des particules pour reconstruire les distributions granulométriques propres à chaque famille. Deux techniques de microscopies ont été utilisées : le microscope électronique à balayage et le Pharma Vision System. Tous deux ont permis de reconstituer les distributions granulométriques globales. Toutefois, compte tenu des logiciels de traitement d'images utilisés, il n'a pas été possible d'automatiser la procédure d'analyse d'images. En effet, les particules possèdent des morphologies trop proches qui rendent leur caractérisation impossible par un paramètre descripteur morphologique basé sur l'analyse du contour de la surface projetée de la particule. Dans le cas du PVS, il a été mis en évidence que l'utilisation de particules de taille initiale très différentes permettait d'avoir un traitement automatique des données.*

*Compte tenu de cette limitation, l'identification des particules a été effectuée par un repérage visuel. Cette méthodologie a permis d'analyser finement la cinétique de co-broyage du mélange en identifiant la nature et la proportion de chaque famille de particules dans une sous-population donnée.*

# Chapitre 4 :

Synthèse de matériaux  
composites à matrice  
polymère et charge  
minérale.

Analyse des propriétés  
physico-chimiques et  
d'usages.



Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

*Ce chapitre sera consacré aux propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux composites, à matrice polymère et charge constituée de carbonate de calcium, formés par co-broyage en voie sèche. Le chapitre sera divisé en trois parties. La première sera relative à l'étude des propriétés mécaniques finales et au cours du co-broyage des matériaux. La seconde partie de l'étude traitera des propriétés de surface et plus particulièrement de la nature des forces en présence au niveau de l'interface matrice – charge. Enfin, dans une dernière partie, nous étudierons les propriétés de surface d'un mélange PAV - silice de manière à confirmer les hypothèses avancées dans les deux parties précédentes.*

## 1. Propriétés mécaniques.

L'addition d'une charge au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer un grand nombre de propriétés. La plupart des études sont 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. (1996, 1997, 1999)]. Les propriétés mécaniques des films formés ont été améliorées quel que soit le renfort utilisé. Néanmoins, ce travail a 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. L'un des premiers paramètres régissant l'amélioration des propriétés mécaniques concerne l'état de la dispersion de la charge au sein de la matrice. Les conclusions de ces différentes études convergent toutes dans le même sens.

Les paramètres régissant l'amélioration des propriétés mécaniques d'un polymère chargé sont au nombre de cinq. Les trois premiers paramètres sont relatifs à la nature, la proportion et la taille de la charge introduite dans la matrice. Ces trois paramètres imposent une étude préliminaire de tous les systèmes matrice - charge de manière à définir lequel sera le plus adapté à l'utilisation finale désirée.

Le quatrième paramètre concerne la qualité de la dispersion de la charge au sein de la matrice. Ce paramètre dépend étroitement de la taille de la charge à disperser. Plus les grains de charge seront petits, plus la dispersion sera aisée et il sera facile d'obtenir un mélange homogène. Néanmoins, les grains de charge ne doivent pas être trop petits car ils auront une

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

forte tendance à l'agglomération et ainsi à créer des inhomogénéités de concentration au sein de la matrice.

Le dernier paramètre concerne la nature des forces en présence au niveau de l'interface matrice - charge. Effectivement, l'affinité entre les deux constituants du composite doit être importante de manière à ne pas avoir de problème d'adhésion au niveau de l'interface. Nous détaillerons ce point dans la partie relative aux énergies de surface des matériaux.

Si l'on considère ces cinq paramètres, le co-broyage apparaît comme étant une technique de formation des matériaux composites permettant de répondre à la plupart des attentes. Le co-broyage 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.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques de films de composites 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 de polymère et de carbonate de calcium.

Différents paramètres permettent de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Ici, nous avons travaillé dans le domaine des petites déformations en effectuant des analyses par spectrométrie dynamique. A partir de ces analyses, nous déterminons 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.

Cette étude s'articulera suivant deux axes : le premier concernera une étude préliminaire qui sera consacrée à l'analyse des propriétés mécaniques de simples mélanges polymère – charge. Les résultats obtenus seront comparés d'une part aux performances du polymère seul et d'autre part aux performances des mêmes mélanges co-broyés. Le second axe sera relatif à l'évolution des propriétés mécaniques des films de matériaux composites au cours du co-broyage dans le broyeur à boulets. Ce type de broyeur a été utilisé car chaque mesure des propriétés mécaniques nécessite de produire une quantité importante de poudre pour les fabriquer des films.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

**1.1. Etude préliminaire.**

Une mauvaise dispersion de la charge au sein de la matrice peut limiter l'amélioration des propriétés mécaniques de celle-ci. C'est pourquoi, afin de juger de l'intérêt du co-broyage dans ce domaine, nous avons comparé les propriétés mécaniques de différents mélanges de poudres des deux matériaux (Tableau 4. 1) avec celles des mélanges co-broyés durant 900 minutes dans le broyeur à boulets (Tableau 4. 2).

	Mélanges		% massique en CaCO <sub>3</sub>
	PAV	CaCO <sub>3</sub>	
M1			50
M2			25
M3	Non broyé (NB) d50 = 82,8 µm	Non broyé (NB) d50 = 16 µm	20
M4			15
M5			10
M6			5
M7			0
M8			25
M8	Non broyé (NB)	Non broyé (NB)	10
M10	d50 = 110,4 µm	d50 = 16 µm	5
M11			0
M12	Broyé (B) d50 = 38,2 µm	Non broyé (NB) d50 = 16 µm	25
M13	Broyé (B) d50 = 38,2 µm	Broyé (B) d50 = 4,24 µm	25
M14	Non broyé (NB) d50 = 82,8 µm	Broyé (B) d50 = 4,24 µm	25

*Tableau 4. 1 : Différents mélanges de poudres étudiés.*

	Mélanges co - broyés	% massique en CaCO <sub>3</sub>
M15		15
M16	PAV – CaCO <sub>3</sub>	20
M17	d50 = 82,8 µm	25

*Tableau 4. 2 : Mélanges co – broyés réalisés.*

Pour chaque mélange, les deux constituants sont introduits à tour de rôle dans un pot en téflon dépourvu de corps broyants. Le pot, fermé hermétiquement, est placé sur les rouleaux du broyeur à boulets et mis en rotation durant 20 minutes. L'échantillon de poudre, considéré comme homogène, est ensuite récupéré pour être analysé. Nous avons vérifié par

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

granulométrie laser et par microscopie que ce système d'obtention de poudres de mélange homogène ne conduisait pas à de l'autobroyage des particules.

L'influence de la taille initiale du polymère et de la charge a été étudiée. Deux tailles initiales de polymère ont été prises en compte :  $d_{50} = 82,8 \mu\text{m}$  et  $d_{50} = 110,4 \mu\text{m}$ . En ce qui concerne la taille de la charge, deux tailles ont été retenues :  $16 \mu\text{m}$  qui est la taille moyenne initiale du lot de calcite utilisé et  $4,24 \mu\text{m}$  qui est la taille minimale atteinte par broyage en voie sèche pendant une minute dans le broyeur à billes agité. Le troisième paramètre concerne la proportion de charge introduite dans le mélange et varie entre 0 et 50 % massique. Enfin, nous nous sommes intéressé à l'évolution de la nature cristalline du PAV. Celui-ci a été broyé pendant 5 min dans le broyeur à billes agité pour obtenir un diamètre moyen des particules de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$ . Diverses études [Desprez et Descamps (2004), Molina-Boisseau (1999)] ont montré que le broyage conduit à une amorphisation des phases cristallines. Ainsi, l'utilisation d'un polymère broyé permet de mesurer l'importance de la présence de phases cristallines sur les propriétés mécaniques.

Les mesures réalisées en spectrométrie mécanique permettent d'avoir accès au comportement viscoélastique du polymère et plus précisément à son module de conservation ( $E'$ ). La Figure 4. 1 présente l'évolution du module de conservation du PAV non broyé de diamètre moyen  $82,8 \mu\text{m}$  en fonction de la température.

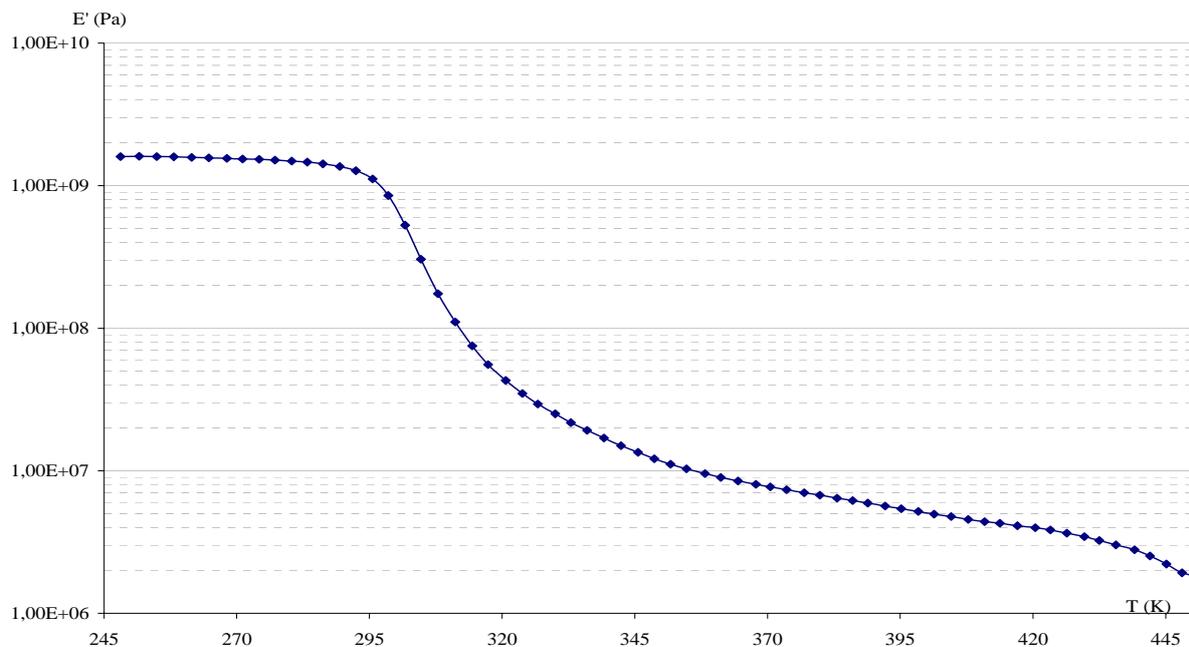


Figure 4. 1 : Evolution du module de conservation du PAV seul en fonction de la température.

**Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.**

---

A basse température ( $T < 290\text{K}$ ), le module de conservation reste globalement constant du fait du caractère cristallin du polymère. Les chaînes macromoléculaires sont très peu mobiles de part la grande rigidité des cristallites. Pour des températures supérieures à 290 K, une chute brutale du module de conservation est observée entre 300 et 320 K. Cette rapide diminution du module a lieu au voisinage de la température de relaxation primaire. Les chaînes macromoléculaires peuvent glisser les unes sur les autres ; la déformation se fait donc plus facilement. Au-delà de ce domaine de température, le PAV présente un plateau caoutchoutique à environ  $8.10^6$  Pa qui correspond au renfort apporté par les cristallites. Après 440 K, le module chute brutalement suite à la fusion des parties cristallines du polymère.

Les mêmes manipulations ont été effectuées avec du poly (acétate de vinyle) de différents diamètres moyens initiaux. Les mêmes allures de courbes que précédemment sont obtenues. Les valeurs des modules de conservation ( $E'$ ) sont très proches. En première conclusion, on peut dire que la taille initiale du polymère n'a pas d'influence sur la valeur du module de conservation du polymère seul.

**1.1.1. Influence de la proportion de charge introduite et de la taille initiale du polymère sur les propriétés mécaniques des mélanges.**

Nous avons ensuite caractérisé les propriétés de mélanges contenant différentes proportions de carbonate de calcium. L'évolution, en fonction de la température, des modules de conservation des différents films ont été déterminés et sont présentés sur la Figure 4. 2 pour une taille moyenne du polymère de 82,8  $\mu\text{m}$ .

Les allures des différentes courbes sont similaires à celles observées pour le PAV seul. L'effet renforçant de la charge est visible pour des déformations effectuées dans le domaine vitreux (en dessous de  $T_g$ ). Les modules ont alors des valeurs proches du GPa, et augmentent progressivement en fonction de la proportion de charge introduite dans les mélanges. Dans le domaine caoutchoutique, c'est-à-dire pour des températures supérieures à  $T_g$ , on observe une augmentation du module dès l'introduction de 25 % massique de charge dans le mélange. Ceci montre une amélioration des propriétés du mélange. Le renforcement lié à la charge est prépondérant par rapport au renforcement des cristallites du polymère.

Nous avons représenté sur la Figure 4. 3 l'évolution du module de conservation relevé à une température de 374 K (température correspondant au milieu du plateau caoutchoutique

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

du PAV seul) pour les deux tailles de polymère considérées et différentes proportions de charge introduites dans les mélanges.

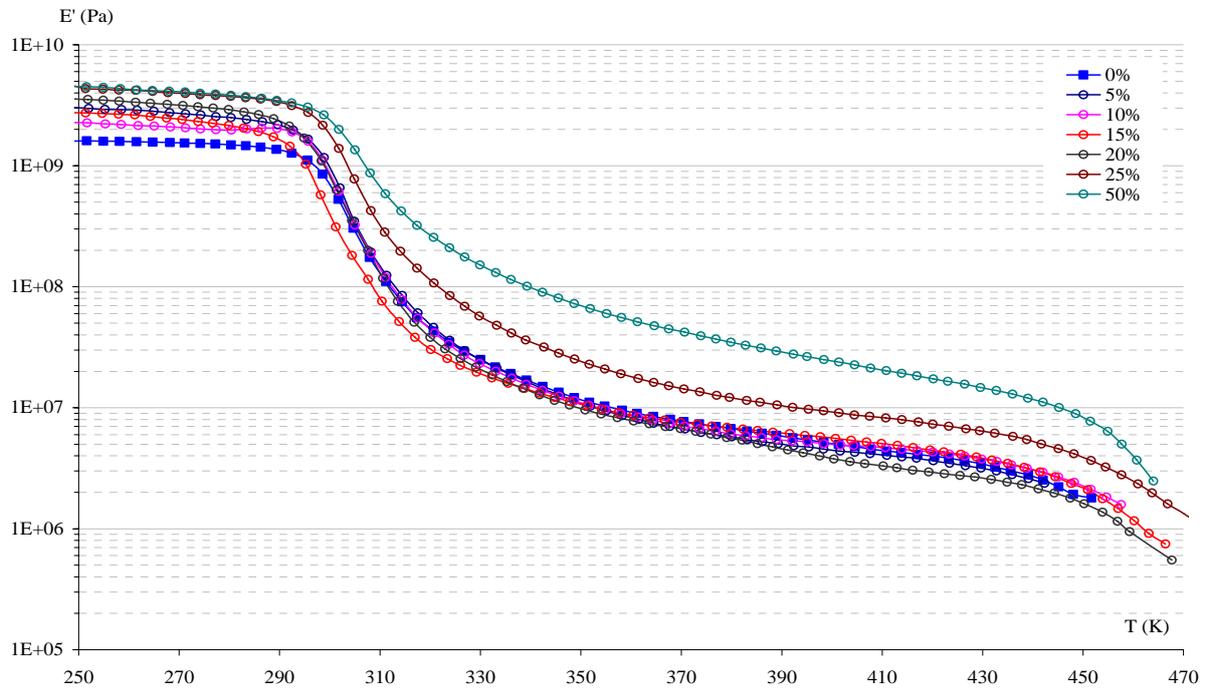


Figure 4. 2 : Variation du module de conservation en fonction de la température pour différents mélanges PAV /  $\text{CaCO}_3$ .

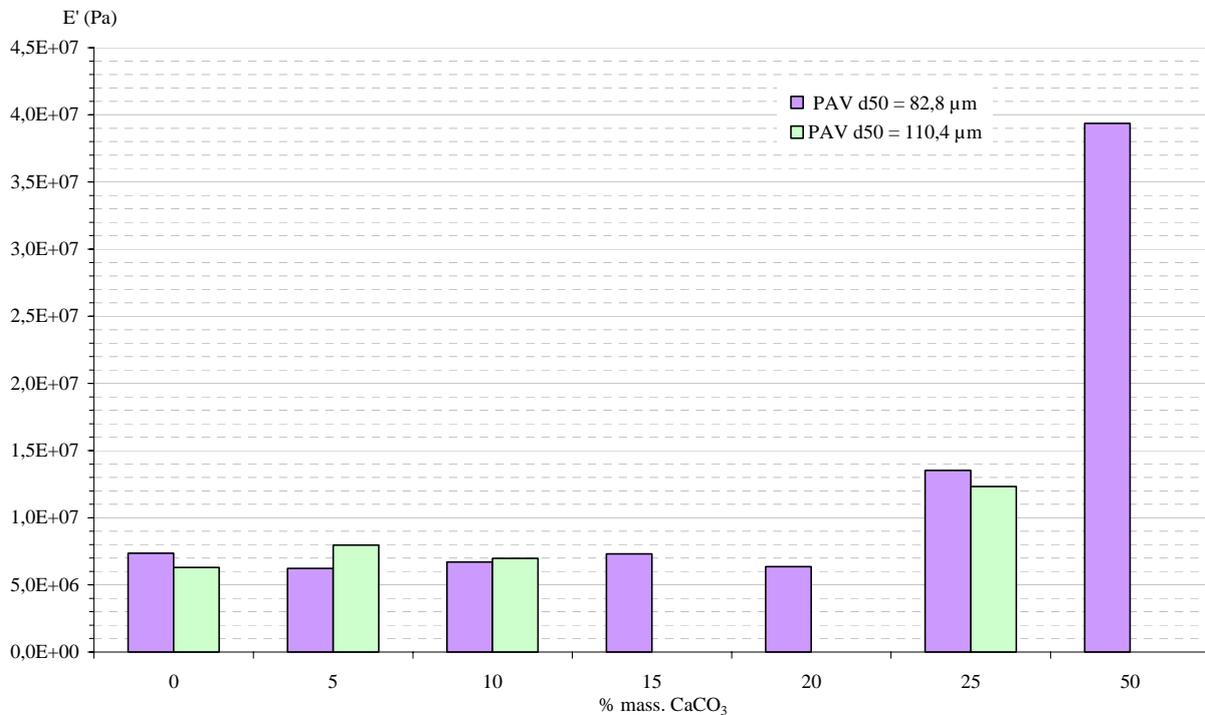


Figure 4. 3 : Variation du module de conservation des mélanges en fonction du pourcentage de charge introduite pour deux tailles initiales de polymère à 374K,

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

Comme nous l'avons montré précédemment, la taille initiale du polymère n'a pas d'influence notable sur le module de conservation du mélange. Les différences entre les valeurs des modules obtenues pour les deux tailles de polymère se trouvent dans la gamme d'imprécision de l'appareil de mesure. L'ajout de faibles proportions de charge ( $\leq 10$  % mass.) n'a pas d'influence significative sur la valeur du module de conservation. Dès l'addition de 25 % massique de carbonate de calcium, la valeur du module de conservation augmente.

Toutefois, l'ajout de proportions de charge trop importantes rend les films de composite cassants à température ambiante et ne permet pas d'effectuer des mesures. En effet, une concentration de charge trop élevée dans un mélange ne permet pas à la matrice de jouer correctement son rôle de liant. Les particules n'ont plus aucune cohésion entre elles. De plus, il peut apparaître des problèmes liés à l'homogénéité du système particulaire. Ainsi, on peut trouver dans certains films des points de concentration de charge conduisant à une fragilisation locale des films c'est pourquoi, il n'a pas été possible de réaliser des mesures pour des proportions de charges supérieures à 50 % massique.

Compte tenu des résultats obtenus, nous avons décidé de poursuivre ce travail avec des mélanges contenant 25 % massique de carbonate de calcium.

### **1.1.2. Mélanges contenant un des produits broyés séparément.**

Un polymère semi-cristallin possède des propriétés mécaniques intrinsèques liées à la présence de cristallites. Deux mélanges de PAV contenant 25 % massique de carbonate de calcium ont été réalisés (mélanges M2 et M12). Pour le mélange M12, le polymère a été broyé jusqu'à une taille de 38  $\mu\text{m}$ . Le broyage conduit à une amorphisation du polymère par la destruction des structures des cristallites. Par ce biais, nous pouvons étudier l'influence de l'utilisation d'un polymère semi-cristallin et d'un polymère amorphe en tant que matrice.

Dans le domaine vitreux, l'effet renforçant de la charge est visible (Figure 4. 4a). Toutefois, on peut noter que les valeurs initiales des modules de conservation des deux mélanges sont différentes. Cette différence initiale peut être attribuée à la perte de cristallinité induite par le broyage du polymère.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

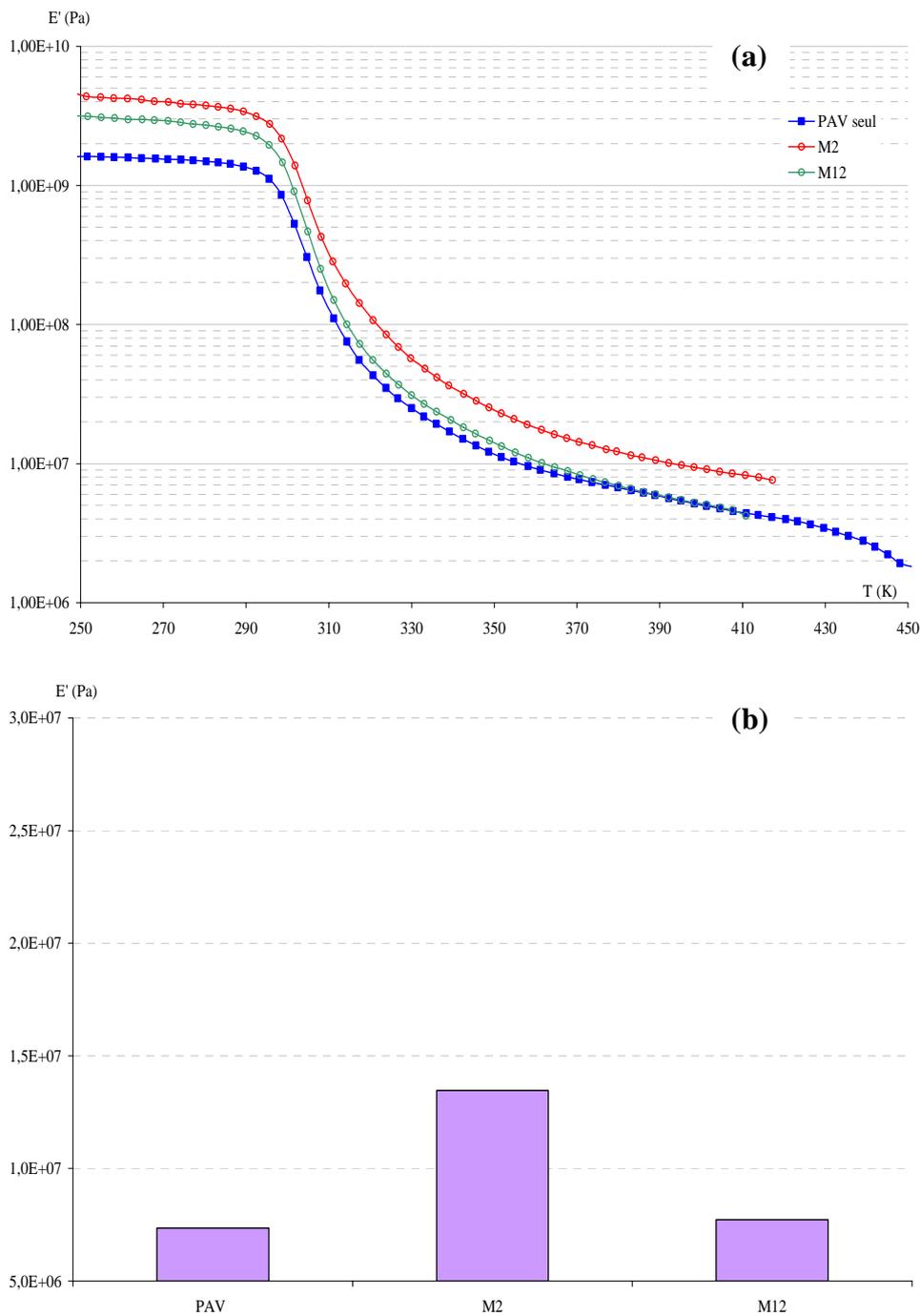


Figure 4. 4 : Evolution du module de conservation en fonction de la température (a) pour le PAV seul et les mélanges M2 et M12, valeur de  $E'$  à 374 K en fonction du mélange (b).

Après le passage de la température de relaxation primaire, l'allure de la courbe relative au mélange M12 s'apparente à celle obtenue pour le PAV seul. Ainsi, le module de conservation à 374 K pour le mélange M12 est très proche de celui mesuré pour le polymère seul (Figure 4. 4b). Le broyage préalable du polymère a un effet négatif sur les propriétés

### Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

mécaniques. Effectivement, sans pré broyage, l'amélioration des propriétés mécaniques résulte d'une combinaison des effets renforçant des cristallites et de la charge, alors qu'en réalisant le broyage préalable du polymère, l'addition de charge permet de compenser la disparition des cristallites.

Nous avons ensuite broyé du carbonate de calcium et mélangé celui-ci avec le polymère (mélange M14). La diminution de la taille de la charge permet d'augmenter la valeur du module de conservation du mélange M14 par rapport au mélange M2 et au polymère seul (Figure 4. 5). Ceci peut résulter d'une amélioration de la dispersion des grains de charge plus petits au sein de la matrice et d'une meilleure homogénéisation du mélange, mais peut aussi résulter de la modification des charges de surface des particules de charge induite par leur broyage.

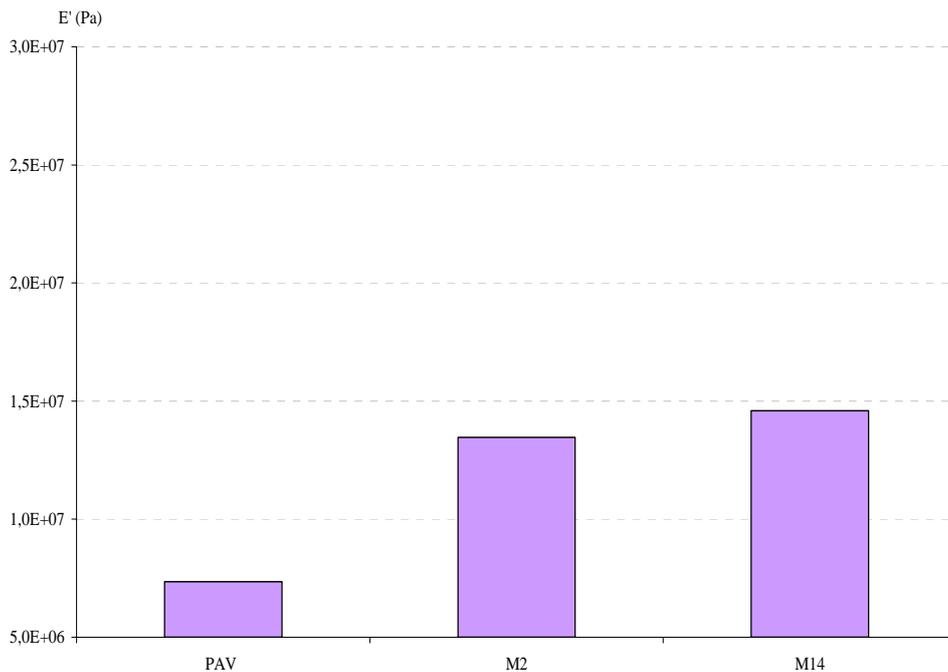


Figure 4. 5 : Valeur de  $E'$  à 374 K pour le PAV seul et les mélanges M2 et M14 en fonction du mélange.

#### 1.1.3. Mélanges co-broyés.

Afin de juger de l'efficacité du co-broyage lors de l'étude des propriétés mécaniques des matériaux composites, nous avons co-broyé des mélanges PAV/  $\text{CaCO}_3$  contenant différentes proportions de charge (25, 20 et 15% mass.). Des films ont été réalisés à partir des

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

poudres obtenues après 900 minutes de broyage dans le broyeur à boulets, c'est-à-dire après agglomération des particules de poly (acétate de vinyle) enrobée de carbonate de calcium entre elles. La Figure 4. 6 présente la variation du module de conservation en fonction de la température pour différents mélanges simples et mélanges co-broyés (mélanges M15, M16 et M17).

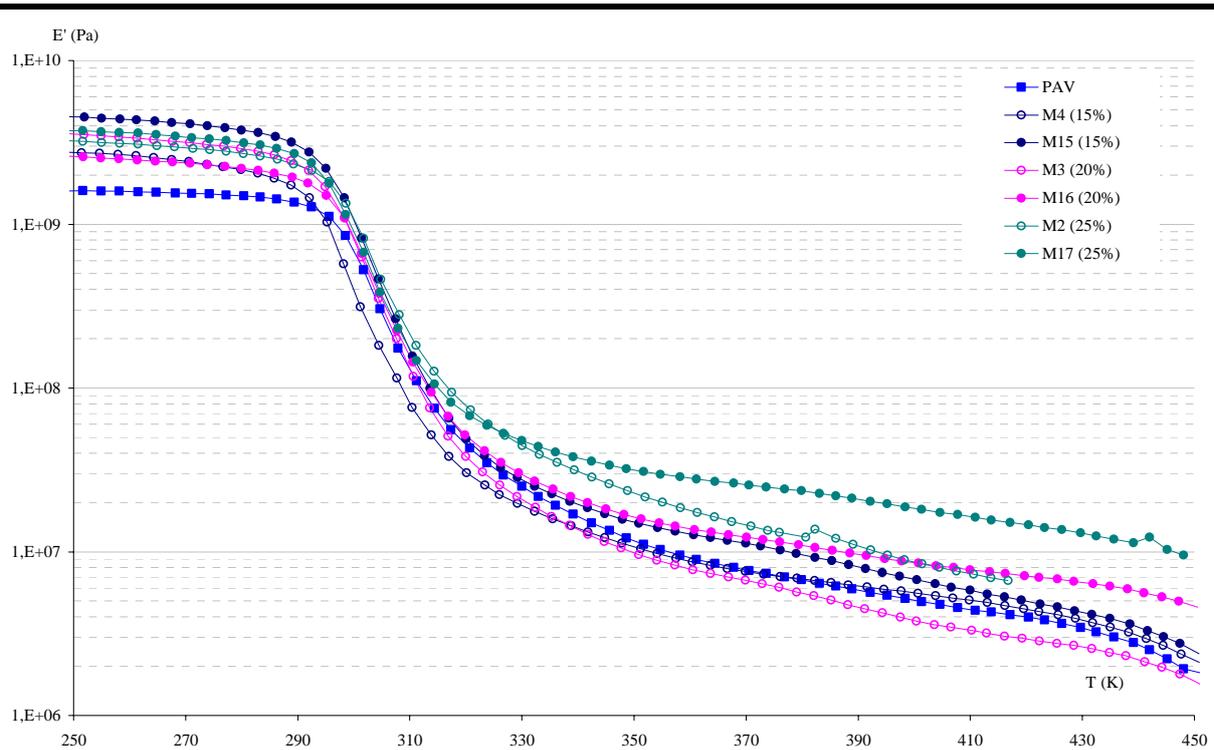


Figure 4. 6 : Variation du module de conservation pour les simples mélanges et les mélanges co-broyés.

Les courbes obtenues pour les mélanges co-broyés présentent un plateau caoutchoutique plus prononcé, ce qui indique un bon renfort de la matrice par la charge. De plus, quelle que soit la quantité de charge introduite, les films fabriqués à partir des mélanges co-broyés possèdent tous des performances supérieures au même simple mélange. De façon à mieux mettre en évidence ces résultats, nous avons représenté, sur la Figure 4. 7, les valeurs du module de conservation relevées à 374 K en fonction de la quantité de charge introduite pour les simples mélanges et les mélanges co-broyés.

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 %

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

massique de charge, et ceci malgré le fait que le co-broyage détruit les cristallites qui ne participent plus au renfort.

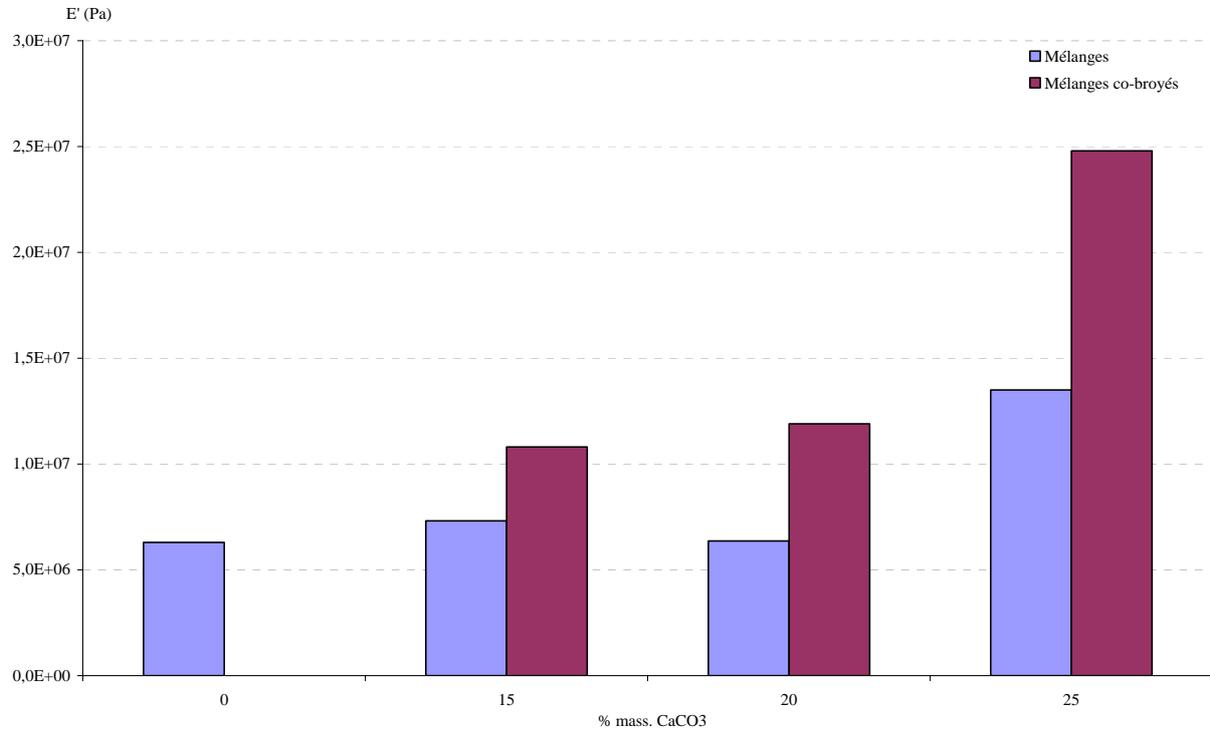


Figure 4. 7 : Valeurs du module de conservation de simples mélanges et des mélanges co-broyés en fonction du pourcentage de carbonate de calcium introduit.

Le Tableau 4. 3 présente les valeurs des facteurs multiplicatifs relatifs à l'amélioration des modules de conservation des mélanges co-broyés par rapport au module de conservation du polymère seul et à ceux obtenus pour les mêmes simples mélanges soit :

$$f_1 = \frac{E'_{co-broyé}}{E'_{PAV\ seul}} \quad \text{Equation 4.1}$$

$$f_2 = \frac{E'_{co-broyé}}{E'_{mélange}} \quad \text{Equation 4.2}$$

% CaCO <sub>3</sub>	f <sub>1</sub>	f <sub>2</sub>
15	1,71	1,48
20	1,89	1,87
25	3,94	1,84

Tableau 4. 3 : Facteurs multiplicatifs des modules pour différents pourcentages de charge introduite dans le mélange.

### Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

Le module de conservation des mélanges co-broyés est multiplié jusqu'à un facteur 4 par rapport au polymère seul. Le facteur  $f_2$  est, quant à lui, compris entre 1,5 et 1,9 en fonction de la quantité de charge introduite. Ces améliorations peuvent être attribuées à deux phénomènes qui interviennent simultanément :

- le premier concerne la réduction de la taille de la charge. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, lors du co-broyage, les particules de carbonate de calcium sont fragmentées et tous les fragments atteignent une taille inférieure à  $1\mu\text{m}$  (Figure 3. 19), contre une taille de l'ordre de  $20\mu\text{m}$  dans le cas d'un mélange simple. Ainsi, pour une même proportion de charge le nombre de fragments est alors beaucoup plus élevé, l'homogénéité de la dispersion est alors accrue.

- le second phénomène concerne les modifications des particules engendrées par le broyage. En effet, si le broyage permet de fragmenter les particules et d'en modifier leur morphologie, pourquoi ne pas imaginer des modifications plus importantes qui concerneraient la structure même des matériaux. En exemple, nous pouvons citer l'amorphisation de la structure cristalline des polymères au cours de leur broyage. De plus, d'autres points d'ombres sont encore présents, notamment, les mécanismes agglomération des fragments de carbonate de calcium à la surface des particules de polymère. Pourquoi ceux-ci agglomèrent-ils préférentiellement sur les particules de PAV plutôt qu'entre eux ?

Dans l'état actuel de nos connaissances, ces questions restent sans réponse. Toutefois, une hypothèse peut être avancée et concerne la modification des charges de surface des particules. En effet, pourquoi ne pas imaginer que le broyage entraînerait des modifications des charges de surfaces des particules qui leur confèreraient plus ou moins d'affinité avec d'autres particules de natures différentes.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience consistant à broyer le polymère et la charge séparément puis à les mélanger. Les propriétés mécaniques de ce mélange ont été mesurées et comparées à celles obtenues avec un simple mélange de produits non broyés, un mélange de PAV broyé et de carbonate de calcium non broyé, et un mélange co-broyé contenant les mêmes proportions de carbonate de calcium. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4. 8.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

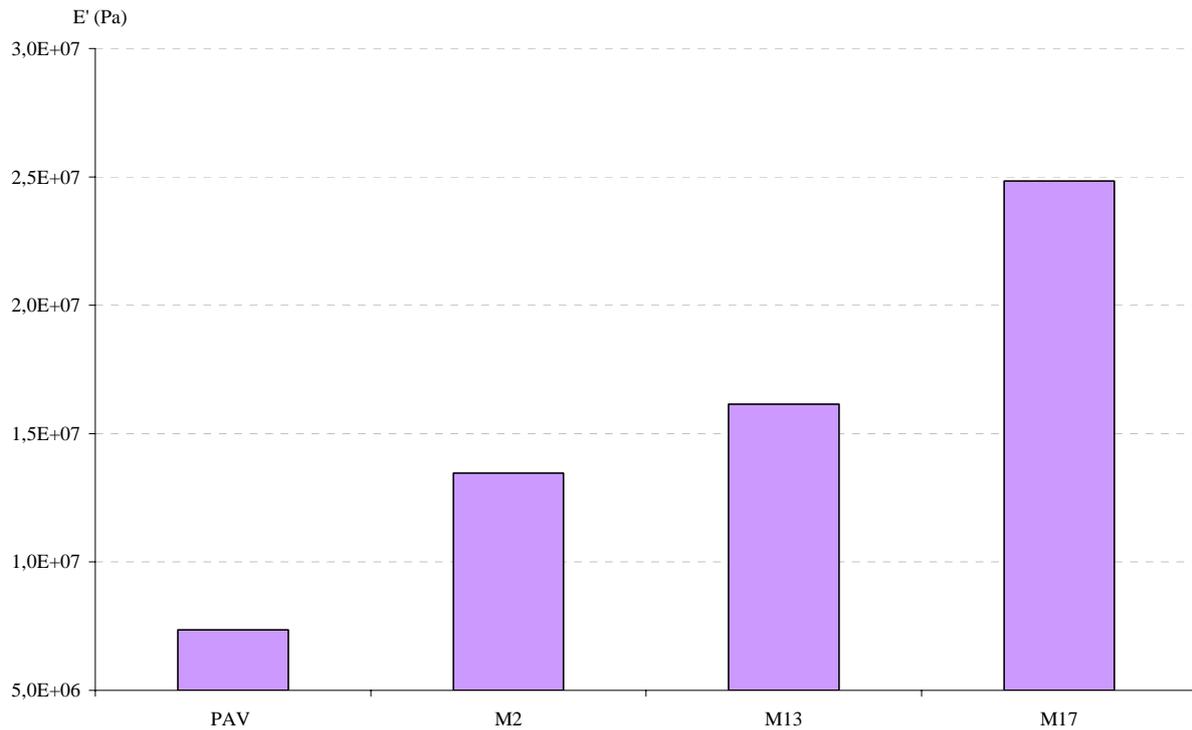


Figure 4. 8 : Evolution de la valeur du module de conservation pour le polymère seul (PAV), un simple mélange (M2), le mélange des produits broyés séparément (M13) et d'un mélange co-broyé (M17).

Par rapport au polymère seul ou même par rapport au simple mélange, la valeur du module de conservation du mélange des produits broyés séparément est plus élevée. Le mélange M13 est composé du polymère broyé qui a été amorphisé. Il n'y a donc plus de renfort de la matrice due à la présence de cristallites. La charge a, elle aussi, été broyée. Sa taille est de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ , ce qui favorise sa bonne dispersion au sein de la matrice. La perte du renfort liée à l'amorphisation du polymère est donc compensée par une meilleure dispersion de la charge dans la matrice. De plus, on peut imaginer que la modification de la surface des particules de polymère et de calcite, induite par leur broyage, permet à ces mêmes particules de mieux s'organiser dans le mélange et de former quelques « liaisons » permettant d'avoir une meilleure adhésion des particules entre elles. Toutefois, cette amélioration des forces interparticulaires n'est pas suffisante pour obtenir une adhésion optimale au niveau de l'interface comme celle obtenue dans le cas du mélange co-broyé.

Nous venons de démontrer l'intérêt de l'utilisation du co-broyage pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites. Toutefois, il apparaît certaines zones d'ombres pour lesquels les mécanismes qui interviennent sont encore méconnus. Pour cela,

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

nous avons cherché à caractériser l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges co-broyés au cours du temps.

### **1.2. Evolution des propriétés mécaniques au cours du co-broyage.**

L'état d'agglomération des particules évolue constamment au cours du co-broyage. Différents stades d'agglomération apparaissent : l'agglomération de quelques fragments de carbonate de calcium à la surface des particules de polymère, l'enrobage total des particules et l'agglomération entre elles des particules enrobées par la charge. Les deux premiers stades correspondent à la formation des agglomérats de type 1, définis dans l'étude des cinétiques de broyage, et le dernier stade conduit aux agglomérats de type 2. Ainsi, nous avons cherché à caractériser l'évolution du module de conservation en fonction de l'état d'agglomération et de fragmentation des particules.

Pour cela, un mélange contenant 25 % massique de carbonate de calcium a été co-broyé durant différents temps dans le broyeur à boulets. Pour chaque temps, la chambre de broyage a été vidée et la totalité de la poudre prélevée. 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 4. 9 présente l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour le PAV seul et les mélanges co-broyés pendant différents temps.

Dans le domaine vitreux, le module du PAV est nettement inférieur au module du simple mélange 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 plateau se déplace. Nous avons représenté, sur la Figure 4. 10, les valeurs du module de conservation déterminées à une température de 374 K.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

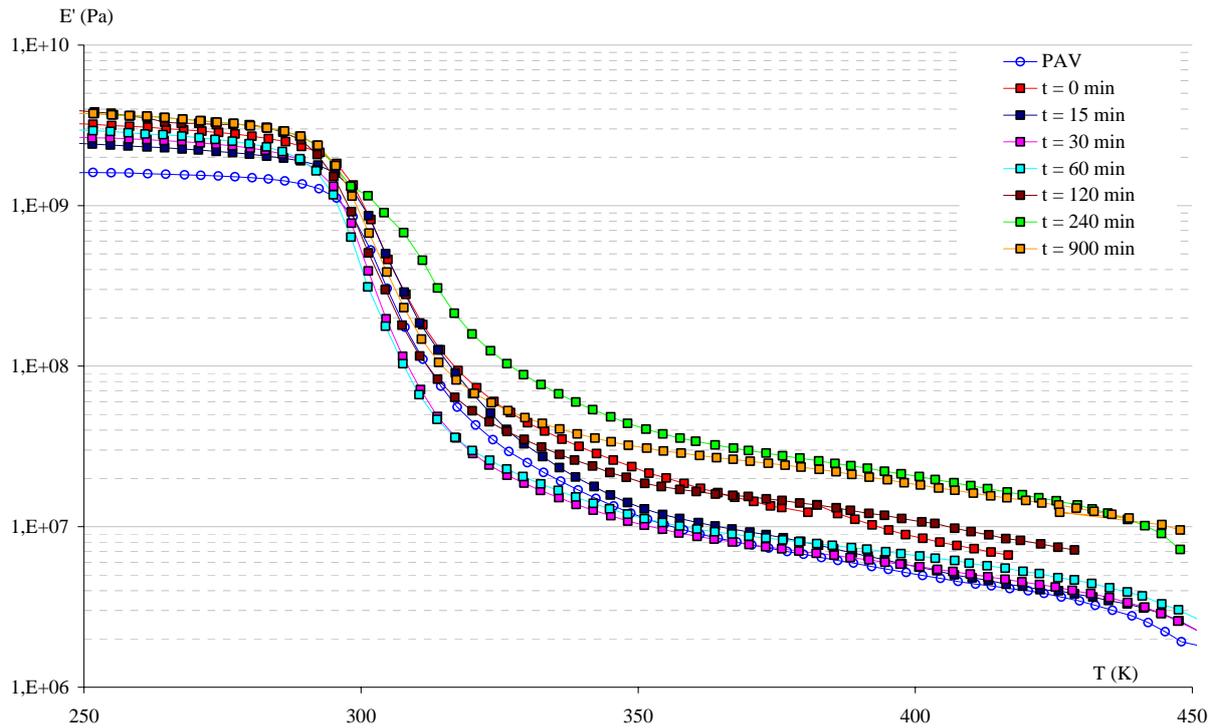


Figure 4. 9 : Variation du module de conservation en fonction de la température pour le PAV seul et le mélange après différents temps de co-broyage.

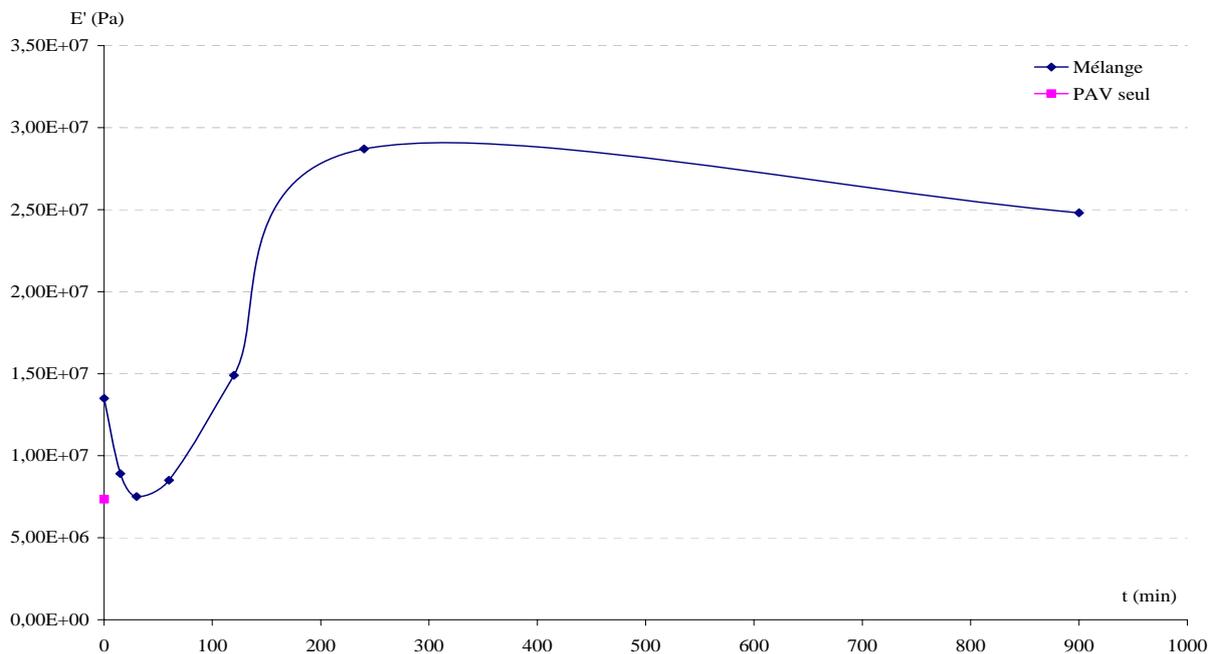


Figure 4. 10 : Evolution du module de conservation en fonction du temps de co-broyage pour une température de 374 K.

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

### Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

conservation diminue. Nous avons vu dans le chapitre 3, que pendant cette durée 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  $\mu\text{m}$ . 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.

### **1.3. Evolution de la température de transition vitreuse au cours du co-broyage.**

La perte de cristallinité du polymère ou l'introduction d'une charge au sein de la matrice peut entraîner une modification des chaînes moléculaires et donc un changement de la température de transition vitreuse du PAV. Ainsi, nous avons caractérisé la relaxation des mélanges au cours des essais. A cet effet, nous avons tracé sur la Figure 4. 11, l'évolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour le PAV seul et pour les mélanges co-broyés pendant différents temps. Dans le domaine des petites déformations, la température correspondant à la valeur maximale de la tangente au déphasage ( $\delta$ ) peut être assimilée à la température de transition vitreuse. Ici, on peut noter que quel que soit le mélange étudié, cette température évolue peu. Le co-broyage n'affecte donc pas la température de transition vitreuse. Par contre, l'amplitude de la relaxation augmente traduisant l'accroissement de phase amorphe au cours du broyage.

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

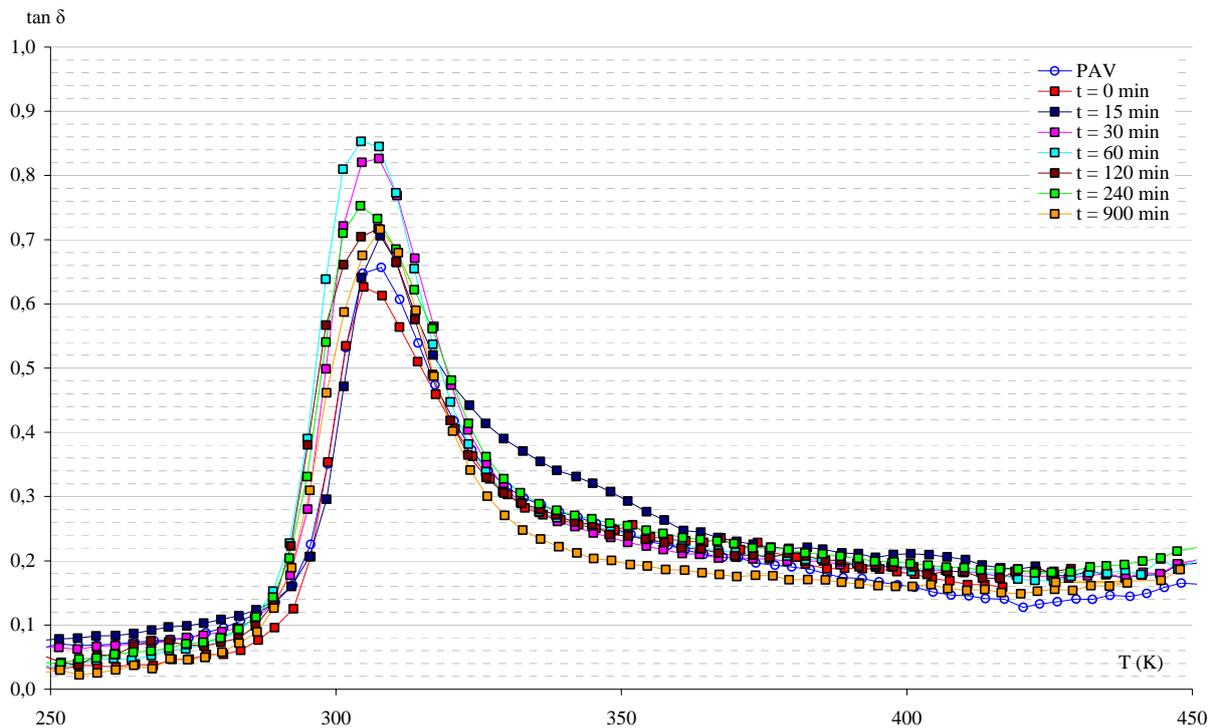


Figure 4. 11 : Variation de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour le polymère seul et les mélanges co-broyés.

#### 1.4. Synthèse des résultats obtenus.

Dans cette partie, les propriétés mécaniques de films de matériaux composites synthétisés par co-broyage en voie sèche ont été étudiées et comparées à celles du polymère seul et de mêmes mélanges.

Une première partie a été consacrée aux simples mélanges de poudre. Il apparaît que dès l'introduction de 25 % massique de charge dans le mélange, le module de conservation est amélioré. Différentes expériences ont ensuite été menées en broyant les produits séparément et en les mélangeant par la suite. Le module de conservation des films constitués à base de polymère non broyé et de charge broyée est amélioré par rapport à celui obtenu pour le mélange des produits non broyés et pour le polymère seul. Cette amélioration des propriétés mécaniques est attribuée à une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice due à sa faible taille.

L'étude des mélanges co-broyés a montré une augmentation du module de conservation pouvant aller jusqu'à 4 fois le module du PAV seul. La dispersion de la charge au sein de la matrice n'apparaît pas comme étant la seule explication à l'amélioration du

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

module de conservation. Une hypothèse concernant la modification des charges de surface des particules induite par broyage a été avancée. En effet, lorsque l'on broie les produits séparément et que l'on réalise ensuite un mélange, le module de conservation est plus important qu'avec le PAV seul non broyé.

En dernier lieu, nous avons caractérisé les propriétés mécaniques des matériaux au cours du co-broyage. Au cours des premières minutes de co-broyage, le module de conservation diminue par rapport au simple mélange. Cette évolution est attribuée à la perte de cristallinité du polymère. Puis les particules de charge se fragmentent de plus en plus tout en se collant à la surface des particules de PAV, le module de conservation augmente alors. La dispersion de la charge devient de plus en plus homogène. Après que toutes les particules de carbonate de calcium soient agglomérées sur les particules de polymère, le module de conservation diminue légèrement. Ceci peut être attribué à la rupture des liaisons, formées au cours du co-broyage, par l'action prolongée des boulets sur la poudre.

## 2. Propriétés de surface

L'adhésion entre la charge et la matrice joue un rôle prépondérant dans l'amélioration des propriétés mécaniques. 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.

Plusieurs paramètres sont responsables de cette amélioration. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- la première concerne la charge (nature et composition, proportion introduite et taille).
- la seconde concerne la matrice avec ses propriétés rhéologiques, son vieillissement et sa nature. Ces différents paramètres ne seront pas abordés dans cette étude.
- en dernier lieu, ceux relatifs à l'interface (épaisseur, forces interfaciales charge – matrice), qui vont être développés plus en détail dans cette partie.

La diversité des paramètres prouve la difficulté de mise au point d'une théorie unique intégrant l'ensemble des facteurs et conduisant à une compréhension totale des phénomènes. Néanmoins, différents auteurs se sont intéressés à des modèles permettant de décrire les

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

phénomènes intervenant au niveau de l'interface dans un matériau composite. Ces modèles ayant été développés dans le chapitre 1, nous ne nous intéresserons uniquement qu'au modèle basé sur l'adsorption thermodynamique. Ce modèle, développé à la fin des années 60, repose sur les travaux de Zisman [Bernett et Zisman (1968, 1969), Pomerantz et coll. (1967), Timmons et Zisman (1966, 1968)] concernant l'étude de la mouillabilité des solides. Ce modèle exprime des corrélations entre les caractéristiques de mouillage telles que l'angle de contact ou les énergies superficielles et interfaciales et les performances des composites.

Le modèle est basé sur l'équation de Dupré qui permet de relier l'énergie d'adhésion aux énergies de surface selon l'équation :

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Equation 4. 3}$$

où  $W_A$  représente l'énergie d'adhésion en  $\text{mJ.m}^2$ ,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont respectivement les énergies de surface de la matrice et de la charge en  $\text{mJ.m}^2$ , et  $\gamma_{12}$  l'énergie interfaciale en  $\text{mJ.m}^2$ .

Ce modèle fut le point de départ de nombreux auteurs pour tenter de définir les phénomènes interfaciaux. De nos jours, les études les plus abouties ont été menées par Van Oss (1996) qui pense que deux types de forces sont responsables des phénomènes interparticulaires : les forces de Van der Waals et les forces acide - base de Lewis.

Contrairement au cas des liquides, l'absence de mobilité des molécules et des atomes dans le cas des solides ne permet pas de déterminer directement l'énergie de surface. Il faut par conséquent avoir recours à une méthode indirecte comme l'étude des interactions entre un solide et un liquide.

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  $\theta$  entre le liquide et le solide. La Figure 4. 12 présente l'équilibre des forces entre un solide et un liquide.

Cet angle  $\theta$ , 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 en 1804 [d'après Van Oss (1996)] décrit la relation entre le travail d'adhésion, la tension superficielle d'un solide ( $\gamma_{SV}$ ) et d'un liquide ( $\gamma_{LV}$ ), la tension interfaciale entre le solide et le liquide ( $\gamma_{SL}$ ) et l'angle de contact  $\theta$  fait par une goutte de liquide déposée sur une surface solide horizontale.

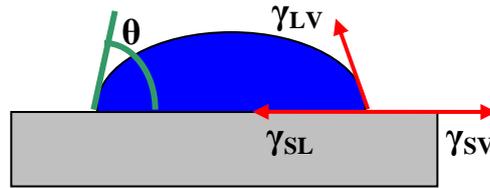


Figure 4. 12 : Equilibre des forces entre un solide et un liquide.

L'équation de Young correspond à sa description et est habituellement exprimée par :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equation 4. 4}$$

où  $\gamma_{SV}$  représente l'énergie interfaciale solide vapeur,

$\gamma_{SL}$ , l'énergie interfaciale solide liquide,

$\gamma_{LV}$ , l'énergie interfaciale liquide vapeur,

et  $\theta$ , l'angle de contact entre la goutte de liquide et la surface du solide.

En 1869, Dupré [d'après Van Oss (1996)] a exprimé la relation du travail d'adhésion entre un solide et un liquide à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad \text{Equation 4. 5}$$

où  $\Delta G_{SL}$  représente la variation d'énergie libre entre le solide et le liquide en  $\text{mJ.m}^{-2}$ .

En combinant les équations 4.2 et 4.3, nous obtenons l'équation de Young-Dupré :

$$-\Delta G_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad \text{Equation 4. 6}$$

Par convention, l'énergie interfaciale  $\gamma_{LV}$  entre le liquide et la vapeur est appelée tension superficielle du liquide et notée  $\gamma_L$ .

D'après Van Oss (1996), l'énergie libre  $\Delta G_{SL}$  correspond à l'énergie minimale à l'équilibre entre les trois phases et est égale à la somme de deux composantes.

La première composante correspond aux interactions apolaires appelées aussi forces de Van der Waals (LW). Ce type de force possède une intensité faible mais est cependant d'une importance considérable pour expliquer la plupart des comportements des interactions microscopiques de type électrostatique entre molécules, ions ou particules. Elles agissent sur de courtes distances.

La seconde composante est de type polaire ou autrement nommée acide – base de Lewis (AB) qui peut être décomposée en deux paramètres : le premier, accepteur d'électrons

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

( $\gamma^+$ ) et le second, donneur d'électrons ( $\gamma^-$ ). La valeur de la tension superficielle polaire totale,  $\gamma^{AB}$ , est égale au double de la moyenne géométrique de  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$ .

Ainsi l'énergie libre totale peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G_{SL} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad \text{Equation 4. 7}$$

$$\text{où } \Delta G^{LW} = -2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} \quad \text{Equation 4. 8}$$

$$\text{et } \Delta G^{AB} = -2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad \text{Equation 4. 9}$$

dans lesquelles,  $\Delta G^{LW}$  et  $\Delta G^{AB}$  représentent respectivement les variations d'énergies libres apolaire et polaire en  $\text{mJ.m}^2$ ,  $\gamma^{LW}$  la composante apolaire du système solide (indice S) et liquide (L),  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  les paramètres accepteurs et donneurs d'électrons.

L'équation de Young-Dupré peut alors s'écrire :

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_L^{TOT}}{2} = \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad \text{Equation 4. 10}$$

Où  $\gamma^{TOT}$  représente la composante énergétique totale du système.

La Figure 4. 13 montre une représentation simplifiée des forces s'exerçant à l'interface entre une goutte de liquide et une surface solide.

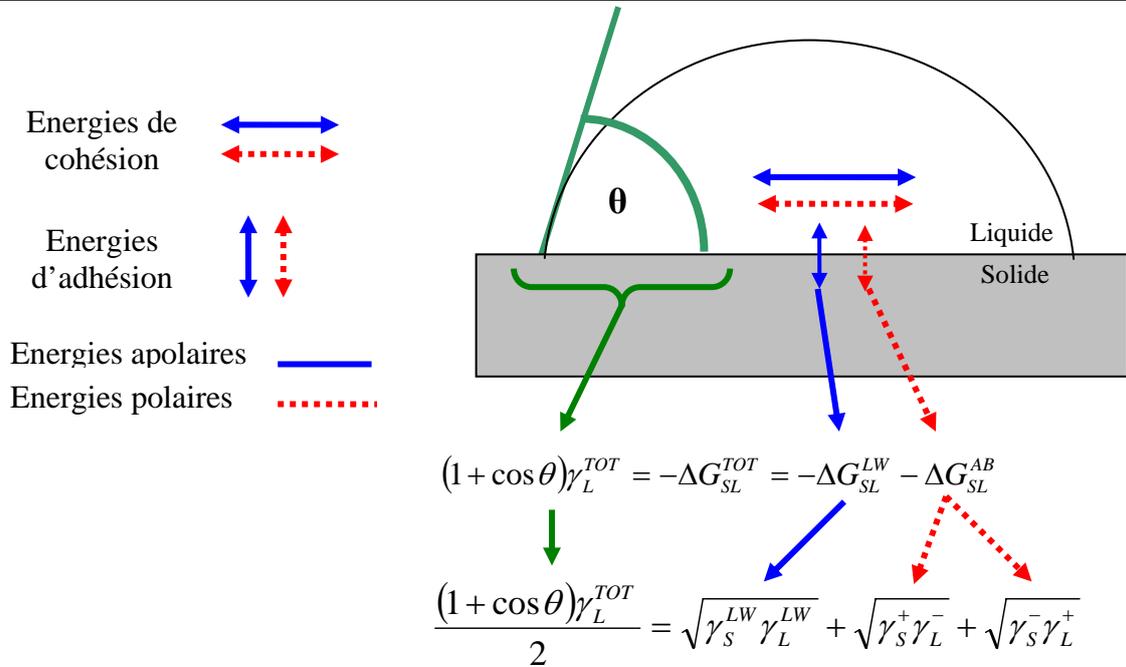


Figure 4. 13 : Représentation schématique des différentes forces s'exerçant entre la surface un solide et une goutte de liquide déposée.

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

$\cos \theta$  est une mesure de l'équilibre entre les énergies de cohésion entre les molécules du liquide et les forces d'adhésion entre le liquide et le solide. La seconde partie de la figure montre comment ces énergies donnent lieu à l'équation de Young pour des systèmes polaires.

En résolvant l'équation de Young – Dupré, il est possible d'obtenir les valeurs des composantes polaires et apolaires et de suivre leurs évolutions au cours du broyage.

On notera que de nombreuses études ont été et sont encore menées sur les interactions qui peuvent apparaître au cours de la mise en contact d'un solide et d'un liquide. Toutefois, le cas de la mise en contact de deux ou plusieurs solides par co-broyage n'a jamais été abordé dans la littérature. Ainsi, les résultats présentés ici ne sont pas exhaustifs et présentent une première approche dans l'identification des interactions solide – solide.

### 2.1. Etude préliminaire.

Différents auteurs ont travaillé sur l'étude de la mouillabilité des solides par différentes méthodologies. Nous pouvons par exemple citer Siebold et coll. (1997, 2000) ou encore Orkoula et coll. (1999) qui se sont intéressés à l'évolution de l'angle de mouillage pour différents solides d'origine minérale en fonction de la technique utilisée. Buckton et Newton (1986) ont étudiés les paramètres opératoires pouvant influencer la mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide posée à la surface d'un solide. Deux paramètres apparaissent comme étant très influents : la pression de pastillage et la taille de la goutte déposée à la surface du solide. Ces remarques nous ont conduit à étudier l'influence de ces deux paramètres sur l'angle de contact, avec des pastilles de polymère non broyé d'une part et sur les pastilles de mélange d'autre part.

#### 2.1.1. Influence de la pression de pastillage.

Des pastilles de polymère et de mélange (PAV –  $\text{CaCO}_3$ ) non broyées ont été fabriquées à différentes pressions. La gamme des pressions utilisée s'étale de 0,5 à 2 tonnes appliquées sur une surface de  $0,502 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  soit un diamètre de 8 mm. La Figure 4. 14 présente l'évolution de l'angle de contact entre une goutte d'eau posée et la surface du solide en fonction de la pression de pastillage appliquée sur les pastilles de polymère. La dispersion des points est représentée par leurs valeurs maximales et minimales.

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

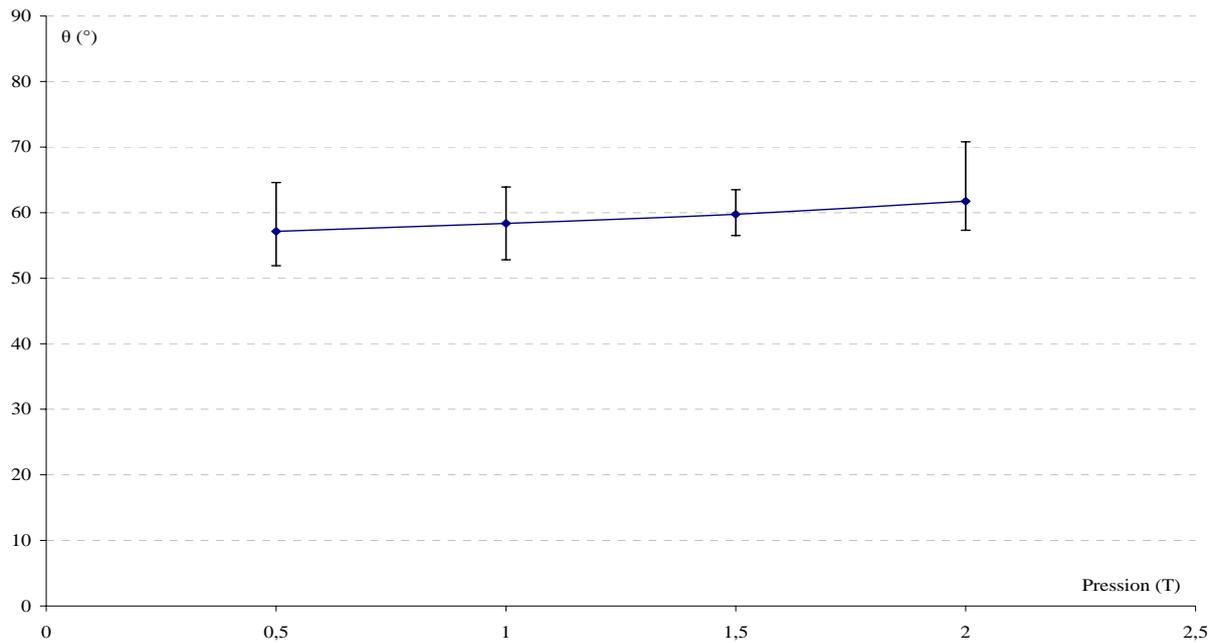


Figure 4. 14 : Evolution de la valeur de l'angle de contact mesuré en fonction de la pression de pastillage appliquée pour le PAV.

En balayant la gamme des pressions, l'angle de contact varie peu. Néanmoins, la dispersion des points varie du simple au double. L'application d'une faible pression ne permet pas de « souder » suffisamment les particules de polymère entre elles. Ainsi, la porosité des pastilles évolue en fonction de la quantité d'échantillon introduite dans le moule, des réseaux de capillaires se forment rendant très difficile la reproductibilité des mesures d'angles. Pour des pressions plus élevées (supérieures à 1,5T), les contraintes appliquées à la surface de la pastille sont telles que la structure même des particules est modifiée traduisant ainsi une inhomogénéité au sein de la pastille. Les mesures sont ainsi difficilement reproductibles. Il apparaît une pression (1,5 T) pour laquelle la dispersion des points est minimale. Cette pression correspond au compromis entre une cohésion des particules suffisante pour que les réseaux de capillaires induits par la compression n'aient pas d'influence majeure sur la mesure de l'angle et une non déstructuration des particules de manière à conserver un échantillon homogène sur toute la hauteur de la pastille.

L'ajout de carbonate de calcium au polymère peut éventuellement modifier le comportement structural des pastilles. Pour cela, nous avons réalisé la même étude que précédemment sur des pastilles de mélange non broyé (Figure 4. 15) contenant 25 % massique de charge.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

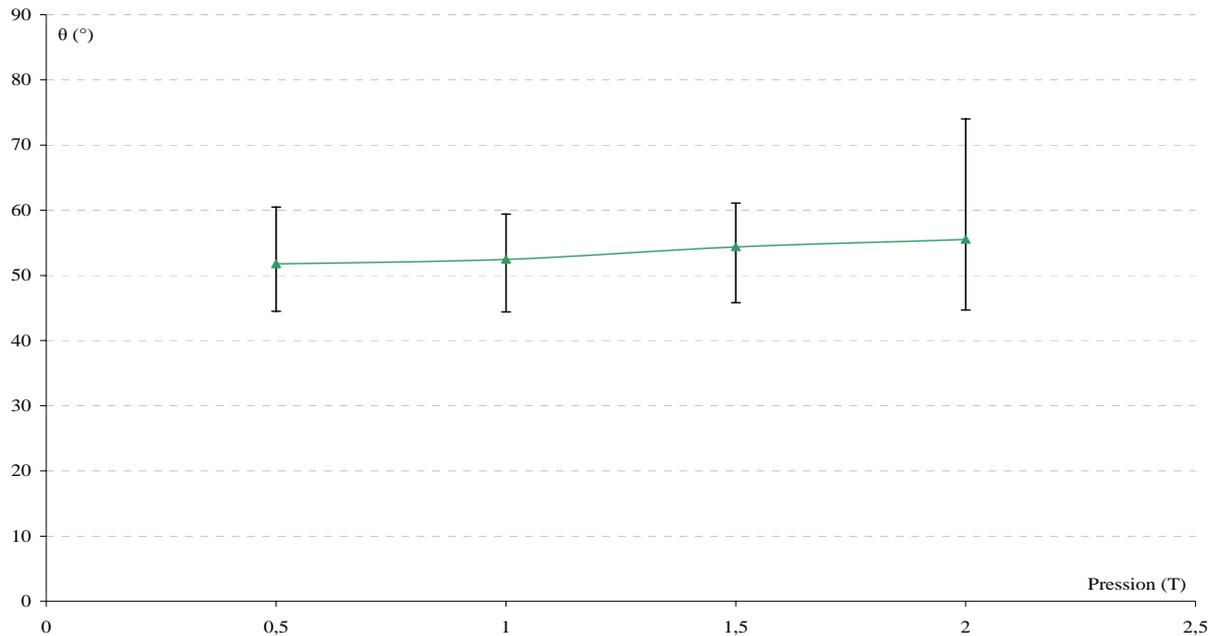


Figure 4. 15 : Evolution de la valeur de l'angle de mouillage en fonction de la pression pour des pastilles de mélange non broyé.

La valeur moyenne de l'angle de mouillage évolue très peu en fonction de la pression. La dispersion des points semble être constante pour les trois plus faibles pressions. Par contre, dès que l'on dépasse 1,5T, la dispersion des points augmente. Comme expliqué précédemment, l'application d'une forte pression favorise la déstructuration des arrangements de particules et rend les pastilles inhomogènes sur toute leur hauteur. Une autre hypothèse peut être avancée et est directement liée à l'addition du carbonate de calcium. Les particules de calcite possèdent une dureté sur l'échelle de Mohs de 3, elles sont donc relativement fragiles. Lorsque l'on applique une contrainte importante, ces particules peuvent avoir tendance à se briser. Ceci expliquerait donc la disparité des résultats obtenus.

Pour la suite de ce travail, nous avons fixé une pression de 1,5 T pour tous les échantillons.

En ce qui concerne le carbonate de calcium, des essais de pastillages ont été réalisés sans réussite. En effet, les pastilles de carbonate de calcium n'ont aucune tenue mécanique et possèdent une rugosité interne très grande. Même si les particules de carbonate de calcium possèdent une faible dureté, il est impossible de les pastiller, car elles ne sont pas suffisamment malléables pour permettre un enchevêtrement solide et résistant des particules durant la compaction. Des pressions supérieures allant jusqu'à 5 T (poids maximal

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

supportable par le moule) ont été testées et les résultats obtenus identiques. Une solution pour réaliser des compacts de calcite serait d'adjoindre à l'échantillon une quantité connue de liant tel que l'acide maléique ou l'acide stéarique. Cette technique n'a pas été retenue car les effets du liant sur la détermination des énergies de surface ont été très peu étudiés.

Une autre technique a donc été envisagée pour déterminer les propriétés de surface du carbonate de calcium au cours du broyage : l'ascension capillaire d'un liquide au sein d'un lit de poudre. Cette méthode a été appliquée à la calcite mais n'a pas donné de résultats probants. La première difficulté a résidé dans le fait de trouver un liquide de référence permettant d'avoir un mouillage parfait de la calcite, c'est-à-dire possédant un angle de contact nul. Différents liquides de référence ont été testés : l'hexane, l'heptane, l'éthanol, etc.... aucun de ces liquides n'a permis d'obtenir des résultats reproductibles. De plus, la calcite semble être sensible aux conditions climatiques (température, pression, hygrométrie,...) qui sont des paramètres incontrôlables. La même mesure réalisée d'un jour sur l'autre pouvait donner des résultats variant du simple au double.

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 appuyerons 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 ( $\gamma_{S0} = 57 \text{ mJ.m}^2$  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 polaires entre les particules. La Figure 4. 16 présente une schématisation très simplifiée des phénomènes qui apparaissent.

### 2.1.2. Influence de la taille de goutte déposée.

Un deuxième paramètre pouvant influencer sur la mesure de l'angle de mouillage est la taille de la goutte de liquide déposée sur la surface du solide à étudier. Van Oss (1996) préconise l'utilisation de gouttes possédant un volume supérieur à  $0,5 \mu\text{L}$ . Buckton et Newton (1986), quant à eux, n'ont pas remarqué d'évolution significative de la valeur de l'angle de

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

contact en fonction de la taille de gouttes d'eau déposées sur des pastilles de phénobarbitone et d'amylobarbitone. Nous avons donc cherché à déterminer le volume optimal de la goutte à déposer sur les pastilles. Pour cela, nous avons déposé des gouttes d'eau de volume variant entre 0,5 et 5  $\mu\text{L}$  sur les pastilles de polymère et de mélange non broyé.

La taille de la goutte n'a aucune influence sur la valeur de l'angle de contact, l'écart maximum observé entre les mesures est inférieur à 2 % sur toute la gamme.

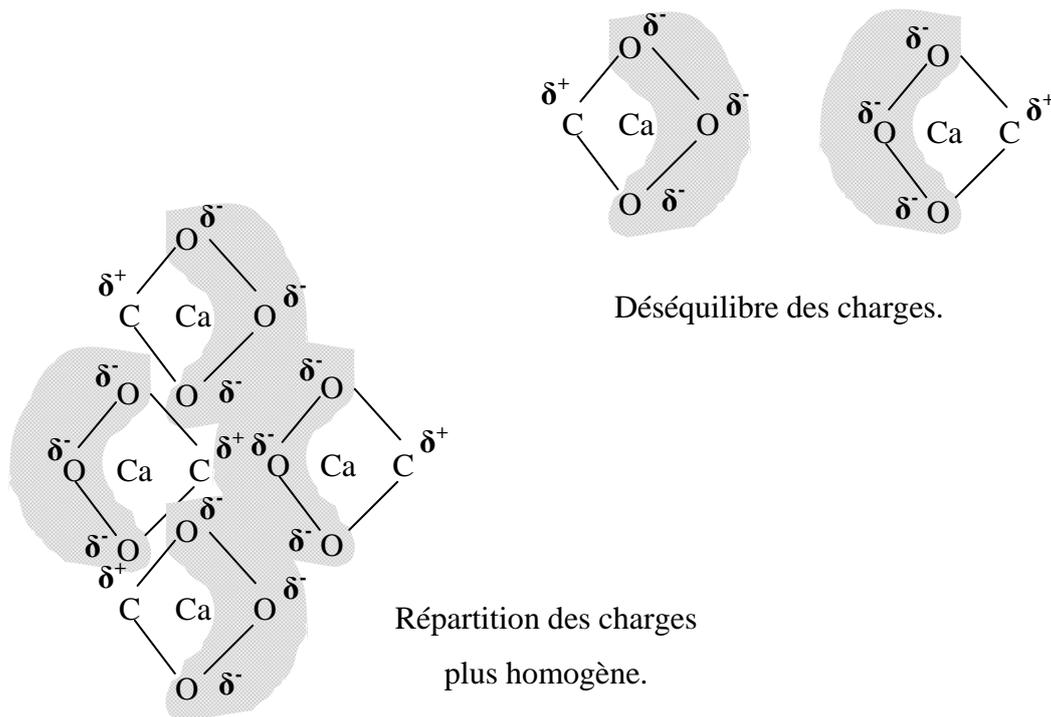


Figure 4. 16 : Evolution de la répartition des charges à la surface des particules de calcite au cours du broyage.

Les mêmes tests ont été effectués avec le 1-Bromonaphthalène et le formamide. Les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus avec l'eau. Néanmoins, le 1-Bromonaphthalène possède une tension superficielle sans composante polaire. Son affinité avec le mélange ou le polymère est grande et se traduit par un fort étalement de la goutte et donc par conséquent un angle très faible. En raison du diamètre des pastilles (8 mm), nous avons choisi de limiter le volume de la goutte déposée à 3  $\mu\text{L}$  de manière à ce que même lorsque l'angle de contact est nul (goutte formant un film à la surface du solide), la quantité de liquide déposée soit entièrement contenue sur la pastille.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

2.2. Résultats.

Nous avons mené une étude comparative des propriétés de surface du polymère au cours de son broyage dans le broyeur à boulets et dans le broyeur à billes agité. La même étude a été réalisée pour le mélange. Pour faciliter la lecture, nous présenterons en détail la démarche adoptée et les résultats obtenus pour le broyage des différents échantillons dans le broyeur à boulets. Les résultats obtenus avec le broyeur à billes agité sont présentés en annexe C. 1.

2.2.1. Variation des énergies de surface au cours du broyage du poly (acétate de vinyle).

La Figure 4. 17 présente les évolutions des angles de contact déterminés à partir des trois solvants en fonction du temps de broyage du polymère.

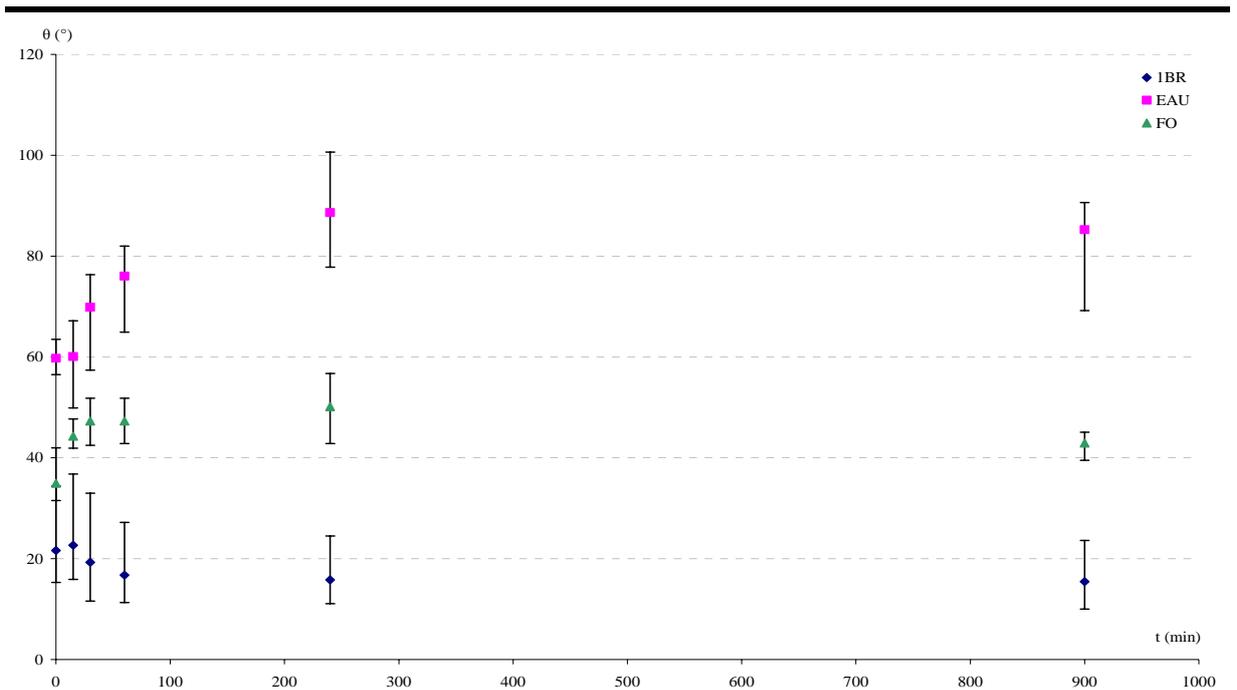


Figure 4. 17 : Evolution des angles de contact en fonction du temps de broyage du polymère dans le broyeur à boulets pour les trois solvants.

Deux comportements sont observés. Le premier concerne les deux solvants possédant des composantes polaires (l'eau et le formamide) et le second concerne le 1-Bromonaphtalène qui lui ne possède qu'une composante apolaire.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

Dans le premier cas, au cours des 240 premières minutes de broyage, la valeur de l'angle de mouillage augmente. L'affinité polymère – solvant diminue progressivement traduisant une tendance du polymère à devenir hydrophobe. Après 240 minutes de traitement, il y a stabilisation des valeurs de l'angle de contact, ce qui peut laisser penser que les modifications induites par le broyage n'ont alors plus d'effet. Un état d'équilibre thermodynamique est atteint.

Dans le second cas, un comportement inverse est observé. L'affinité polymère – 1-Bromonaphtalène augmente, l'angle de contact diminue. Après 240 minutes de traitement, l'état d'équilibre est atteint.

Lorsque l'on applique l'équation de Young-Dupré à un système liquide-solide, on cherche à caractériser les composantes  $\gamma^{LW}$  et  $\gamma^{AB}$  du solide. Pour cela, l'utilisation de solvants possédant des propriétés particulières est nécessaire. Généralement, on utilise le 1-Bromonaphtalène car il a la particularité de ne pas posséder de composante polaire. Ainsi, l'équation de Young – Dupré pourra s'écrire :

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \gamma_{1-BR} = \sqrt{\gamma_{1-BR}^{LW} * \gamma_S^{AB}} \quad \text{Equation 4. 11}$$

La mesure d'angle de contact entre le liquide et le solide permettra d'accéder à la composante apolaire du solide.

Puis, l'utilisation de deux autres solvants tels que l'eau et le formamide permettront de déterminer les paramètres  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  de la composante polaire.

A partir des valeurs des angles de contacts pour les trois solvants et en résolvant l'équation de Young – Dupré (équation 4. 8), les valeurs des composantes énergétiques peuvent être calculées. La Figure 4. 18 présente l'évolution de l'énergie totale du solide et de ces composantes en fonction du temps de broyage du polymère.

D'après l'équation 4. 7, l'énergie totale du solide est égale à la somme des composantes polaire et apolaire. 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

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

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  $\gamma^-$ .

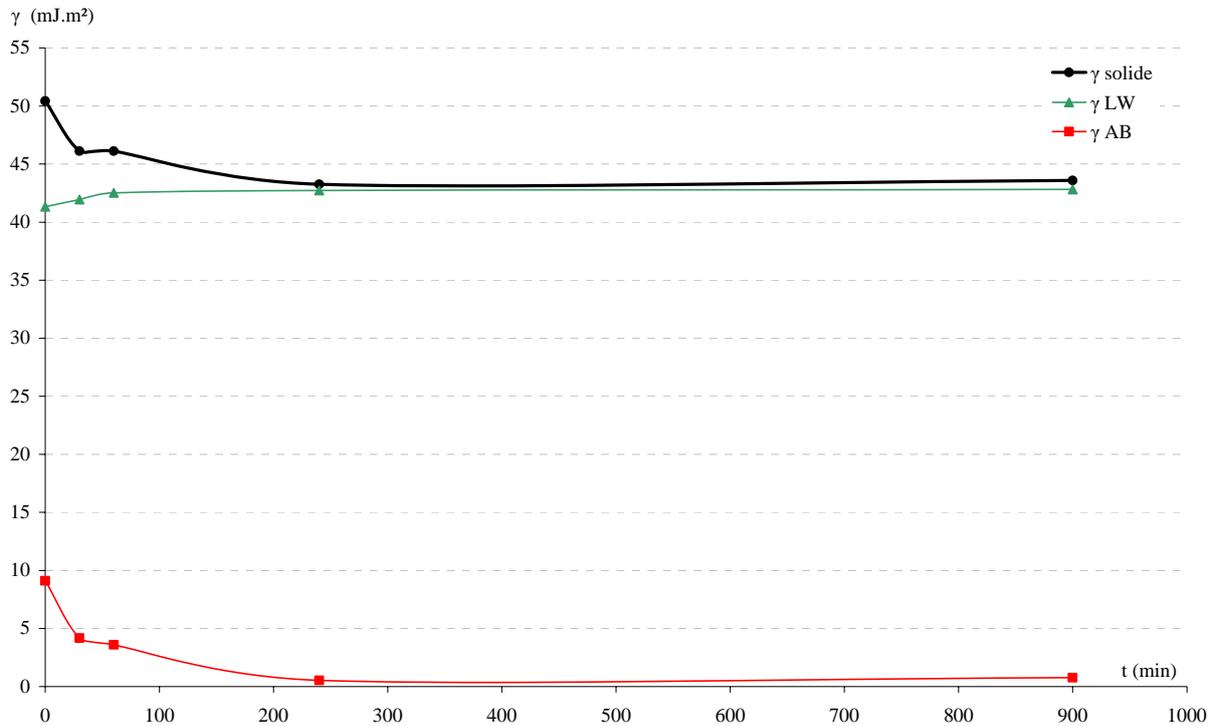


Figure 4. 18 : Evolution de l'énergie totale du solide et de ces composantes en fonction du temps de broyage du polymère.

La Figure 4. 19 présente l'évolution de la composante polaire et de ses deux sous-composantes en fonction du temps de broyage du polymère.

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

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

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.

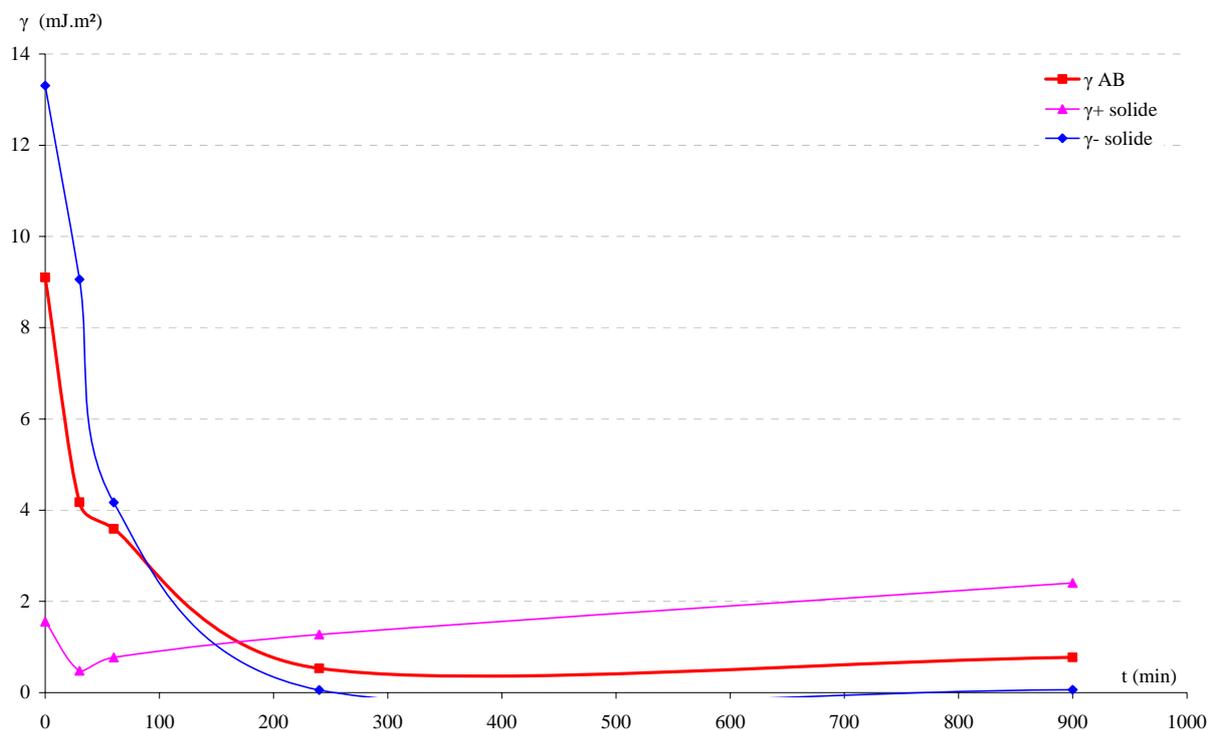


Figure 4. 19 : Evolution de la composante polaire et de ces deux sous composantes en fonction du temps de broyage du polymère.

Les mêmes types de mécanismes ont été observés au sein du broyeur à billes agité (annexe C. 2). Nous avons cependant caractérisé le niveau énergétique dans les deux types de broyeurs. Pour cela, nous n'avons plus raisonné en terme de temps de manipulation mais en terme de diamètre moyen des particules. La Figure 4. 20 présente les résultats obtenus pour les deux types de broyeurs.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

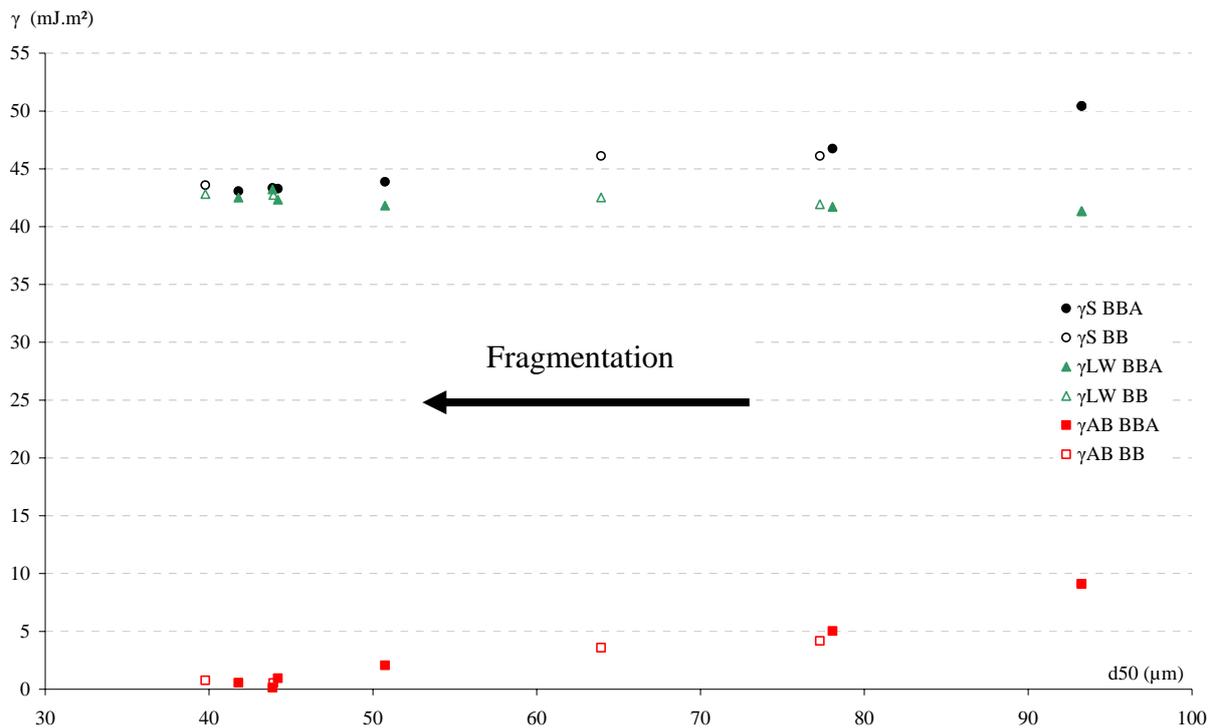


Figure 4. 20 : Evolution des énergies de surface totale en fonction du diamètre moyen des particules de PAV dans les deux types de broyeurs.

Les niveaux énergétiques et les évolutions sont semblables dans les deux types de broyeurs. Comme nous l'avons vu précédemment, les mécanismes de fragmentation et d'agglomération sont semblables. La forte énergie dissipée par le broyeur à billes agité ne provoque pas de modifications structurales supplémentaires.

### 2.2.2. Variation des énergies de surface au cours du co-broyage d'un mélange contenant 25% massique de carbonate de calcium.

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.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

La Figure 4. 21 présente l'évolution des énergies de surface totales et de ces composantes polaires et apolaires au cours du broyage pour le mélange. Pour faciliter l'interprétation des résultats, nous avons rapporté sur la même figure les résultats du PAV seul.

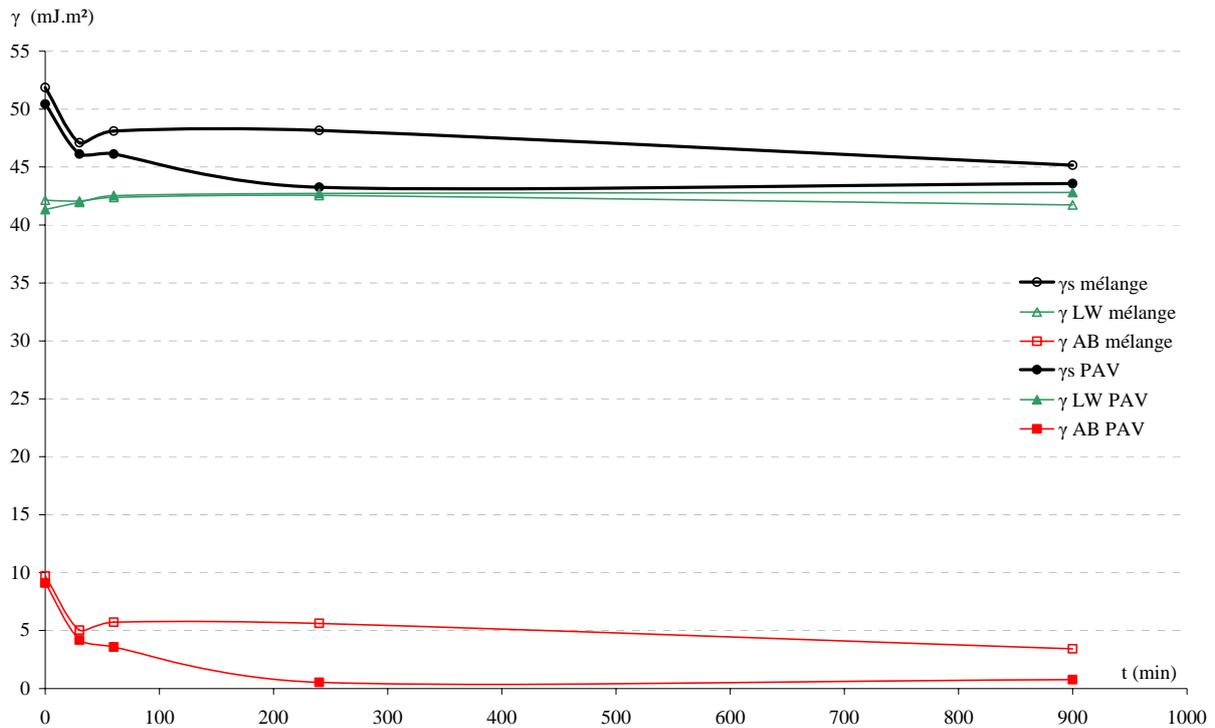


Figure 4. 21 : Evolution des composantes énergétiques en fonction du temps de broyage pour le polymère et pour le mélange.

D'un point de vu 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

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

plus élevé. La décomposition de Van Oss a également été appliquée à ce système (Figure 4. 22). 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.

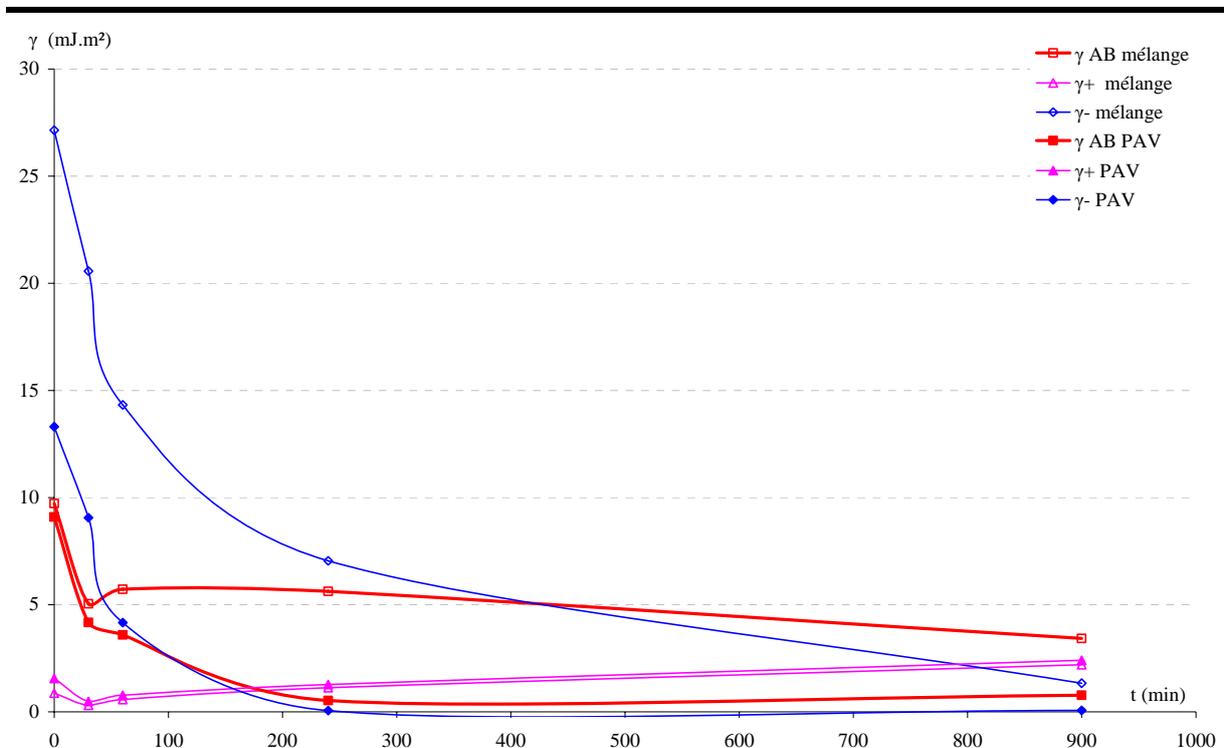


Figure 4. 22 : Evolution des paramètres  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  de Lewis en fonction du temps de broyage du mélange et du PAV seul.

- 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  $\gamma^{AB}$  de tout le système. Après trente minutes de traitement, les particules de calcite agglomèrent sur les particules de PAV. Ainsi,

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

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.

Nous avons aussi comparé les niveaux énergétiques obtenus au cours du broyage dans les deux types de broyeurs (Figure 4. 23).

Les niveaux d'énergies sont identiques dans les deux types de broyeurs. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les mécanismes de fragmentation et d'agglomération sont identiques dans les deux broyeurs mais interviennent à des temps différents proportionnels à l'énergie fournie par le broyeur. L'évolution comparable des composantes énergétiques dans les deux broyeurs conforte d'autant plus cette observation.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

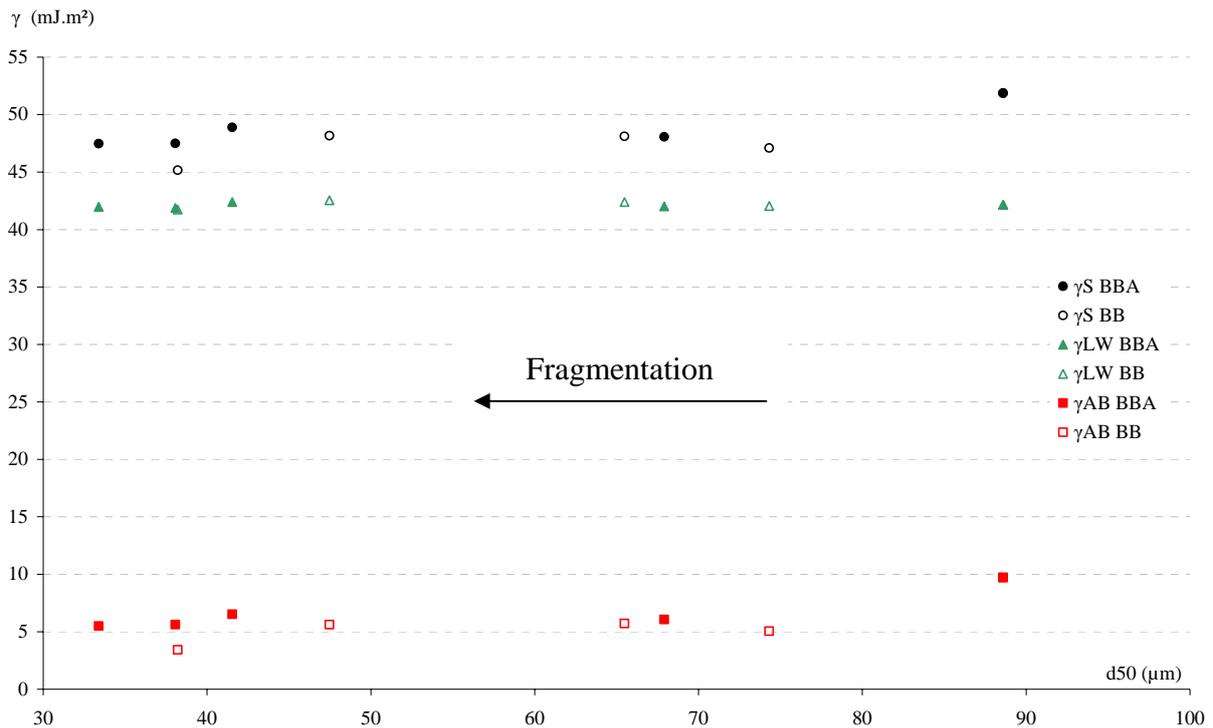


Figure 4. 23 : Comparaison des niveaux d'énergies pour les différentes composantes dans les deux types de broyeurs.

### 2.3. Etude d'un mélange PAV - Silice.

Pour confirmer nos hypothèses, nous avons réalisé la même étude que précédemment en utilisant comme charge de la silice.

La silice est une charge classée dans la même catégorie que la calcite, à savoir qu'elle permet d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères. Ainsi, nous avons réalisé un mélange contenant 23 % massique de silice d'une taille initiale moyenne égale à 100 μm. Ce pourcentage correspond au même pourcentage volumique utilisé pour tous les mélanges avec la calcite de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus. Le co-broyage a été réalisé à l'aide du broyeur à boulets.

#### 2.3.1. Evolution de la taille et de la morphologie des particules.

Le broyage de la silice seule a été étudié dans un premier temps. Les résultats sont présentés dans l'annexe C. 3 et montrent une fragmentation très rapide des particules de silice. Le diamètre limite de broyage est atteint après 100 minutes de traitement et est comparable à celui atteint avec la calcite.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

En ce qui concerne le mélange, la Figure 4. 24 présente l'évolution de la distribution granulométrique des particules en fonction du temps de broyage alors que la Figure 4. 25 présente l'évolution du diamètre moyen des particules.

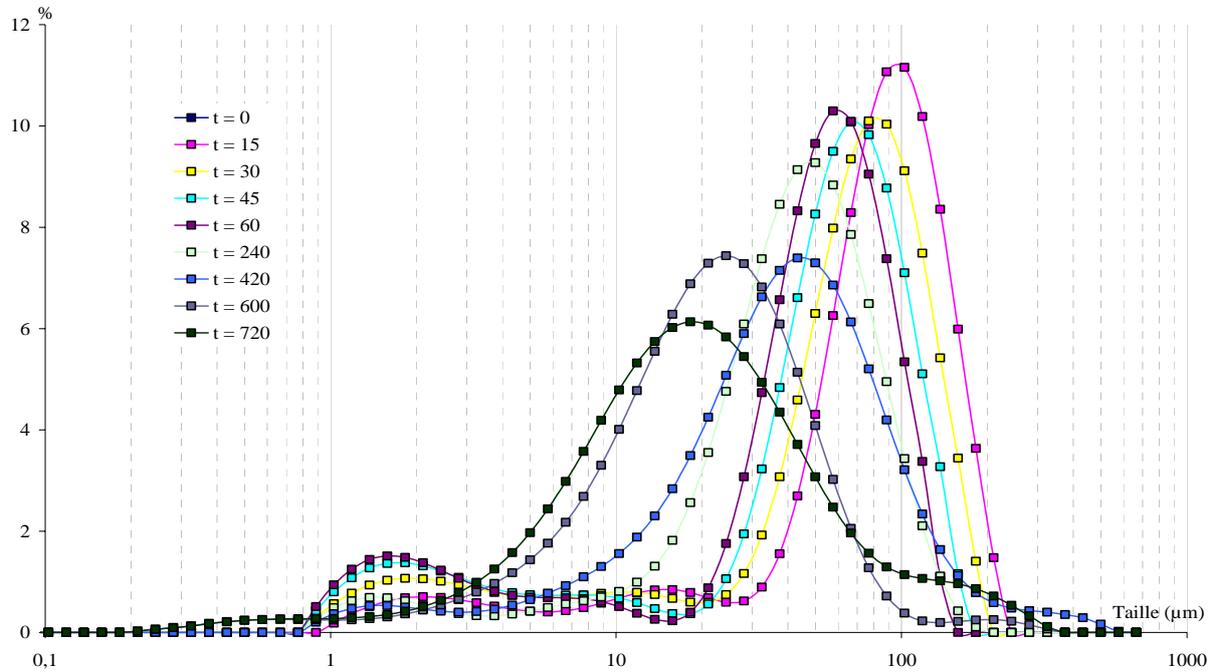


Figure 4. 24 : Variation des distributions granulométriques du mélange PAV - Silice au cours du temps.

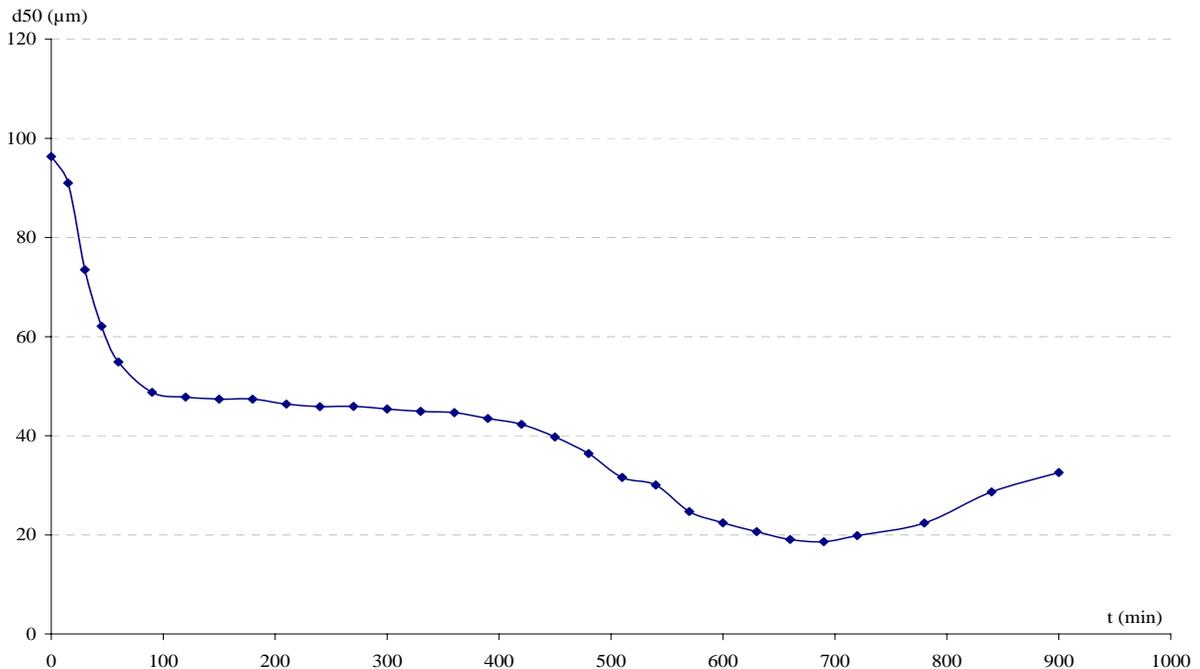


Figure 4. 25 : Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps pour le mélange PAV - Silice.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

Initialement le mélange est constitué de trois pics. Le premier, centré sur 100  $\mu\text{m}$ , correspond aux particules de silice et de polymère (Figure 4. 26a). Les deux autres pics, centrés sur 15 et 2  $\mu\text{m}$ , regroupent les petites excroissances des particules de polymère qui se sont détachées lors de la manutention de la poudre.

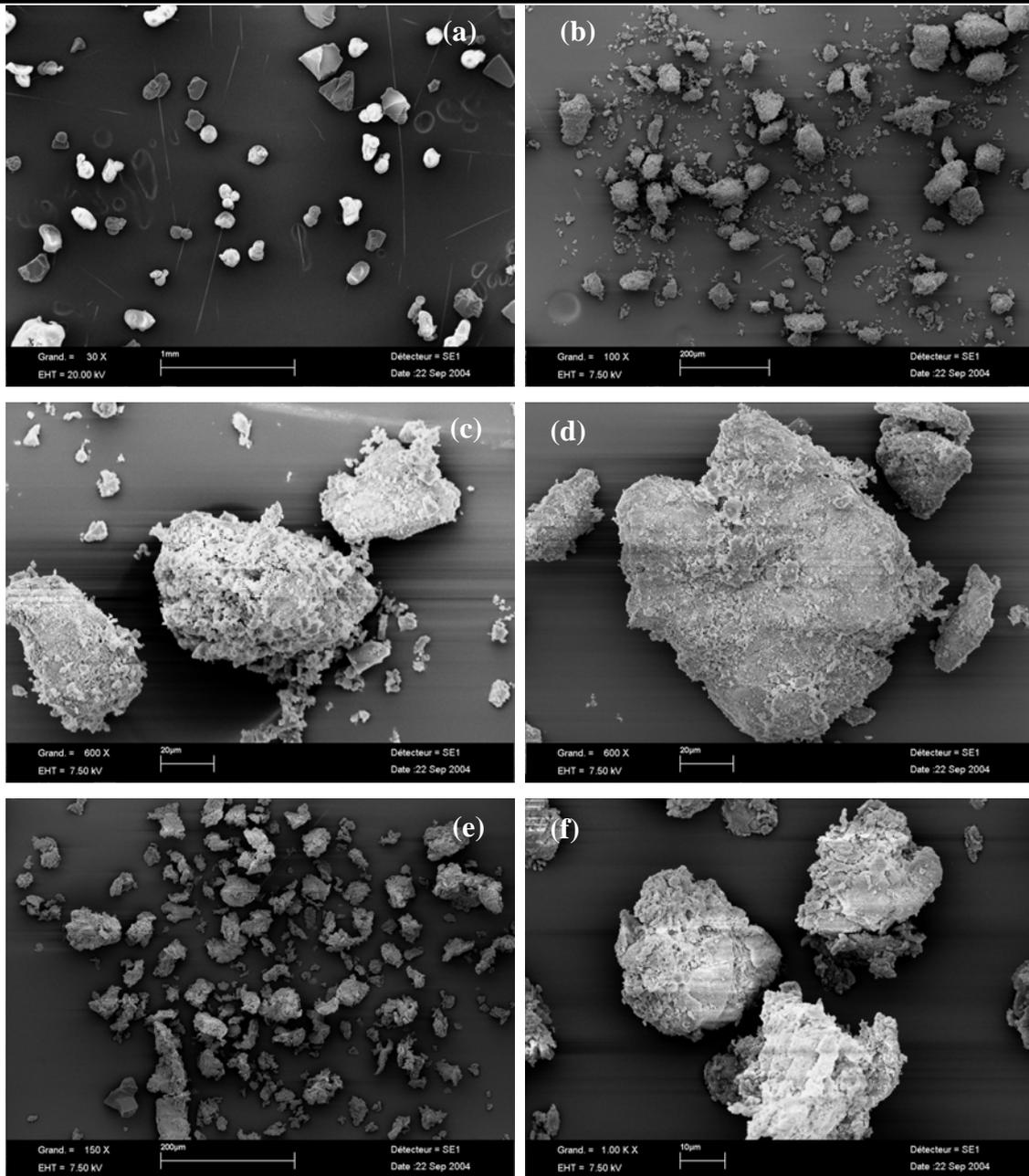


Figure 4. 26 : Evolution de la morphologie des particules au cours du co-broyage du mélange (a)  $t = 0$ , (b) et (c)  $t = 60$  min, (d)  $t = 240$  min, (e) et (f)  $t = 900$  min.

### Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

Dès les premières minutes de broyage, le pic principal se déplace de la droite vers la gauche, traduisant ainsi une fragmentation des particules. Simultanément, des phénomènes d'agglomérations apparaissent (Figure 4. 26 b et c). Les fragments de silice ayant une taille suffisamment petite se collent à la surface des particules de PAV qui continuent à se fragmenter. Après 100 minutes de manipulation, un premier palier est atteint. L'agglomération des particules de silice à la surface du PAV compense la fragmentation de celui-ci. Le mode du pic principal évolue peu. Après 240 minutes, de nouvelles populations de particules apparaissent vers les grandes tailles, ceci est caractéristique de l'agglomération des particules de polymère enrobées de silice entre elles (Figure 4. 26d). Cette étape se poursuit jusqu'à 420 minutes. Après ce temps, les plus grosses particules et les agglomérats sont de nouveau fragmentés, le diamètre moyen du mélange diminue. Après 680 minutes, les particules ont atteint leur taille minimale de fragmentation. En fin de manipulation, les agglomérats fragmentés une première fois agglomèrent, impliquant une augmentation du diamètre moyen (Figure 4. 26 e et f).

#### **2.3.2. Variation des énergies de surface.**

Parallèlement à l'analyse de la taille et de la morphologie des particules du mélange, nous nous sommes intéressés aux relations existant à l'interface polymère - silice. Pour cela, nous avons réalisé, en suivant le même protocole expérimental que celui adopté dans le cadre du mélange PAV - calcite, des pastilles de mélanges obtenus à différents temps de broyage et déterminé par la méthode de l'angle de contact les valeurs des composantes énergétiques.

De même que pour le carbonate de calcium, la variation des propriétés de surface de la silice au cours du broyage n'a pu être quantifiée du fait de l'impossibilité à réaliser des pastilles. De même que pour la calcite, la silice présente un moment dipolaire. Toutefois, celui-ci est moins important que celui de la calcite car la dissymétrie de ces charges électroniques est moins importante. Ainsi, au cours du broyage sa composante polaire diminue, rendant la molécule plus stable électroniquement. En ce qui concerne le mélange, le même mode opératoire que précédemment a été appliqué.

La Figure 4. 27 présente l'évolution des angles de contact et de leur dispersion pour les trois solvants en fonction du temps de broyage du mélange.

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

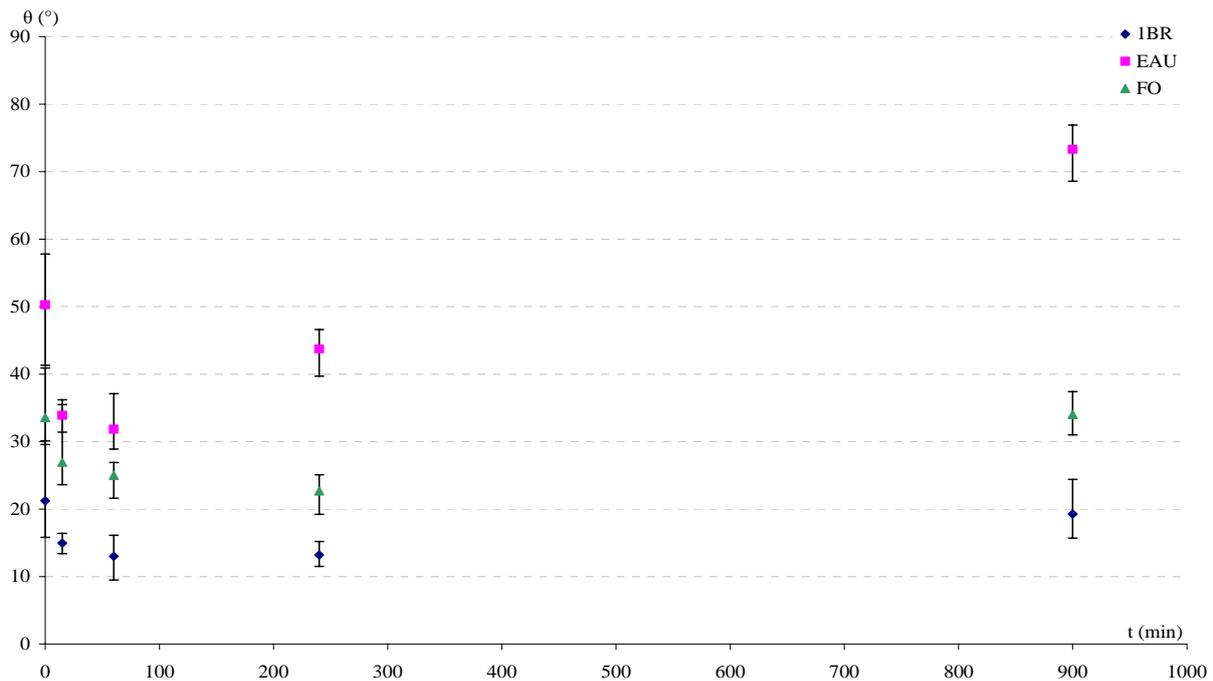


Figure 4. 27 : Evolution des angles de contact mesurés avec les trois solvants en fonction du temps de broyage.

Quel que soit le solvant utilisé, la valeur mesurée de l'angle de contact diminue pendant la première heure de broyage. Ainsi, les particules ont tendance à devenir de plus en plus hydrophiles. A partir de 240 minutes de traitement, la tendance s'inverse. L'angle de contact mesuré devient de plus en plus important. Les particules ont de moins en moins d'affinité avec les solvants. A partir des valeurs des angles de contact, nous avons calculé les composantes énergétiques du système et suivi leurs évolutions pendant le broyage.

La Figure 4. 28 présente l'évolution de l'énergie totale du système  $\gamma_s$ , et de ses composantes de Van der Waals  $\gamma^{LW}$  et de Lewis  $\gamma^{AB}$  pour le mélange PAV – silice et rappelle les données obtenues avec le polymère broyé seul et le mélange PAV – calcite.

Quel que soit le type de poudre broyée, la composante apolaire n'évolue pratiquement pas. Son niveau énergétique est identique pour les trois expériences.

Par contre, l'énergie totale et la composante polaire du mélange PAV - silice présentent des évolutions différentes par rapport à celles observées avec le polymère seul ou le mélange PAV - calcite. En effet, la composante polaire augmente pendant les 240 premières minutes de broyage et est responsable de la variation de l'énergie totale. La décomposition de Van Oss a été appliquée au système (Figure 4. 29).

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

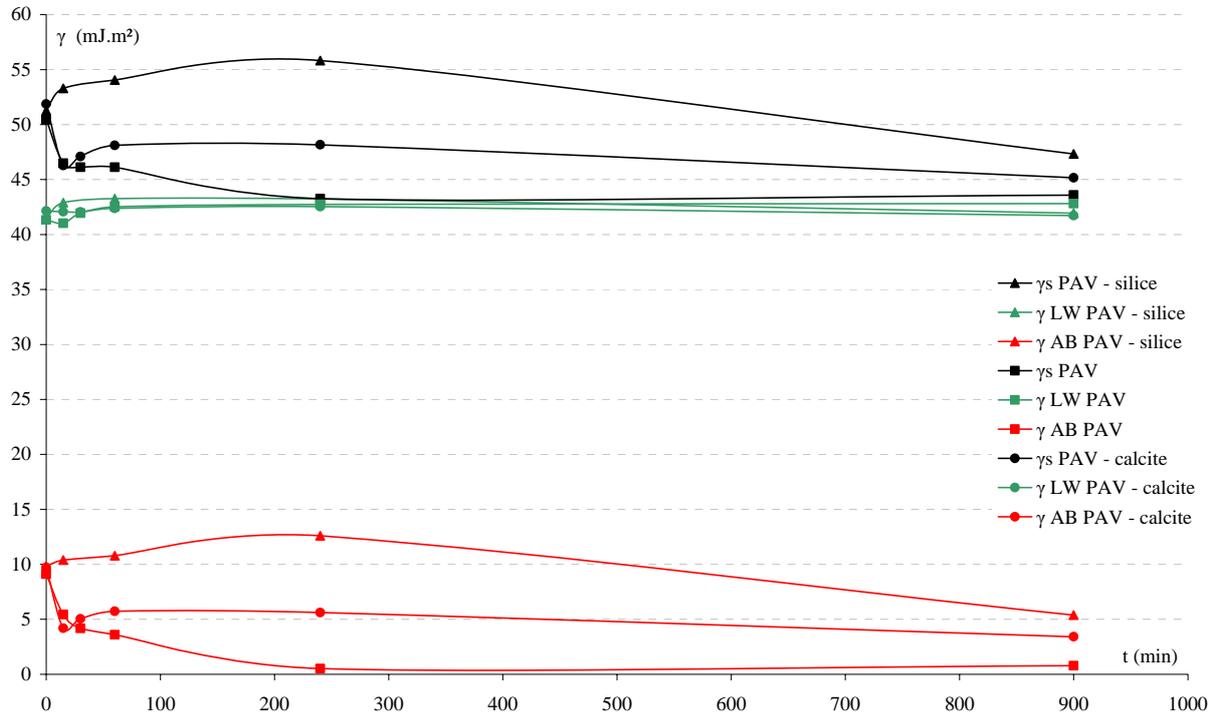


Figure 4. 28 : Evolution de l'énergie totale et de ces deux composantes en fonction du temps de broyage pour le polymère seul et les deux mélanges PAV - calcite et PAV - silice.

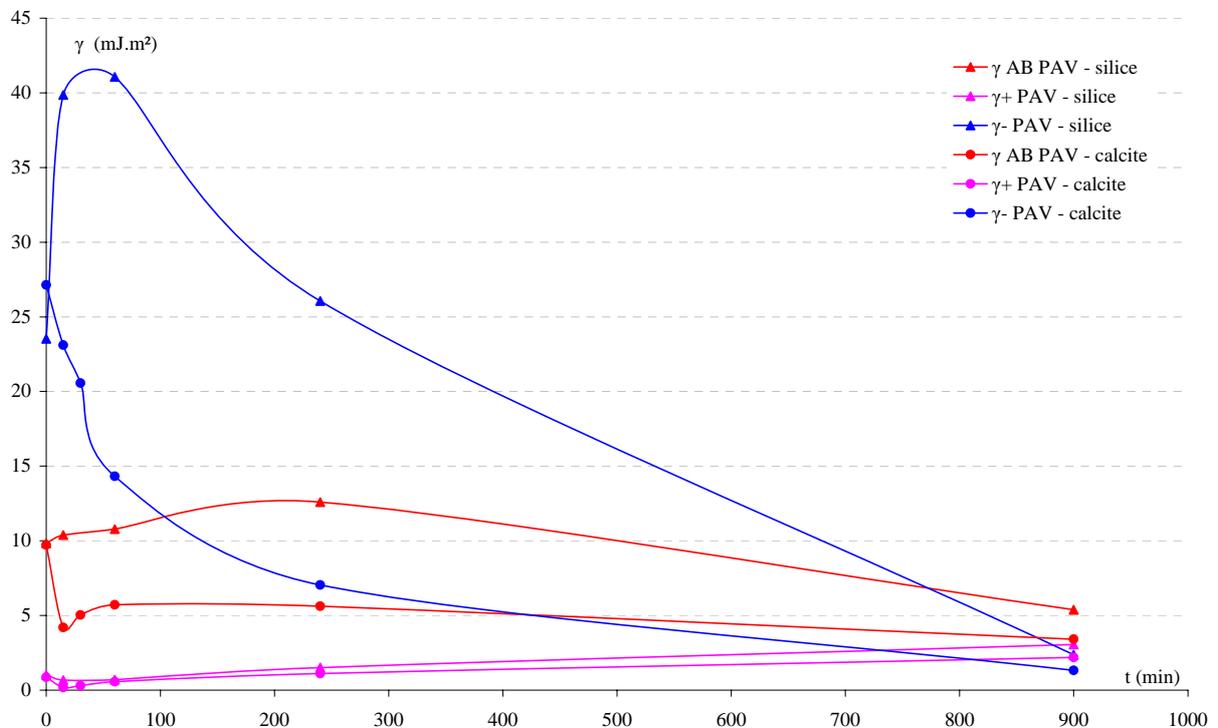


Figure 4. 29 : Comparaison des valeurs des paramètres polaires en fonction du temps de broyage pour les deux types de mélanges.

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

C'est le caractère nucléophile qui est responsable de la modification de la composante polaire du mélange. Comme nous l'avons vu précédemment, la silice possède un faible moment dipolaire. La Figure 4. 30 présente une maille cristalline de SiO<sub>2</sub>. Initialement, la silice présente une répartition des charges électroniques assez homogène. Dès le début du broyage, les particules sont fragmentées et les liaisons coupées. Les molécules de silice se trouvent avec un déséquilibre plus important dans la répartition de leurs charges électroniques. Ainsi, le paramètre donneur d'électrons augmente. Simultanément, le PAV est lui aussi broyé et voit son paramètre donneur d'électrons diminuer. Le déséquilibre occasionné par le broyage de la silice est prépondérant par rapport à celui occasionné par le broyage du polymère.

---



Figure 4. 30 : Maille cristalline de la silice.

---

Après 60 minutes de broyage, toutes les particules de silice ont été fragmentées et le déséquilibre des charges électroniques est maximum. Des liaisons se créent entre le polymère et la silice en suivant les mêmes mécanismes que ceux mis en évidence lors du co-broyage du mélange PAV – calcite.

Les évolutions des composantes polaires sont différentes dans le mélange PAV-silice par rapport au mélange PAV-calcite durant les premiers instants de broyage. En effet, pour le mélange PAV-silice, le paramètre  $\gamma$  augmente fortement alors que le cas inverse est observé pour le mélange PAV-calcite. La nature des charges introduites au sein de la matrice a une influence considérable sur le comportement des composantes énergétiques. Toutefois, même

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

si les comportements sont différents, les phénomènes intervenants dans les deux mélanges sont comparables.

### 3. Relation entre la variation des énergies de surfaces sur l'évolution des propriétés mécaniques du composite chargé de calcite.

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. Pour cela, 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 4. 31).

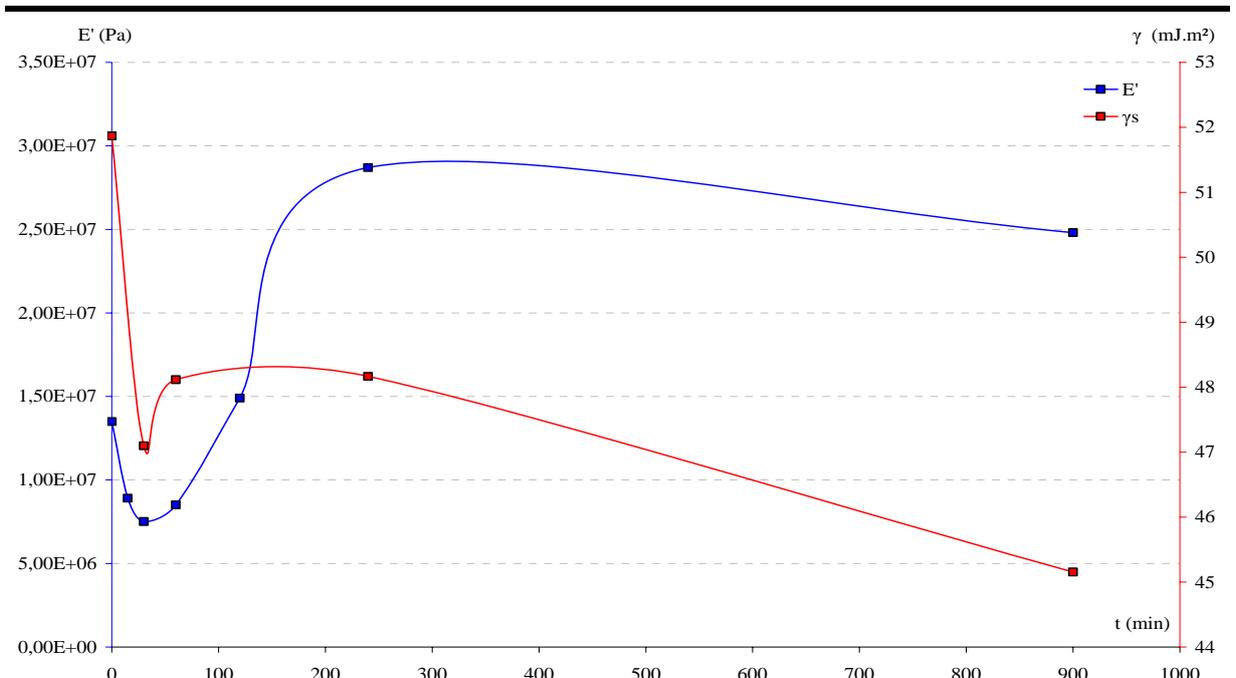


Figure 4. 31 : Evolutions du module de conservation ( $E'$ ) du mélange et de l'énergie totale ( $\gamma_s$ ) en fonction du temps de broyage pour le mélange.

## Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

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. Conclusions.

*Ce chapitre c'est divisé en deux parties. La première consacrée à l'étude des propriétés mécaniques au cours et en fin de co-broyage de matériaux composites, a permis de montrer l'intérêt du co-broyage. En effet, dès l'introduction de très faibles proportions de charge dans les mélanges, dès lors que ceux-ci ont été co-broyés le module de conservation est nettement amélioré. Cette amélioration peut quadrupler la valeur du module par rapport au polymère non chargé.*

*La seconde partie de ce chapitre est relative aux propriétés de surface des matériaux composites formés par co-broyage en voie sèche. 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*

Caractérisation des propriétés mécaniques et de surface des matériaux.

---

*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, attribué 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.*

# Chapitre 5 :

Synthèse de matériaux  
composites à matrice  
polymère et charge  
carbonée.



*Ce chapitre est consacré à l'étude de matériaux composites contenant une nouvelle charge carbonée constituée de nanotubes de carbone. Dans une première partie, consacrée à la bibliographie, nous nous intéresserons aux propriétés et aux modes de synthèses des nanotubes de carbone. Puis, après avoir présenté les caractéristiques des nanotubes utilisés, nous traiterons des mécanismes et cinétiques de broyage des nanotubes de carbone séparément d'une part et co-broyé d'autre part. Enfin, nous nous intéresserons aux propriétés des nanotubes de carbone et des composites produits.*

## 1. Etude bibliographique.

Les nanotubes de carbone sont à l'intersection de deux domaines, celui des fibres de carbone et celui des fullerènes (molécules constituées uniquement de carbone ayant la propriété remarquable de former des cages fermées). En 1991, Iijima (1991) les découvrait accidentellement. Voulant produire des fullerènes, il observa des structures de carbone particulières. Une observation microscopique lui fit voir des tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ces structures tubulaires sont jusqu'à mille fois plus longues que larges, formées de feuillets arrangés en cylindres concentriques. En raison de leur symétrie et de la courbure en cylindre de leurs plans de graphène, ces nanotubes de carbone sont une forme intermédiaire entre le graphite et le diamant.

Depuis 1991, de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques ont permis d'améliorer les méthodes de synthèse des nanotubes, de déterminer leur structure, de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques. On citera par exemple Treacy et coll. (1996) qui ont mesuré le module de Young de nanotubes carbone, ou Lambin et coll. (1997) qui ont déterminés théoriquement leurs caractéristiques électriques.

### 1.1. Structure des nanotubes de carbone.

Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes mono feuillet (ou mono paroi) et multi feuillets (ou multi parois). Ils sont tous deux formés par l'enroulement sur lui-même d'un ou de plusieurs plans de base du graphite (feuillet de graphène, composé d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et arrangés de manière à former des hexagones). La Figure 5. 1 présente les différents états du carbone.

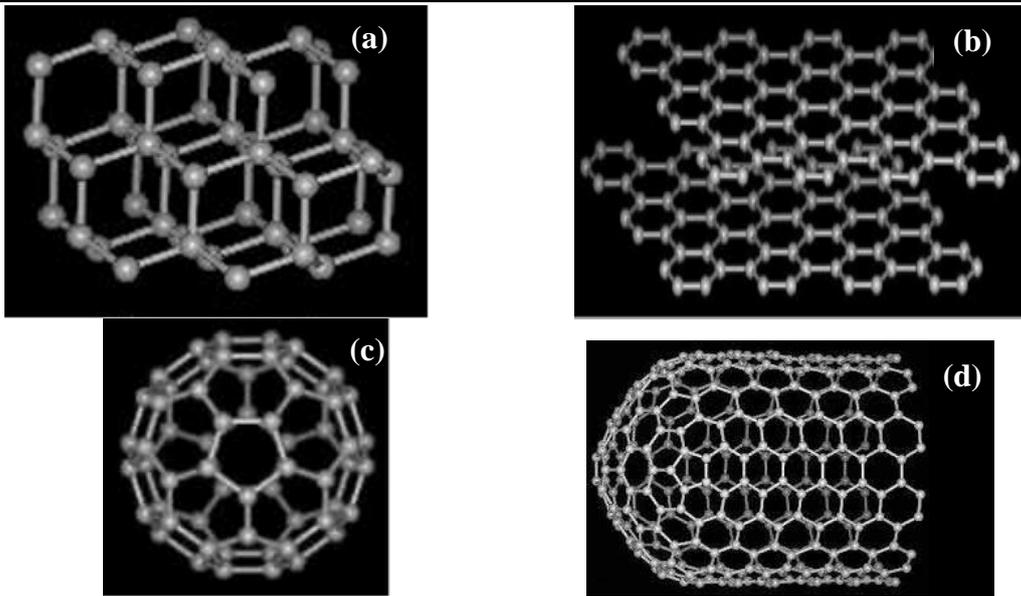


Figure 5. 1 : Le carbone dans tous ces états : (a) le diamant, (b) plans de graphite, (c) fullerène, (d) nanotube.

---

Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés. Il existe différentes manières de construire un cylindre en enroulant un feuillet de graphène. Deux seulement d'entre elles conduisent à des structures non chirales qui sont dénommées armchair et zigzag. La Figure 5. 2 présente les différentes configurations qui peuvent être obtenues.

---

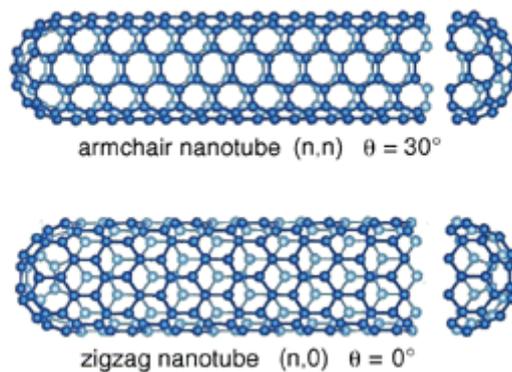


Figure 5. 2 : Structure non chirales des nanotubes de carbone.

---

## 1.2. Méthodes d'obtention des nanotubes de carbone.

Les nanotubes peuvent être préparés par différentes méthodes. Si la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite est historiquement la plus répandue, d'autres procédés tels que l'ablation laser [Guo et coll. (1995 a, b)] ou la décomposition catalytique de molécules contenant du carbone [Laurent et coll. (1999)] sont disponibles. Les nanotubes de carbone peuvent aussi être synthétisés par voie électrochimique à l'aide d'électrodes de graphite en milieu sels fondus [Bai et coll. (2002), Chen et coll. (1998), Dimitrov et coll. (2002), Hsu et coll. (1995, 1996), Kinloch et coll. (2003)], par vaporisation – condensation de graphite dopé (Cobalt, Nickel) à l'aide de l'énergie solaire [Laplaze et coll. (1998)], ou par pyrolyse de polymères organiques [Cho et coll. (1996)].

### 1.2.1. Décharge d'un arc électrique.

L'appareillage utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone par décharge d'un arc électrique est semblable à celui mis en œuvre pour la préparation de fullerènes. La Figure 5. 3 présente le schéma de principe de l'appareillage.

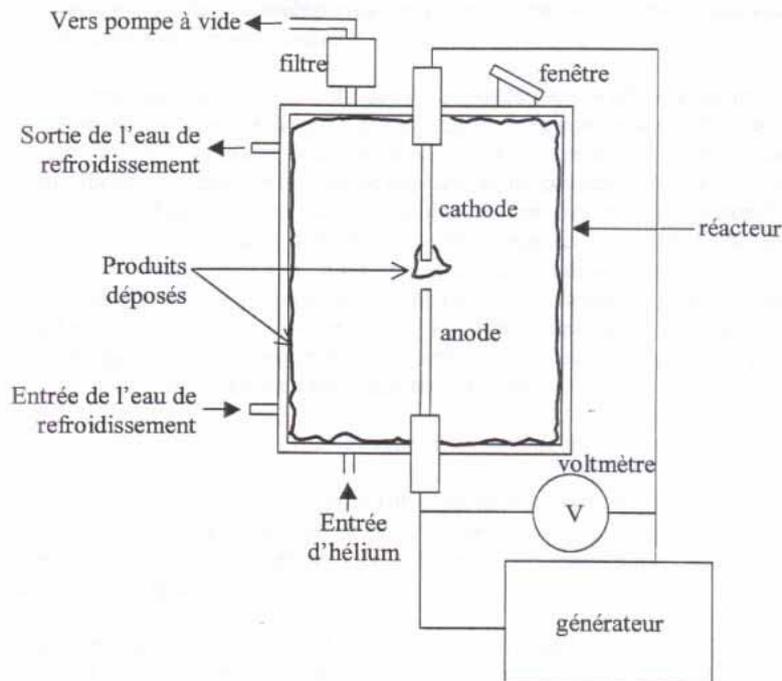


Figure 5. 3 : Schéma de principe de l'appareillage utilisé pour la décharge d'arc électrique.

Un arc électrique est formé entre deux électrodes de graphite dans une atmosphère inerte. Cet arc a pour effet la formation d'un plasma stable dans lequel se vaporise l'anode consommable. L'énergie apportée par l'arc électrique permet la formation des nanotubes de carbone et de produits secondaires tels que des nanoparticules, des fullerènes et de nombreuses particules de carbone amorphe qui se déposent sur la cathode et dans toute la chambre de réaction.

La quantité et la qualité des nanotubes de carbone obtenus dépendent des nombreux paramètres expérimentaux inhérents au procédé. Le rendement en masse est faible et avoisine les 15%.

### 1.2.2. La vaporisation laser.

Guo et coll. (1995a, b) ont proposé une méthode de synthèse de nanotubes de carbone mono feuillet basée sur la vaporisation d'un mélange de carbone et de métal de transition par un faisceau laser. La Figure 5. 4 présente le schéma de principe de la vaporisation laser.

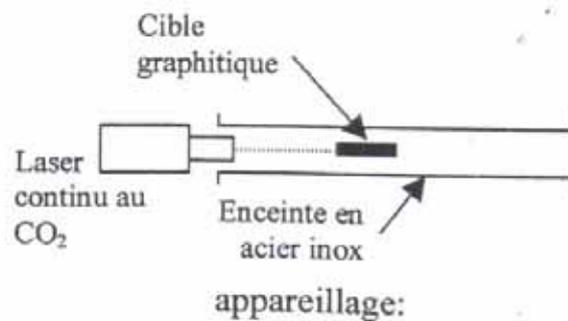


Figure 5. 4 : Schéma de principe de la vaporisation laser.

---

Les nanotubes de carbone obtenus sont de très bonne qualité (pas de dépôts amorphes) avec un rendement avoisinant les 70%. Contrairement à la méthode par arc électrique, ce procédé peut fonctionner en continu.

### 1.2.3. Méthode basse température : la CVD.

La CVD (Chemical Vapour Deposition) vise à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, généralement en mélange avec H<sub>2</sub>) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition. De nombreux paramètres,

dont la température et la durée du traitement et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il peut s'agir de carbone amorphe, de particules de carbone reliées ou non aux particules de métal ou de carbure métallique, de fibres de carbone ou encore de divers types de formes tubulaires parmi lesquelles on trouve les nanotubes de carbone. Deux technologies existent : la CVD sur substrats plans et la CVD en lit fluidisé.

### 1.2.3.1. La CVD sur substrats plans.

La Figure 5. 5 présente le schéma de principe d'une installation de CVD sur substrats plans.

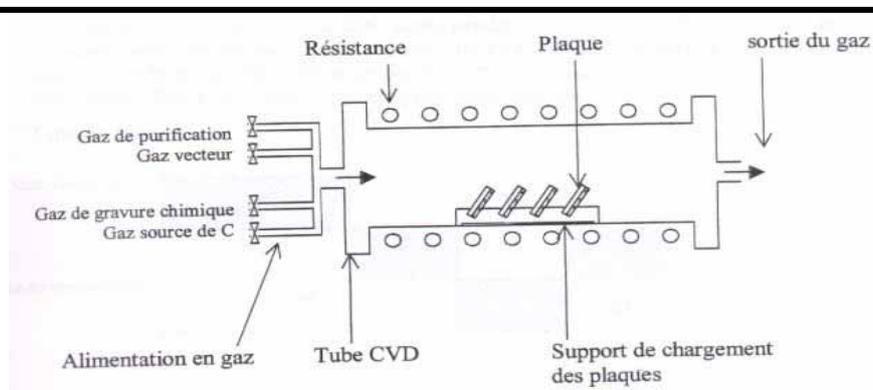


Figure 5. 5 : Schéma de principe de la CVD sur substrats plans.

Les gaz réactifs sont pyrolysés dans le tube CVD sur des substrats métalliques (plaques de Cobalt, Nickel, Platine et Cuivre) sous l'effet de la température ( $T > 600^{\circ}\text{C}$ ). Les filaments croissent à la surface des plaques de catalyseurs suivant le mécanisme décrit sur la Figure 5. 6.

La formation d'un filament de carbone tubulaire passe par une première étape de diffusion des espèces carbonées sur la particule catalytique supposée dans un état pseudo liquide (Figure 5. 6a). L'entité « métal - carbone » ainsi formée peut se dissocier au niveau de l'interface métal / support et former le commencement d'un feuillet de carbone.

Cette étape se reproduit et des feuillets de carbone se développent par croissance latérale (Figure 5. 6b) jusqu'à ce que la force exercée sur le support soit suffisamment importante pour provoquer le décrochement de la particule catalytique. Celle-ci se soulève au dessus de son support (Figure 5. 6c) et la croissance se poursuit. Le canal central reste vide

car aucune espèce carbonée ne peut atteindre la partie arrière de la particule. La croissance s'arrête lors du piégeage du métal entre les feuillets de carbone.

Cette technique permet d'obtenir des nanotubes de carbone multi-parois qui nécessitent une étape de purification. Les tubes ainsi produits contiennent toujours des traces métalliques de substrat. De plus, cette méthodologie est difficilement industrialisable du fait de son incapacité à être mise en œuvre en continu.

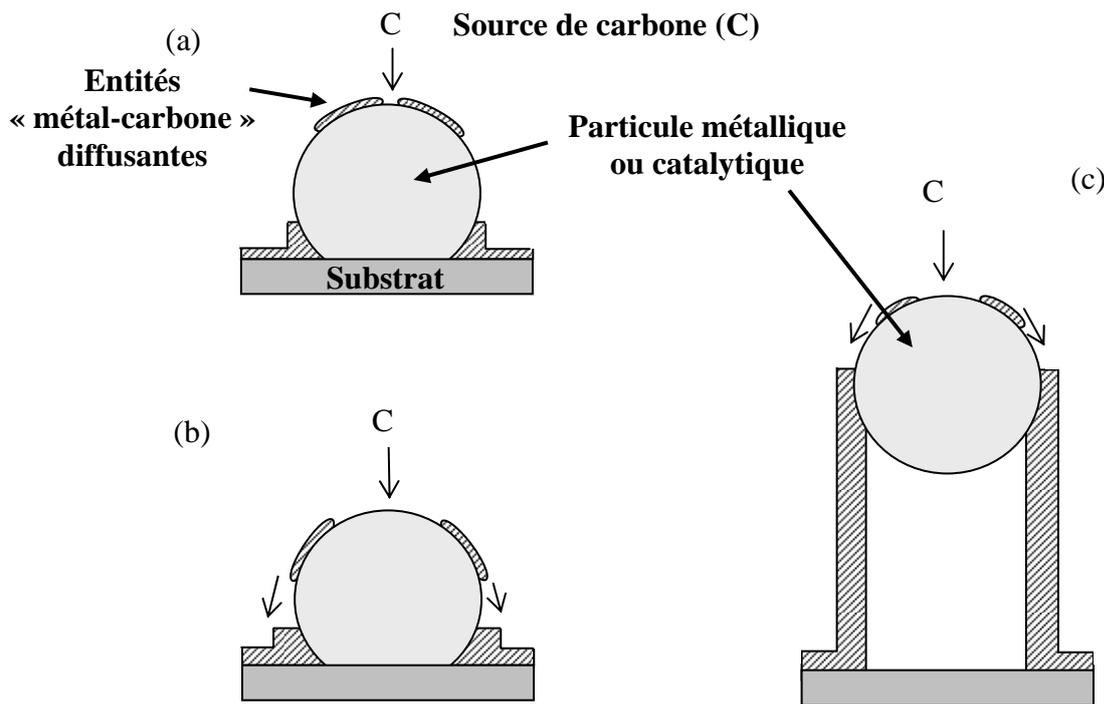


Figure 5. 6 : Illustration schématique du mécanisme de formation d'un filament de carbone tubulaire[Gorbunov et coll. (2002), Oberlin et coll. (1976)].

### 1.2.3.2. La CVD en lit fluidisé.

La Figure 5. 7 présente le schéma de principe de fabrication des nanotubes de carbone par CVD en lit fluidisé.

Ce type de CVD s'effectue en phase hétérogène. La source de carbone réagit sur un catalyseur solide pulvérulent supporté, disposé dans une colonne placée dans un four. Les gaz réactifs sont introduits en pied de colonne, la réaction de pyrolyse s'effectue au sein du lit et les nanotubes de carbone se développent sur les particules de catalyseurs. Au fur et à mesure que la réaction avance, le lit augmente de volume, ceci étant dû à la croissance des nanotubes

sur les particules de catalyseur. Le mécanisme de formation des nanotubes multi-parois est représenté sur la Figure 5. 8.

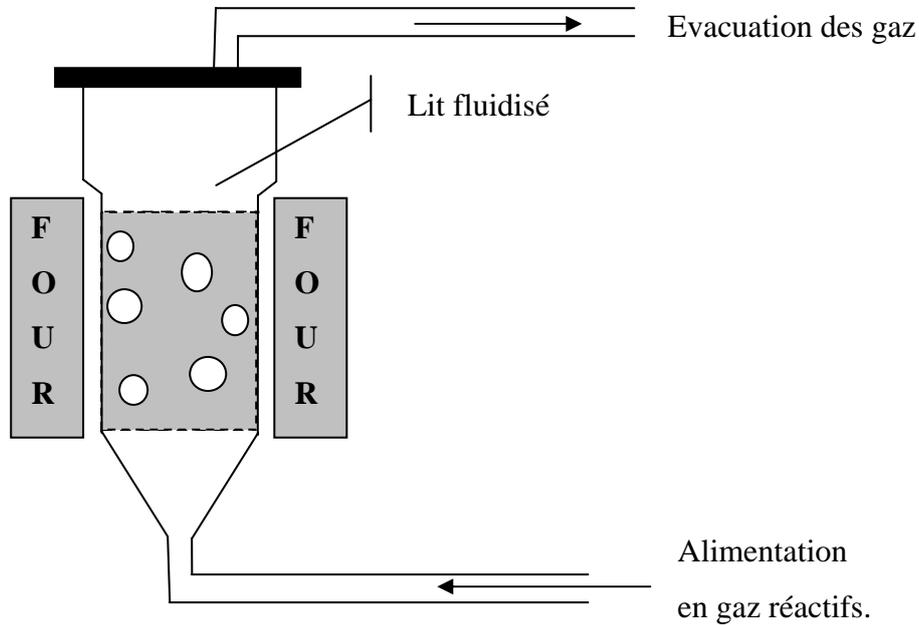


Figure 5. 7 : Représentation schématique du procédé de CVD en lit fluidisé.

Une petite particule métallique (catalyseur), permettant d'amorcer la réaction de décomposition, greffée sur une particule de support (Figure 5. 8a) est soulevée de son support par la formation de feuillets de graphène, issus de la diffusion du carbone à travers la particule métallique et son support (Figure 5. 8b et c). Le tube croît et son diamètre externe finit par être égal à celui du catalyseur (Figure 5. 8d). Une couche de graphite recouvre la particule de catalyseur, empêchant toute croissance ultérieure par l'extrémité du tube (Figure 5. 8e). De nouveaux feuillets issus de la particule support peuvent toujours se former et englober la particule de catalyseur (Figure 5. 8f).

Dans le cas où le premier feuillet de graphène est de même diamètre que la particule de catalyseur (Figure 5. 6g) la croissance ne peut se faire que par diffusion des espèces carbonées au sein de la particule support (Figure 5. 6h). On produit alors des nanotubes de carbone mono paroi.

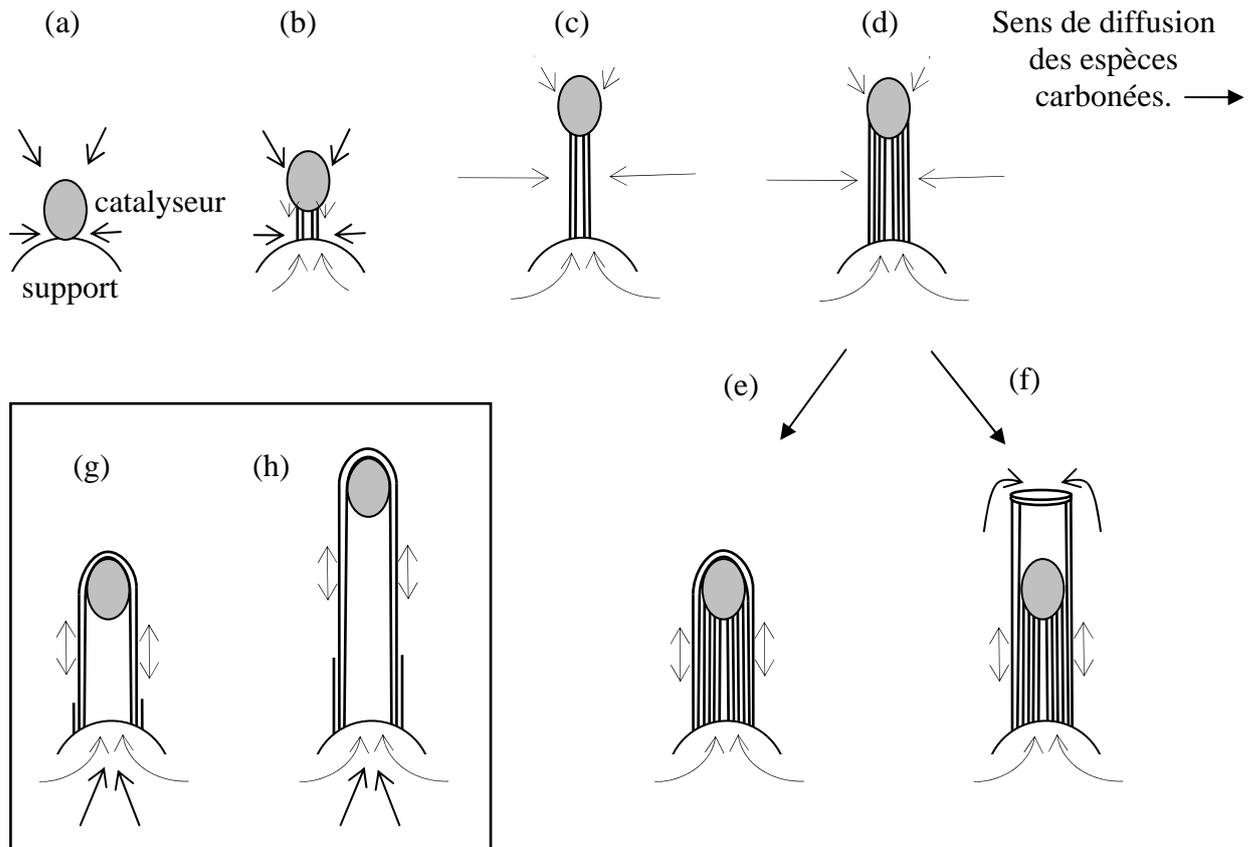


Figure 5. 8 : Modèle de croissance des nanotubes multi-parois sur catalyseurs supportés.

## 1.3. Propriétés et applications des nanotubes de carbone.

### 1.3.4. Propriétés mécaniques.

Des études théoriques puis expérimentales ont montré que les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques.

Le module de Young d'un tube multi feuillets a été calculé comme étant 1,4 fois plus important que celui d'un whisker de graphite (environ 1TPa) et des mesures ont été réalisées à partir de la fréquence de vibration thermique des nanotubes de carbone dans un microscope électronique à transmission, conduisant à des valeurs comprises entre 0,4 TPa et 3,7 TPa [Treacy et coll. (1996)]. La valeur moyenne est de 1,8 TPa, ce qui est bien supérieur aux fibres de carbone commerciales (de l'ordre de 800 GPa).

Malgré leur grande rigidité, les nanotubes de carbone se plient au-delà d'une certaine contrainte : l'observation directe en haute résolution au microscope électronique à transmission met en évidence leur extraordinaire flexibilité [Falvo et coll. (1997)]. La

courbure semble en effet entièrement réversible jusqu'à un angle critique qui atteint 110° pour un tube mono feuillet.

### 1.3.5. Propriétés électriques.

Les caractéristiques électriques des nanotubes de carbone ont été étudiées de manière théoriques [Lambin et coll. (1997), Tans et coll. (1997)] et expérimentales [Ebbesen et coll. (1996), Mintmire et White (1995)]. La difficulté majeure consiste à travailler sur des tubes isolés et non sur des faisceaux de nanotubes, du fait du manque de reproductibilité sur ces derniers échantillons. Les mesures réalisées sur des tubes multi feuillets isolés montrent que chaque tube possède ces propres caractéristiques électriques conduisant à un comportement métallique ou non [Ebbesen et coll. (1996)]. Les valeurs de résistivité mesurées sont comprises entre  $1,2 \cdot 10^{-4}$  et  $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Lee et coll. (1997) ont montré qu'il est possible de diminuer d'un facteur 30 la résistivité des nanotubes en les dopant à l'aide de potassium ou de brome.

D'autres mesures [Wilder et coll. (1998)] montrent que les nanotubes se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés.

### 1.3.6. Applications des nanotubes de carbone.

Deux types d'applications visant à utiliser les nanotubes de carbone peuvent être envisagés. On peut d'une part les utiliser seuls et d'autres part les exploiter en tant que charges dans les matériaux composites.

Du fait de leurs excellentes propriétés d'émission de champ [Bonnard et coll. (1998), Collins et Zettl (1996), Wang et coll. (1997)], on peut envisager leur utilisation dans la fabrication d'écrans plats ou pour la microscopie électronique. En 1999, Hafner et coll. ont réalisé une pointe pour microscope à champ proche en collant un nanotube sur une pointe de microscope à force atomique (AFM). Wong et coll. (1998) ont développé une méthode permettant de réaliser de l'imagerie avec contraste chimique en collant un nanotube de carbone fonctionnalisé sur une pointe d'AFM commerciale.

Du fait de leurs grandes surfaces spécifiques, les nanotubes de carbone peuvent aussi être utilisés pour le stockage de l'énergie [Che et coll. (1998)], notamment pour des applications en électrochimie en vue de la réalisation d'accumulateurs (insertion de Lithium [Frackowiak et coll. (1999)]) ou de piles à combustibles (insertion de H<sub>2</sub> [Lee et coll. (1997)]). En 1999, Ye et coll. sont parvenus à adsorber plus de 8% mol. de H<sub>2</sub> sur des faisceaux de nanotubes de carbone mono parois.

Une application dans le domaine biomédical a récemment été envisagée. Richard et coll. (2003) ont fabriqué des électrodes médicales biocompatibles.

On peut aussi envisager des utilisations en tant que renfort pour des matériaux composites. Quian et coll. (2000) ont introduit par extrusion des nanotubes de carbone dans une matrice de polystyrène et ont observé une amélioration du module de conservation de l'ordre de 42%, ainsi qu'une augmentation de la valeur de la contrainte à la rupture de 25% pour des taux de charges faibles (de l'ordre de 1% massique).

D'autres études utilisant un grand nombre de matrices ont été menées [Jin et coll. (2001, 2002), Kumar et coll. (2002), Safadi et coll. (2002), Shaffer et coll. (1998)].

Quelle que soit la méthode de dispersion des nanotubes de carbone au sein de la matrice (extrusion, voie chimique ou dispersion sous ultrasons puis simple mélange), les propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites obtenus ont toujours été améliorées. Néanmoins, l'adhésion au niveau de l'interface matrice / charge est souvent mauvaise et nécessite l'introduction de produits secondaires tels que des compatibilisateurs chimiques qui peuvent modifier les propriétés du matériau final. Une autre limitation peut être liée à une mauvaise dispersion de la charge au sein de la matrice avec présence d'agglomérats qui peuvent conduire à des points de ruptures préférentiels. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser le co-broyage comme méthode de dispersion des nanotubes de carbone au sein d'une matrice polymère : le poly (acétate de vinyle).

## 2. Caractéristiques des produits utilisés et mode opératoire.

Les particules de nanotubes de carbone, nous ont été fournies par le LCCFP de Toulouse. Elles ont été synthétisées par CVD en lit fluidisé [Corrias et coll. (2003)] à partir d'éthylène. Les supports sont des particules d'alumine poreuse sur lesquelles ont été greffés des plots de fer. Les nanotubes de carbone croissent à la surface des particules en suivant le mécanisme explicité Figure 5. 8.

Après purification, les particules de nanotubes de carbone obtenues se présentent sous la forme d'un enchevêtrement de tubes ( Figure 5. 9 a) formant une pelote ( Figure 5. 9 b).

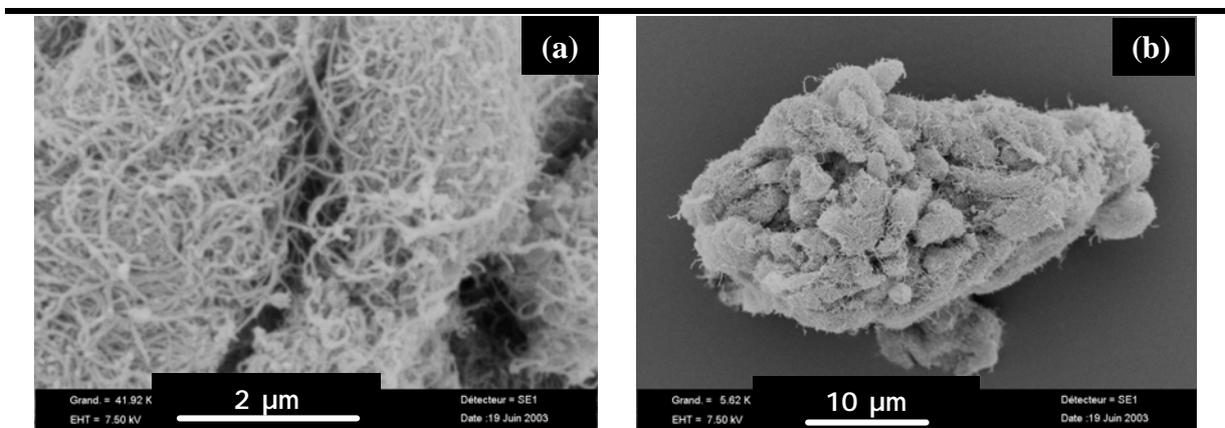


Figure 5. 9 : Photos MEB des nanotubes de carbone (a) enchevêtrement, (b) particule entière.

Les tubes ont un diamètre compris entre 1 et 20 nm et leur longueur peut être de plusieurs microns. La taille moyenne des particules de nanotubes enchevêtrés est de 35 μm.

Le broyage a été réalisé à l'aide du broyeur à boulets en utilisant la chambre en acier. La poudre et les boulets (80 boulets en acier de diamètre 15 mm) sont introduits dans la chambre de broyage. Le taux de remplissage en boulets est fixé à 28 % volumique et la poudre occupe 7,3 % du volume interstitiel entre les boulets. La quantité de poudre introduite dans le broyeur est faible en raison du coût très élevé des nanotubes de carbone.

De plus, nous avons retenu pour cette étude le polymère de taille inférieure à 50 μm pour éviter d'avoir une disparité de taille trop importante entre le polymère et les nanotubes de carbone.

### 3. Etude des mécanismes de fragmentation et cinétiques.

#### 3.1. Etude des mécanismes de fragmentation des particules.

##### 3.1.1. Evolution de la taille et de la morphologie des NT au cours du broyage.

Les Figures 5. 10 et 5. 11 présentent respectivement, l'évolution de la distribution granulométrique et du diamètre médian des particules de nanotubes de carbone au cours du temps.

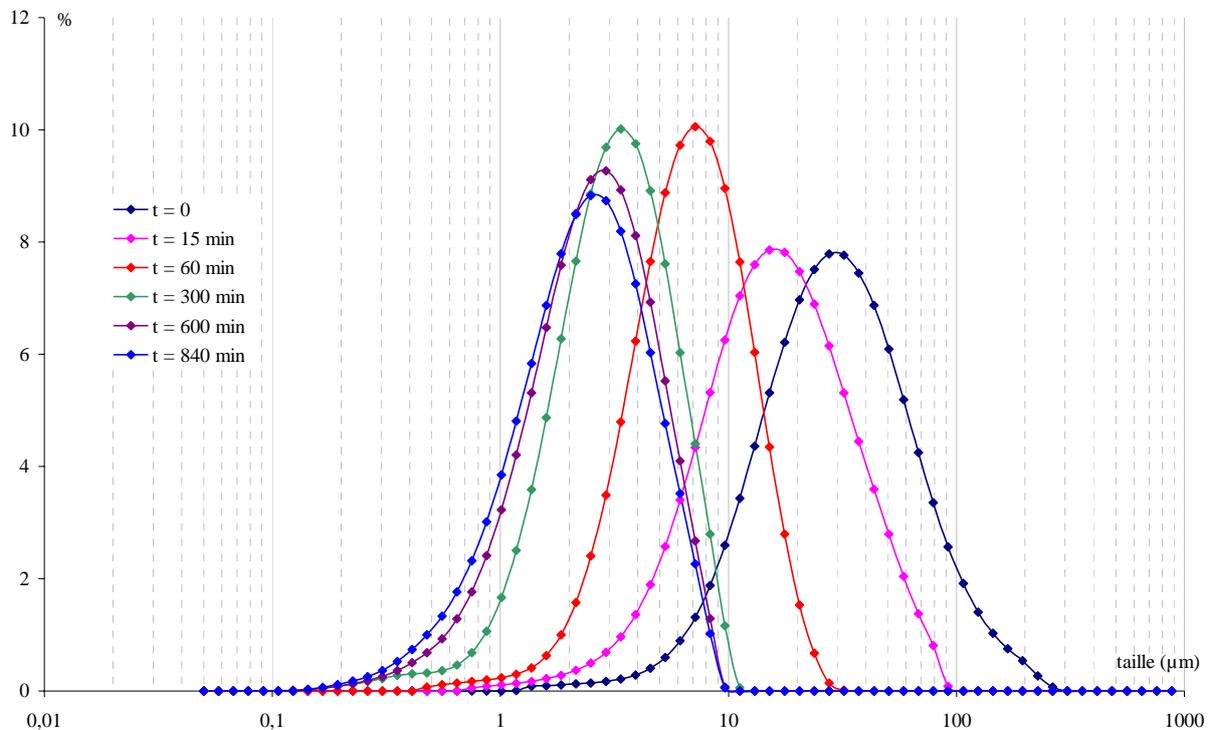


Figure 5. 10 : Evolution des distributions granulométriques en fonction du temps de broyage.

Initialement, l'échantillon possède une distribution granulométrique assez large. Le pic principal est constitué des nanotubes de carbone enchevêtrés formant des pelotes ( Figure 5. 9b). Le second pic centré autour de 4  $\mu\text{m}$ , est lui constitué des petites pelotes que l'on peut voir sur la Figure 5. 12a.

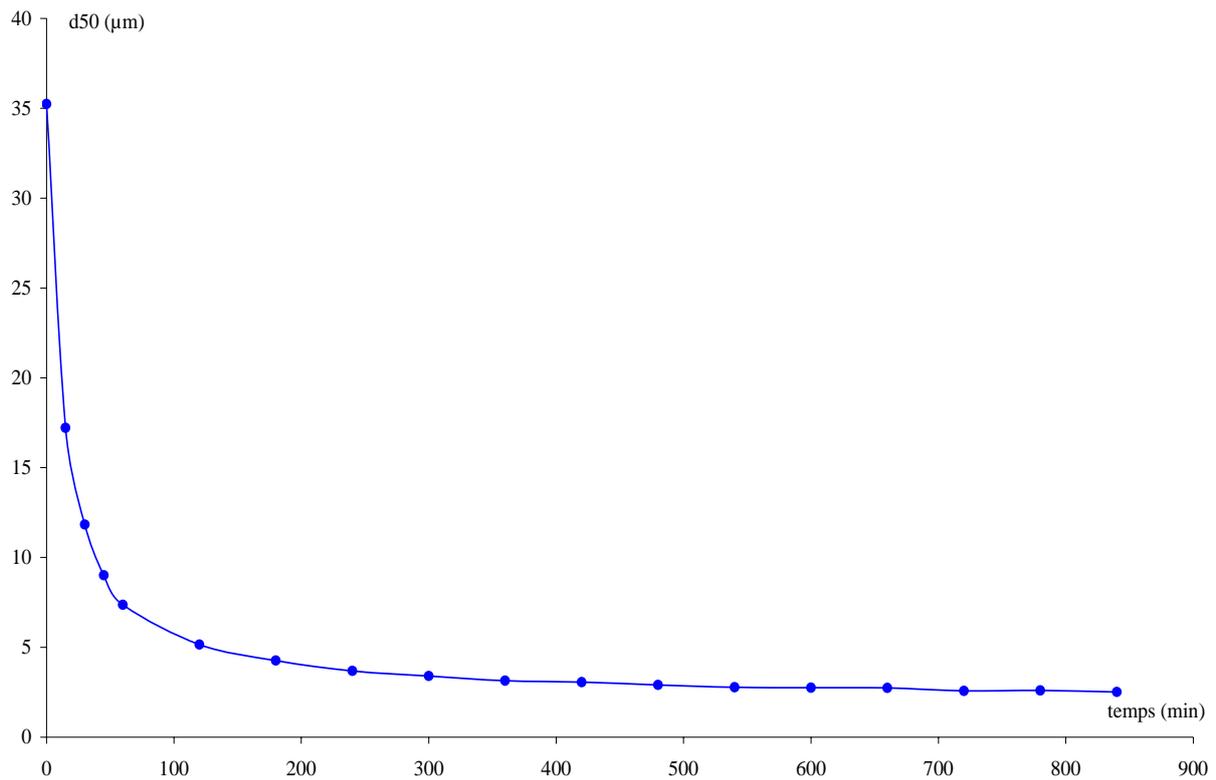


Figure 5. 11 : Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps de broyage.

Lors des 60 premières minutes de broyage, les distributions granulométriques se déplacent vers les petites tailles de particules, ce qui se traduit par une diminution rapide du diamètre moyen. Trois phénomènes simultanés interviennent :

- le premier concerne la fragmentation des particules. Sous l'action des corps broyants, les pelotes sont « effilées » en de plus petites pelotes (Figure 5. 12b).
- les fragments (Figure 5. 12b), formés par broyage, agglomèrent les uns aux autres (Figure 5. 12c et d).
- enfin, la taille des agglomérats est réduite par la compression de ceux-ci entre les boulets.

Après 60 minutes et jusqu'à la fin de l'expérience, la réduction de taille des particules est moins prononcée et les particules continuent à être compactées (Figure 5. 12 e et f).

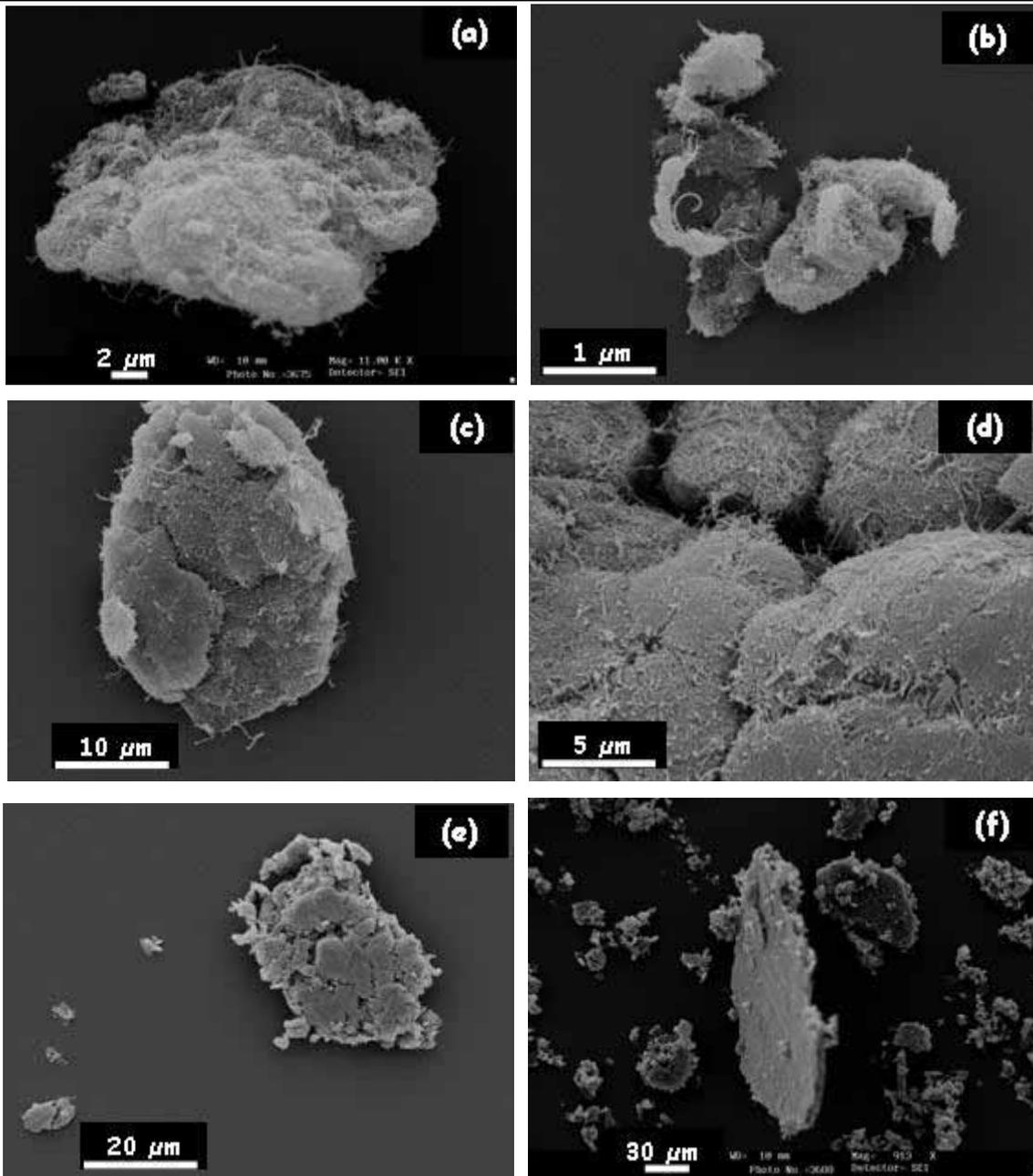


Figure 5. 12 : Evolution de la morphologie des particules en fonction du temps de broyage.  
(a)  $t = 0$ , (b)  $t = 15$  min, (c) et (d)  $t = 30$  min, (e)  $t = 180$  min et (f)  $t = 330$  minutes.

### 3.1.2. Etude des mélanges PAV - Nanotubes de carbone.

#### 3.1.2.1. Mélange contenant 5% massique en NT.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement d'un mélange contenant 5% massique de nanotubes de carbone (soit 23 % volumique). La Figure 5. 13 présente

l'évolution de la distribution granulométrique des particules, tandis que la Figure 5. 14 traduit l'évolution du diamètre moyen en fonction du temps de broyage.

Au cours des 20 premières minutes de broyage, le diamètre moyen des particules diminue légèrement du fait d'une faible fragmentation des particules de poly (acétate de vinyle) et de nanotubes.

Puis, les distributions granulométriques s'étalent et se déplacent de la gauche vers la droite conduisant à un accroissement du diamètre moyen des particules lié à un phénomène d'agglomération. Les particules de nanotubes de carbone agglomèrent sur les particules de PAV (Figure 5. 15a). Les particules de nanotubes de carbone agglomérées commencent à se fragmenter. Les tubes se coupent, se dispersant ainsi sur toute la surface de la particule de PAV (Figure 5. 15b et c). Cette phase d'agglomération des nanotubes sur le polymère se traduit par la première étape d'augmentation de la taille moyenne, avant 240 minutes.

A partir de ce temps, tous les nanotubes sont dispersés sur les particules de PAV. Il s'en suit alors une phase d'agglomération, entre elles, des particules de PAV enrobées de nanotubes de carbone (Figure 5. 15d) et donc un accroissement plus rapide du diamètre moyen.

Enfin, lorsque les particules ont atteint un diamètre maximal, au delà de 405 minutes, la tendance s'inverse ; les distributions granulométriques se resserrent et se déplacent vers les petites tailles de particules. Le diamètre moyen décroît fortement, traduisant la fragmentation des particules. La Figure 5. 15e présente une particule de PAV – NT fragmentée. Un agrandissement plus important (Figure 5. 15f) montre très peu de nanotubes à la surface de la particule, ce qui peut laisser penser que tous les nanotubes ont été dispersés au sein de la matrice.

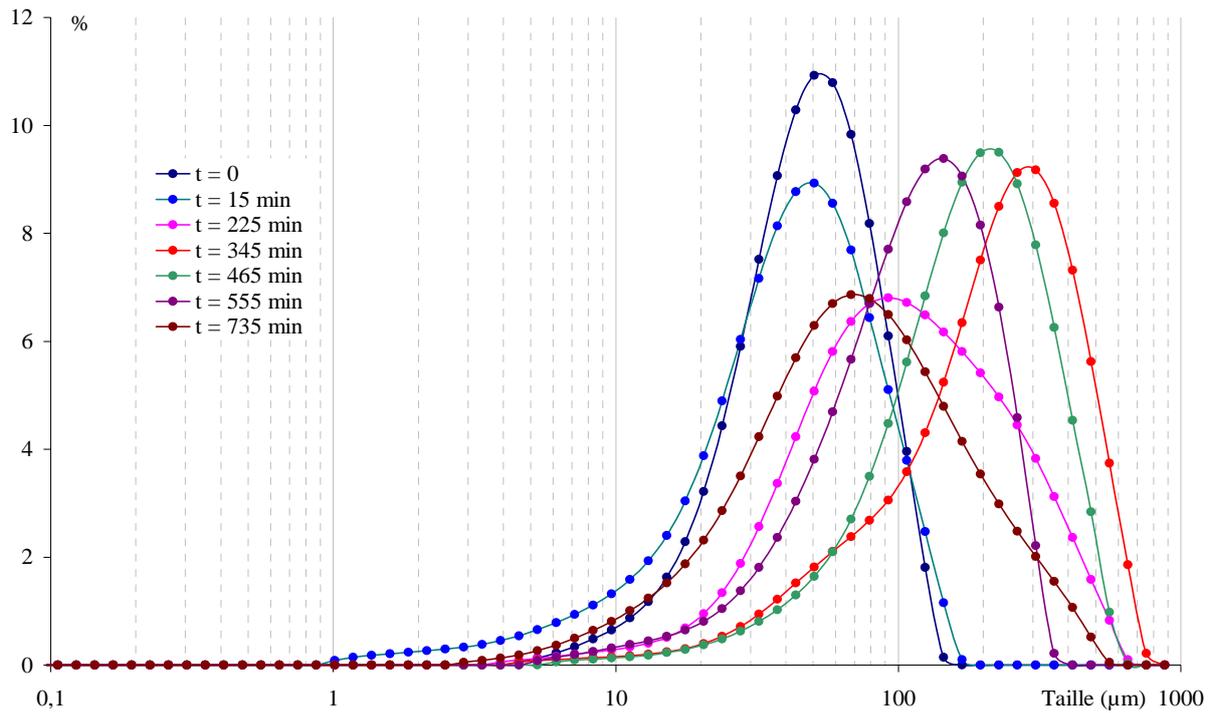


Figure 5. 13 : Evolution des distributions granulométriques du mélange en fonction du temps de broyage.

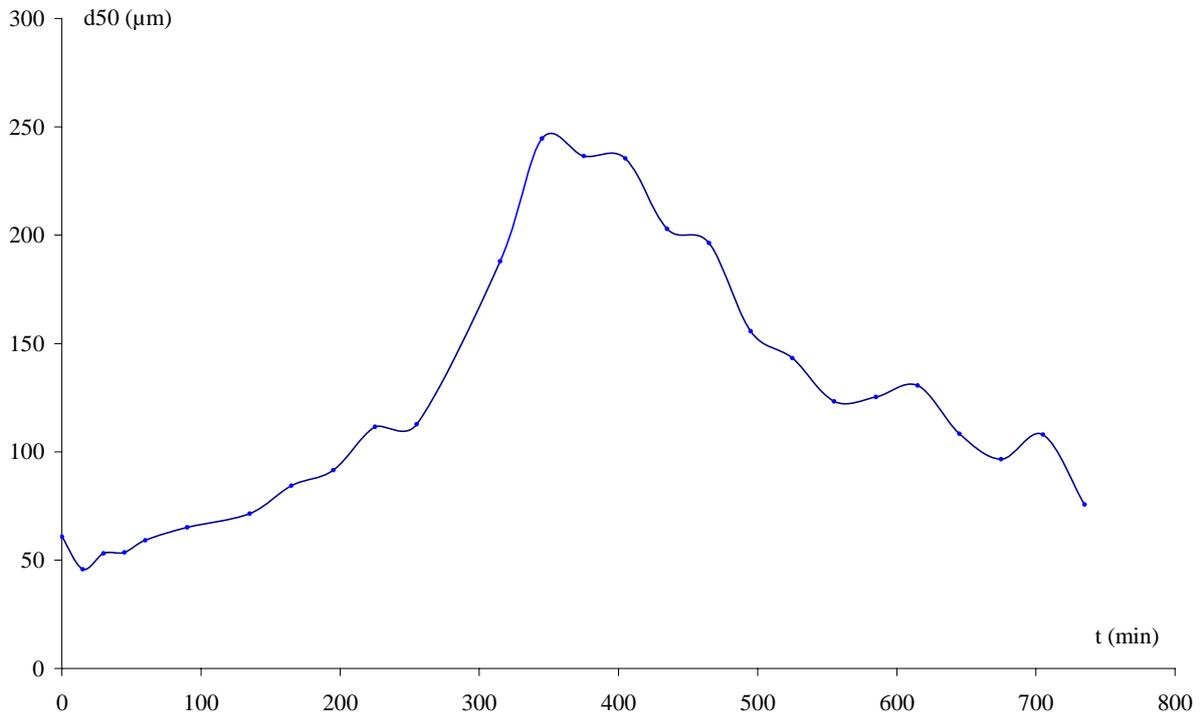


Figure 5. 14 : Evolution du diamètre moyen du mélange en fonction du temps de broyage.

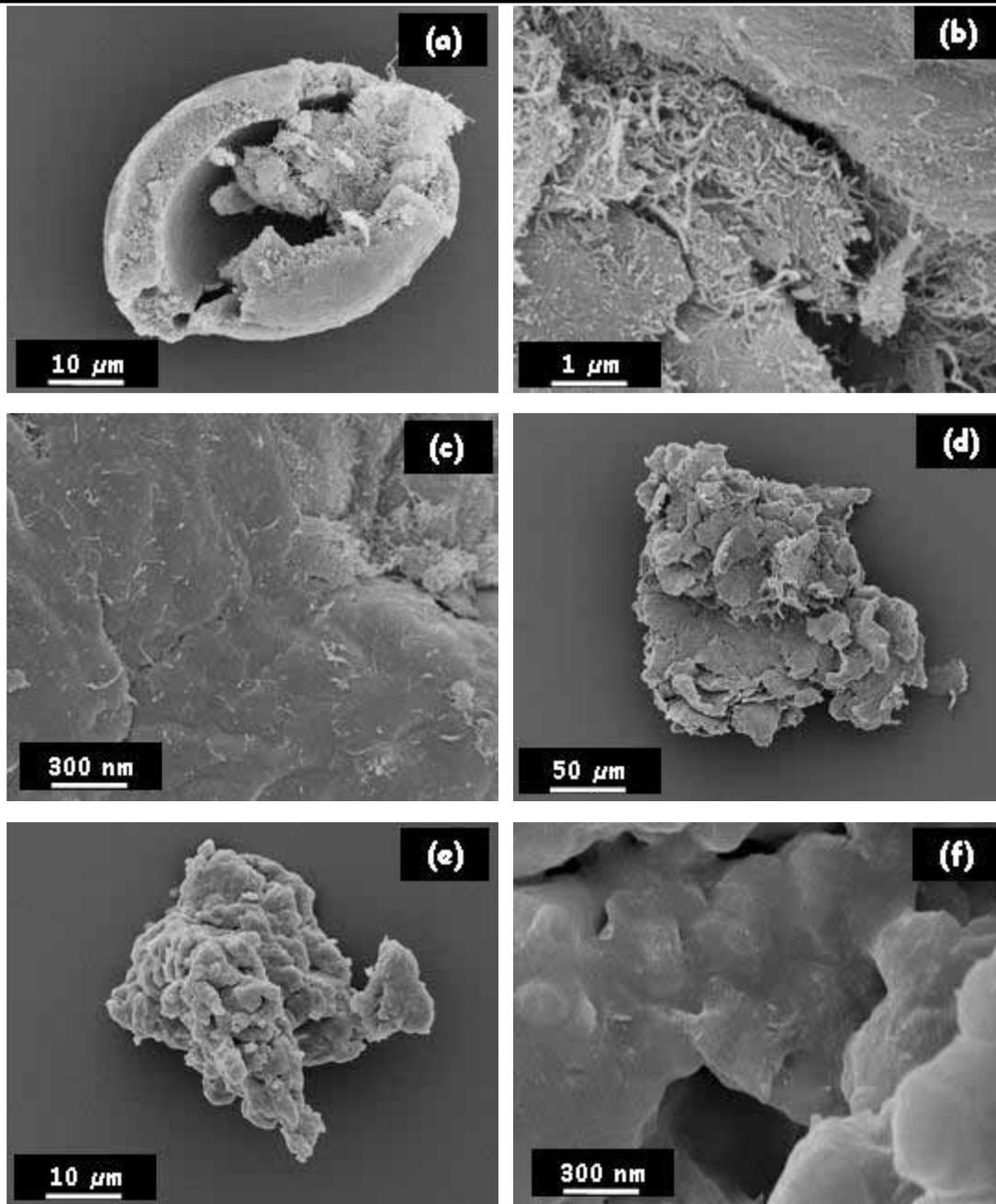


Figure 5. 15 : Evolution de la morphologie des particules en fonction de temps de broyage.  
(a)  $t = 30 \text{ min}$  ; (b) et (c)  $t = 135 \text{ min}$  ; (d)  $t = 225 \text{ min}$  ; (e) et (f)  $t = 735 \text{ min}$ .

### 3.1.2.2. Influence du taux de charge sur l'évolution de la distribution granulométrique.

La Figure 5. 16 présente l'évolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps pour différentes proportions de nanotubes dans le mélange.

On observe deux comportements : le premier pour les proportions de nanotubes de carbone faibles (inférieures à 5%), et le second pour les grandes proportions de nanotubes introduites (10 et 20%).

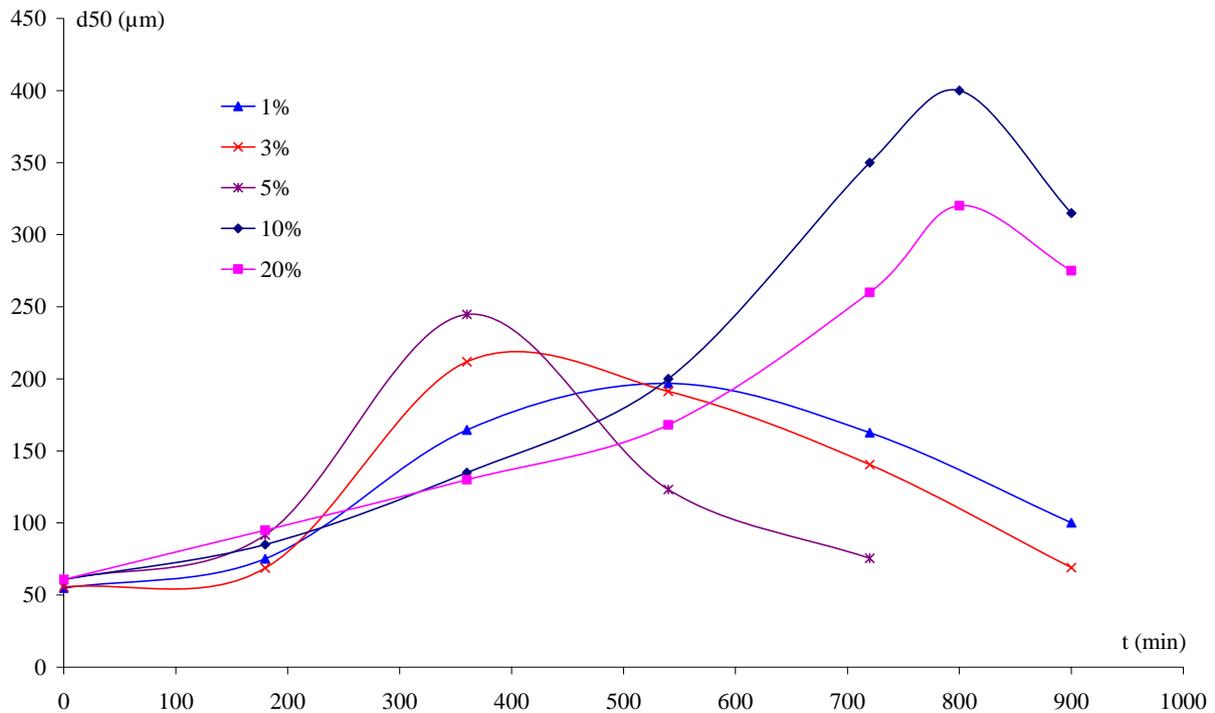


Figure 5. 16 : Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps de co-broyage pour différents pourcentages massiques de charge.

Dans tous les cas, trois phases, qui ont été développées dans le paragraphe précédent, apparaissent au cours de l'agglomération. La première phase, relativement lente, correspond à l'agglomération de particules de nanotubes de carbone sur les particules de polymère. Puis, la proportion de particules de nanotubes devenant insuffisante, les particules de polymère enrobées de nanotubes agglomèrent entre elles. La taille des particules croît alors plus rapidement. Enfin, une fois que le diamètre maximum des particules agglomérées est atteint, ces particules se fragmentent et le diamètre moyen décroît.

Pour les trois plus faibles proportions, le diamètre maximal d'agglomération est atteint d'autant plus vite que la proportion de charge introduite est importante. De plus, il augmente quand le taux de charge augmente. En effet, l'ajout d'une quantité de plus en plus importante de nanotubes de carbone dans le mélange favorise l'agglomération de ces particules à la surface du PAV. La taille des agglomérats sera d'autant plus grande quand la proportion de charge sera importante.

Par contre, pour 10 et 20 % de nanotubes de carbone, le volume de nanotubes de carbone introduits est très important (10% massique en NT représentent 46 % volumiques). Ainsi, la contrainte mécanique, engendrée par l'action des boulets, sur les particules de nanotubes sera d'autant moins importante que le volume de nanotubes introduit sera élevé. La dissociation des pelotes devient difficile, la vitesse d'agglomération est donc lente dans un premier temps, et les fragments de nanotubes formés sont plus gros lorsqu'ils adhèrent sur les surfaces de PAV libres. Les agglomérats de PAV enrobés ont ainsi une taille plus élevée.

### 3.2. Etude des cinétiques de broyage.

De même que ce qui a été effectué dans le chapitre 3, nous avons caractérisé les cinétiques de broyage des nanotubes de carbone broyés seuls d'une part, et co - broyés avec le PAV d'autre part.

L'étude des cinétiques réalisée ici est uniquement basée sur l'analyse des distributions granulométriques obtenues à l'aide du granulomètre laser. En effet, comme dans le cas du mélange PAV - CaCO<sub>3</sub>, des nanotubes de carbone coupés adhèrent sur les particules PAV, produisant ainsi très rapidement une famille unique de particules constituée de particules de PAV recouvertes de nanotubes de carbone (s'apparentant aux particules de type Agglomérats 1) . Il est alors inutile de mettre en œuvre une procédure d'analyse des cinétiques basée sur la morphologie des particules, qui serait très fastidieuse et n'apporterait pas d'informations complémentaires.

#### 3.2.1. Etude des cinétiques de broyage des nanotubes de carbone seuls.

Les Figures 5. 17 et 5. 18a et b représentent respectivement l'évolution de la taille des sous populations et de leurs fractions massiques en fonction du temps de broyage.

Initialement la poudre de nanotubes de carbone est constituée de neuf sous populations de particules dont les modes varient entre 1,6  $\mu\text{m}$  (population 14) et 200  $\mu\text{m}$  (population 1). La population P5 ( $X_{g5} = 35 \mu\text{m}$ ) représente, à elle seule, près de 80% volumique de la poudre analysée.

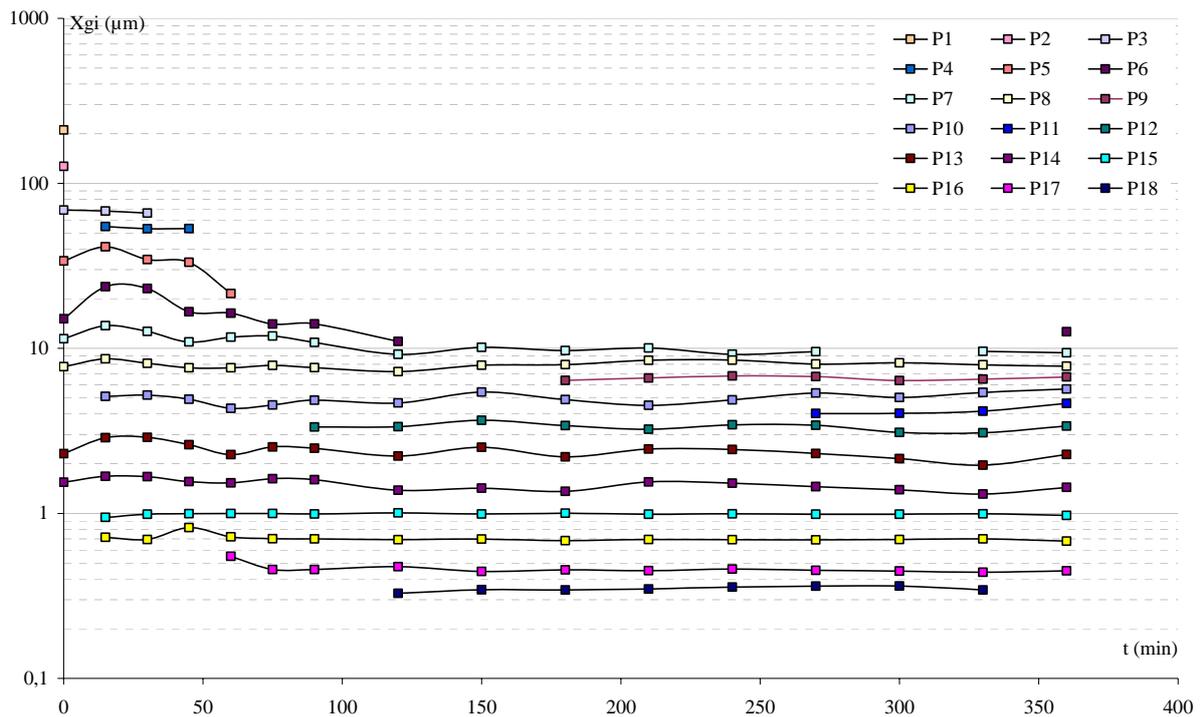


Figure 5. 17 : Evolution des modes des sous populations en fonction du temps de broyage.

Au cours du broyage, les modes des différentes sous populations évoluent peu, de même que ce qui a été observé avec le carbonate de calcium et le PAV. En ce qui concerne les fractions volumiques (Figure 5. 18), celles des grosses populations diminuent rapidement, puisque les populations P1 à P6 (modes supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ ), présentes à raison d'environ 94 % dans le mélange initial, disparaissent après 75 minutes. Cette disparition conduit à une alimentation des populations intermédiaires (P7, P8 et P10) de tailles comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ . Par la suite, ces populations voient leurs proportions diminuer de manière significative car leurs particules se fragmentent et elles ne sont plus alimentées par les fragments en provenance des grosses populations. Ces particules de taille intermédiaire laisse alors place à des fragments de moins de 5  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2. Etude des cinétiques de broyage des mélanges

En ce qui concerne la cinétique de co-broyage du mélange polymère - nanotubes de carbone (5 % massique de nanotubes), la Figure 5. 19 présente l'évolution des modes des différentes sous populations en fonction du temps de broyage. L'évolution des fractions volumiques des différentes sous populations est quant à elle présentée en annexe D. 1.

Identiquement à ce qui a été observé dans le cas des mélanges PAV -  $\text{CaCO}_3$ , les sous populations du mélange de départ correspondent à une combinaison des sous populations des

constituants pris séparément. Le Tableau 5. 1 regroupe les valeurs des modes des différents constituants et du mélange avant broyage.

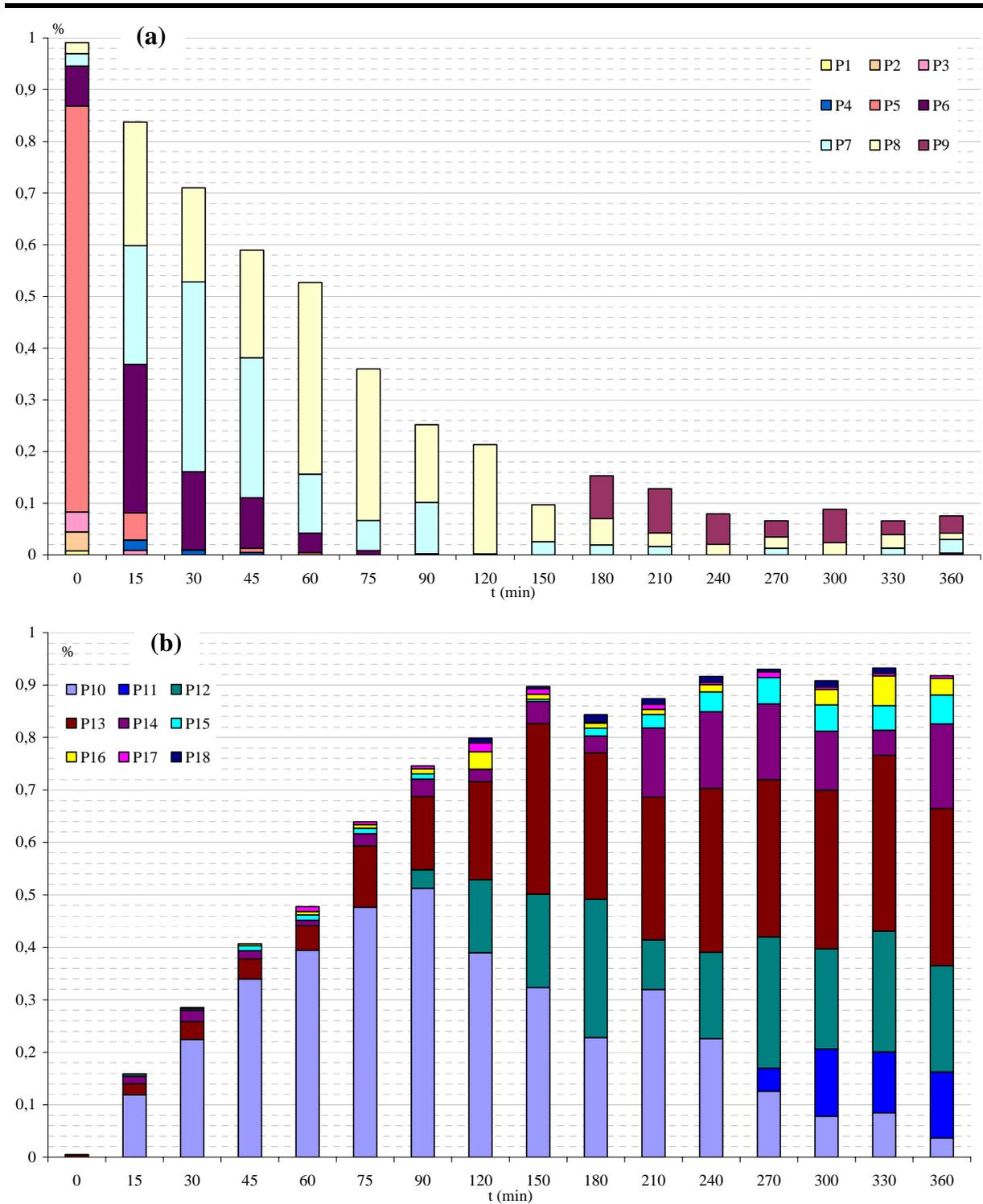


Figure 5. 18 : Evolution des fractions volumiques des différentes sous populations en fonction du temps de broyage.

Les sous populations de diamètres inférieurs à 7  $\mu\text{m}$  ne sont pas représentées dans le mélange du fait de leurs faibles proportions initiales.

		Modes ( $\mu\text{m}$ )									
Mélange		7,66	11,54	16,70	23,93	34,51	48,96	69,20	92,75	121,73	
PAV	1,68	4,60	6,97		16,20	28,55	33,49	50,79	71,47	91,44	
NT	1,44	2,19	4,63		9,65	15,77		34,28	55,49		98,40
											192,68

Tableau 5. 1 : Comparaison des modes des sous populations du mélange et des produits seuls.

A partir de 15 minutes de broyage, deux phénomènes interviennent :

- d'une part, apparition de sous populations de petites tailles (P18 à P21) qui résultent de la fragmentation des particules de polymère et de nanotubes de carbone.
- et d'autre part, apparition de sous populations de grands diamètres correspondant à l'agglomération des pelotes de nanotubes de carbone à la surface des particules de PAV (Figure 5. 15a).

Puis, l'agglomération des particules de nanotubes à la surface du PAV entraîne la disparition progressive des petites sous populations de particules (P18 à P21) et la création d'une sous population de taille intermédiaire (la population P17). Elle est constituée de fragments de polymère recouvert de fragments de nanotubes de carbone (Figure 5. 15 b et c).

Les sous populations P7 à P12 voient leurs proportions diminuer progressivement jusqu'à 405 minutes de traitement. Cette évolution correspond à l'agglomération des particules de ces populations venant ainsi créer des populations de modes plus importants (P1 à P6) qui correspondent à des agglomérats de poly (acétate de vinyle) enrobé de nanotubes de carbone (Figure 5. 15 d). Ceci est confirmé par l'augmentation du diamètre moyen des particules (Figure 5. 14).

Lorsque le diamètre moyen maximal des particules est atteint, c'est-à-dire lorsque les particules de PAV enrobées de nanotubes de carbone se sont agglomérées, les populations P1 à P6 ont atteint leurs fractions maximales et représentent 75% volumique de la poudre. Les particules possèdent alors une taille élevée et tendent à se fragmenter. Ainsi, les populations P1 à P7 disparaissent progressivement au profit des plus petites populations. Leur disparition permet de donner naissance à des populations de tailles intermédiaires P4 ( $X_{g4} = 280 \mu\text{m}$ ) et P13 ( $X_{g13} = 20 \mu\text{m}$ ) dont les fractions massiques augmentent progressivement mais restent tout de même inférieures à 10%.

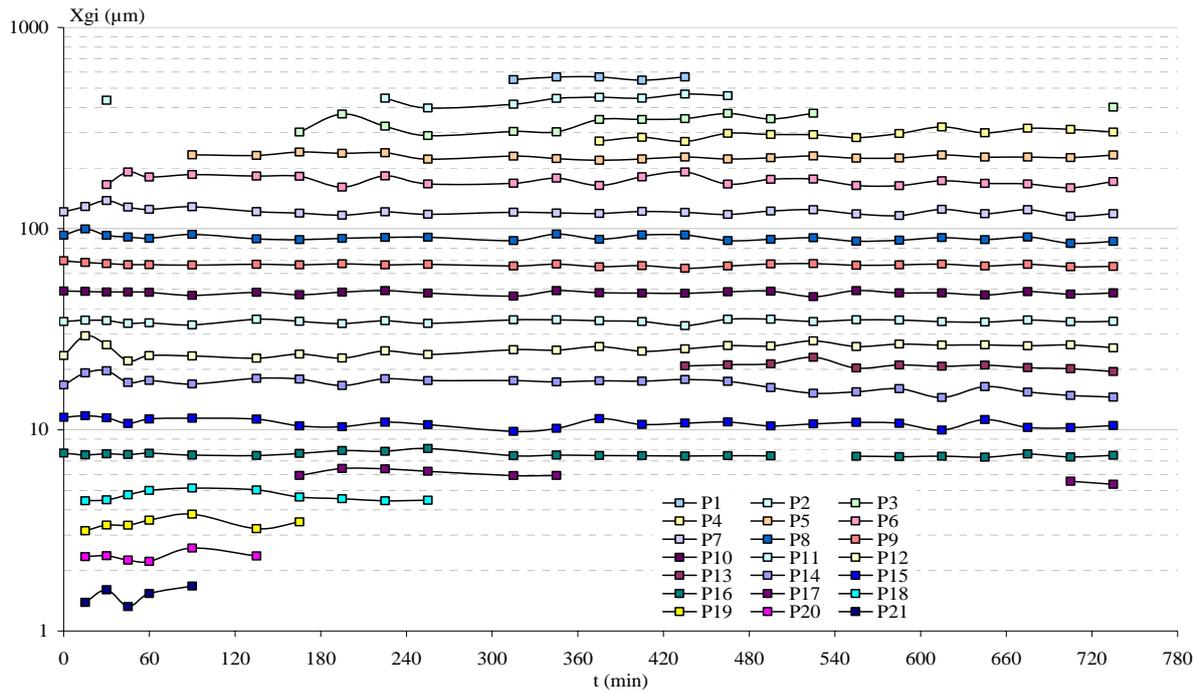


Figure 5. 19 : Evolution des modes des sous populations en fonction du temps de broyage.

Plus le broyage se prolonge, plus la proportion des sous populations P8 à P21 augmente traduisant ainsi la fragmentation des grandes populations de particules au profit des plus petites populations.

#### 4. Caractérisation des propriétés des poudres obtenues.

La morphologie des nanotubes de carbone leur confèrent des propriétés (mécaniques, électriques [Mintmire et White (1995)] ou d'adsorption) spécifiques. Parmi les applications potentielles des nanotubes de carbone, les plus remarquées sont de remplacer les composants à base de silicium en microélectronique ou certains supports de catalyseurs en catalyse, d'intervenir comme charge dans des matériaux composites [Allaoui et coll. (2002), Jin et coll. (2001), Sandler et coll. (1999)], de fabriquer des électrodes médicales biocompatibles [Richard et coll. (2003)] ou encore de stocker de l'hydrogène pour les voitures électriques à pile à combustible.

Pour certaines de ces applications, il peut être intéressant de couper ces nanotubes (charge dans un matériau composite, fonctionnalisation pour l'adsorption d'hydrogène,...). Des travaux récents ont montré que cela peut être réalisé de différentes méthodes telles que l'effet abrasif de particules de diamant, des attaques chimiques [Jia et coll. (1999)], la

puissance des ultrasons, ou un broyage prolongé [Pierard et coll. (2001), Kim et coll. (2002)]. Cette dernière technique est la plus facilement transposable à de grandes quantités de matériau. Toutefois les propriétés physico-chimiques des nanotubes ont rarement été étudiées. Pour cela, nous avons caractérisé l'évolution de différentes propriétés (longueur, surface spécifique, porosité, état de surface, ...) des nanotubes de carbone au cours de leur broyage.

Nous avons aussi caractérisé les propriétés mécaniques et électriques des mélanges PAV - nanotubes non broyés et au cours de leur broyage. Enfin, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le broyage provoque des modifications au niveau des charges de surface des particules. Ainsi, les mêmes tests ont été réalisés pour les mélanges PAV - nanotubes.

## 4.1. Caractérisation des propriétés des nanotubes de carbone.

### 4.1.1. Caractérisation de la masse volumique et de la porosité des NT broyés.

La Figure 5. 20 présente les évolutions de la surface BET et de la masse volumique réelle des nanotubes de carbone en fonction du temps de broyage. Pendant les 200 premières minutes de traitement, lorsque le diamètre moyen des particules décroît fortement traduisant la création de nouvelles surfaces, il se produit un accroissement de la surface spécifique et de la masse volumique de l'échantillon. Les pores, initialement inaccessibles, s'ouvrent. Entre 200 et 300 minutes de traitement, la surface spécifique continue à augmenter alors que la masse volumique décroît. Après 300 min, un phénomène de compactage des particules apparaît, la surface spécifique décroît fortement alors que la masse volumique réelle reste constante.

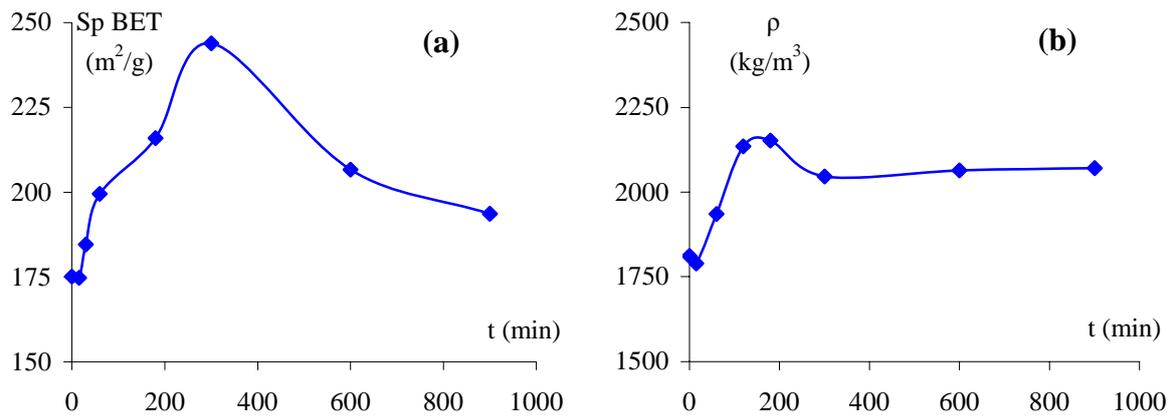


Figure 5. 20 : Evolution (a) de la surface BET et (b) de la masse volumique réelle en fonction du temps de broyage.

Par ailleurs, nous avons caractérisé l'évolution de la distribution en taille des pores (Figure 5. 21) en fonction du temps de broyage. Trois types de pores sont initialement détectables : les macropores ( $d > 500 \text{ \AA}$ ), les mésopores, dont le diamètre est compris entre 100 et 500  $\text{\AA}$ , et les micropores, dont le diamètre est inférieur à 100  $\text{\AA}$ . On peut noter qu'au cours du broyage les macropores tendent à disparaître.

Pour analyser plus en détail les phénomènes qui se déroulent, nous avons porté sur la Figure 5. 22 l'évolution de la fraction volumique des pores pour chaque type de porosité en fonction du temps de broyage. Au bout de 200 minutes, la macroporosité a pratiquement disparu au profit des méso et microporosités. Cela traduit le fait que les particules se fragmentent et les nanotubes de carbone s'ouvrent au court du broyage, donnant accès aux plus petits pores (méso et micropores) initialement obstrués. Après 200 minutes de traitement, les mésopores, à leur tour, tendent à disparaître. Les particules ne se fragmentent plus, elles sont compactées. Néanmoins, la fraction de micropores augmente toujours, ce qui laisse penser que l'on continue à casser les tubes même pendant la compaction. Ce phénomène est intéressant car les nanotubes de carbone pourraient ainsi être fonctionnalisés et posséder des propriétés exploitables dans le domaine de la réaction chimique (en tant que nanoréacteurs) mais aussi dans le domaine des nanotechnologies ou pour le stockage de produits tel que l'hydrogène comme combustible pour une pile.

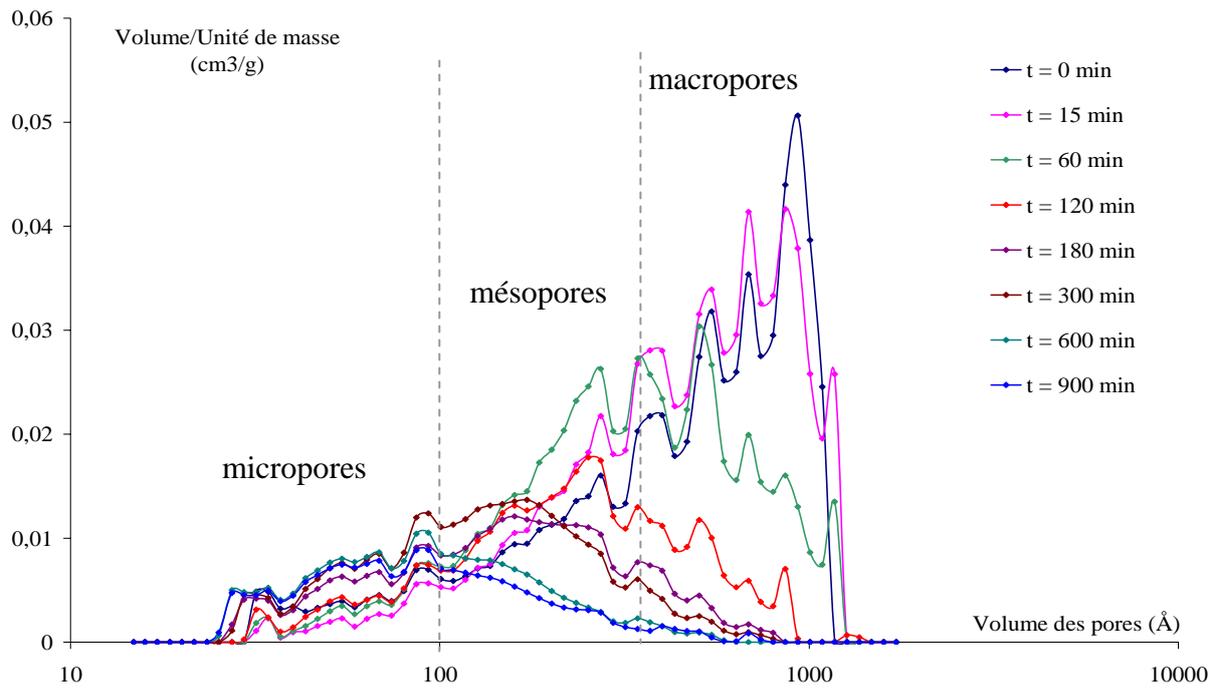


Figure 5. 21 : Evolution de la distribution en volume des pores en fonction du temps de broyage.

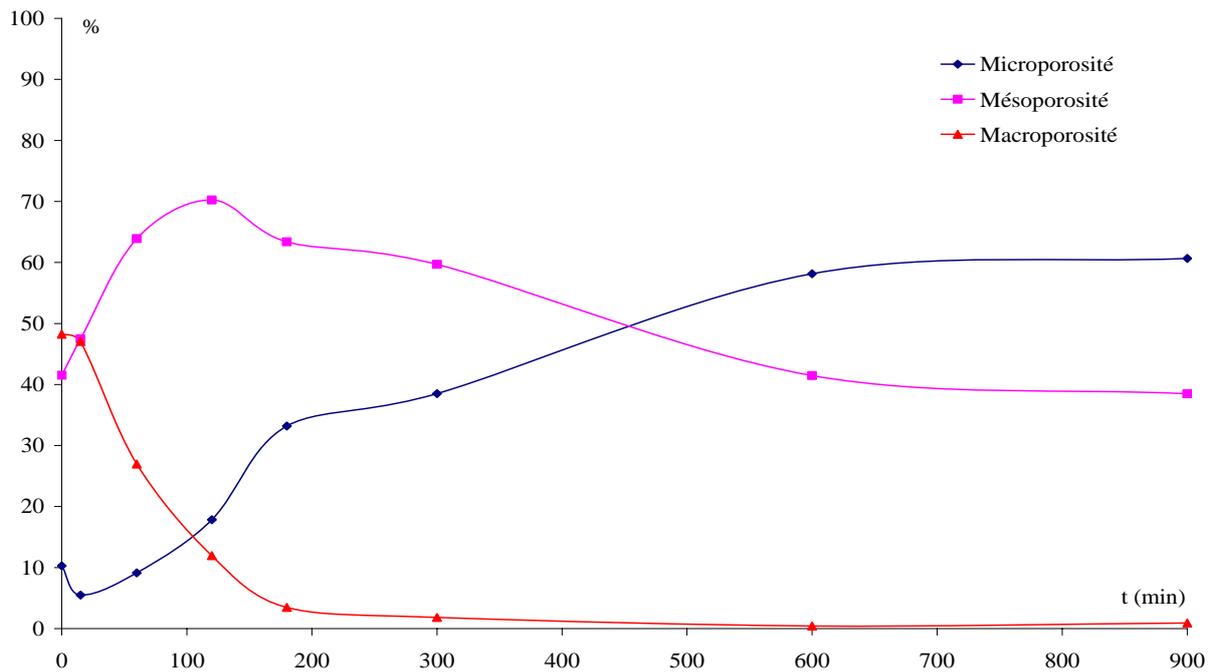


Figure 5. 22 : Evolution de la fraction volumique des pores pour chaque type de porosité en fonction du temps.

#### 4.1.2. Evolution de la structure cristalline et de la nature chimique de la surface des NT broyés.

Différents auteurs ont observé que la structure cristalline d'un matériau peut être progressivement modifiée sous l'effet du broyage [Kano et Saito (1998), Kurokawa et Sofima (1979)]. La Figure 5. 23 présente les spectres DRX obtenus pour trois échantillons de nanotubes non broyés et broyés pendant des temps différents (180 et 900 min).

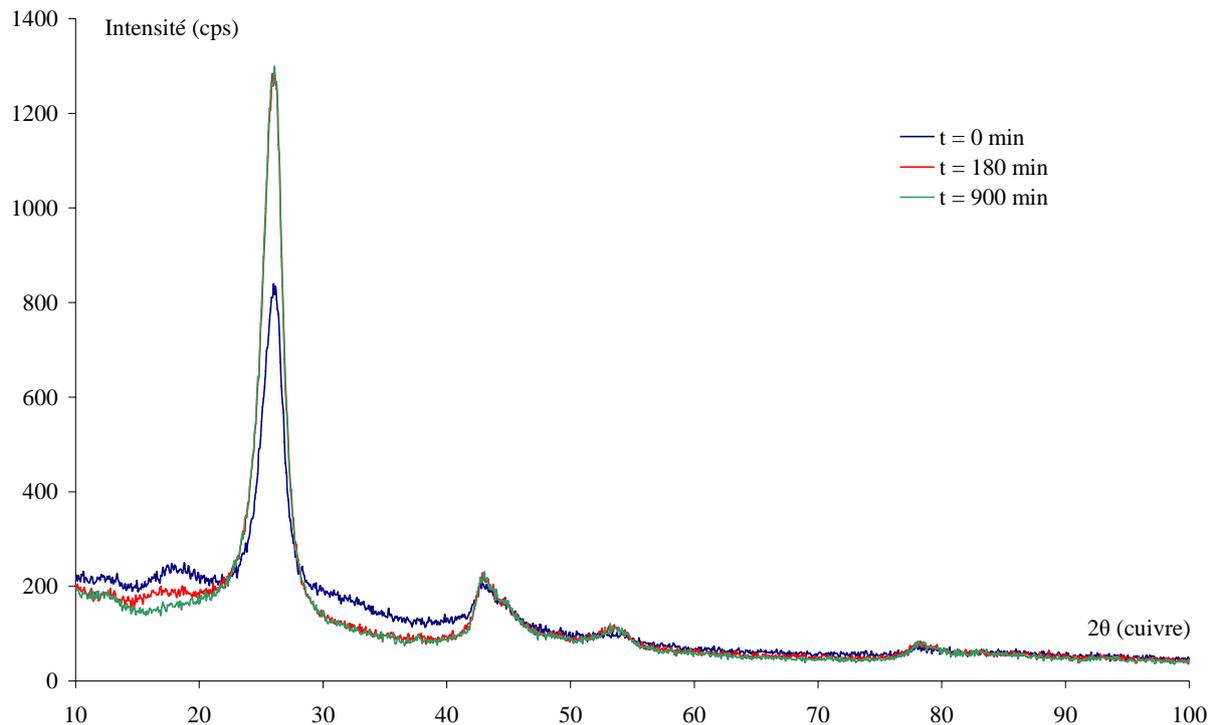


Figure 5. 23 : Spectres DRX obtenus pour différents temps.

Il n'apparaît pas de modification significative dans les spectres DRX obtenus, la largeur entre les plans de graphite reste constante. La nature du tube est donc ainsi conservée, et on peut penser que les tubes ne sont pas déformés au cours du broyage. Néanmoins, on remarque que l'intensité du pic à  $27,27^\circ$  augmente dès que le matériau est broyé tandis que sa largeur à mi-hauteur reste constante ce qui confirme la coupure des tubes sans déformation de la structure initiale. Cette évolution va dans le sens d'une fonctionnalisation des nanotubes (ouvertures ou cassures des tubes avec adsorption de gaz sur les parties réactives).

Pour confirmer ce phénomène, nous avons effectué une analyse chimique de la surface des particules en nous concentrant sur les éléments carbone (constituant les nanotubes), et oxygène, présent dans l'air ambiant de la chambre du broyeur.

La Figure 5. 24 représente l'évolution des fractions de carbone et d'oxygène pour différents temps de broyage. La proportion d'oxygène augmente par rapport au carbone, ce qui résulte de l'adsorption d'oxygène sur les tubes ouverts. Ceci confirme que le broyage provoque une fonctionnalisation des nanotubes.

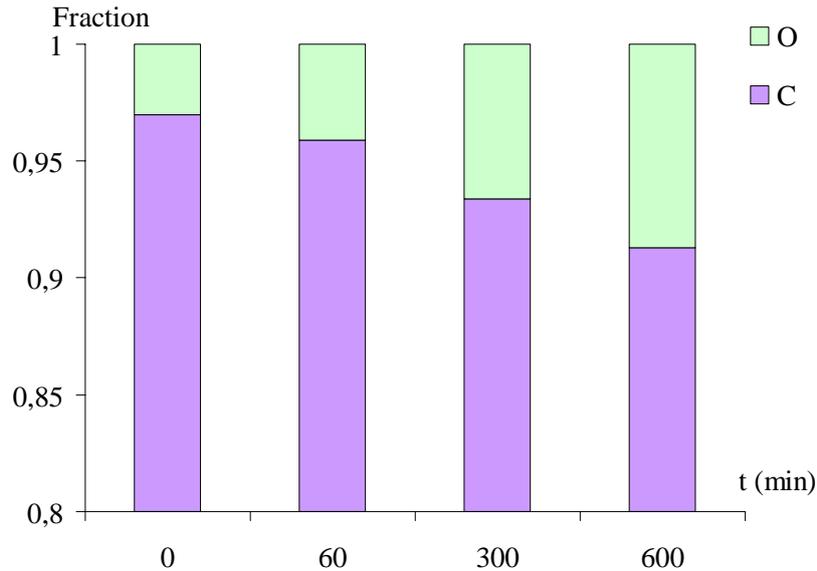


Figure 5. 24 : Evolution des fractions de carbone et d'oxygène pour différents temps de broyage.

#### 4.1.3. Evolution des propriétés thermiques des NT broyés.

Les propriétés thermiques des nanotubes de carbone non broyés et broyés ont été caractérisées par ATG. Le spectre obtenu pour les nanotubes de carbone non broyés est présenté sur la Figure 5. 25.

L'évolution de la perte de masse se décompose en quatre parties. La première, pour des températures inférieures à 200°C, qui correspond à la mise en température de l'échantillon sans perte de masse. Entre 200 et 550°C, une première perte de masse lente et de faible amplitude est observée. Elle est attribuée à la réaction entre l'oxygène piégé dans les tubes et le carbone de ces mêmes tubes pour donner du CO<sub>2</sub> :



Puis, au-delà de 550°C et jusqu'à 980°C, une deuxième perte de masse plus rapide et de plus grande amplitude est observée. Elle correspond à l'attaque du carbone constituant les nanotubes par le CO<sub>2</sub> produit précédemment :



Au-delà de 980 °C, la perte de masse s'accélère encore jusqu'à la fin de la mesure.

En ce qui concerne l'évolution du flux de chaleur, les valeurs négatives du flux mesuré montrent la présence de réactions exothermiques. Ce qui confirmerait les hypothèses précédentes.

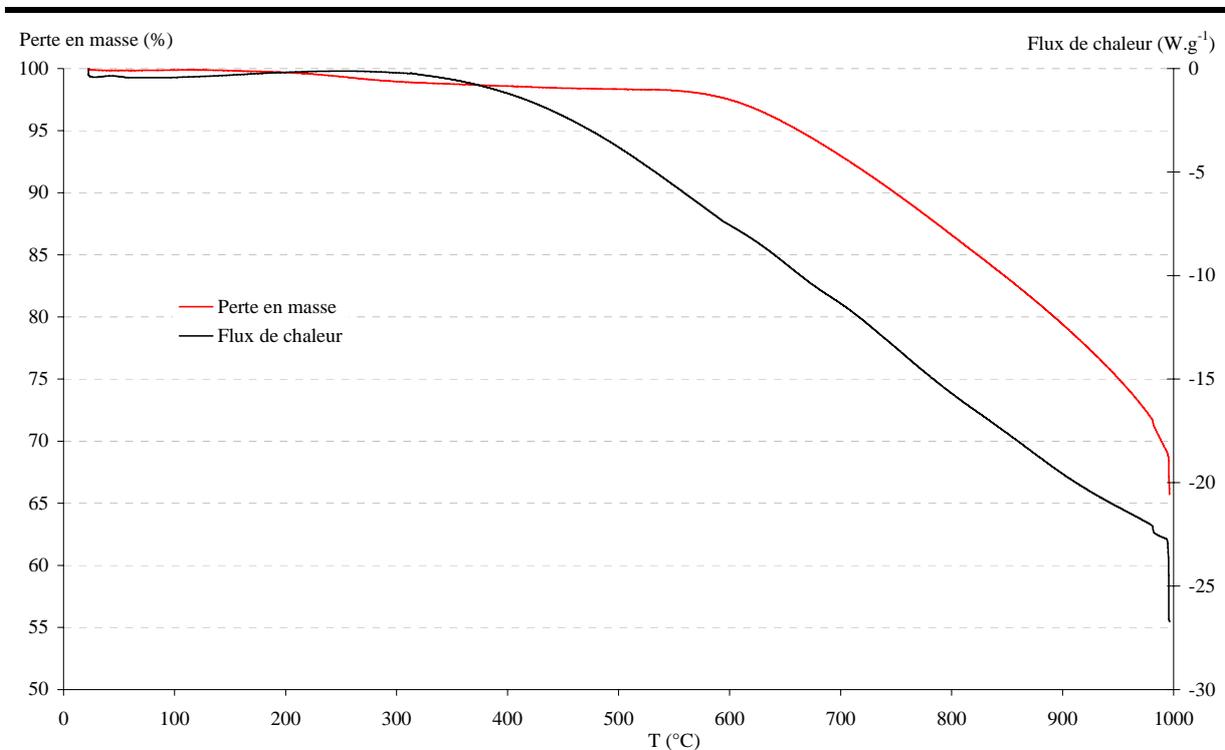


Figure 5. 25 : Evolution de la perte en masse et du flux de chaleur en fonction de la température pour les nanotubes non broyés.

Les mêmes mesures ont été effectuées sur les échantillons de nanotubes de carbone broyés (Figure 5. 26 et Figure 5. 27). L'allure des courbes est identique à celle observée pour les nanotubes non broyés. Toutefois, on note une accélération de la perte de masse pour les deux premières parties des courbes lorsque le broyage progresse. En effet, comme le montrent les analyses BET et XPS, la quantité d'oxygène piégée au sein des tubes augmente au cours du broyage. Ainsi, la quantité de CO<sub>2</sub> produite (équation 5. 1) augmente au cours du broyage

impliquant une consommation plus importante de carbone et donc une perte de masse plus importante. Il en est de même pour la seconde réaction.

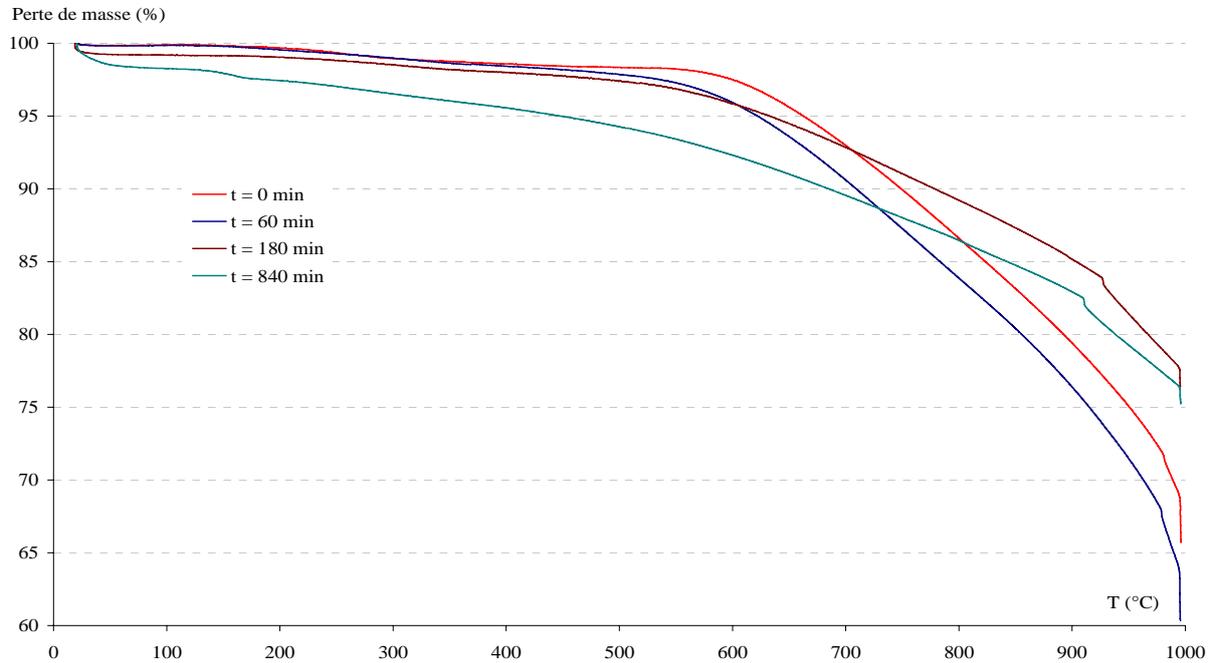


Figure 5. 26 : Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour différents temps de broyage.

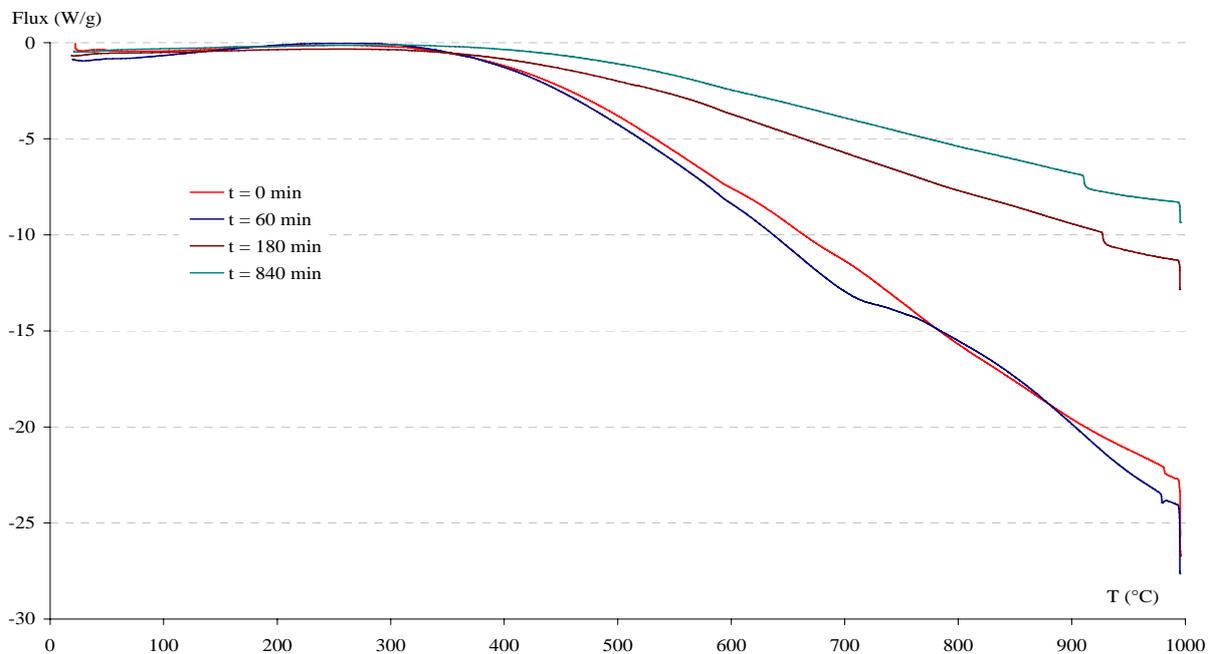


Figure 5. 27 : Evolution du flux en fonction de la température pour différents temps de broyage.

On voit également apparaître un changement de pente aux alentours de 950°C qui se déplace avec l'avancement du broyage. Cette température élevée laisse penser que cet évènement a attrait au métal ayant servi pour l'élaboration des nanotubes : le fer.

L'évolution du flux de chaleur présente un palier aux alentours de 720 °C qui peut être expliqué en examinant le diagramme de phase Fer - Carbone (Annexe D. 2). Au cours de la mesure d'ATG, l'échantillon est chauffé. Du carbone réagit avec le fer pour former de la perlite (carbone dissout dans le Fer  $\alpha$ ) et de la cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Pour une température de 721 °C, on atteint la limite d'austénisation qui correspond au changement de phase Fer  $\alpha$  (perlite) en Fer  $\gamma$  (austénite). Cette transition de phase s'effectue à flux constant. Lorsque la température augmente encore, la cémentite n'est plus stable et se décompose en Fer  $\gamma$  et en carbone qui va se redissoudre dans le fer. La température de cet évènement augmente avec la concentration massique en carbone dans le fer. Le carbone issu de la décomposition de la cémentite peut réagir avec le  $\text{CO}_2$  produit et provoquer une accélération de la perte de masse (dernière partie de la courbe de perte de masse Figure 5. 26).

#### 4.2. Caractérisation des propriétés des mélanges PAV-NT co-broyés.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'addition d'une charge au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer ses propriétés d'usage. Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés électriques et mécaniques remarquables. En effet, ils sont 100 fois plus rigides que l'acier et sont très bon conducteurs électriques dans leur longueur. De nombreuses études sont menées dans l'optique d'utiliser les nanotubes de carbone comme charge dans les matériaux composites. Ainsi, nous pouvons citer les travaux de Allaloui et coll. (2002), qui ont introduit des nanotubes de carbone multicouches dans une matrice époxy. L'opération a été effectuée par mélange des nanotubes mis en suspension dans un solvant avec la résine liquide de type époxy. Ils ont observé une augmentation des propriétés électriques et mécaniques (le module de Young de l'ensemble a été doublé dès l'addition de 1 % massique de nanotubes de carbone dans la matrice) pour de faibles taux de nanotubes ( $\leq 4\%$  mass.).

A partir de leurs observations, nous nous sommes intéressés à l'évolution, au cours du broyage, des propriétés mécaniques, thermiques et électriques de matériaux composites à matrice polymère chargés de nanotubes de carbone. En dernier lieu, nous avons essayé de

corrélér l'évolution des propriétés électriques et mécaniques à l'évolution des énergies de surface des mélanges co-broyés et non broyés.

#### 4.2.1. Evolution de la surface spécifique des mélanges au cours du co-broyage.

Nous avons suivi l'évolution, au cours du broyage, de la porosité du mélange contenant 5 % massique en nanotubes de carbone par le biais de la surface BET des particules (Figure 5. 28). Les surfaces BET du polymère et des nanotubes de carbone non broyés ont été respectivement mesurées à  $4,62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $175 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

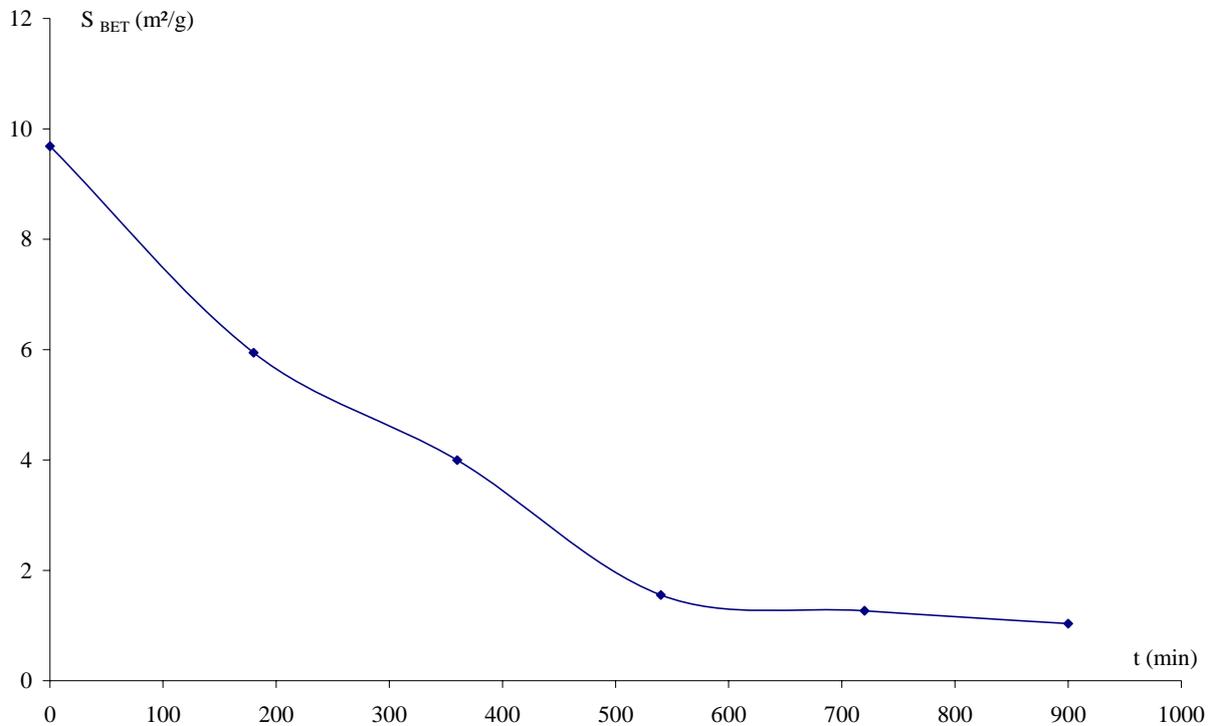


Figure 5. 28 : Evolution de la surface BET en fonction du temps de broyage.

Initialement, la surface BET du mélange correspond à la combinaison des surfaces spécifiques de chaque composant. Le PAV possédant une très faible surface, on peut en déduire que la majorité de la porosité est apportée par les nanotubes de carbone. On observe une décroissance prononcée de la porosité pendant les 500 premières minutes de broyage, puis une stabilisation. En comparant cette courbe avec la courbe de la Figure 5. 14b, exprimant l'évolution du diamètre moyen des particules, on s'aperçoit que la diminution de la porosité s'accorde avec le phénomène d'agglomération. De plus, la stabilisation peut être

reliée à la fin de la partie fragmentation de la courbe. En outre, la Figure 5. 20a montre que la surface spécifique des nanotubes de carbone augmente pendant les 300 premières minutes de broyage. La diminution de la porosité du mélange semble appuyer la thèse d'inclusion progressive des tubes dans la matrice, alors que la stabilisation concorde avec le fait que tous les tubes sont incorporés dans la matrice.

#### 4.2.2. Propriétés électriques.

Nous avons déterminé la conductivité électrique de pastilles obtenues à partir des poudres de mélanges non broyés d'une part, puis d'autre part, étudié l'évolution de la conductivité électrique des mélanges en fonction du temps de co-broyage.

##### 4.2.2.1. Etude des propriétés électriques dans le cas de simples mélanges.

Dans un premier temps, nous avons réalisé de simples mélanges contenant différentes proportions de nanotubes de carbone. Des pastilles de ces différents mélanges ont été réalisées et la conductivité électrique de celles-ci a été mesurée. La Figure 5. 29 présente l'évolution de la conductivité électrique mesurée en fonction du taux de charge introduit dans les mélanges.

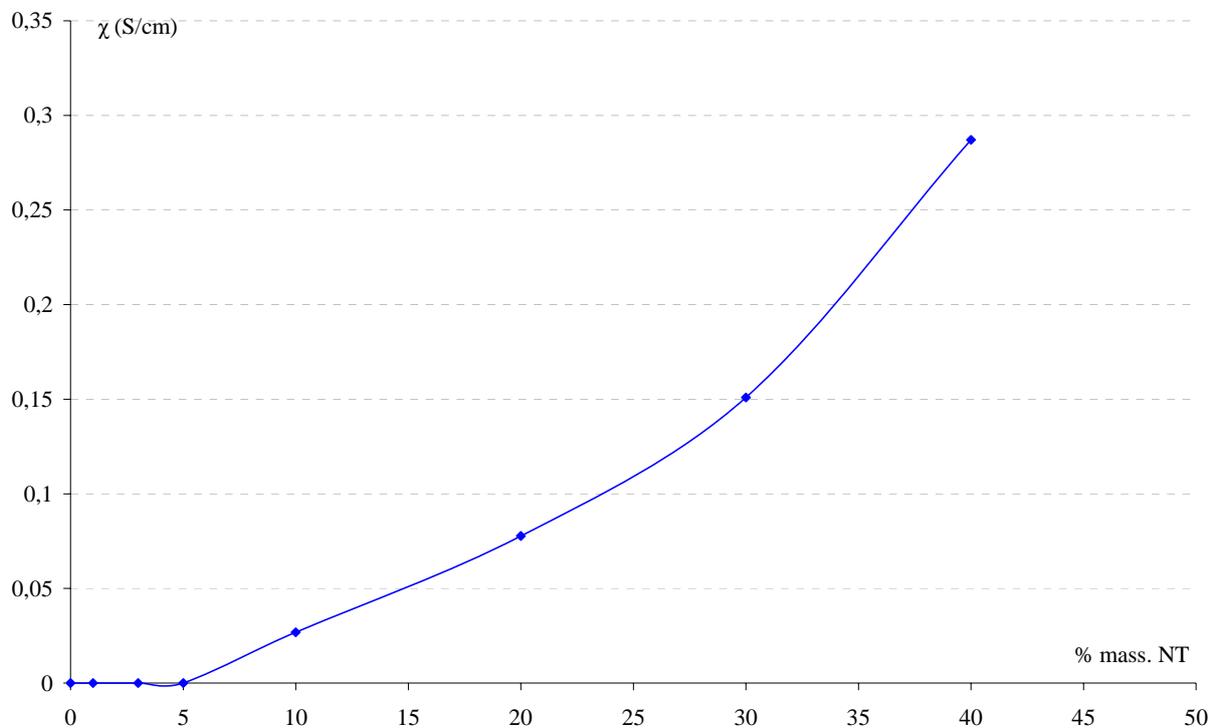


Figure 5. 29 : Evolution de la conductivité électrique en fonction du taux de nanotubes de carbone introduit dans les mélanges.

Pour des taux de charge inférieurs à 5 %, il n'y a aucune variation de la conductivité, les mélanges restant isolants électriques. On peut imaginer que la quantité de charge introduite est trop faible pour pouvoir former des « ponts » entre les particules et rendre le polymère conducteur.

Dès l'addition de proportions de charge supérieures à 10%, on observe une augmentation de la conductivité. La quantité de nanotubes est suffisante pour former des chemins conducteurs électriques. Au-delà de 40% de charge les pastilles n'ont plus aucune tenue mécanique ce qui rend la mesure de la conductivité impossible.

#### 4.2.2.2. Etude des propriétés électriques au cours du co-broyage.

Suite à ces premiers résultats sur les mélanges non broyés, nous avons réalisé des mélanges co-broyés contenant différents pourcentages de nanotubes et déterminé leurs conductivités en fonction du temps de broyage. La Figure 5. 30 présente les différents résultats obtenus.

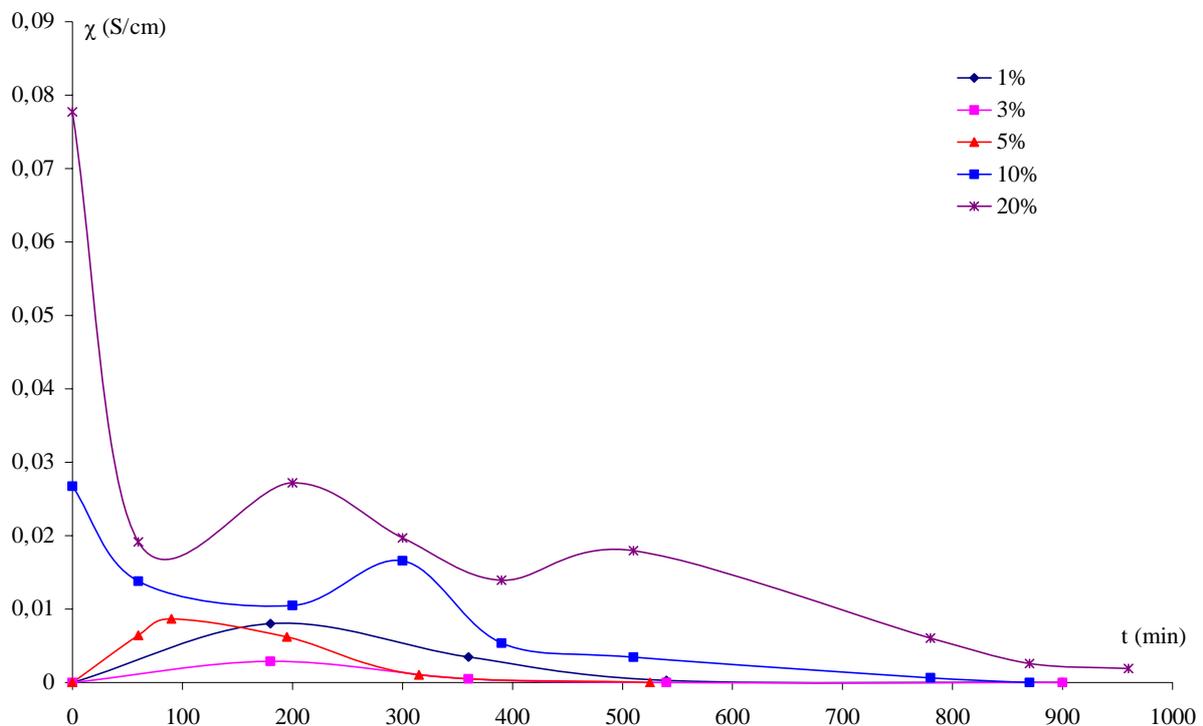


Figure 5. 30 : Evolution de la conductivité électrique pour différents mélanges en fonction du temps de broyage.

Pour les mélanges contenant un faible pourcentage de nanotubes de carbone (< 5%), la conductivité, initialement nulle, augmente pendant les premières minutes de broyage. Comme

nous l'avons vu précédemment, les particules de nanotubes de carbone agglomèrent sur les particules de polymère puis se fragmentent permettant aux nanotubes de se disperser à la surface de la particule de PAV. On obtient ainsi une dispersion surfacique qui permet d'obtenir des contacts entre les tubes améliorant la conductivité. Dans la seconde partie de la courbe, la conductivité diminue. Les nanotubes de carbone, en raison des phénomènes d'agglomération des particules de PAV entre elles, sont inclus dans la matrice, la dispersion n'est plus surfacique mais devient volumique ; la quantité de nanotubes introduite est insuffisante pour maintenir les ponts électriques et les particules redeviennent isolantes. Pour des pourcentages plus importants de nanotubes de carbone ( $\geq 10\%$ ), le volume de nanotubes est tel que même sans co-broyer, des ponts électriques sont formés. La conductivité est élevée mais n'est pas homogène dans tout le volume de l'échantillon. Au début du co-broyage, les pelotes de nanotubes de carbone se dissocient, se répartissant mieux à la surface des particules de PAV. La conductivité diminue, car les surfaces de contacts conducteurs se réduisent, mais la conductivité devient plus homogène dans tout le volume de l'échantillon du fait d'une meilleure dispersion. Plus le taux de charge est augmenté, plus la conductivité sera importante. Néanmoins, plus le temps de broyage sera important, plus les nanotubes seront dispersés dans la matrice et les ponts électriques possibles seront détruits. En effet, comme nous l'avons montré précédemment, le broyage provoque la coupure des tubes, on peut ainsi imaginer que plus les tubes seront longs, plus il y aura de possibilités de contact (formation d'un treillis conducteur à la surface des particules), et plus les tubes seront courts plus la probabilité d'avoir des contact entre les tubes sera faible.

#### 4.2.3. Caractérisation des propriétés mécaniques des mélanges.

L'addition de nanotubes de carbone au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer les propriétés mécaniques de celle-ci. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'incorporation de nanotubes de carbone au sein du poly (acétate de vinyle), sur la variation du module de conservation pour de simples mélanges et les mêmes mélanges co-broyés.

#### 4.2.3.1. Intérêt du co-broyage et influence de la proportion de charge sur les propriétés mécaniques des mélanges.

De manière à démontrer l'utilité du co-broyage, et pour caractériser l'influence de la proportion de charge, nous avons comparé l'évolution des modules de conservation pour des mélanges non broyés et les mêmes mélanges co-broyés.

La quantité de poudre nécessaire pour réaliser des mesures en spectrométrie dynamique est telle qu'il est nécessaire de réaliser une manipulation pour chaque condition opératoire et de prélever la totalité de la poudre. Compte tenu du coût très élevé des nanotubes de carbone, nous avons donc décidé de réduire le nombre de manipulations.

Tout d'abord, afin de faire abstraction de l'influence du temps de broyage sur les propriétés mécaniques, nous avons choisi de réaliser cette partie de l'étude pour un temps élevé, pour lequel on peut raisonnablement penser que ce paramètre n'a que peu d'influence sur les propriétés, soit 900 minutes. L'évolution du module de conservation en fonction de la température est similaire à celle observée pour les mélanges PAV - carbonate de calcium.

La Figure 5. 31 présente l'évolution, en fonction de la proportion de charge, du module de conservation à 342K pour des mélanges non broyés et co-broyés.

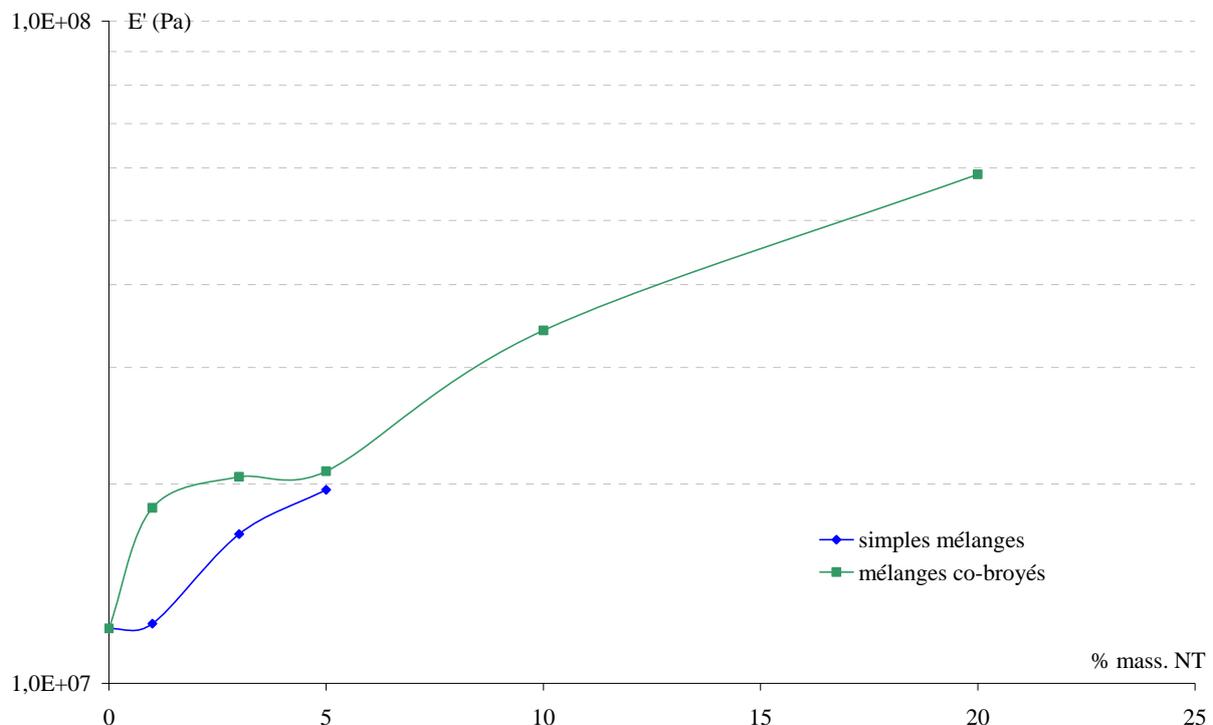


Figure 5. 31 : Evolution du module de conservation pour les films réalisés à base de mélanges non broyés et co-broyés à la température de 342K,

Pour un taux de charge égal à 1%, le module de conservation du mélange non broyé est comparable à celui du polymère seul, alors qu'il est multiplié par 1,5 pour le mélange co-broyé. Les nanotubes de carbone sont plus homogènement dispersés dans le PAV par co-broyage, le renforcement est meilleur.

Pour des quantités de nanotubes plus importantes, mais toujours inférieures à 5%, l'écart entre les valeurs de  $E'$  pour les films de mélange non-broyé et co-broyé se réduit. Allaoui et coll. (2002) ont observé le même phénomène dans le cas d'un système résine époxy/ nanotubes de carbone. Les éprouvettes présentent des inhomogénéités de composition avec présence d'agglomérats de nanotubes induisant ainsi des points de rupture favorisés.

Pour les films contenant une grande proportion de nanotubes, le gain est considérable car il est impossible de réaliser des films en utilisant les produits simplement mélangés. Le co-broyage entraîne une réduction de la taille des particules, et une meilleure dispersion des nanotubes qui adhèrent sur le polymère. Il permet dans un premier temps de réaliser des films de composites, mais aussi in fine d'obtenir un module de conservation très élevé.

Ces résultats permettent de démontrer l'intérêt de synthétiser les matériaux composites par co-broyage en raison d'une augmentation des propriétés mécaniques. En outre, le module de conservation augmente sensiblement avec le taux de charge.

#### **4.2.3.2. Evolution des propriétés mécaniques au cours du temps de broyage.**

Nous avons ensuite étudié l'évolution du module de conservation en fonction du temps de broyage pour deux mélanges co-broyés contenant respectivement 5 et 20 % massique de nanotubes de carbone. Pour chaque mélange, quatre temps ont été caractérisés :  $t = 0$  (le mélange n'est pas broyé),  $t = 90$  min,  $t = 200$  min et  $t = 900$  minutes. Ces temps ont été choisis car ils sont caractéristiques des différents états de fragmentation et d'agglomération des mélanges. Toutefois, nous sommes conscients qu'un nombre plus important d'échantillons, pour d'autres temps intermédiaires, aurait du être étudié, de manière à avoir plus de précision dans les résultats obtenus. Comme nous l'avons précisé précédemment, nous avons souhaité minimiser la consommation de nanotubes de carbone.

La Figure 5. 32 présente les valeurs des modules de conservation obtenus pour les deux mélanges au cours du temps de broyage.

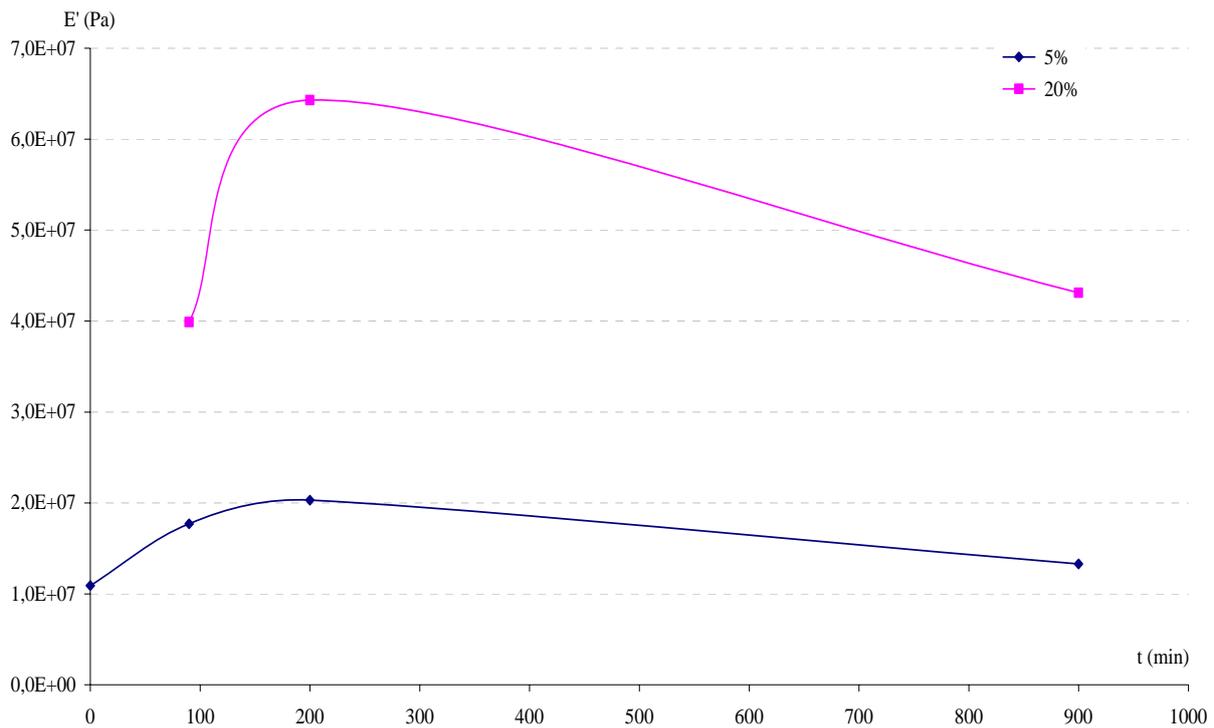


Figure 5. 32 : Evolution du module de conservation des films de mélange PAV-NT contenant 5 et 20 %mass. de nanotubes de carbone au cours du temps de broyage.

Initialement, le module de conservation du mélange contenant 5 % de nanotubes est légèrement plus élevé que celui du PAV seul, et montre l'effet renforçant des nanotubes, même dans le domaine vitreux. En ce qui concerne le mélange contenant 20 % massique en nanotubes de carbone, il a été impossible de déterminer la valeur du module de conservation du mélange initial. En effet, la quantité volumique de nanotubes introduits est très importante (94,4% vol.) le mélange n'est donc pas homogène et la matrice est présente en trop faible quantité pour pouvoir jouer son rôle de liant. Toutefois, dès 90 minutes de traitement, la dispersion des nanotubes est nettement améliorée et la réalisation de films est alors possible.

Quel que soit le mélange considéré, le module de conservation augmente progressivement. Cette nette amélioration est attribuée à la dispersion des nanotubes dans la matrice. En effet, les pelotes présentes initialement s'effilochent. Les nanotubes individualisés se collent alors à la surface des particules de polymère. Après 200 minutes, des phénomènes d'agglomération des particules de polymère enrobées de nanotubes apparaissent. Les nanotubes se retrouvent alors inclus au sein même de la matrice et le module de conservation diminue alors légèrement.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, des phénomènes liés à la modification des propriétés de surface de la charge et de la matrice apparaissent au cours du broyage. Ces modifications jouent notamment sur la qualité de l'interface matrice - charge. De plus, dans le cas du broyage des nanotubes seuls, nous avons démontré que lorsque le broyage était prolongé, les tubes sont fragmentés au sein même des particules compactées. Dans le cas d'un mélange polymère - nanotubes de carbone, le renfort peut s'apparenter à un renfort fibreux. Plusieurs études ont démontrées que la taille des fibres a une grande influence sur la qualité du renfort (de longues fibres auront un effet beaucoup plus important que des fibres courtes). Ainsi, la diminution du module de conservation peut s'expliquer par la combinaison de ces différents phénomènes.

Néanmoins, la valeur du module obtenue en fin de traitement est très supérieure à celle obtenue pour le même mélange non broyé.

#### **4.2.3.3. Caractérisation des propriétés thermiques à partir de l'analyse mécanique des échantillons.**

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la détermination des propriétés thermiques des matériaux peut être effectuée à partir de l'analyse de la courbe caractéristique de la relaxation ( $\tan \delta = f(T)$ ).

L'évolution de la température de relaxation primaire a été caractérisée pour les mélanges contenant respectivement 5 et 20 % massique de nanotubes de carbone. La Figure 5. 33 présente l'évolution de  $\tan \delta$  pour le mélange contenant 5 % de nanotubes de carbone, les mêmes allures de courbes ont été obtenues pour le mélange contenant 20 % massique en nanotubes de carbone et sont présentées en annexe D. 3.

Quel que soit le mélange considéré, la température correspondant à la valeur maximale de la tangente varie au cours du co-broyage, ce qui traduit une évolution de la température de transition vitreuse. Les valeurs des températures de transition vitreuse déduites de ces données ont été reportées sur la Figure 5. 34.

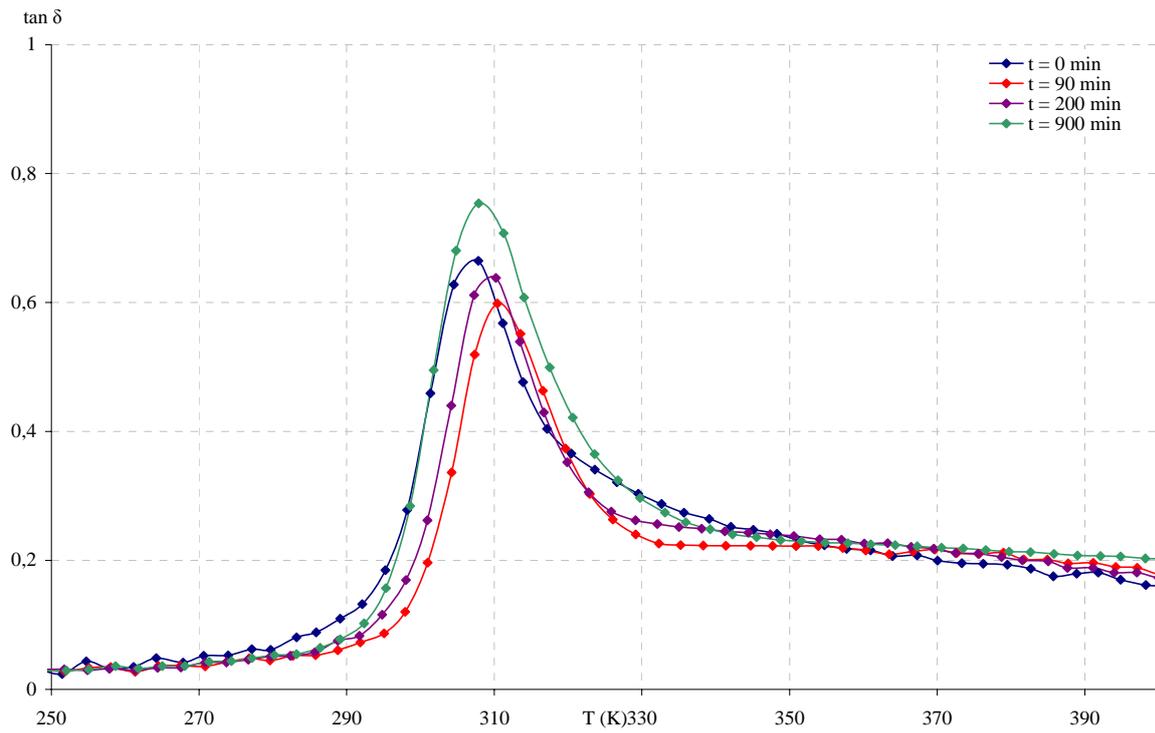


Figure 5. 33 : Evolution de  $\tan \delta$  ( $= E' / E''$ ) en fonction de la température et du temps de co-broyage pour le mélange contenant 5% mass. de nanotubes de carbone.

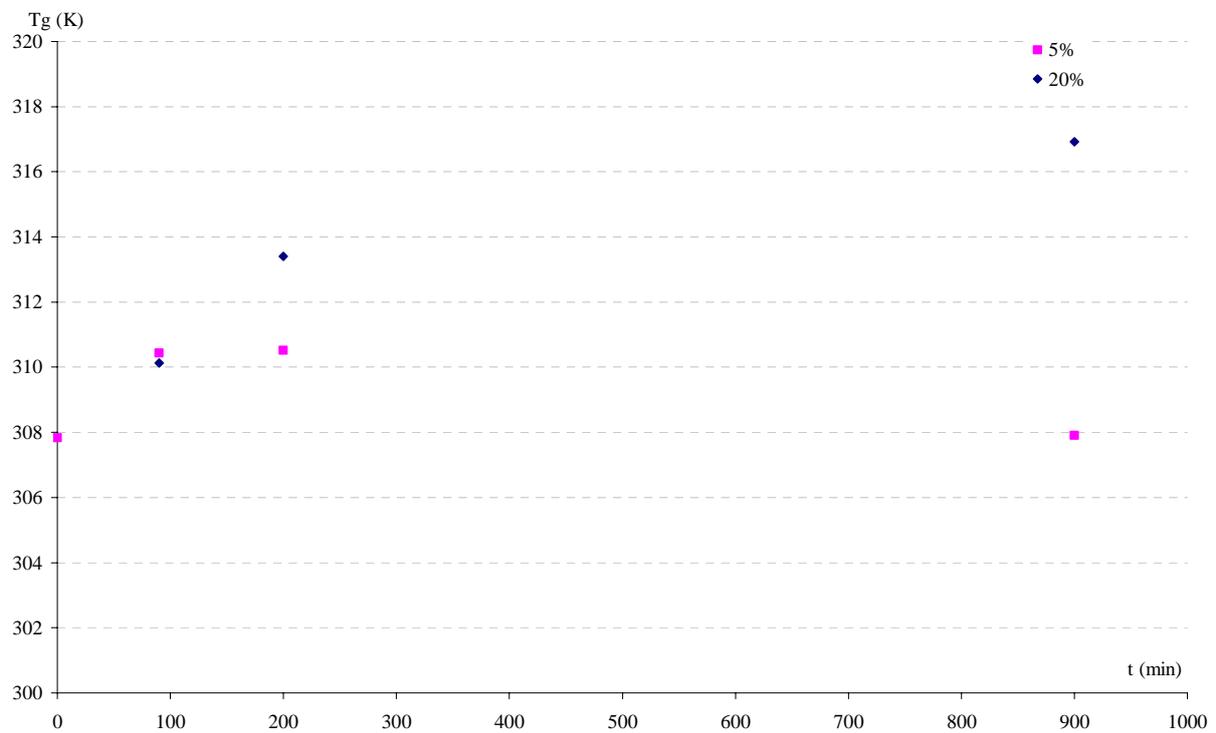


Figure 5. 34 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de co-broyage pour les deux mélanges.

La température de transition vitreuse d'un polymère est caractéristique de la mobilité des chaînes moléculaires. Généralement, l'addition d'une charge minérale au sein d'une matrice polymère ne modifie pas la température de transition vitreuse (chapitre 4). Toutefois, pour ce qui est de cette partie de l'étude, la température de transition vitreuse est modifiée au cours du co-broyage. Dans le cas du mélange contenant une faible proportion de nanotubes de carbone (5 % mass.), la température de transition vitreuse augmente durant les 90 premières minutes de broyage, se stabilise puis diminue pour atteindre le même niveau que celle déterminée avant broyage. Par contre, dans le cas du mélange contenant 20 % de nanotubes, la température de transition vitreuse augmente après 90 minutes de broyage.

L'augmentation de la température de relaxation primaire traduit une réduction de la mobilité des chaînes moléculaires. Cette réduction de mobilité peut être expliquée par une augmentation de leur longueur. Ainsi, on peut envisager la création de liaisons polymère - nanotubes qui augmenteraient la rigidité du système et conduiraient à une diminution de la mobilité à faible température. Cette remarque est à associer à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone au cours de leur broyage. En effet, comme nous l'avons montré précédemment, la coupure des tubes liée au broyage engendre une adsorption d'oxygène lorsqu'ils sont broyés seuls. Dans le cas du co-broyage, pourquoi ne pas envisager la formation d'une liaison (peut être de type chimique) avec le polymère rendu lui aussi plus réactif par le broyage.

De plus, l'évolution des températures de transition vitreuse, pour les deux mélanges, au cours du co-broyage, est analogue à l'évolution de la conductivité. Ainsi, pour le mélange contenant 5% massique de nanotubes de carbone, toutes les parties réactives des tubes peuvent être liées après 200 minutes de broyage, c'est-à-dire à partir du moment où débute l'agglomération des particules entre elles. La proportion de nanotubes de carbone n'est donc pas suffisante, d'une part pour limiter l'agglomération, et d'autre part pour former des liaisons qui permettraient d'augmenter davantage les propriétés mécaniques.

En ce qui concerne le mélange à 20% massique, l'évolution est, elle aussi, analogue à celle de la conductivité. Lorsque les tubes sont bien dispersés à la surface des particules, des liaisons peuvent se former et on observe une augmentation de la Tg. Toutefois, pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, il serait nécessaire de réaliser des mesures à des temps intermédiaires.

#### 4.2.4. Propriétés de surfaces.

Nous avons caractérisé l'évolution des propriétés de surfaces des mélanges poly (acétate de vinyle) – nanotubes de carbone. Pour cela, nous avons utilisé les films réalisés par compression à chaud pour les simples mélanges et les mélanges co-broyés durant 900 minutes. Ce temps final a été choisi pour les raisons évoquées lors de l'étude sur les propriétés mécaniques.

La Figure 5. 35 présente l'évolution de l'énergie de surface totale du solide et de l'erreur commise en fonction de la proportion de charge introduite dans le mélange pour les mélanges initiaux et co-broyés pendant 900 minutes dans le broyeur à boulets.

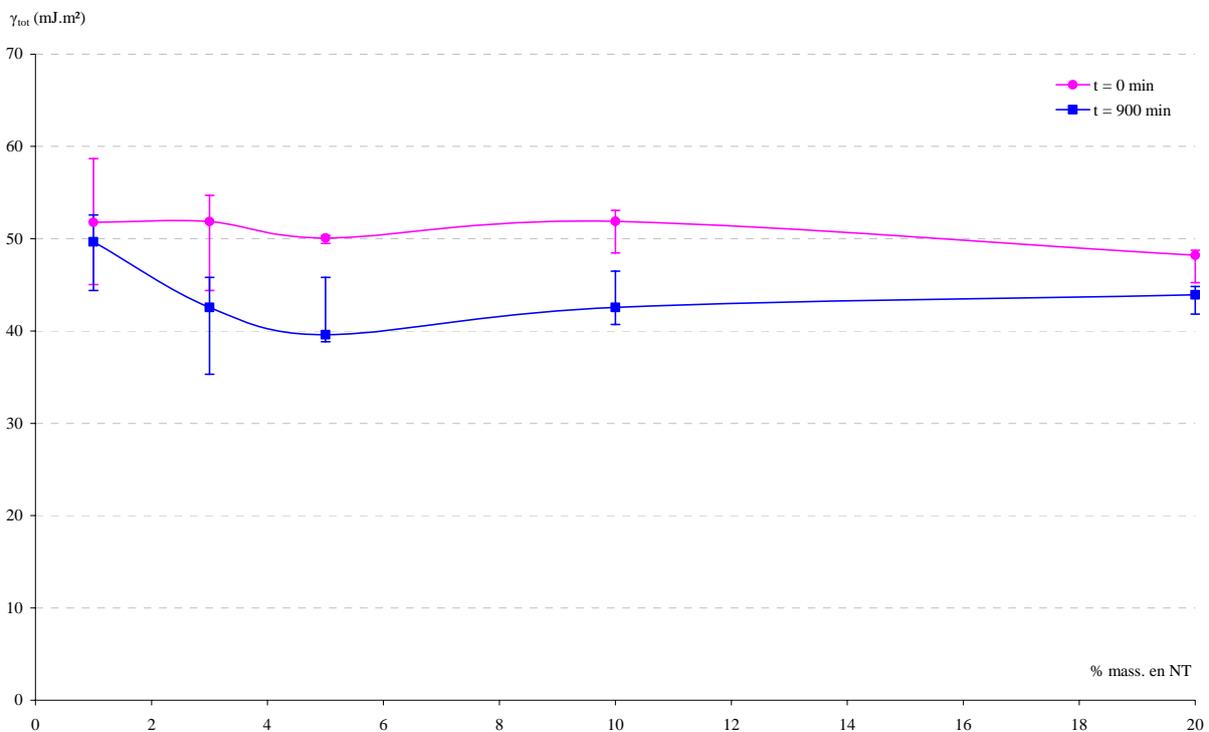


Figure 5. 35 : Evolution de l'énergie de surface totale en fonction de la proportion de nanotubes introduite dans les simples mélanges et les mélanges co-broyés

De même que ce qui a été observé dans le cas des mélanges PAV - CaCO<sub>3</sub> co-broyés, l'énergie totale du solide après co-broyage est inférieure à celle obtenue en début d'expérience. L'énergie de surface déterminée pour les mélanges non broyés évolue peu en fonction du taux de charge introduit. La faible évolution peut être attribuée d'une part aux erreurs expérimentales liées à l'utilisation de la méthode de la goutte posée sur des films, et d'autre part à l'inhomogénéité des mélanges initiaux.

En ce qui concerne les mesures effectuées sur les films de mélanges co-broyés pendant 900 minutes, l'énergie totale du mélange diminue progressivement pour des proportions de charge introduites dans les mélanges relativement faibles (< 5 %) puis elle augmente pour des proportions introduites plus importantes.

De plus, nous avons décomposé l'énergie de surface totale en deux composantes : la composante polaire et la composante apolaire. L'évolution de ces deux composantes en fonction du pourcentage de charge introduite dans les mélanges est présentée sur la Figure 5. 36.

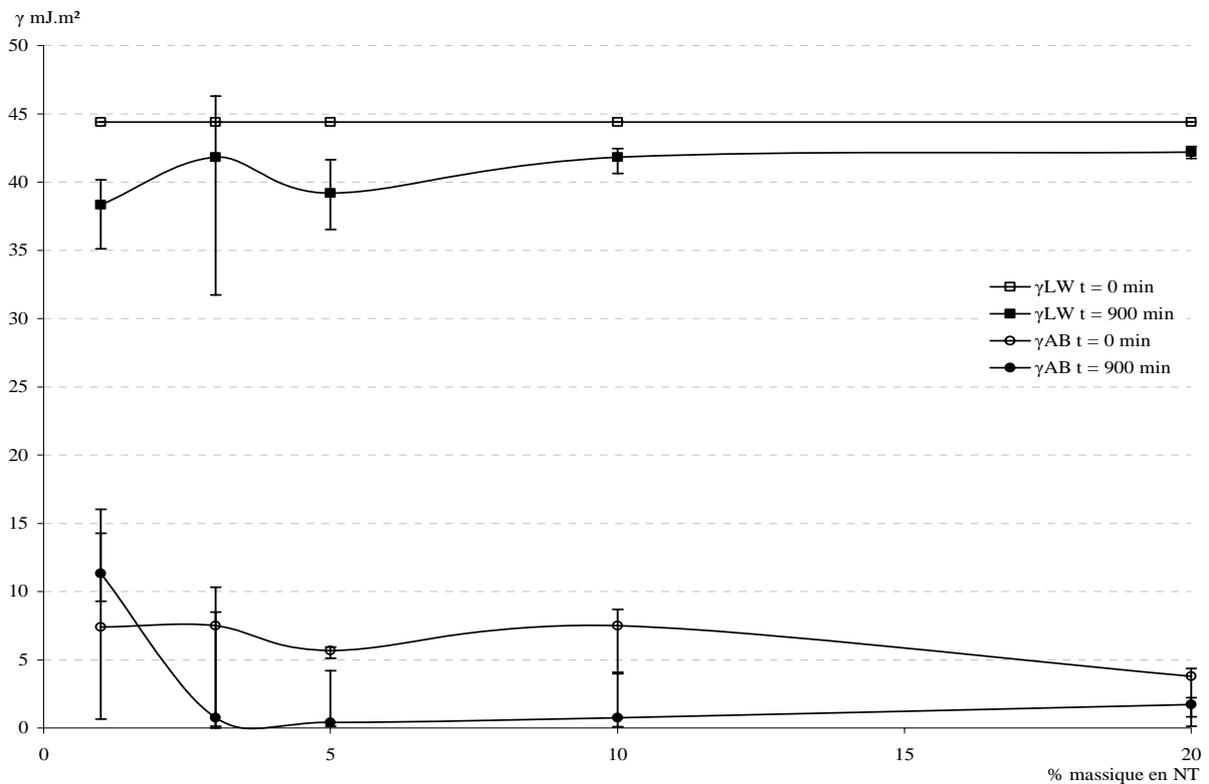


Figure 5. 36 : Evolution des composantes apolaire et polaire en fonction du pourcentage de nanotubes de carbone introduit dans les mélanges co-broyés et non broyés.

Il apparaît que la modification de l'énergie de surface globale peut être attribuée à une modification des énergies de type polaire. Le système apparaît donc comme possédant un déficit électronique. Toutefois, la conformation même des nanotubes de carbone, ne nous permet pas de développer l'interprétation comme nous l'avons fait pour les composites à charge constituée de calcite ou de silice.

En effet, aux charges de surface peuvent s'ajouter des phénomènes réactionnels. Des analyses complémentaires, telles que des analyses infrarouges ou Raman, permettraient sans doute d'apporter des éléments nécessaires à l'interprétation.

## 5. Conclusions.

*Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la formation de matériaux composites à matrice polymère et charge carbonée constituée de nanotubes de carbone.*

*La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude du broyage des nanotubes de carbone seuls et à la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques. Le broyage permet d'une part de réduire la taille des particules de nanotubes et d'autre part induit une coupure des tubes au sein même des particules. Cette hypothèse a été confirmée par des analyses BET. De plus, la coupure des tubes permet une adsorption d'oxygène à leurs extrémités. Ainsi, les analyses XPS montrent une augmentation du rapport oxygène / carbone au cours du broyage. Enfin, les analyses thermiques confirment cette hypothèse par l'accélération au cours du broyage de la pente relative à la formation de CO<sub>2</sub>.*

*Une seconde partie consacrée à la formation des matériaux composites a été traitée. Les mécanismes de formation des matériaux, ainsi que leurs propriétés mécaniques, électriques et d'usages ont été caractérisées.*

*En ce qui concerne les mécanismes de formation des matériaux, les particules de polymère et de nanotubes se fragmentent et agglomèrent simultanément. Les fragments de nanotubes de carbone à la surface des particules de polymère s'effilochent pour se disperser sur toute la surface. Puis les particules de polymère agglomèrent entre elles, introduisant ainsi les nanotubes au sein même des particules. Lorsque la taille atteinte est suffisamment importante, ces particules sont fragmentées et le diamètre des particules diminue. Les mécanismes de formation des matériaux sont plus lents pour des proportions de charge élevées.*

*Les cinétiques de formation des matériaux ont été caractérisées. Les mécanismes de fragmentation et d'agglomération intervenant simultanément, il est difficile d'identifier la composition de chaque sous population de particules.*

*La caractérisation des propriétés électriques au cours du co-broyage a été effectuée et deux comportements sont apparus. Le premier pour de faibles taux de charge, la conductivité des pastilles initialement isolantes augmente jusqu'au temps correspondant au maximum d'agglomération puis diminue ; pour de forts taux de charge, la conductivité des pastilles diminue pendant les premières minutes de co-broyage du fait de l'homogénéisation de la dispersion des nanotubes à la surface des particules de polymère. Puis suit le même comportement que celui décrit précédemment.*

*En ce qui concerne les propriétés mécaniques, le module de conservation des simples mélanges et des mélanges co-broyés a été déterminé par spectroscopie dynamique. Il apparaît que le co-broyage permet d'améliorer nettement le module de conservation par rapport au simple mélange. Cette amélioration peut être attribuée à une meilleure dispersion de la charge au sein de la matrice mais aussi à l'apparition de liaisons entre le polymère et les nanotubes de carbone.*

*De plus, nous avons caractérisé l'évolution du module de conservation au cours du co-broyage pour des mélanges contenant 5 et 20 % massique de nanotubes de carbone. Il apparaît que le module de conservation est amélioré durant la phase d'agglomération des particules de nanotubes à la surface des particules de polymère, puis on observe une chute du module dû à la rupture des liaisons engendrée par agglomération.*

*Enfin, nous avons caractérisé les propriétés de surface des films obtenus. L'énergie totale varie légèrement en fonction du taux de charge. Cette évolution est attribuée à une variation de la composante polaire des systèmes traduisant un déficit électronique induit par le broyage.*



# Conclusion générale



La synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche constitue une nouvelle ligne de recherche au sein de l'équipe traitement et mise en forme du solide en voie sèche au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. Cette technique a pour objectif de développer une nouvelle méthode de formation des matériaux composites sans passer par les voies classiques de synthèse chimique ou extrusion.

Des études précédentes [Gilman et Benjamin (1983), Pan et Shaw (1994, 1995)] ont montré qu'il est possible d'associer des polymères ou des métaux en utilisant l'action mécanique de corps broyants. Toutefois, ces études ont été réalisées dans des systèmes vibrants de petits volumes. La technologie même de ce type de système les rend difficilement extrapolables pour des applications industrielles, c'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec des appareils utilisant la rotation comme mode d'entraînement des corps broyants.

L'étude a tout d'abord été menée sur un système de produits modèles : un polymère semi-cristallin (le poly (acétate de vinyle)) et une charge minérale (le carbonate de calcium). Ces deux composés sont considérés comme modèles du fait de la connaissance de leurs comportements au cours du broyage.

La première partie de ce travail a consisté à identifier les mécanismes de fragmentation et d'agglomération intervenant au cours du co-broyage. Cette étude a été réalisée en utilisant deux broyeurs en parallèle : un broyeur à billes agité et un broyeur à boulets. Ces deux broyeurs se distinguent par l'énergie dissipée pour réaliser la fragmentation. Par un suivi de la taille et de la morphologie des particules de polymère et de carbonate de calcium broyés séparément puis co-broyés, nous avons pu identifier leurs mécanismes de fragmentation et d'agglomération ainsi que déterminer leurs cinétiques de broyage. Cela a été réalisé dans un premier temps en se basant sur l'analyse des distributions granulométriques déterminées à l'aide d'un granulomètre laser. Toutefois, cette méthodologie présente des lacunes car elle ne permet pas d'identifier les différentes familles de particules présentes dans chaque classe granulométrique et résultant des phénomènes de fragmentation et d'agglomération successifs. Une nouvelle technique d'analyse des mélanges utilisant la caractérisation morphologique des particules a alors été développée. Cette technique permet de modéliser finement la cinétique de co-broyage. En effet, elle permet de tracer les distributions granulométriques de chaque

famille de particules puis de les déconvoluer en sous populations modélisées par une combinaison de lois log-normales. Toutefois, cela reste fastidieux à mettre en œuvre du fait de l'utilisation de la microscopie électronique à balayage qui ne permet pas de faire une acquisition et un traitement automatique fiable des images. Nous nous sommes alors tournés vers une acquisition automatique des images en utilisant une caméra CCD. Cette technique nous a permis d'acquérir un grand nombre d'images très rapidement. Néanmoins, une limitation liée au traitement des images perdure. Pour poursuivre cette étude et permettre une analyse quasiment automatique des cinétiques de co-broyage, il faudrait s'orienter vers un logiciel qui traiterait les images non plus en terme de surface projetée, comme l'effectue le logiciel exploité pour cette étude, mais en terme d'analyse de surface de chaque particule. Toutefois, ceci nécessiterait la possibilité de pouvoir acquérir rapidement un grand nombre d'images avec un grandissement suffisant pour qu'il n'y ait aucune ambiguïté sur l'appartenance d'une particule à une famille.

Après avoir identifié les différents phénomènes intervenant au cours du co-broyage des particules, nous avons étudié les propriétés d'usages des poudres obtenues. Nous avons caractérisé l'intérêt de co-broyer dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du composite obtenu. Ainsi, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques avec un taux de charge plus faible par co-broyage que par simple mélange. En outre, à taux de charge identique, les propriétés mécaniques sont supérieures par co-broyage. En effet, pour un mélange contenant 25% massique de carbonate de calcium, le module de conservation des films de composite est 3,5 fois supérieur à celui déterminé pour les films de polymère seul et 2 fois plus important que pour le même simple mélange des deux constituants. Le co-broyage permet de réduire considérablement la taille de la charge (diamètre moyen de l'ordre de 600 nm) et donc d'obtenir une dispersion beaucoup plus homogène de celle-ci au sein de la matrice. L'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques au cours du co-broyage montre que la valeur maximale du module de conservation est atteinte lorsque les fragments de charge sont agglomérés sur la matrice. L'étude des propriétés de surface permet de supposer que la formation de liaisons serait à l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques. Pour cela, l'analyse des échantillons par spectrométrie infra rouge permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

En dernier lieu, nous avons incorporé une charge carbonée (des nanotubes de carbone) au sein du poly (acétate de vinyle). Dans un premier temps, nous avons broyé les nanotubes seuls et caractérisé leurs propriétés physico-chimiques. Le broyage entraîne une coupure des tubes au sein même des particules et provoque la fonctionnalisation de ceux-ci. Ce phénomène a été confirmé par des analyses BET, XPS et thermiques. En ce qui concerne le co-broyage PAV - nanotubes de carbone, nous avons caractérisé les mécanismes de formation du matériau composite, qui conduisent à la dispersion des nanotubes de carbone à la surface des particules de polymère puis à leur incorporation au sein des agglomérats de matrice. Les phénomènes observés se déroulent plus ou moins rapidement et de façon plus ou moins accentuées selon le taux de charge introduit dans le mélange.

Le suivi de la surface BET des mélanges a conforté l'intérêt de l'incorporation des nanotubes au sein de la matrice polymère. Nous avons ensuite caractérisé les propriétés électriques et mécaniques des mélanges co-broyés. En ce qui concerne les propriétés électriques, les mélanges PAV - nanotubes de carbone non broyés deviennent conducteurs électriques lorsque l'on incorpore 10 % massique de nanotubes de carbone. Puis, au cours du co-broyage deux comportements apparaissent. Les mélanges contenant moins de 10 % massique de nanotubes de carbone, initialement isolants, deviennent progressivement conducteurs du fait de la dispersion de la charge, sous forme de filaments, à la surface de la matrice. Toutefois, ils redeviennent isolants lorsque les nanotubes incorporés dans la matrice sont cassés sous l'action des boulets, ne permettant plus d'avoir de contact électrique continu. Pour des taux de charge supérieurs à 10 % massique, la conductivité des mélanges diminue progressivement au cours du broyage. La forte proportion de nanotubes initiale entraîne une mauvaise dispersion de la charge, ce qui rend les mélanges conducteurs mais non homogènes. Le broyage provoque la dispersion des tubes et rend les mélanges plus homogènes. La dispersion devient alors volumique.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'incorporation de nanotubes de carbone permet d'améliorer le module de conservation des mélanges co-broyés par rapport aux mêmes simples mélanges.

Il est à noter que cette étude sur le co-broyage est l'une des premières, sinon la première dans le domaine. Elle a permis d'acquérir un certain nombre d'informations sur les mécanismes de formation des matériaux composites, mais aussi sur l'évolution des cinétiques et des propriétés des matériaux au cours du co-broyage.

La complexité et la simultanéité des évènements qui interviennent au cours du co-broyage rendent la caractérisation et la maîtrise du procédé encore incomplète. Cette étude est un premier pas vers la compréhension des divers phénomènes ayant lieu, mais il reste encore beaucoup à faire pour identifier et maîtriser tous les paramètres physiques ou chimiques mis en œuvre.

Le point clé de la compréhension des phénomènes réside dans l'identification des interactions matrice - charge. Actuellement, très peu d'études sont menées sur les relations existant entre deux solides mis en contact intime. Les phénomènes intervenant alors sont très difficilement identifiables ce qui rend les interprétations au niveau des mécanismes interfaciaux extrêmement délicates.

A cet effet, on peut envisager tout d'abord d'incorporer d'autres types de charges dans le poly (acétate de vinyle) dans le but de mieux caractériser les énergies de surface, tout en conservant une même base matricielle. Par la suite, il sera souhaitable de s'orienter vers d'autres matrices, pour constituer une bibliothèque de données destinée à valider les modèles d'adhésion à l'interface. Ces matrices pourront être des polymères, afin de mieux caractériser les phénomènes régissant l'amélioration des propriétés d'usage des matériaux composites. Elles pourront aussi être de nature minérale afin de toucher d'autres domaines d'applications évoqués dans l'introduction :

- La synthèse de traceurs : ce mémoire rapporte les résultats de travaux réalisés avec des taux de charge minérale élevés, pour lesquels l'homogénéité de la dispersion est relativement aisée à obtenir. Toutefois, lorsque l'on souhaite travailler avec de faibles taux de charge (< 1 %) la dispersion de celle-ci au sein de la matrice sera alors un facteur très important. Dans ce cas, le co-broyage apparaît comme étant une solution intéressante pour obtenir une bonne dispersion des particules de charge dans la matrice par rapport à un simple mélange des constituants.
- L'amélioration du rendement réactionnel : le co-broyage permet d'obtenir une taille faible des particules de charge. Ainsi, la surface de contact interparticulaire (surface réactionnelle) est augmentée, la cinétique de réaction est alors améliorée (augmentation de la vitesse de réaction, meilleure reproductibilité de la cinétique) par rapport à un simple mélange.

Chaque système particulaire a un comportement au co-broyage qui lui est propre et il s'agit, en multipliant les études, de comprendre quels sont les facteurs physico-chimiques prépondérants, pouvant agir sur les propriétés d'usage des matériaux.



# Bibliographie



## A

Allaoui A., Bai S., Cheng H.M. et Bai J.B.

**Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite.**

Composites Science and Technology, 62, 1993-1998 (2002).

Ashby M.F. et Jones D.R.H.

**Matériaux 2 : Microstructure et mise en oeuvre.**

Dunod, Paris, (1991) 369 p.

Aubineau C. et Audebert R.

**Les polymères organiques.**

Presses universitaires de France, Paris (1974) 232 p.

## B

Bai J.B., Hamon A.-L., Marraud A., Jouffrey B. et Zyma V.

**Synthesis of SWNTs and MWNTs by a molten salt (NaCl) method.**

Chemical Physics Letters, 365 (1-2), 184-188 (2002).

Belaroui K., Pons M.N., Vivier H. et Meijer M.

**Wet grinding of gibbsite in a bead-mill.**

Powder Technology, 105 (1-3), 396-405 (1999).

Belaroui K., Pons M.N. et Vivier H.

**Morphological characterisation of gibbsite and alumina.**

Powder Technology, 127 (3), 246-256 (2002).

Berlin A.A., Volfson S.A., Enikolopian N.S. et Negmatov S.S.

**Principles of polymer composites.**

Springer - Verlag Berlin, Heidelberg (1986) 227 p.

Bernett M.K. et Zisman W.A.

**Effect of adsorbed water on the critical surface tension of wetting on metal surfaces.**

Journal of Colloid and Interface Science, 28 (2), 243 - 249 (1968).

Bernett M.K. et Zisman W.A.

**Effect of adsorbed water on wetting properties of borosilicate glass, quartz, and sapphire.**

Journal of Colloid and Interface Science, 29 (3), 413 - 423 (1969).

Berthiaux H., Varinot C. et Dodds J.

**Approximate calculation of breakage parameters from batch grinding tests.**

Chemical Engineering Science, 51 (19), 4509-4516 (1996).

Bikerman J.J.

**The science of adhesive joints. 2<sup>ème</sup> edition**

Academic Press, New York (1968) 349 p.

Bonnard J.M., Maier F., Stöckli T., Châtelain A., de Heer W.A., Salvétat J.P. et Forro L.

**Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes.**

Ultramicroscopy, 73, 7-15 (1998).

Buckton G. et Newton J.M.

**Assesment of the wettability of powders by use of compressed powder discs.**

Powder Technology, 46, 201 - 208 (1986).

## C

Cassignol C., Olivier P. et Ricard A.

**Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: effects on conductivity and thermal stability.**

Journal of applied polymer Sciences, 70, 1567-1577 (1998).

Champetier C., Buvet R., Neel J. et Sigwalt P.

**Chimie macromoléculaire - Tome 1.**

Hermann, Paris (1970) 781 p.

Chatain M.

**Propriétés de plastiques. Comportement physique et thermomécanique en relation avec la structure.**

Techniques de l'ingénieur., AM 1 (A 3110 - A 3112) (1993).

Che G., Lakshmi B.B., Fisher E.R. et Martin C.R.

**Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production.**

Nature, 393, 346-349 (1998).

Chen G.Z., Fan X., Luget A., Shaffer M.S.P., Fray D.J. et Windle A.H.

**Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts.**

Journal of Electroanalytical Chemistry, 446 (1-2), 1-6 (1998).

Cho W.S., Hamada E., Kondo Y. et Takayanagi K.

**Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer.**

Applied Physics Letters, 69(2), 278-279 (1996).

Chretien G.

**Matériaux composites à matrice organique.**

Tech et Doc, Paris (1986) 508 p.

Collins P.G. et Zettl A.

**A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes.**

Applied Physics Letters, 69(13), 1969-1971 (1996).

Corrias M., Caussat B., Ayrat A., Durand J., Kihn Y., Kalck Ph. et Serp Ph.

**Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process.**

Chemical Engineering Science, 58(19), 4475-4482 (2003).

## D

Daviaud R. et Filliatre C.

**Introduction aux matériaux composites - Matrices organiques.**

Presses du CNRS, Bordeaux (1985) 437 p.

Deryagin B.V., Krotova N.A. et Smilga V.P.

**Adhesion of solids.**

Studies in Soviet Science, Londres (1978) 182p.

Desprez S. et Descamps M.

**Transformations induites par broyage dans un composé moléculaire : le cas de l'indométhacine.**

4ème colloque Science et Technologie des poudres, publié dans le CD-ROM Récents progrès en génie des procédés. ISBN 2-910239-65-9, Compiègne (France), 4 – 6 mai 2004.

Dimitrov A.T., Chen G.Z., Kinloch I.A. et Fray D.J.

**A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts.**

Electrochimica Acta, 48(1), 91-102 (2002).

## E

Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F. et Thio T.

**Electrical conductivity of individual carbon nanotubes.**

Nature, 382, 54-56 (1996).

## F

Falvo M.R., Clary G.J., Taylor R.M., Chi V., Brooks F.P., Washburn S. et Superfine R.

**Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain.**

Nature, 389, 582-584 (1997).

Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H., Bonnamy S. et Beguin F.

**Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes.**

Carbon, 37, 61-69 (1999).

Frances C., Le Bolay N., Belaroui K. et Pons M.N.

**Particle morphology of ground gibbsite in different grinding environments.**

International Journal of Mineral Processing., 61 (1), 41-56 (2001).

## G

Gabas N., Hiquily N. et Laguerie C.

**Response of laser diffraction particle sizer to anisometric particles.**

Particle and particle systems characterization, II, 121-126 (1994).

Garcia F., Le Bolay N. et Frances C.

**Rheological behaviour and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process.**

Powder Technology, 130 (1), 407-414 (2003).

Gay D.

**Matériaux composites.**

Hermès, Paris (1991) 569 p.

Gilman P.S. et Benjamin U.J.S.

**Mechanical alloying.**

Annual Revue of Material Science, 13, 279-300 (1983).

Gorbunov A., Jost O., Pompe W. et Graff A.

**Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes.**

Carbon, 40, 113-118 (2002).

Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tomanek D., Colbert D.T. et Smalley R.E.

**Self-assembly of tubular fullerenes.**

Journal of Physical Chemistry, 99, 10694-10697 (1995a).

Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T. et Smalley R.E.

**Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization.**

Chemical Physics Letters, 243, 49-54 (1995b).

## H

Hachiya H., Takayama S. et Takeda K.

**Properties of immiscible polymer alloys without compatibilizer.**

Journal of applied polymer Sciences, 70, 2515-2520 (1998).

Hafner J.H., Cheung C.L. et Lieber C.M.

**Growth of carbon nanotubes for probe microscopy tips.**

Nature, 398, 761-762 (1999).

Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P., Terrones H., Kroto H.W. et Walton D.R.M.  
**Condensed phase nanotubes.**  
Nature, 377, 687-688 (1995).

Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P., Terrones H., Kroto H.W. et Walton D.R.M.  
**Electrolytic formation of carbon nanostructures.**  
Chemical Physics Letters, 262, 161-166 (1996).

## I

Iijima S.  
**Helical microtubules of graphitic carbon.**  
Nature, 354, 56-57 (1991).

## J

Jia Z., Wang Z., Liang J., Wei B. et Wu D.  
**Production of short multi-walled carbon nanotubes.**  
Carbon, 37, 903-906 (1999).

Jin Z., Pramoda K.P., Xu G. et Goh S.H.  
**Dynamic mechanical behavior of melt-processing multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites.**  
Chemical Physics Letters, 337, 43-47 (2001).

Jin Z., Pramoda K.P., Xu G. et Goh S.H.  
**Poly (vinylidene fluoride) assisted melt blending of multiwalled carbon nanotubes/ poly (methyl methacrylate) composites.**  
Material Research Bulletin, 37, 271-278 (2002).

## K

Kano J. et Saito F.  
**Correlation of powder characteristics of talc during planetary ball milling with the impact energy of the balls simulated by the particle element method.**  
Powder Technology, 98, 166-178 (1998).

Kim Y. A., Hayashi T., Fukai Y., Endo M., Yanagisawa T. et Dresselhaus M. S.  
**Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes.**  
Chemical Physics Letters, 355, 279-284 (2002).

Kovacevic V., Packham D., Lucic S., Hace D. et 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).

Kovacevic V., Lucic S. et 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).

Kovacevic V., Lucic S., Hace D. et Glasnovic A.  
**Rheology and morphology of poly (vinyl acetate) + calcite films.**  
Polymer Engineering and Science., 36 (8), 1134 - 1139 (1996).

Kinloch I.A., Chen G.Z., Howes J., Boothroyd C., Singh C., Fray D.J. et Windle A.H.  
**Electrolytic, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl.**  
Carbon, 41(6), 1127-1141 (2003).

Kumar S., Dang T.D., Arnold F.E., Bhattacharyya A.R., Min B.G., Zhang X., Vaia R.A., Parks C., Adams W.W., Hauge R.H., Smalley R.E., Ramesh S. et Willis P.A.  
**Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites.**  
Macromolecules, 35, 9039-9043 (2002).

Kurokawa N. et Sohma J.  
**Structure changes induced by the milling of crystalline polymers.**  
Polymer Journal, 11, 559-564 (1979).

Kurz W., Mercier J.P. et Zambelli G.  
**Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux. Tome 1.**  
Presses Polytechniques Romanes, Lausanne (1987) 348p.

## L

Lambin P., Lucas A.A. et Charlier J.C.  
**Electronic properties of carbon nanotubes containing defects.**  
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58(11), 1833-1837 (1997).

Laplaze D., Bernier P., Maser W.K., Flamant G., Guillard T. et Loiseau A.  
**Carbon nanotubes: the solar approach.**  
Carbon, 36, 685-688 (1998).

Laurent C., Flahaut E., Peigney A. et Rousset A.  
**Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes.**  
New Journal of Chemistry, 1229-1237 (1999).

Lazghab M., Saleh K., Pezron I., Guiguon P. et Komunjer L.

**Wettability assement of finely divided solids.**

4<sup>ème</sup> colloque Science et technologie des poudres, publiée dans le CD Rom Récents progrès en Génie des Procédés ISBN 2-910239-65-9, Compiègne (France), 4 – 6 Mai 2004.

Lee R.S., Kim H.J., Fischer J.E., Thess A. et Smalley R.E.

**Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br.**

Nature, 388, 255-257 (1997).

Li T.Q., Zhang M.Q., Zhang K. et Zeng H.M.

**The dependence of the fracture toughness of thermoplastic composite laminates on interfacial interaction.**

Composites Science and Technology., 60, 465-476 (2000).

## M

Mintmire J.W. et White C.T.

**Electronic and structural properties of carbon nanotubes.**

Carbon, 33(7), 893-902 (1995).

Molina - Boisseau S., Le Bolay N. et Pons M.N.

**Fragmentation mechanism of poly(vinyl acetate) particles during size reduction in a vibrated bead mill.**

Powder Technology, 123, 282-291 (2002).

Molina-Boisseau S. et Le Bolay N.

**Size reduction of polystyrene in a shaker bead mill - Kinetics aspects.**

Chemical Engineering Journal, 79 (1), 31-39 (2000).

Molina - Boisseau S.

**Etude d'un broyeur vibrant à billes- Application au broyage des polymères friables et thermoplastiques.**

Thèse de l'Institut National Polytechnique, Toulouse (1999).

## O

Oberlin A., Endo M. et Koyama T.

**Filamentous growth of carbon through benzene decomposition.**

Journal of Crystal Growth, 32(3), 335-349 (1976).

Orkoula M.G., Koutsoukos P.G., Robin M., Vizika O. et Cuiec L.

**Wettability of CaCO<sub>3</sub> Surfaces.**

Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects., 157, 333 - 340 (1999).

## P

Pan J. et Shaw W.J.D.

**Properties of a mechanically processed polymeric material.**

Journal of Applied Polymer Science, 52 (4), 507-514 (1994).

Pan J. et Shaw W.J.D.

**Effects of processing parameters on material properties of mechanically processed polyamide.**

Journal of Applied Polymer Science, 56 (5), 557-566 (1995).

Pierard N., Fonseca A., Konya Z., Willems I., Van Tendeloo G. et Nagy J. B.

**Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling.**

Chemical Physics Letters, 335, 1-8 (2001).

Pomerantz P., Clinton W.C. et Zisman W.A.

**Spreading pressures and coefficients, interfacial tensions, and adhesion energies of the lower alkanes, alkenes, and alkyl benzenes on water.**

Journal of Colloid and Interface Science, 24 (1), 16 - 28 (1967).

Pons M.N., Vivier H., Belaroui K., Bernard-Michel B., Cordier F., Oulhana D. et Dodds J.A.

**Particle morphology: from visualisation to measurement.**

Powder Technology, 103 (1), 44-57 (1999).

Pons M.N., Belaroui K. et Simer N.

**Characterisation of grinding media wear by visual texture.**

International Journal of Mineral Processing, à paraître (2004).

Pouzet S., Le Bolay N., Ricard A. et Jousse F.

**Chemical synthesis and microwave properties of polypyrrole dispersed in polycarbonate matrix.**

Synthetic Metals, 55-57, 1079-1084 (1993).

Prasher C.L.

**Crushing and Grinding Process Handbook.**

Wiley, Chichester (1987), 474 p.

## Q

Quian D., Dickey E.C., Andrews R. et Rantell T.

**Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites.**

Applied Physics Letters, 76(20), 2868-2870 (2000).

## R

Reyne M.  
**Technologie des composites - Les matrices, 2<sup>ème</sup> édition.**  
Hermès, Paris, 31-38 (1995).

Richard C., Balavoine F., Schultz P., Ebbesen T.W. et Mioskowski C.  
**Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes.**  
Science (2003).

## S

Safadi B., Andrews R. et Grulke E.A.  
**Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films.**  
Journal of Applied Polymer Science, 84, 2660-2669 (2002).

Sandler J., Shaffer M. S. P., Prasse T., Bauhofer W., Schulte K. et Windle A. H.  
**Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties.**  
Polymer, 40, 5967-5971 (1999).

Schönert K.  
**Size Reduction (Fundamentals) - Chap. 1.**  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.1-5.14 (1988).

Schultz J. et Simon R.  
**Introduction aux matériaux composites - Matrices Organiques - Relation Renfort - Matrice.**  
Presses du C.N.R.S., Bombannes, 249-261 (1983).

Shaffer M.S.P., Fan X. et Windle A.H.  
**Dispersion and packing of carbon nanotubes.**  
Carbon, 36(11), 1603-1612 (1998).

Siebold A., Nardin M., Schultz J., Walliser A. et Oppliger M.  
**Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena.**  
Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 16, 81 - 87 (2000).

Siebold A., Walliser A., Nardin M., Oppliger M. et Schultz J.  
**Capillary rise of thermodynamique characterization of solid particle surface.**  
Journal of colloids and interface science, 186, 60 - 70 (1997).

## I

Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Geerligs L.J. et Dekker C.  
**Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires.**  
Nature, 387, 474-477 (1997).

Teke E., Yekeler M., Ulusoy U. et Canbazoglu M.  
**Kinetics of dry grinding of industrial minerals: calcite and barite.**  
International Journal of Mineral Processing., 67 (1), 29-42 (2002).

Tjong S.C. et Meng Y.Z.  
**Performance of potassium titanate whisker reinforced polyamide - 6 composites.**  
Polymer., 39 (2), 5461-5466 (1998).

Timmons C.O. et Zisman W.A.  
**The relation of initial spreading pressure of polar compounds on water to interfacial tension, work of adhesion, and solubility.**  
Journal of Colloid and Interface Science, 28 (1), 106 - 117 (1968).

Timmons C.O. et Zisman W.A.  
**The effect of liquid structure on contact angle hysteresis.**  
Journal of Colloid and Interface Science, 22 (2), 165 - 171 (1966).

Treacy M.M., Ebbesen T.W. et Gibson J.M.  
**Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes.**  
Nature, 381, 678-680 (1996).

## V

Van Oss C.J.  
**Forces interfaciales en milieux aqueux.**  
Masson, Paris (1996), 402 p.

Varinot C., Berthiaux H. et Dodds J.  
**Prediction of the product size distribution in associations of stirred bead mills.**  
Powder Technology, 105 (1-3), 228-236 (1999).

Varinot C., Hiltgun S., Pons M.N. et Dodds J.  
**Identification of the fragmentation mechanisms in wet-phase fine grinding in a stirred bead mill.**  
Chemical Engineering Science, 52 (20), 3605-3612 (1997).

## W

Wang Q.H., Corrigan T.D., Dai J.Y., Chang R.P.H. et Krauss A.R.

**Field emission from nanotube bundle emitters at low fields.**

Applied Physics Letters, 70(24), 3308-3310 (1997).

Wilder J.W.G., Venema L.C., Rinzler A.G. et Smalley R.E.

**Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes.**

Nature, 391, 59-62 (1998).

Wong S., Joselevich E., Woolley A.T., Cheung C.L. et Lieber C.M.

**Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology.**

Nature, 394, 52-55 (1998).

Wu W., Giese R.F. et Van Oss C.J.

**Change in surface properties of solids caused by grinding.**

Powder Technology, 89, 129 - 132 (1996).

## Y

Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A. et Smalley R.E.

**Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes.**

Applied Physics Letters, 74(16), 2307-2309 (1999).

Yenikolopyan N.S.

**Structure and morphology of powered polymeric materials obtained by elastic deformation grinding.**

Polymer Science, 30 (11), 2569-2576 (1988).



# Nomenclature



Symboles	Définition	Unité
$A_{\text{gaz}}$	Encombrement d'une molécule de gaz	Å <sup>2</sup>
B	Module de compression	Pa
B	Surface convexe ajoutée	-
b'	Paramètre de taille de la loi de Rosin Ramler	-
B(x, y)	Fonction de broyage.	-
$B_{ij}$	Fonction de broyage relative aux classe i et j	-
C'	Constante d'adsorption du gaz	-
d	Distance interatomique	Å
d <sub>50</sub>	Diamètre médian	µm
D <sub>e</sub>	Diamètre externe de la chambre de broyage	m
D <sub>eq</sub>	Diamètre équivalent	µm
d <sub>limite</sub>	Diamètre limite de broyage	µm
D <sub>m</sub>	Diamètre moyen	µm
E	Module de Young	Pa
E'	Module de conservation	Pa
E''	Module visqueux	Pa
E*	Module complexe	Pa
f	Facteur multiplicatif	-
F(x)	Fraction massique cumulée	-
f(x)	Fréquence massique	-
F <sub>max</sub>	Diamètre de Férèr maximum	µm
F <sub>max</sub> /F <sub>min</sub>	Elongation de Férèr	-
F <sub>min</sub>	Diamètre de Férèr minimum	µm
G	Module de cisaillement	Pa
G <sub>c</sub>	Energie de propagation des fissures	W
h	Hauteur	m
h <sub>i</sub>	Fraction volumique de la sous-population i	-
K <sub>c</sub>	Ténacité	-
L	Longueur	m
l	Largeur	µm
m(x,t)	Fraction massique des particules de taille x à l'instant t	-

$m(y,t)$	Fraction massique des particules de taille $y$ à l'instant $t$	-
$m_i(t)$	Fraction massique des particules de classe $i$ à l'instant $t$	-
$m_j(t)$	Fraction massique des particules de classe $j$ à l'instant $t$	-
$m_{sol}$	Masse de solide	kg
$n$	Exposant	-
$n_a$	Indice de réfraction de la phase amorphe	-
$N_a$	Nombre d'Avogadro	-
$n_c$	Indice de réfraction de la phase cristalline	-
$n_c$	Nombre de mole de gaz dans la cellule échantillon	mol
$n_e$	Nombre de mole de gaz dans le volume d'expansion	mol
$P$	Pression	Pa
$P$	Pression d'équilibre d'adsorption	Pa
$P_0$	Pression de vapeur saturante	Pa
$P_a$	Pression atmosphérique	Pa
$P_g$	Pression normée par rapport à la pression atmosphérique	Pa
$P_i$	Sous-population $i$	$\mu\text{m}$
$R$	Constante des gaz parfait	-
$R$	Résistance électrique	$\Omega$
$R$	Angularité	-
$R(x)$	Fraction massique cumulée de la loi de Rosin Ramler	-
$S$	Sphéricité	-
$S$	Surface	$\text{m}^2$
$S(x)$	Fonction de sélection des particules de taille $x$	$\text{s}^{-1}$
$S(y)$	Fonction de sélection des particules de taille $y$	$\text{s}^{-1}$
$S_i$	Fonction de sélection des particules de classe $j$	$\text{s}^{-1}$
$S_j$	Fonction de sélection des particules de classe $i$	$\text{s}^{-1}$
$S_{p\text{ BET}}$	Surface spécifique BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$T$	Température	K
$t$	Temps	min
$T_A$	Température ambiante	K
$T_F$	Température de fusion	K
$T_G$	Température de transition vitreuse	K
$V$	Volume adsorbé de vapeur	$\text{m}^3$

V	Volume de la particule	m <sup>3</sup>
V <sub>c</sub>	Vitesse critique de broyage	tr.min <sup>-1</sup>
V <sub>cell</sub>	Volume de la cellule de mesure	m <sup>3</sup>
V <sub>éch</sub>	Volume de l'échantillon	m <sup>3</sup>
V <sub>exp</sub>	Volume d'expansion	m <sup>3</sup>
V <sub>m</sub>	Volume de gaz nécessaire pour obtenir une monocouche	m <sup>3</sup>
V <sub>mol</sub>	Volume molaire	m <sup>3</sup>
W <sub>a</sub>	Energie d'adhésion	mJ.m <sup>-2</sup>
W <sub>r</sub>	Energie nécessaire à la rupture	W
x'	Paramètre de la loi de Gaudin-Schuhmann	-
$\bar{x}$	Taille moyenne	μm
x <sub>gi</sub>	Mode de la sous-population i	μm

Symboles grecs	Définition	Unité
γ <sub>AB</sub>	Composante énergétique apolaire	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>LW</sub>	Composante énergétique polaire	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>tot</sub>	Energie de surface du solide	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>1</sub>	Energie de surface de la matrice	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>12</sub>	Energie interfaciale	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>2</sub>	Energie de surface de la charge	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>L</sub>	Tension superficielle du liquide	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>LV</sub>	Energie interfaciale vapeur-liquide	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>SL</sub>	Energie interfaciale solide-liquide	mJ.m <sup>-2</sup>
γ <sub>SV</sub>	Energie interfaciale solide-vapeur	mJ.m <sup>-2</sup>
ΔG <sub>AB</sub>	Variation d'énergie libre polaire	mJ.m <sup>-2</sup>
ΔG <sub>LW</sub>	Variation d'énergie libre apolaire	mJ.m <sup>-2</sup>
ΔG <sub>SL</sub>	Variation d'énergie libre solide-liquide	mJ.m <sup>-2</sup>
ε	Allongement	m
ε <sub>r</sub>	Allongement à la rupture	m
ε <sub>y</sub>	Allongement au seuil de plasticité	m
θ	Angle d'incidence	°
θ	Angle de contact	°
λ	Longueur d'onde	nm

---

$\rho$	Masse volumique réelle	$\text{kg.m}^{-3}$
$\rho_A$	Masse volumique de la phase amorphe	$\text{kg.m}^{-3}$
$\rho_C$	Masse volumique de la phase cristalline	$\text{kg.m}^{-3}$
$\sigma$	Contrainte	Pa
$\sigma_r$	Contrainte à la rupture	Pa
$\sigma_x$	Ecart type	-
$\sigma_y$	Contrainte au seuil de plasticité	Pa
$\chi$	Conductivité électrique	$\text{S.cm}^{-1}$

# Annexes



# **Annexe A**

**L'analyse mécanique dynamique.**



Les mesures mécaniques dynamiques ont été effectuées au CERMAV de Grenoble, sur un appareil Rheometric Scientific (RSA II) à 1Hz dans une gamme de température variant de 250 à 450 K. D'une manière générale, les polymères sont décrits comme des matériaux viscoélastiques, c'est-à-dire des composés dont le comportement est intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait pour lequel la déformation  $\varepsilon$  est proportionnelle à la contrainte  $\sigma$  (loi de Hook) :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad \text{Equation A. 1}$$

où E est le module de Young

et celui d'un liquide visqueux idéal, pour lequel la vitesse de déformation  $\dot{\varepsilon}$  est proportionnelle à la contrainte  $\sigma$  (loi de Newton) :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta} \quad \text{Equation A. 2}$$

où  $\eta$  est la viscosité newtonienne.

L'importance relative de ces deux comportements dépend du temps d'application de la contrainte (ou de la fréquence) et de la température. La Figure A.1 décrit l'évolution typique du module élastique d'un polymère amorphe en fonction de la température.

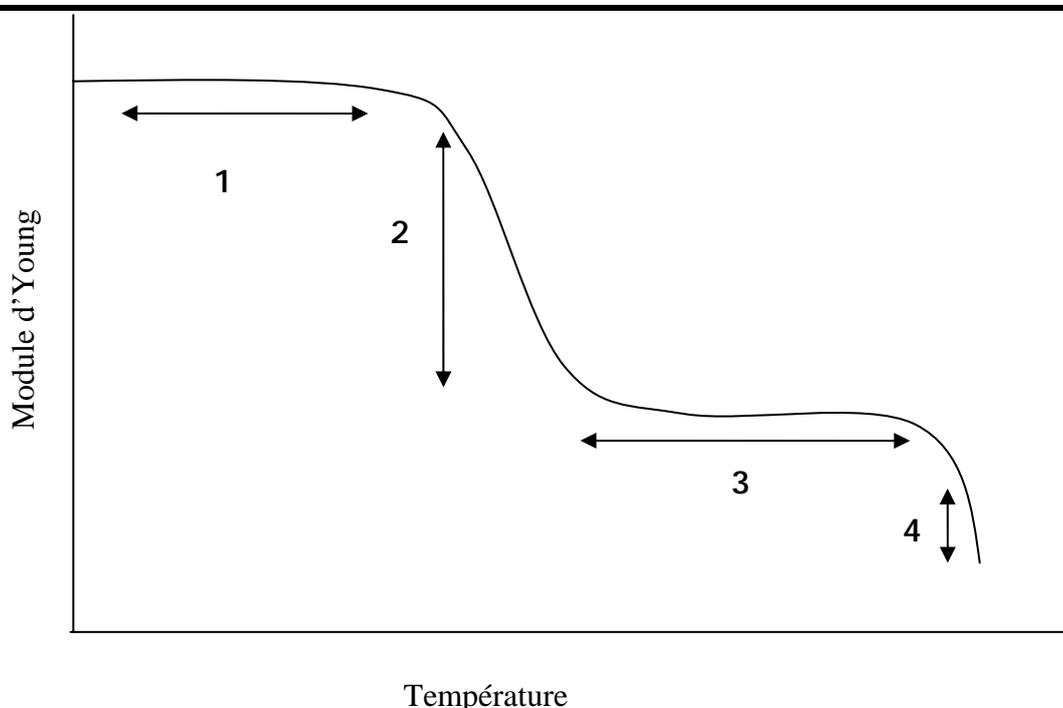


Figure A.1 : Variation du module avec la température d'un polymère linéaire amorphe.

On distingue quatre zones différentes correspondant à :

1. l'état vitreux : le polymère est vitreux, rigide avec un module de Young de l'ordre de 1 GPa.
2. La relaxation principale : le comportement devient viscoélastique. Le module varie rapidement avec la température.
3. l'état caoutchoutique : le polymère peut subir des allongements considérables avec un module de Young de l'ordre du MPa.
4. l'écoulement : le comportement du polymère est celui d'un fluide visqueux.

Les mesures mécaniques dynamiques permettent de caractériser les propriétés viscoélastiques d'un matériau. Nous avons mesuré le module dynamique longitudinal en fonction de la température, l'échantillon est sollicité par l'application d'une contrainte dont l'amplitude varie périodiquement. Cette variation peut être du type sinusoïdal et la contrainte appliquée  $\sigma$  est égale à :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equation A. 3}$$

où  $\sigma$  est la contrainte mesurée,  
 $\sigma_0$  la contrainte initiale appliquée,  
 et  $\omega$  est la période d'oscillation.

Il en résulte une déformation sinusoïdale de l'échantillon, déphasée d'un angle  $\delta$  :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Equation A. 4}$$

où  $\varepsilon$  est l'allongement de l'éprouvette mesuré,  
 $\varepsilon_0$  l'allongement initial,  
 et  $\delta$  l'angle de déphasage.

L'amplitude de la déformation mise en jeu est, ici, toujours très faible. Dans ce domaine, les lois de Hooke et de Newton sont vérifiées.

Le module dynamique  $E^*$  qui exprime le rapport  $[\sigma^*(i\omega)/\varepsilon^*(i\omega)]$  entre la contrainte appliquée et la déformation de l'échantillon mesurée est un nombre complexe :

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Equation A. 5}$$

où  $E'$  est le module de conservation et  $E''$  le module de perte.

Cette représentation du module permet de tenir compte du déphasage angulaire entre la contrainte et la déformation. C'est ainsi que les parties réelle et imaginaire du module dynamique complexe peuvent s'exprimer comme suit :

$$E' = |E^*| \cos \delta \text{ et } E'' = |E^*| \sin \delta \quad \text{Equation A. 6, A. 7}$$

Etant donné que la norme du module complexe  $|E^*|$  est égale au rapport entre les amplitudes de la contrainte et de la déformation sinusoïdale, nous pouvons aussi écrire :

$$E' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \Phi \text{ et } E'' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \Phi \quad \text{Equation A. 8, A. 9}$$

Le déphasage  $\tan \Phi (=E''/E')$  entre la contrainte et la déformation est aussi appelé coefficient de frottement intérieur et représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours d'un cycle de déformation.

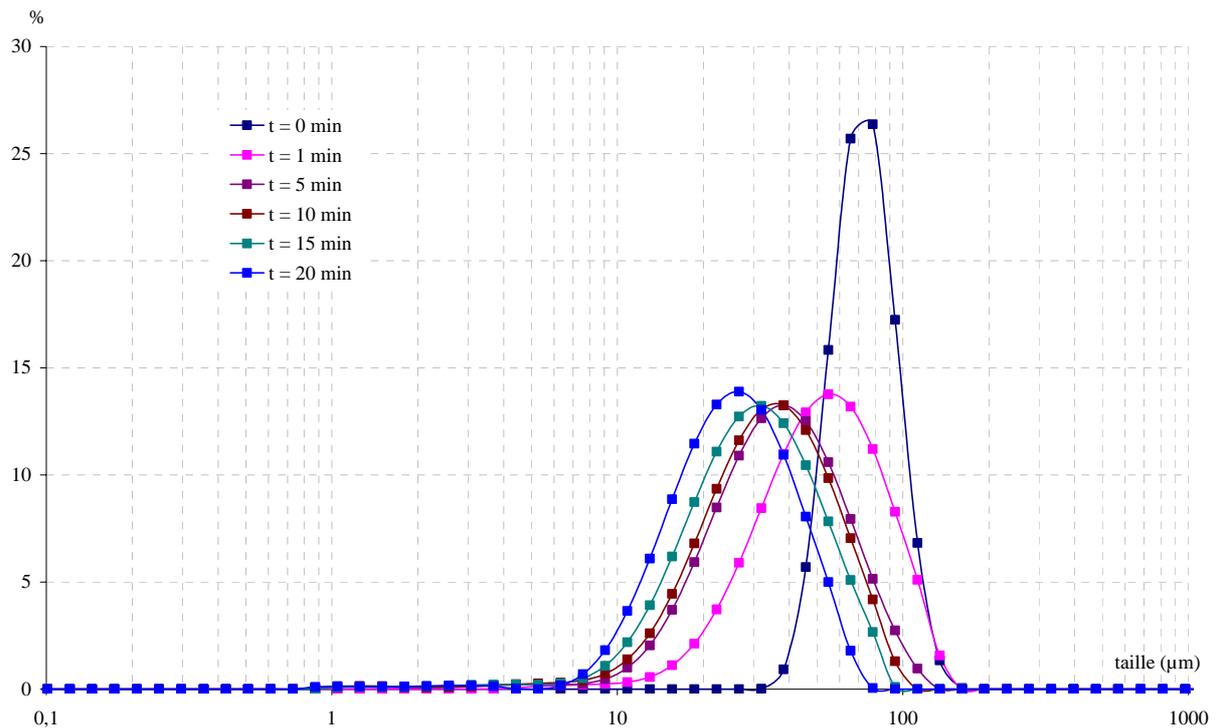
Dans le cas des systèmes homogènes, les variations du module dynamique en fonction de la température, correspondent à des phénomènes de relaxation caractéristiques d'un polymère donné. Ces relaxations ont pour origine la mobilité des chaînes à l'échelle moléculaire et ces mouvements moléculaires dépendent de la température ainsi que des caractéristiques propres du système, comme la masse molaire.



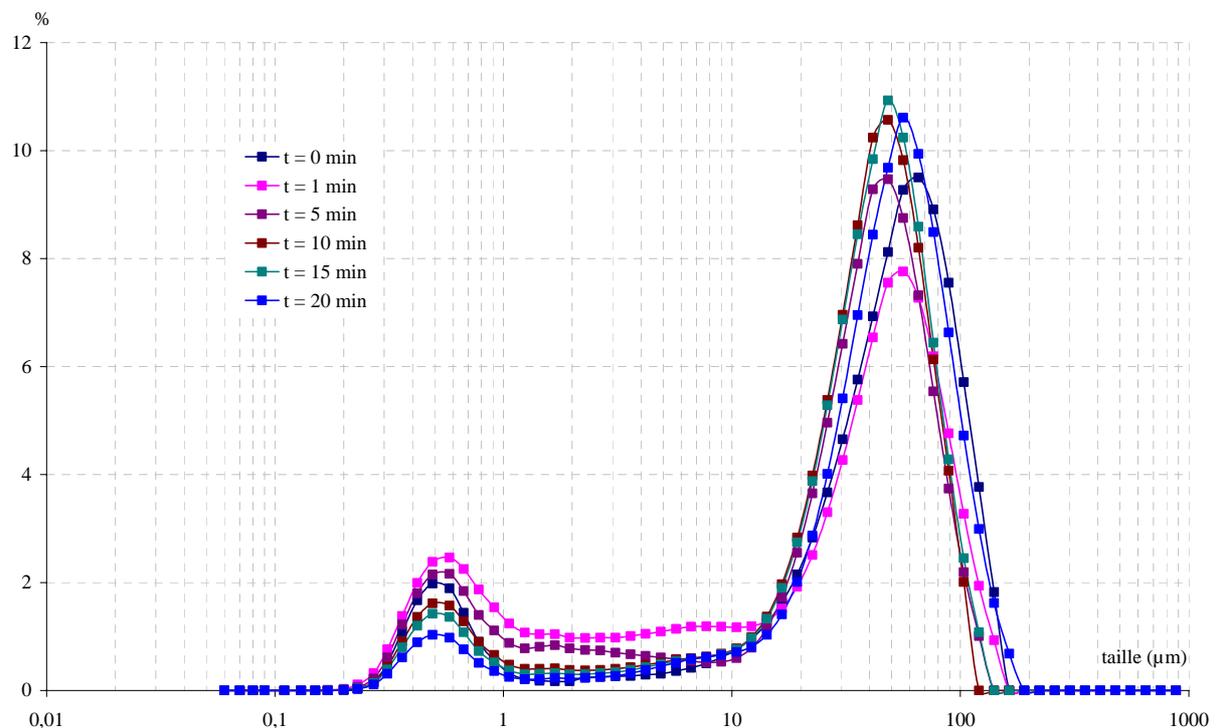
# **Annexe B. 1**

**Evolution des distributions granulométriques des différentes coupes de PAV au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.**





**Figure B. 1 :** Evolution des distributions granulométriques pour le PAV de coupe 50-80  $\mu\text{m}$  au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.



**Figure B. 2 :** Evolution des distributions granulométriques pour le PAV de coupe  $d_{50} < 50 \mu\text{m}$  au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.



## **Annexe B. 2**

**Evolution des distributions granulométriques des différentes coupes de PAV au cours du broyage dans le broyeur à boulets.**



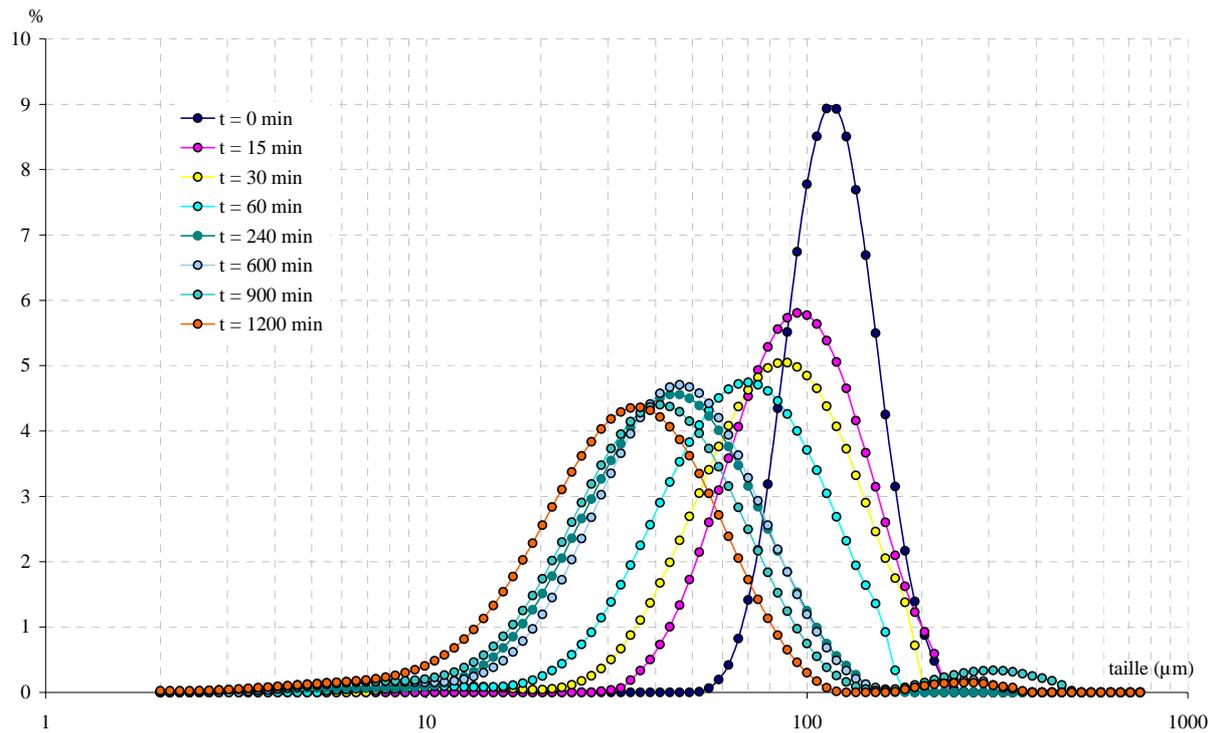


Figure B. 3 : Evolution des distributions granulométriques pour le PAV de coupe 100-125 µm au cours du broyage dans le broyeur à boulets.

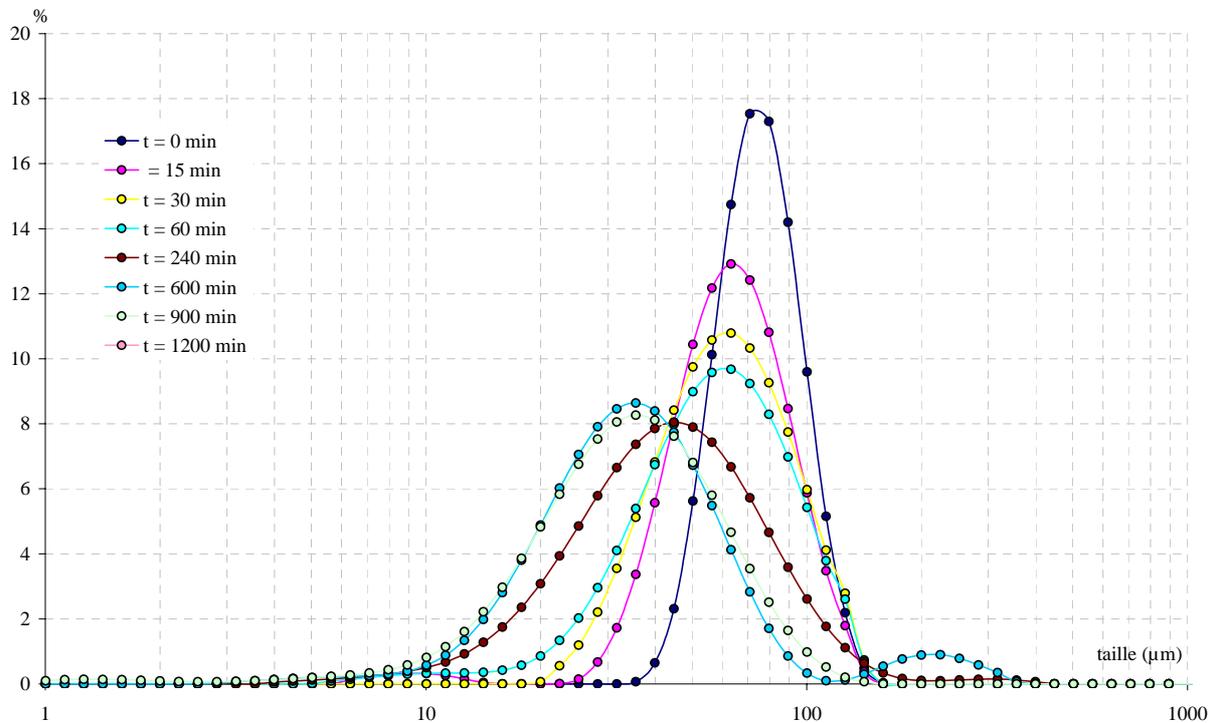
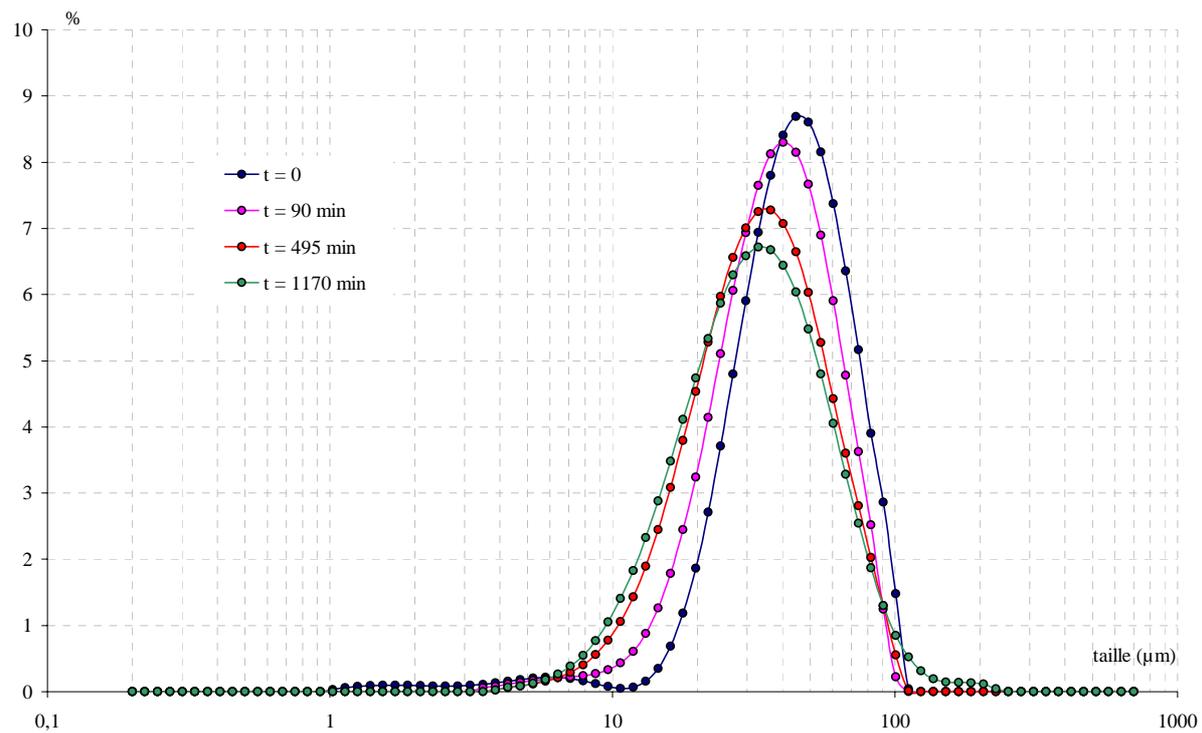


Figure B. 4 : Evolution des distributions granulométriques pour le PAV de coupe 50-80 µm au cours du broyage dans le broyeur à boulets.



**Figure B. 5 :** Evolution des distributions granulométriques pour le PAV de coupe  $d_{50} < 50 \mu\text{m}$  au cours du broyage dans le broyeur à boulets.

## Annexe B. 3

**Déconvolution des distributions granulométriques du polymère au cours de son broyage dans le broyeur à boulets.**



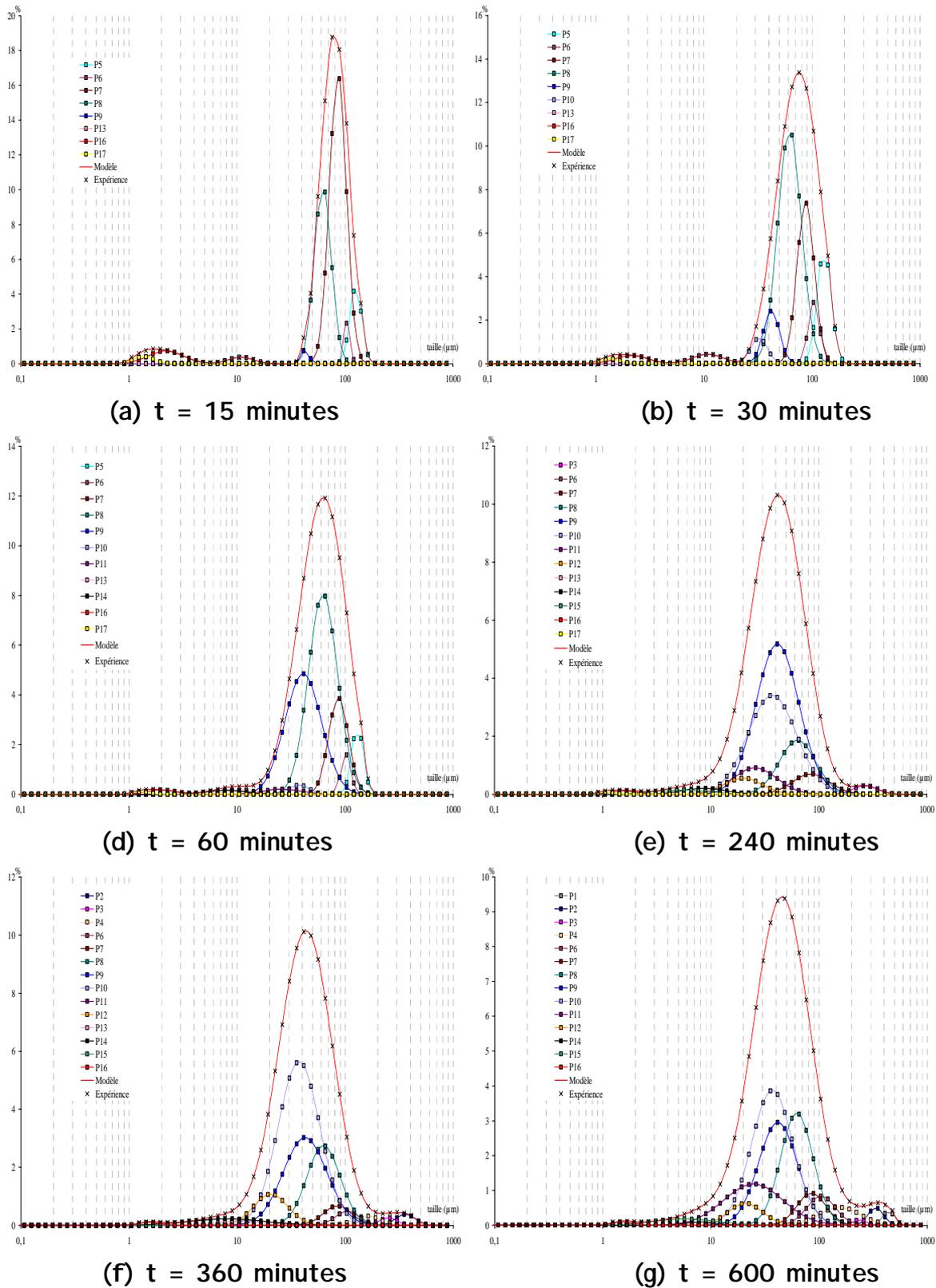


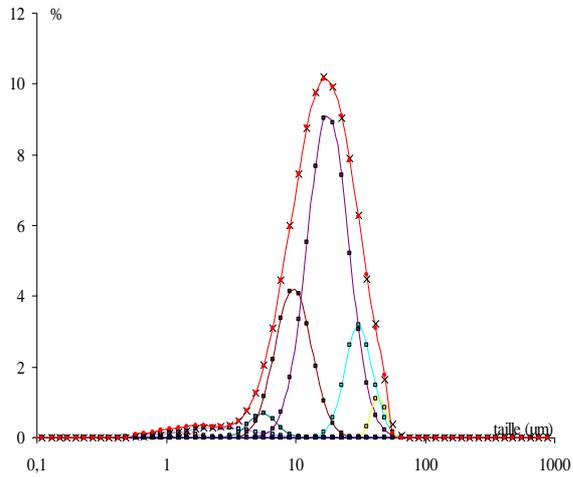
Figure B. 6 : Déconvolution des distributions granulométriques du PAV de coupe 80-100 µm à l'aide du logiciel ORIGIN pour différents temps de broyage.



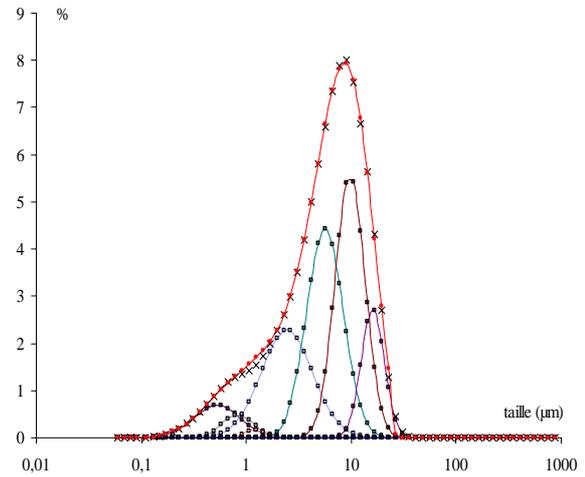
## Annexe B. 4

**Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations de la calcite au cours de son broyage dans le broyeur à boulets.**

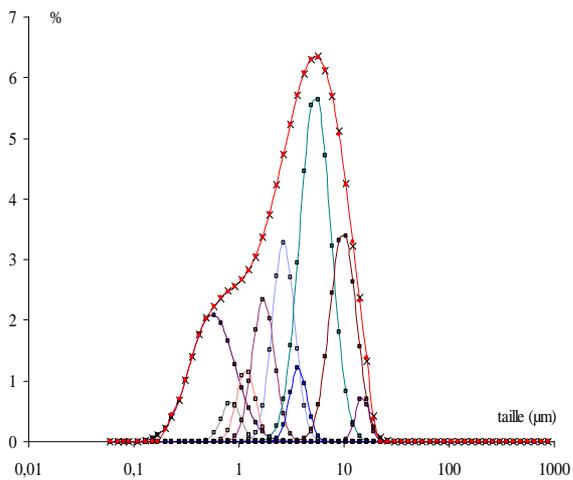




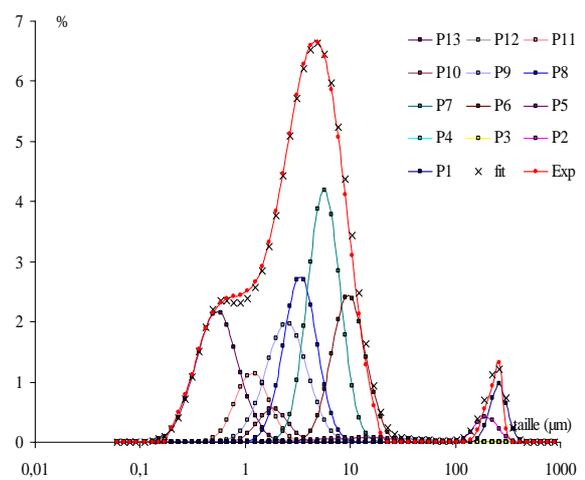
(a) t = 0 minutes



(b) t = 30 minutes



(c) t = 120 minutes



(d) t = 240 minutes

Figure B. 7 : Déconvolution des distributions granulométriques de la calcite à l'aide du logiciel ORIGIN pour différents temps de broyage.

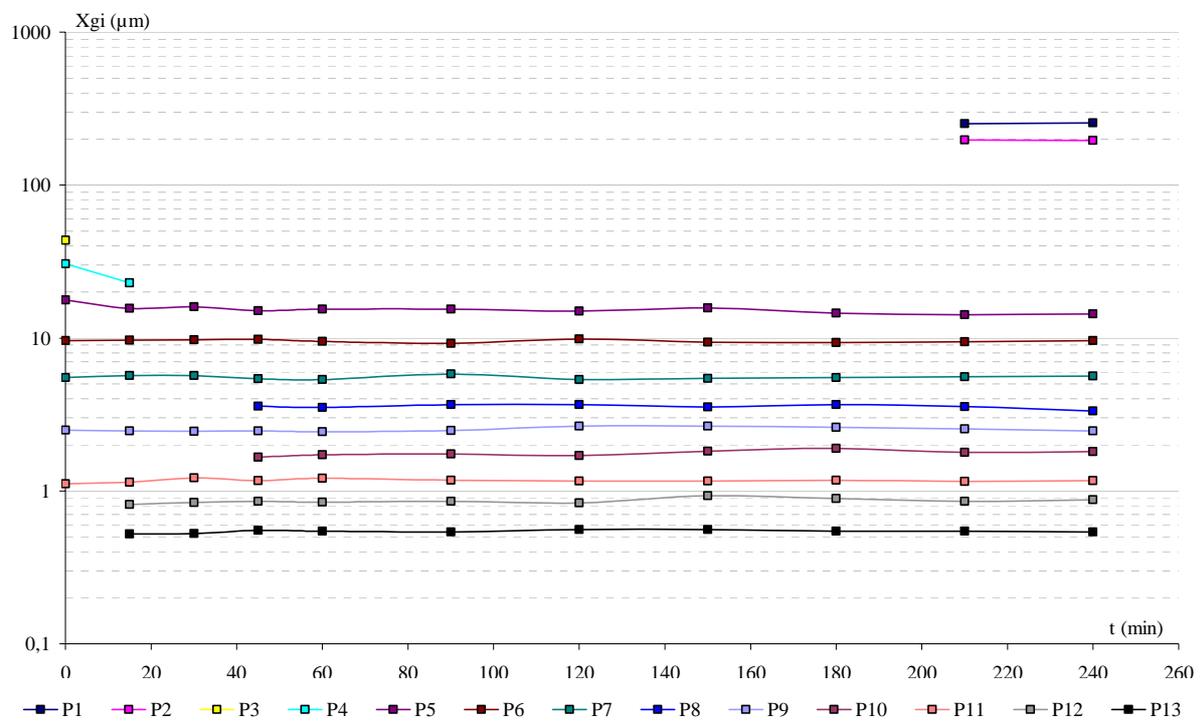


Figure B. 8 : Evolution des modes des sous-populations du carbonate de calcium en fonction du temps de broyage.

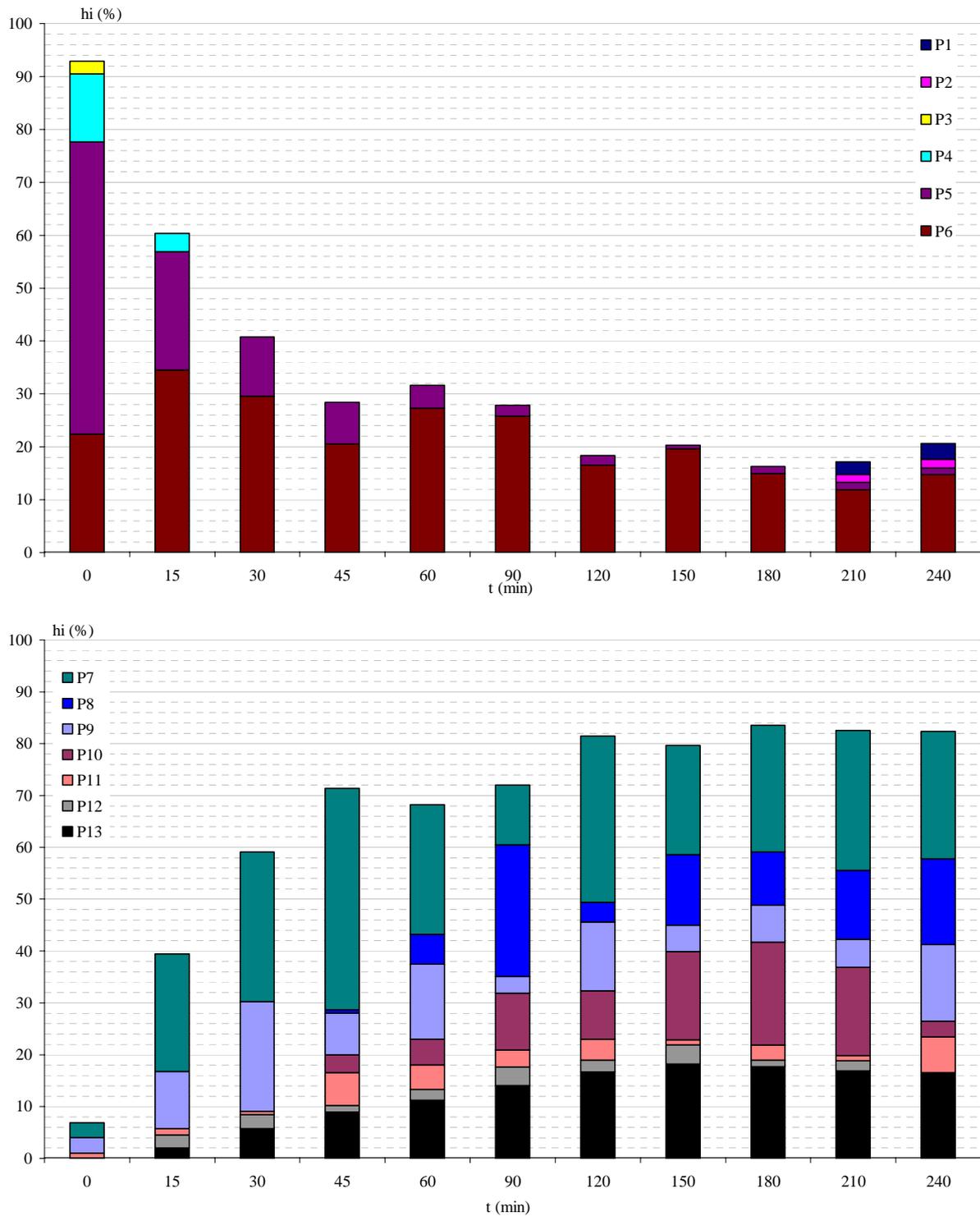


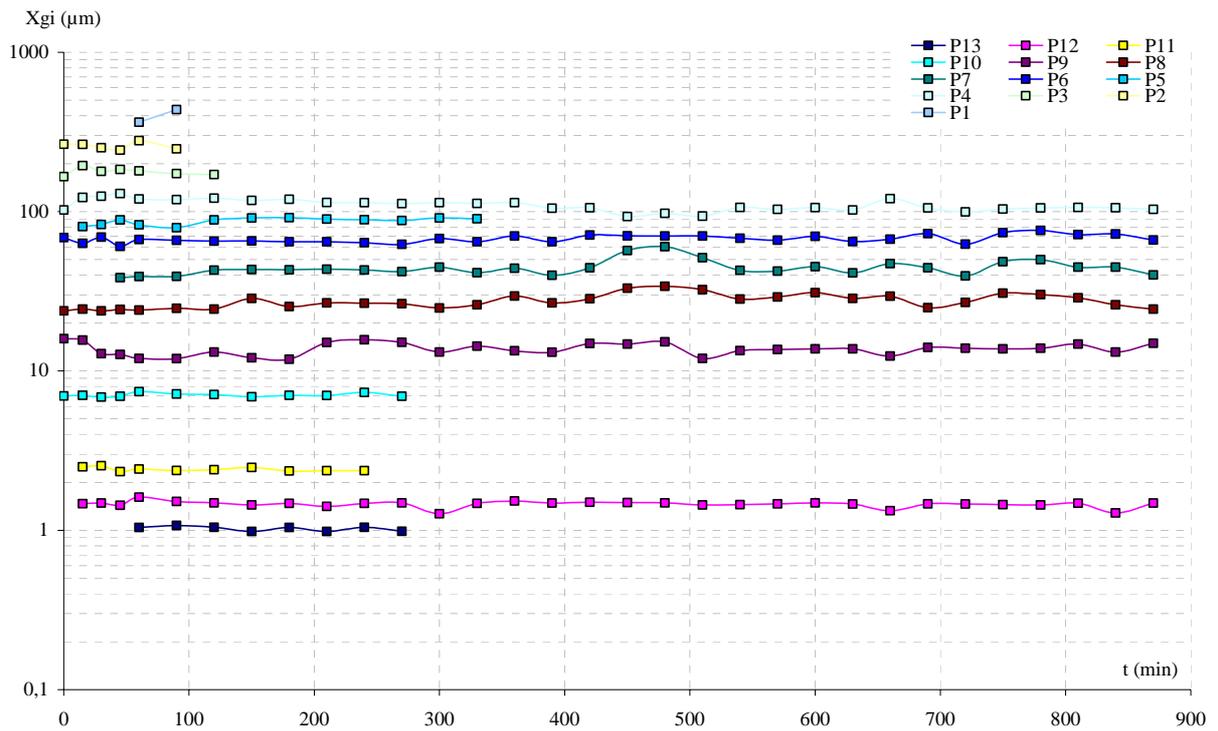
Figure B. 9 : Evolution des fractions volumiques des différentes sous-populations en fonction du temps de broyage.



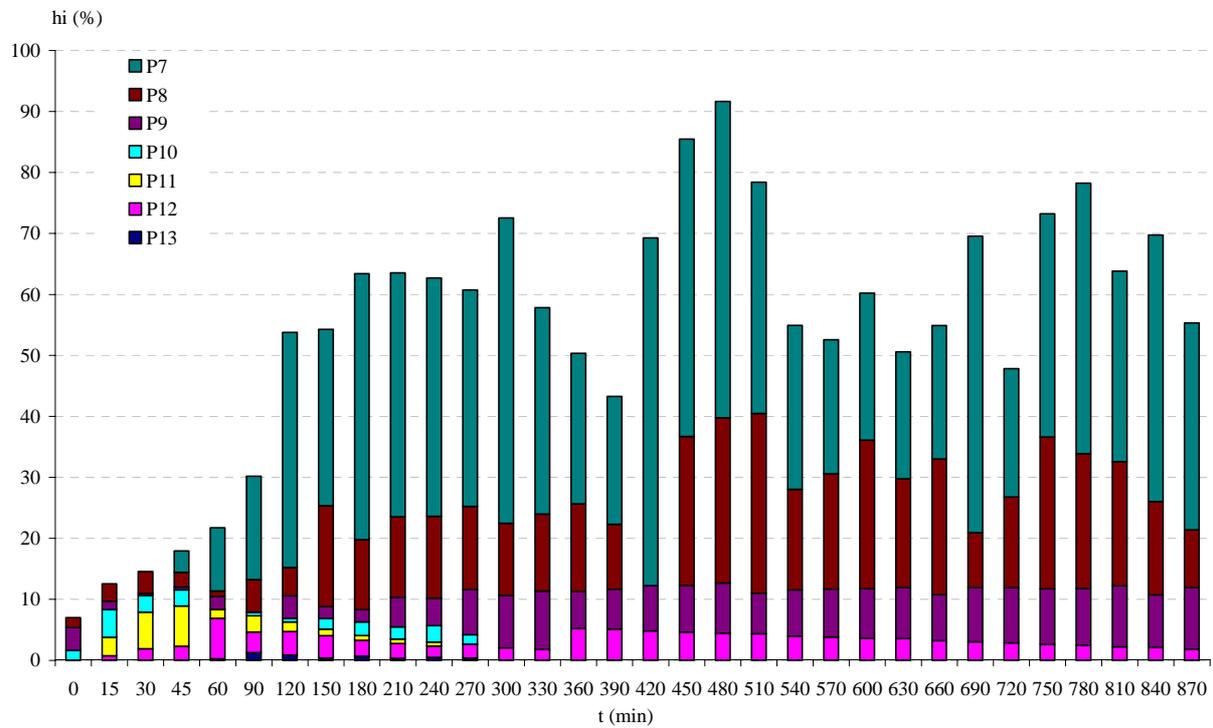
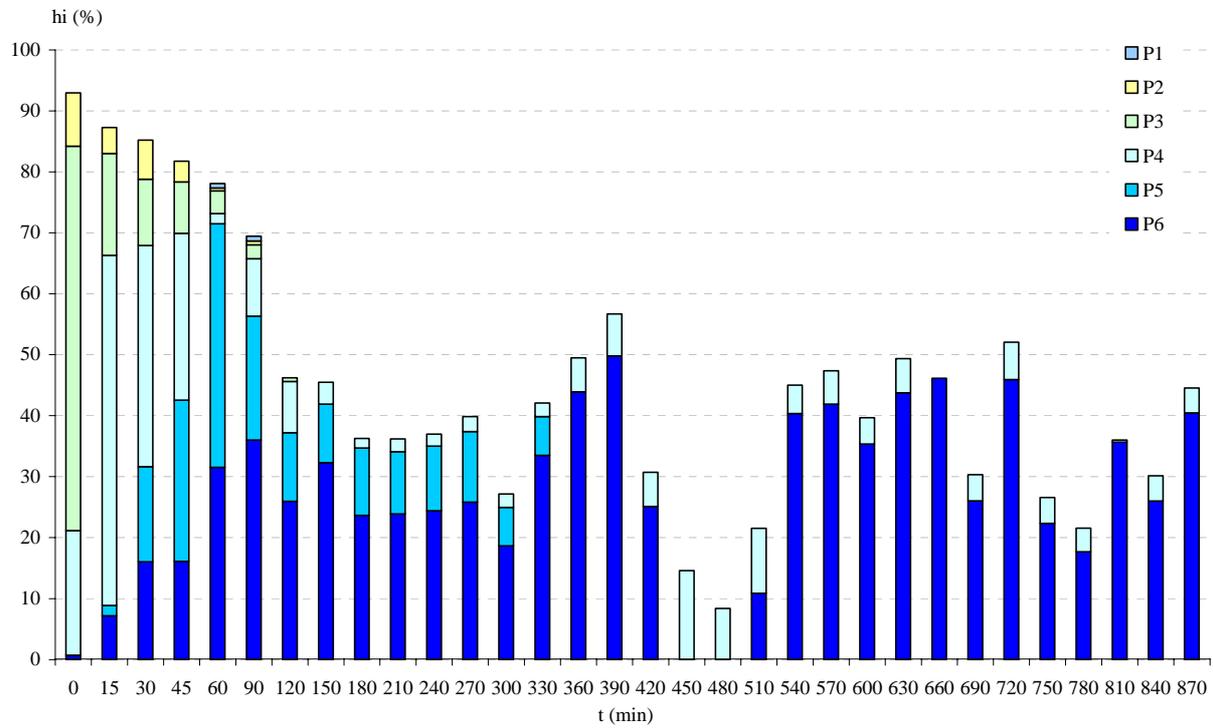
## Annexe B. 5

**Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations des mélanges au cours de leurs broyage dans le broyeur à boulets.**





**Figure B. 10 :** Evolution des modes des sous-populations du mélange obtenu à partir du PAV de coupe 80 - 100 µm et contenant 25 % massique en carbonate de calcium en fonction du temps de broyage.



**Figure B. 11 :** Evolution des fractions volumiques des différentes sous-populations en fonction du temps de broyage.

## Annexe B. 6

**Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations du PAV au cours de son broyage dans le broyeur à billes agité.**



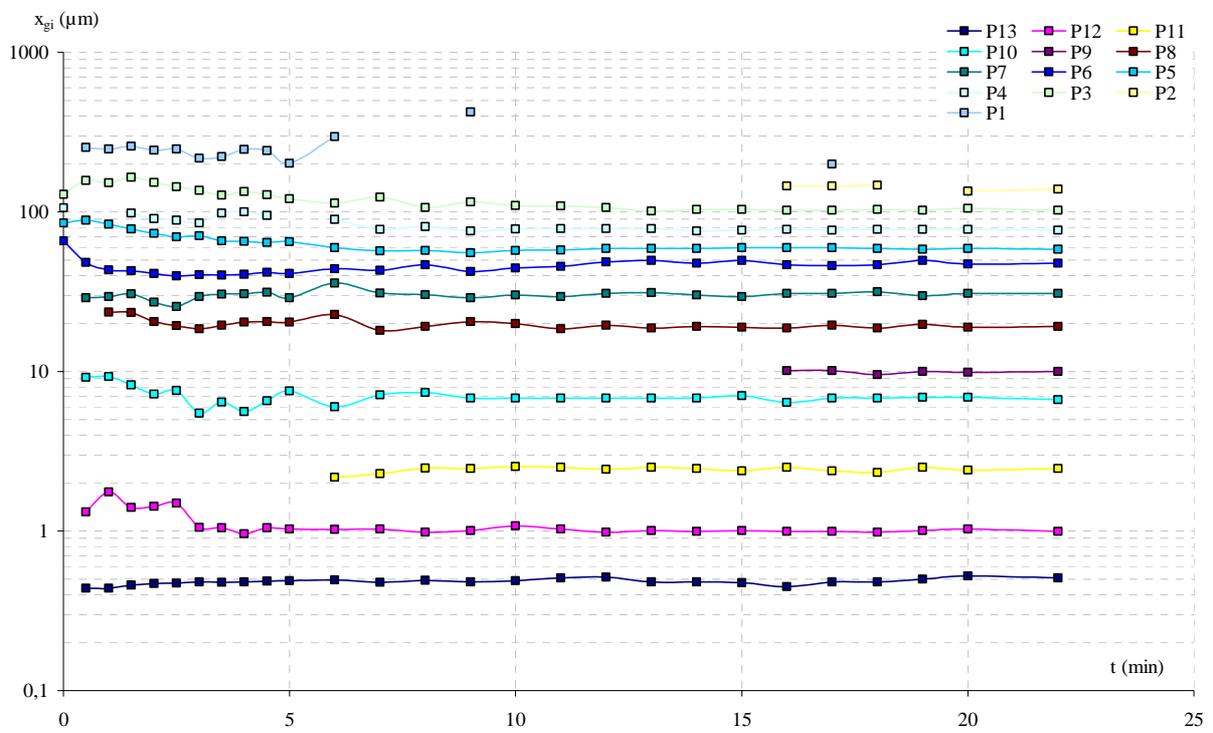
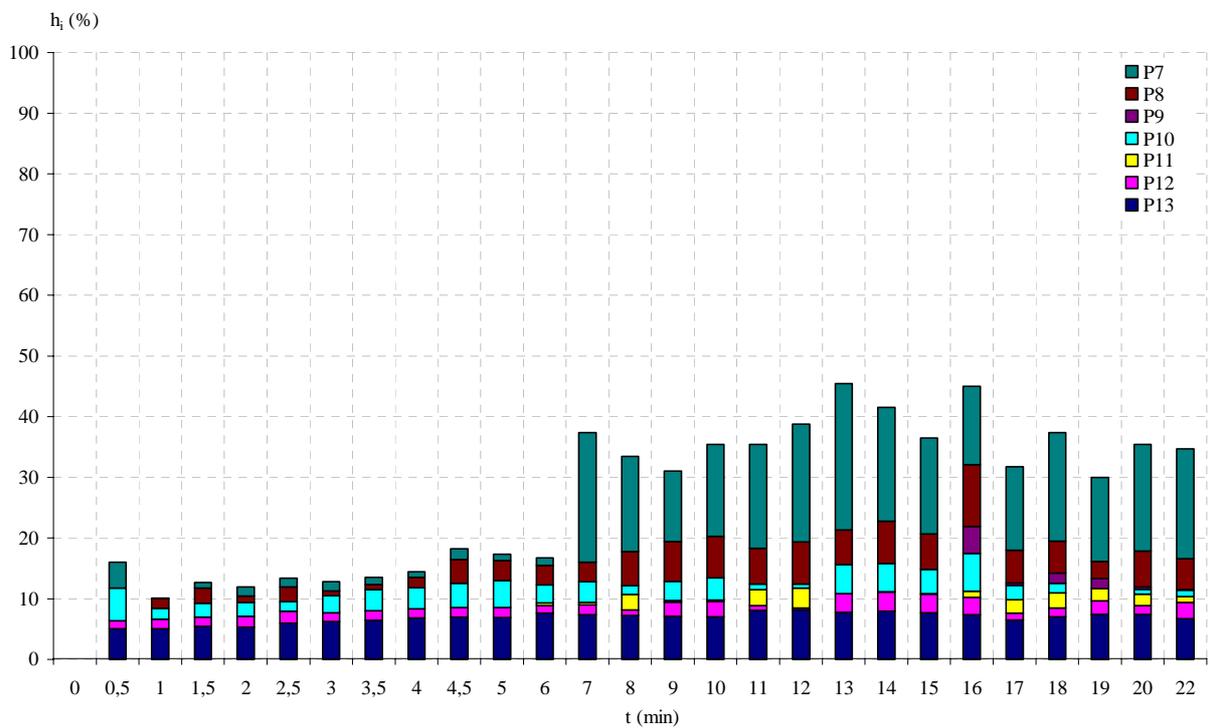
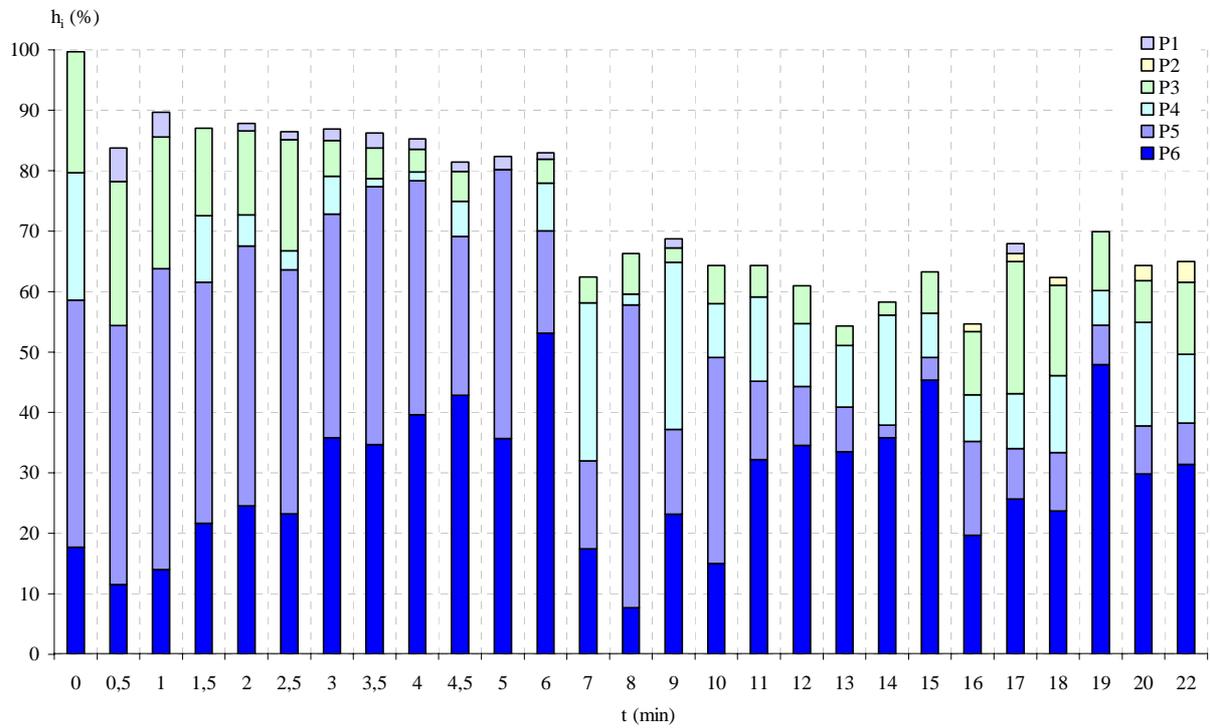


Figure B. 12 : Evolution des modes des sous-populations du PAV de coupe 80 - 100  $\mu\text{m}$  en fonction du temps de broyage.



**Figure B. 13 :** Evolution des fractions volumiques des différentes sous-populations en fonction du temps de broyage.

## Annexe B. 7

**Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations de la calcite au cours de son broyage dans le broyeur à billes agité.**



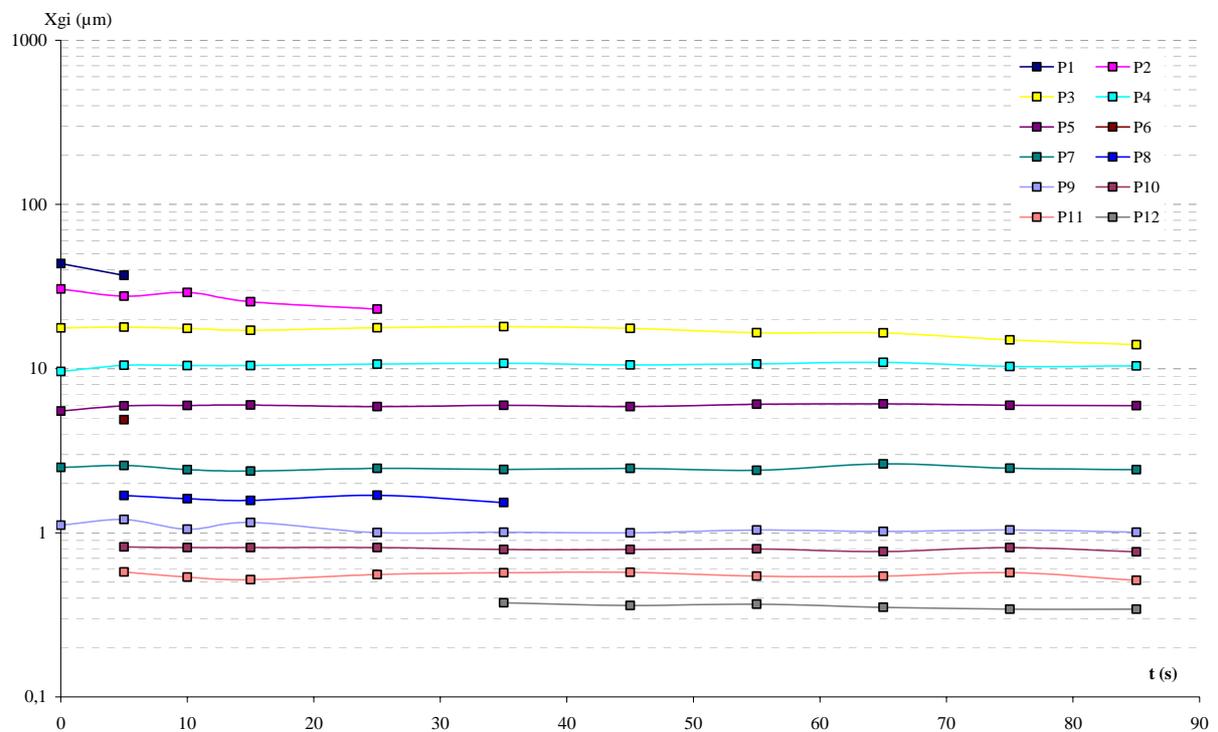


Figure B. 14 : Evolution des modes des sous-populations du carbonate de calcium en fonction du temps de broyage.

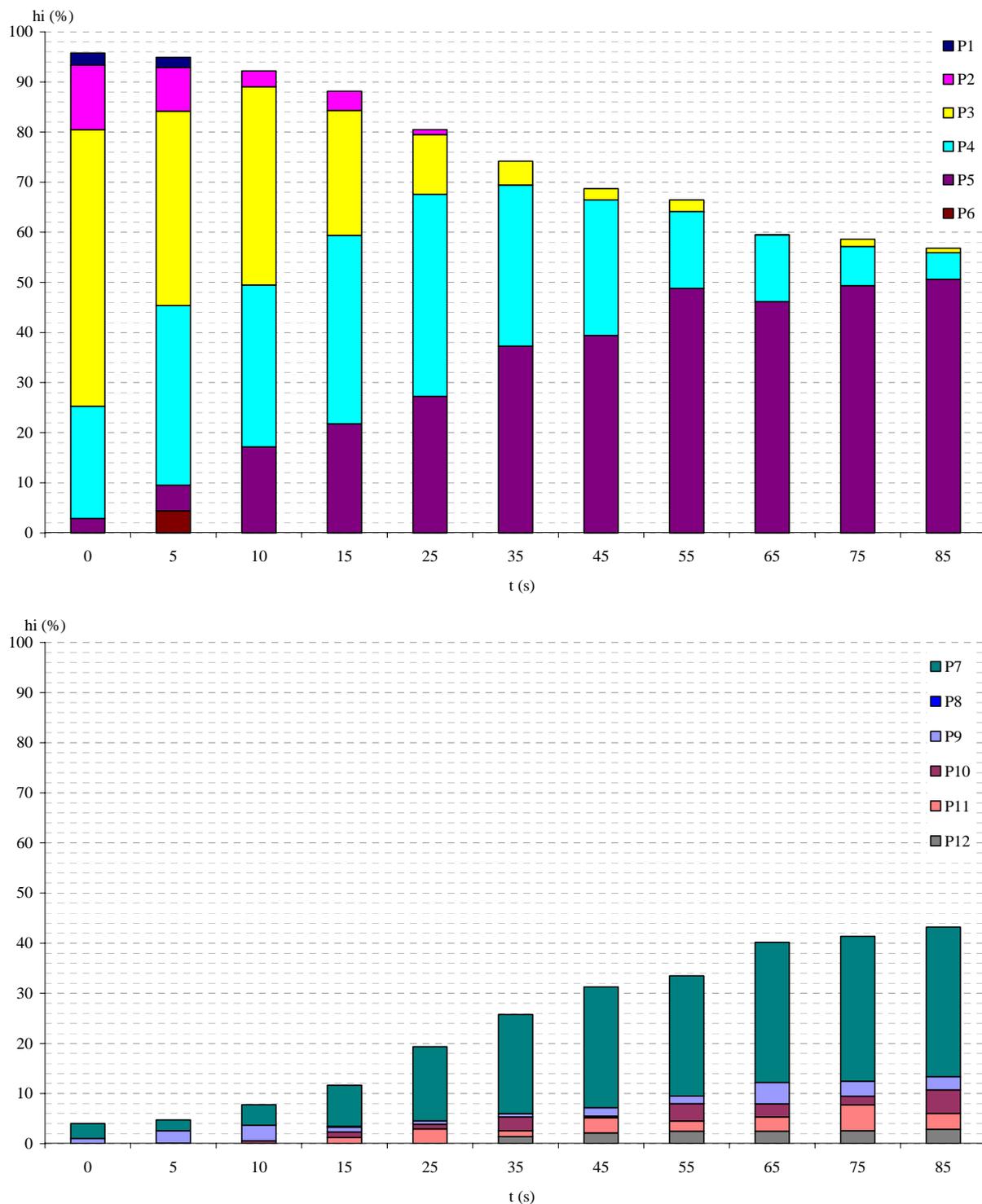
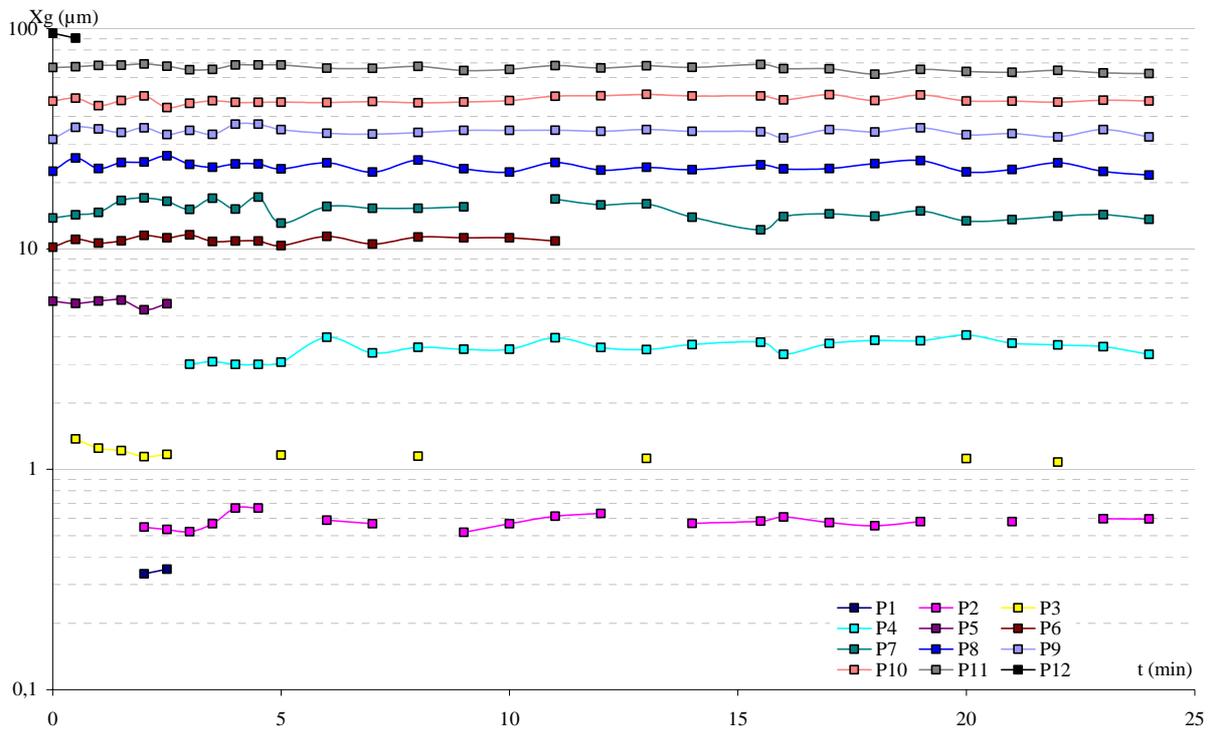


Figure B. 15 : Evolution des fractions volumiques des différentes sous-populations en fonction du temps de broyage.

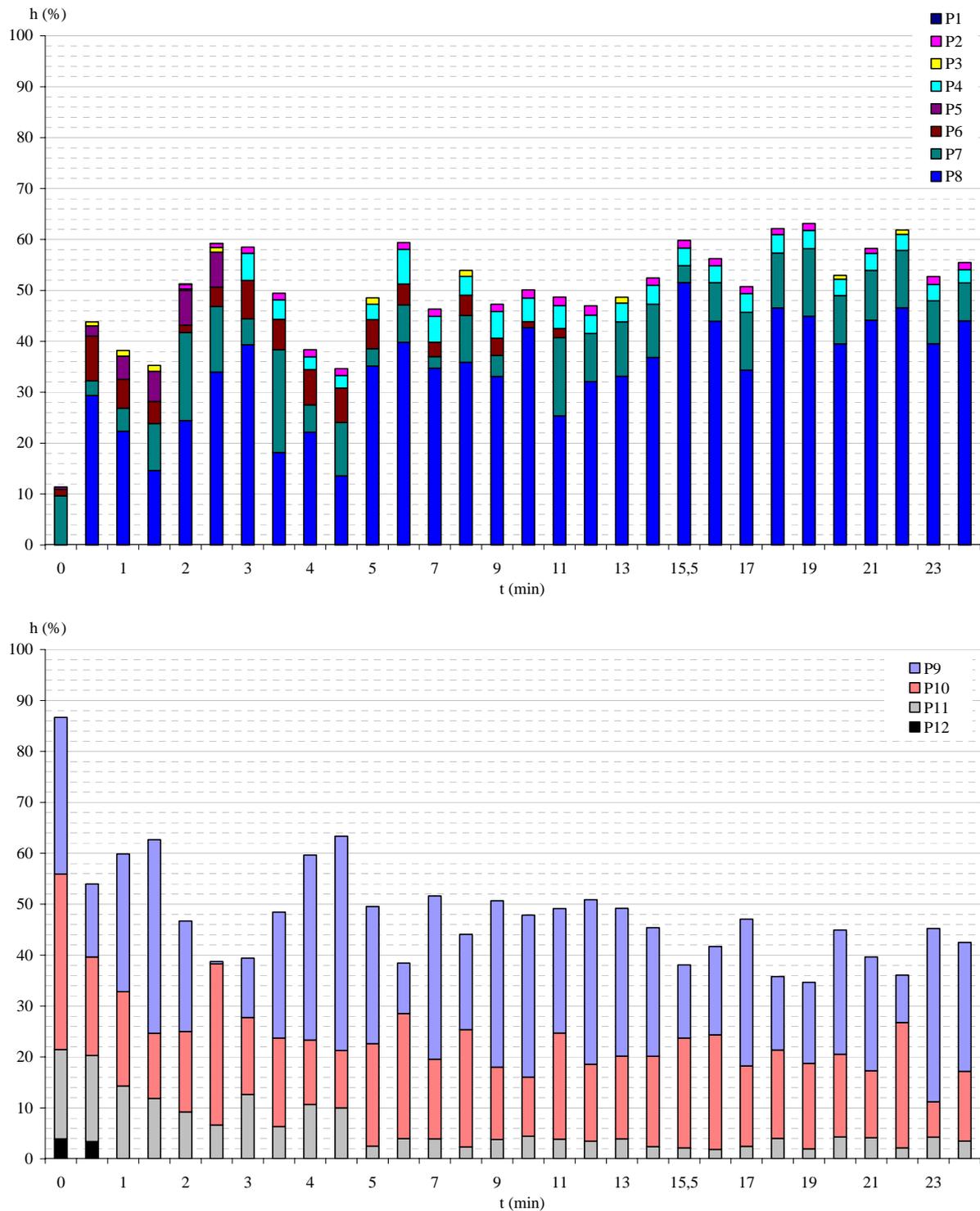
## Annexe B. 8

**Evolution des modes et des fractions volumiques des sous populations du mélange au cours de son broyage dans le broyeur à billes agité.**





**Figure B. 16 :** Evolution des modes des différentes sous-populations au cours du broyage d'un mélange contenant 25% mass. de  $\text{CaCO}_3$  dans le broyeur à billes agité.

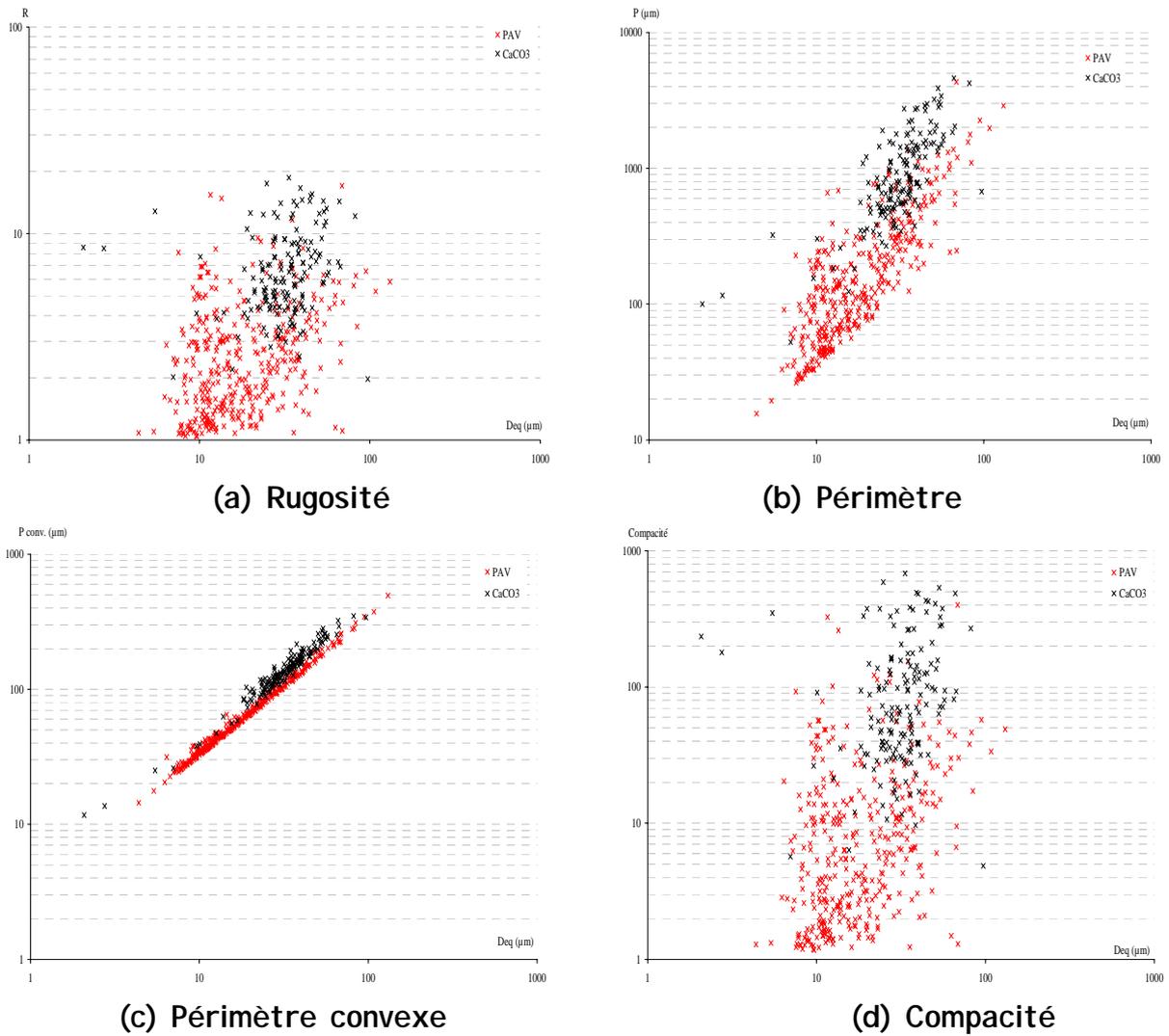


**Figure B. 17:** Evolution des fractions volumiques des différentes sous-populations au cours du broyage du mélange dans le broyeur à billes agité.

## Annexe B. 9

**Evolution des différents paramètres descripteurs de la morphologie pour les particules de PAV et de CaCO<sub>3</sub> non broyées.**





**Figure B. 18 :** Evolution de différents paramètres descripteurs morphologiques en fonction du diamètre équivalent des particules de PAV et de  $\text{CaCO}_3$  non broyées.



## Annexe B. 10

**Déconvolution des différentes familles de particules du mélange pour différents temps de co-broyage.**



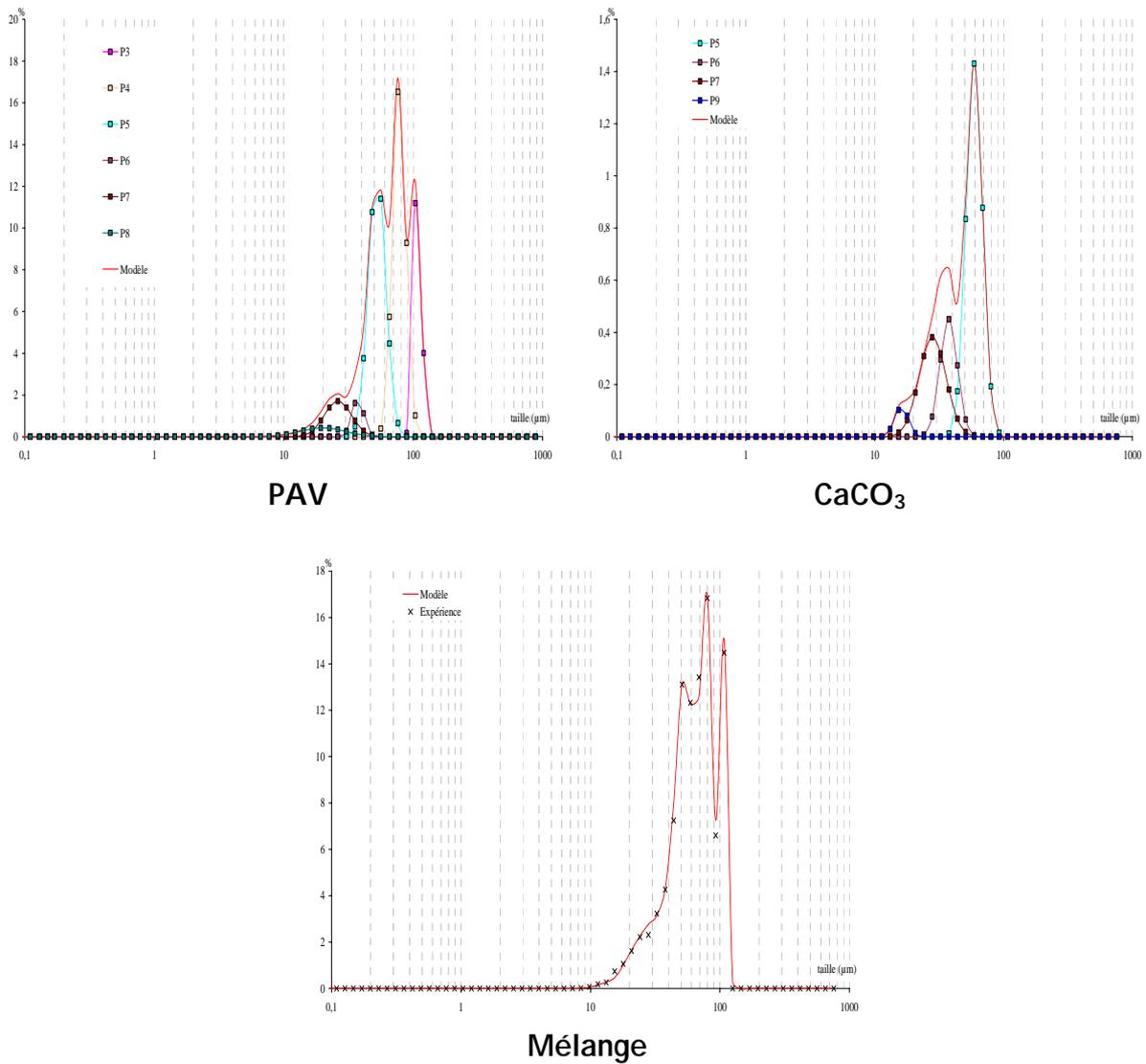


Figure B. 19 : Evolution des distributions de tailles modélisée par le logiciel ORIGIN pour le mélange initial.

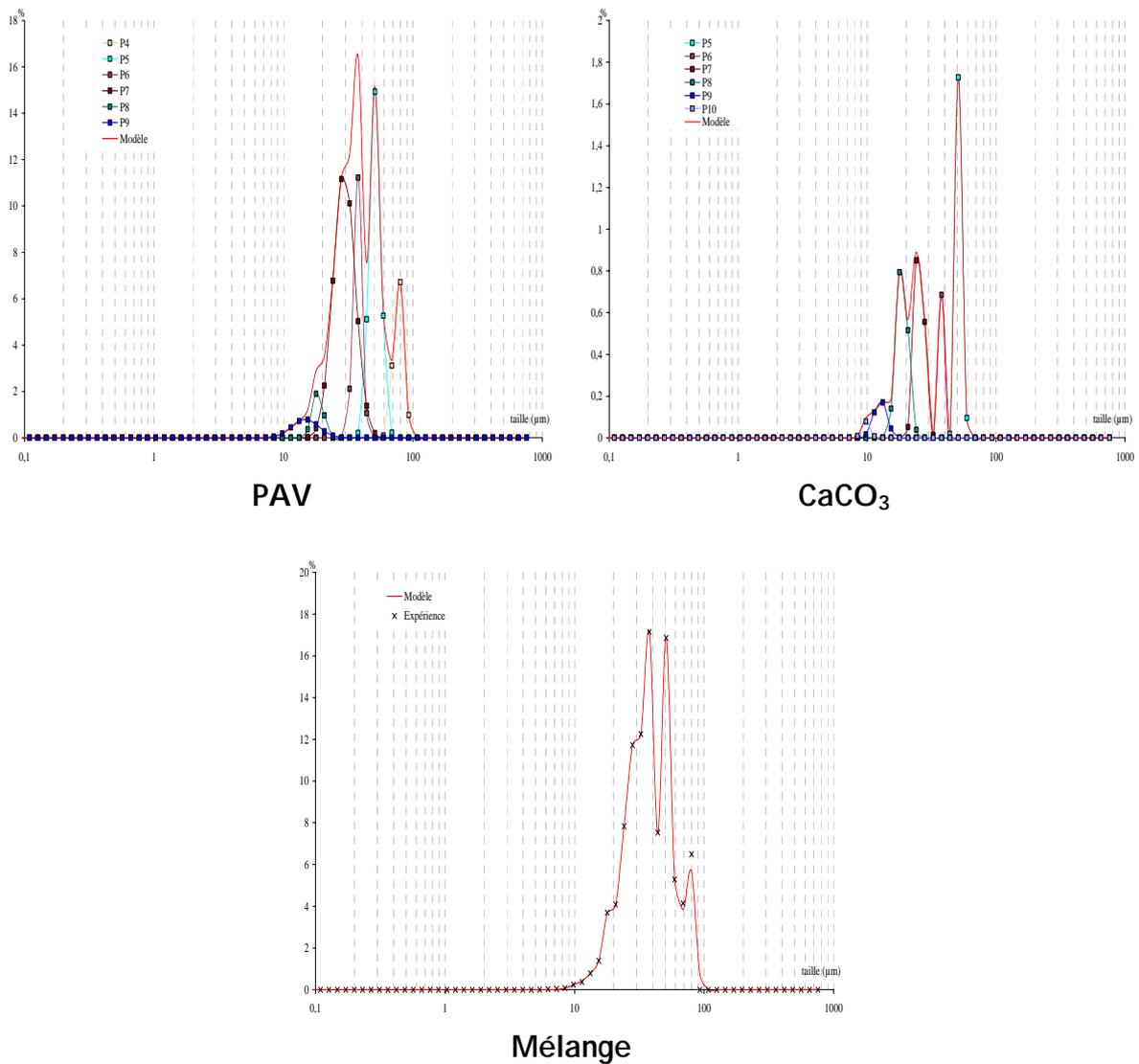


Figure B. 20 : Evolution des distributions de tailles modélisée par le logiciel ORIGIN pour un temps de broyage égal à 15 minutes.

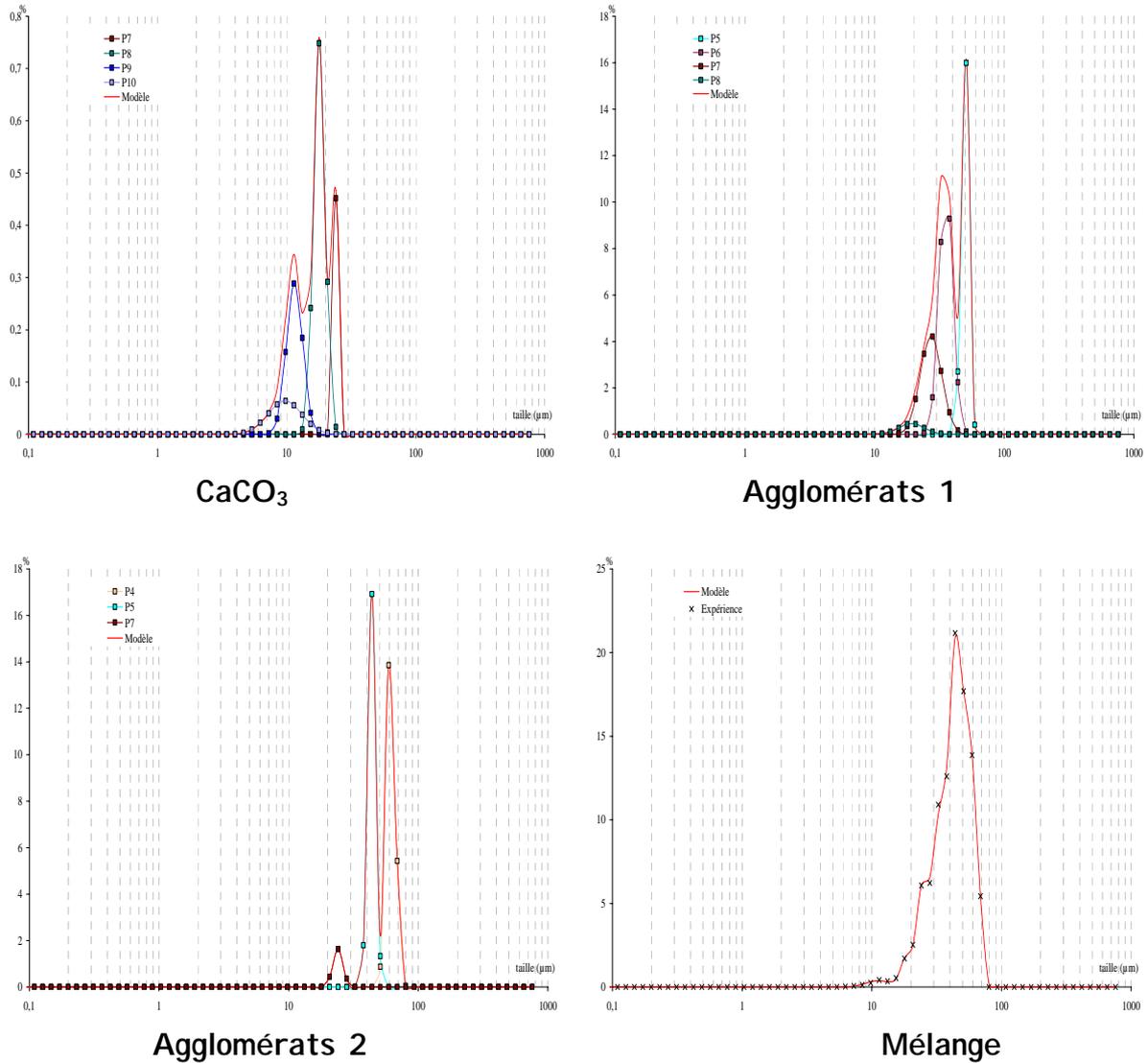


Figure B. 21 : Evolution des distributions de tailles modélisée par le logiciel ORIGIN pour un temps de broyage égal à 90 minutes.

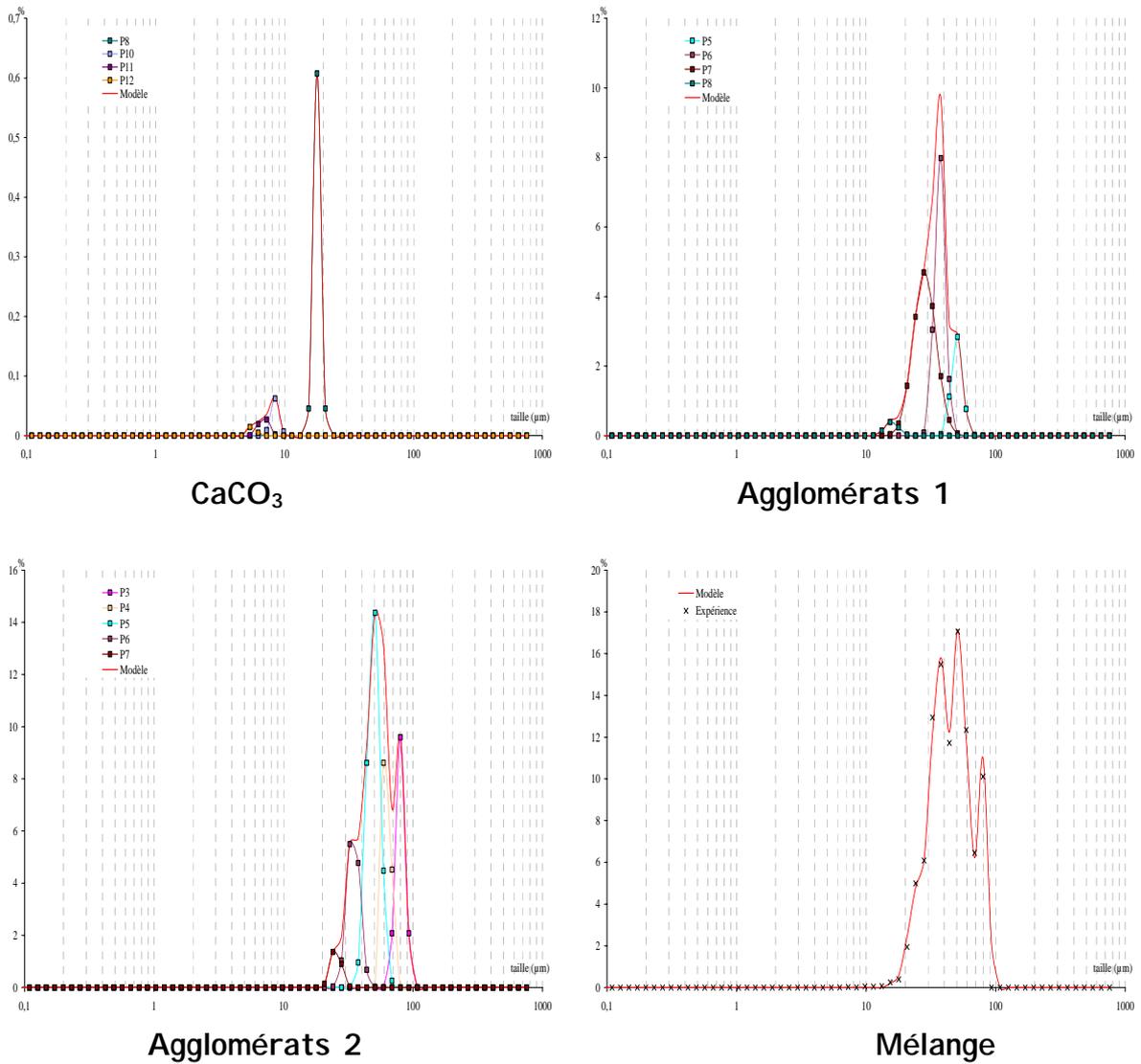


Figure B. 22 : Evolution des distributions de tailles modélisée par le logiciel ORIGIN pour un temps de broyage égal à 240 minutes.

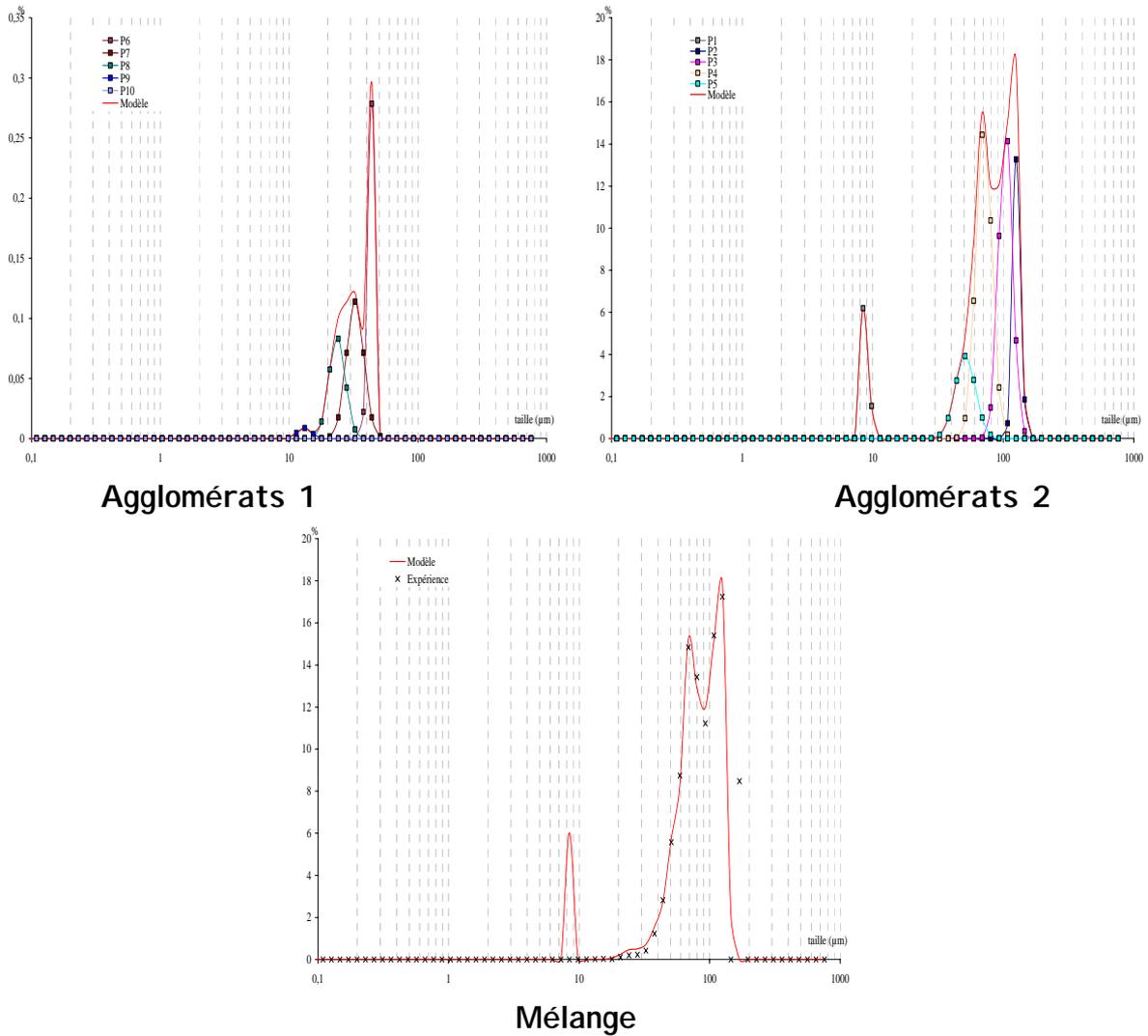


Figure B. 23 : Evolution des distributions de tailles modélisée par le logiciel ORIGIN pour un temps de broyage égal à 360 minutes.

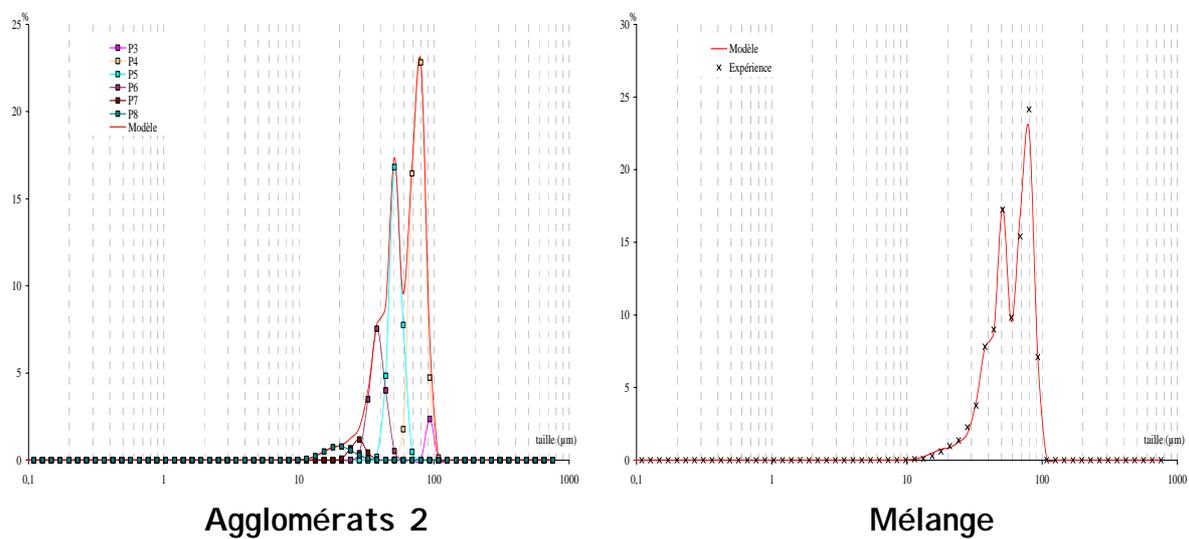
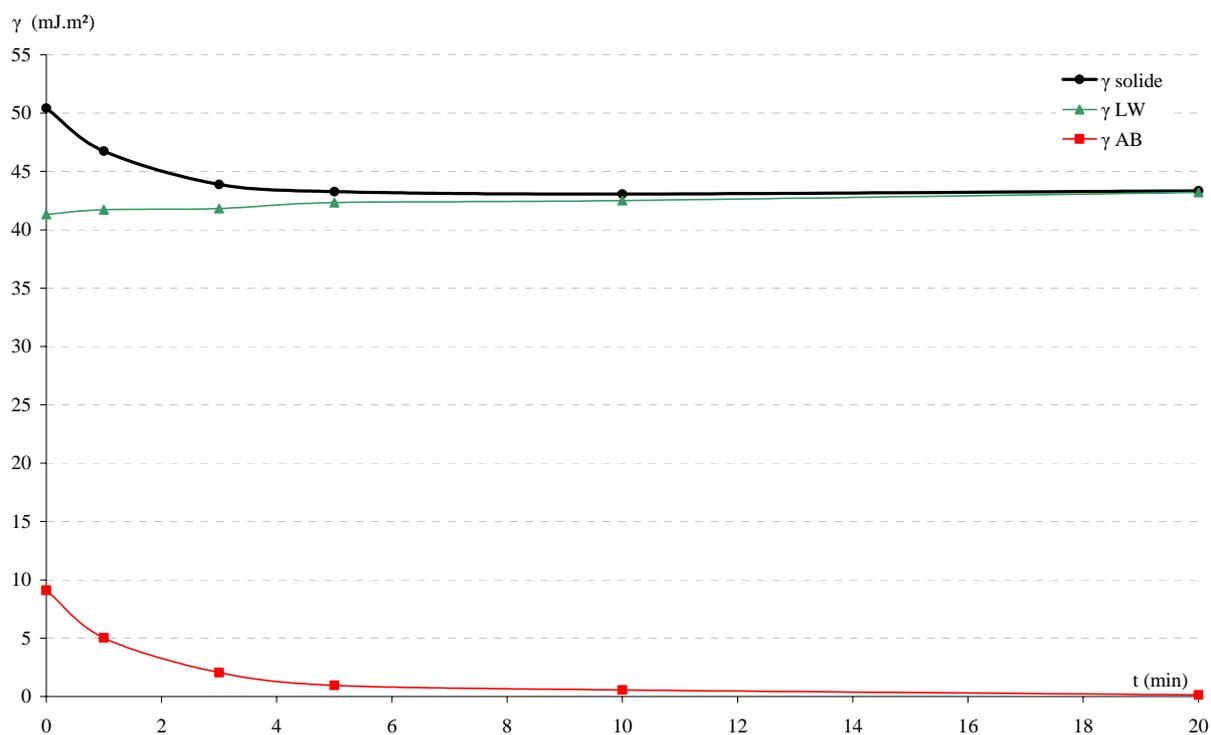


Figure B. 24 : Evolution des distributions de tailles modélisée par le logiciel ORIGIN pour un temps de broyage égal à 645 minutes.

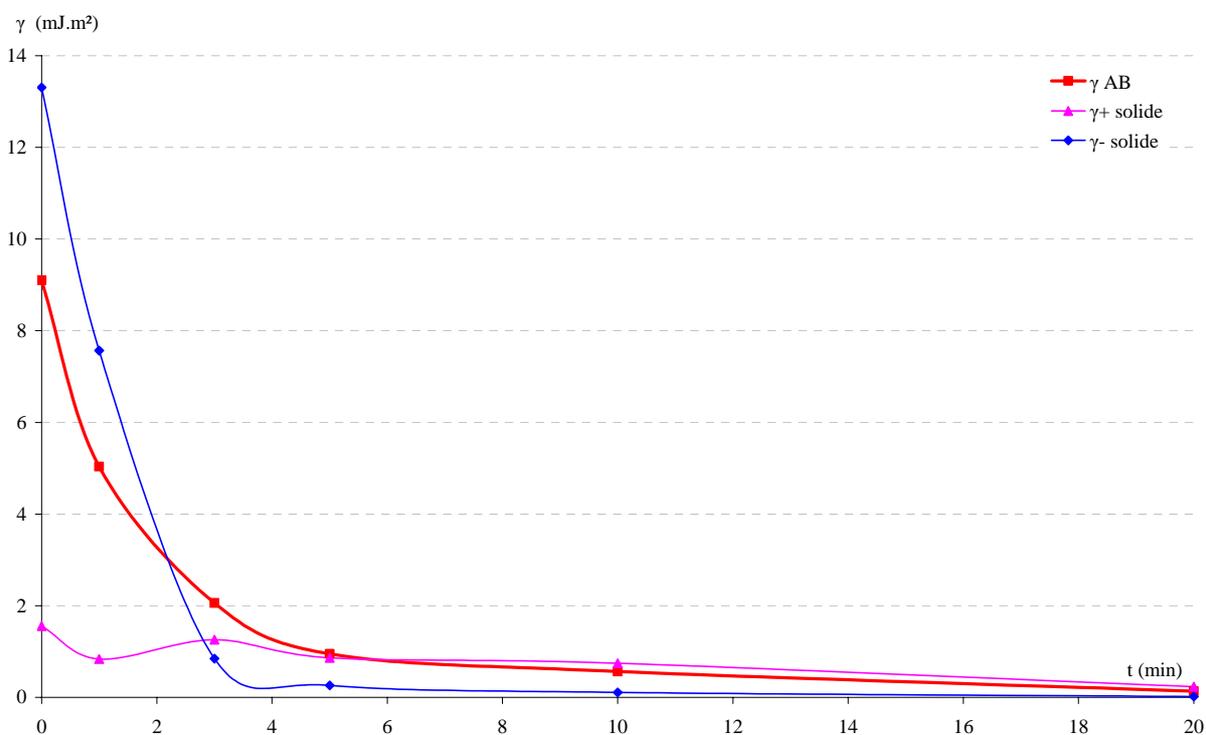
# **Annexe C. 1**

**Evolution des énergies de surface du PAV au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.**





**Figure C. 1 :** Evolution de l'énergie totale et de ces composantes pour le PAV au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.



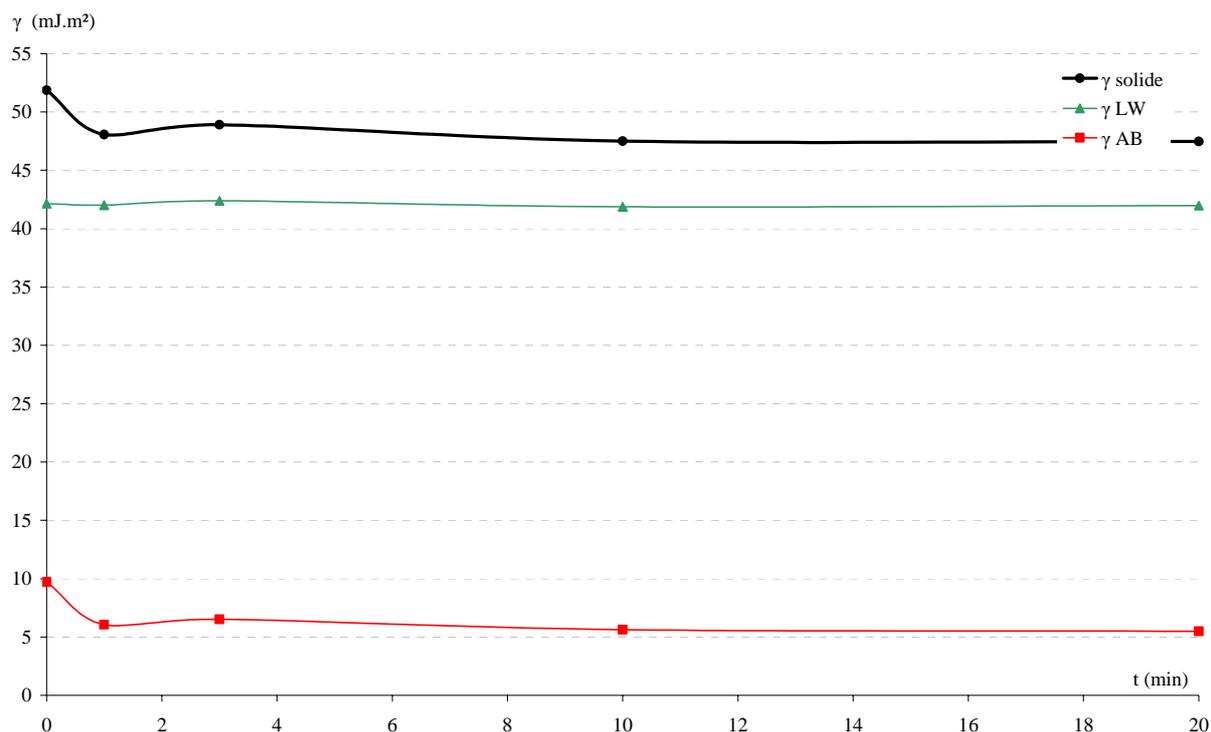
**Figure C. 2 :** Evolution de la composante polaire et de ces paramètres pour le PAV au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.



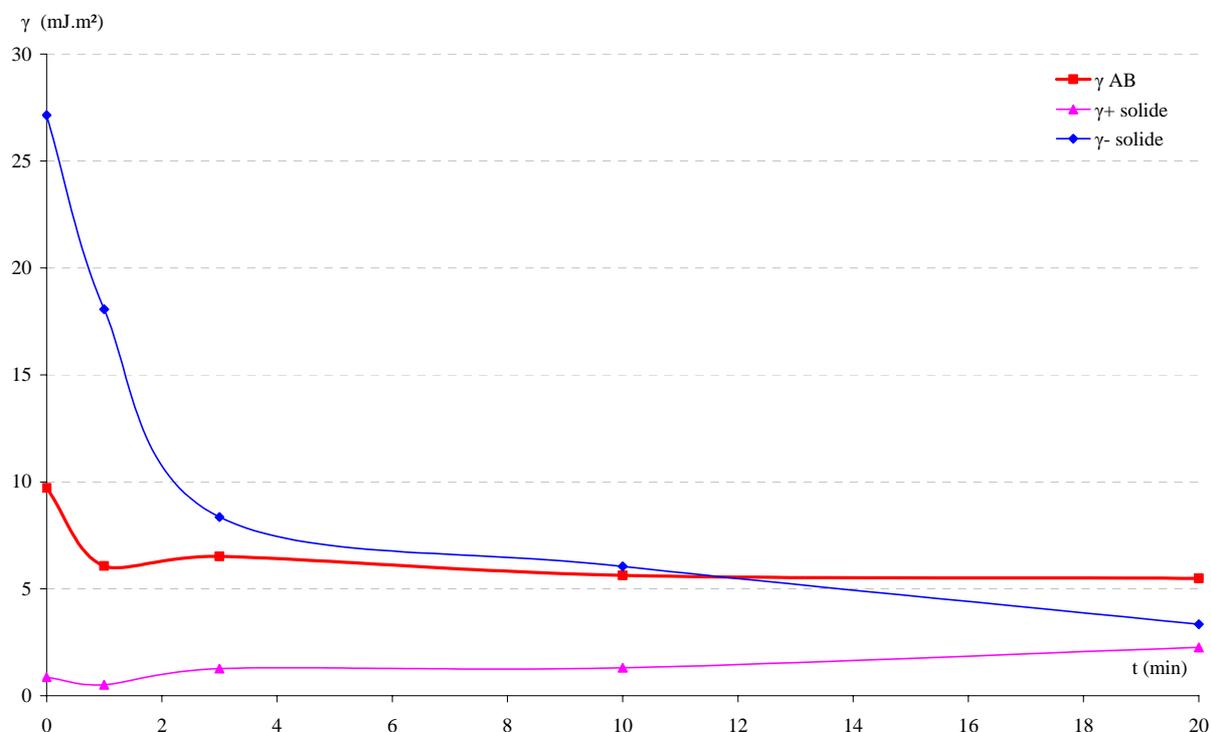
## **Annexe C. 2**

**Evolution des énergies de surface du mélange au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.**





**Figure C. 3 :** Evolution de l'énergie totale et de ces composantes pour le mélange au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.



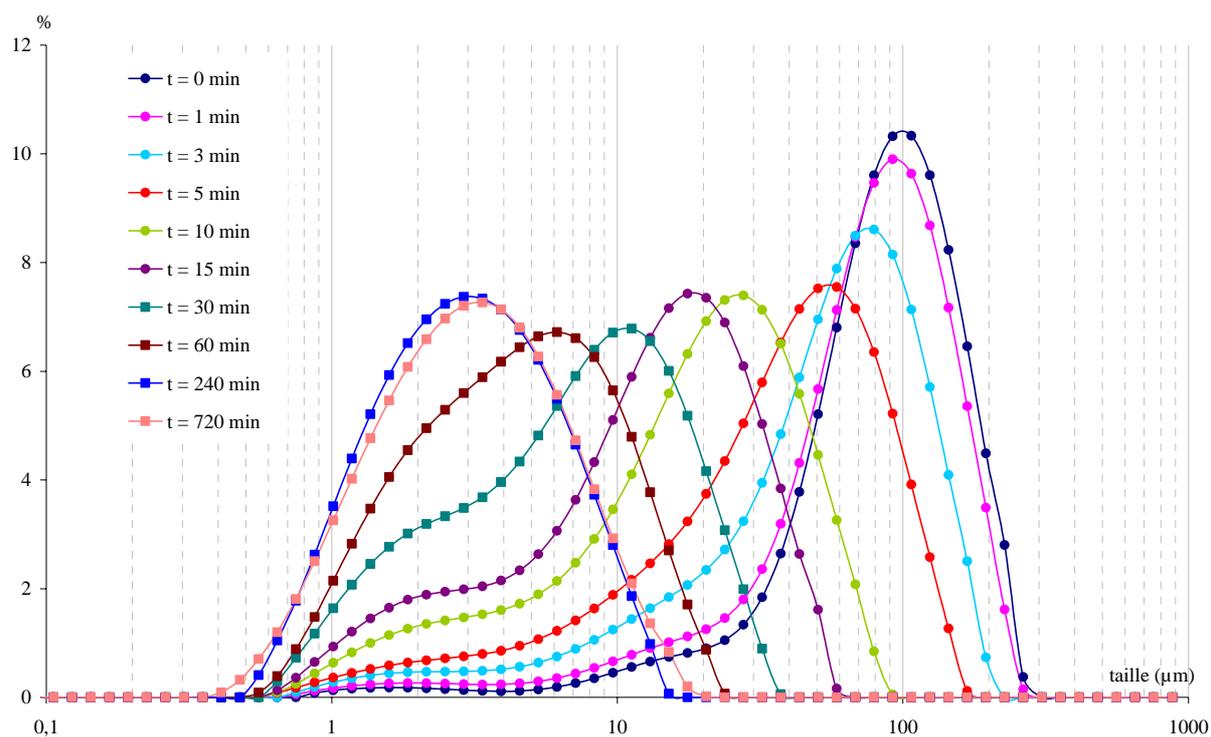
**Figure C. 4 :** Evolution de la composante polaire et de ces paramètres pour le mélange au cours du broyage dans le broyeur à billes agité.



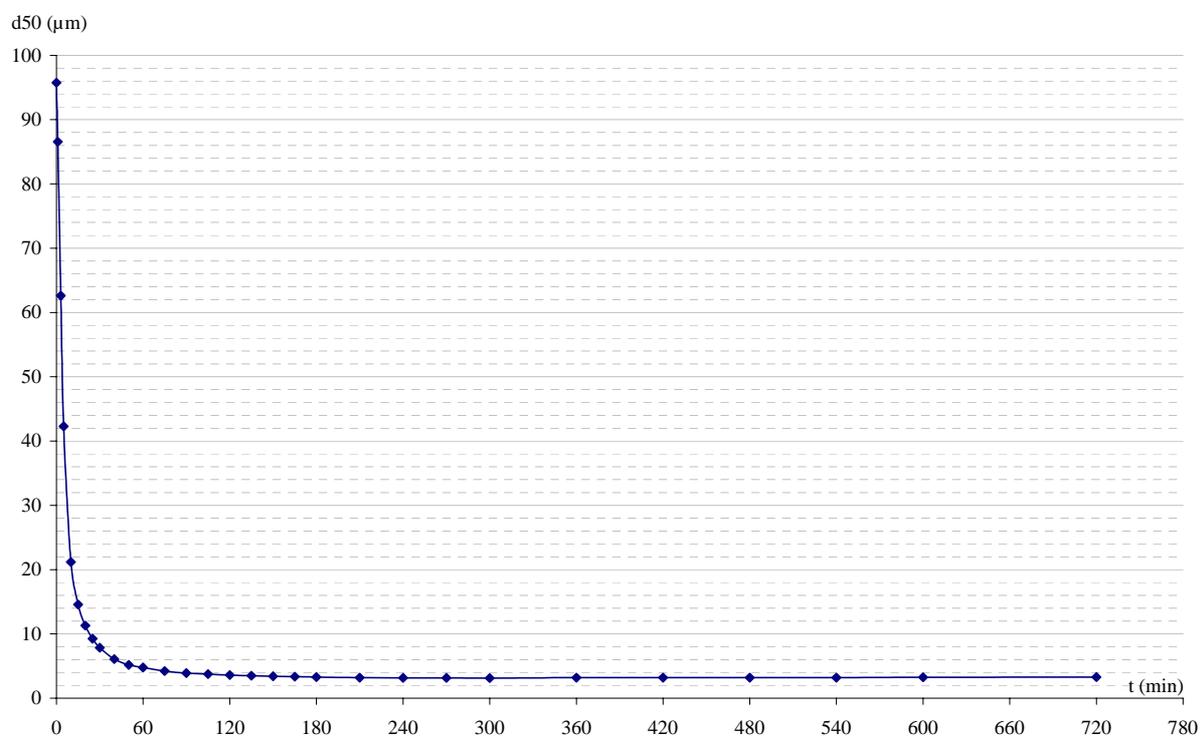
## Annexe C. 3

**Evolution de la taille des particules de silice  
au cours du broyage.**





**Figure C. 5 :** Evolution de la distribution granulométrique des particules de silice au cours du broyage.



**Figure C. 6 :** Evolution du diamètre moyen des particules de silice au cours du broyage.



# Annexe D.1

**Evolution des fractions volumiques des  
sous-populations du mélange PAV - NT**



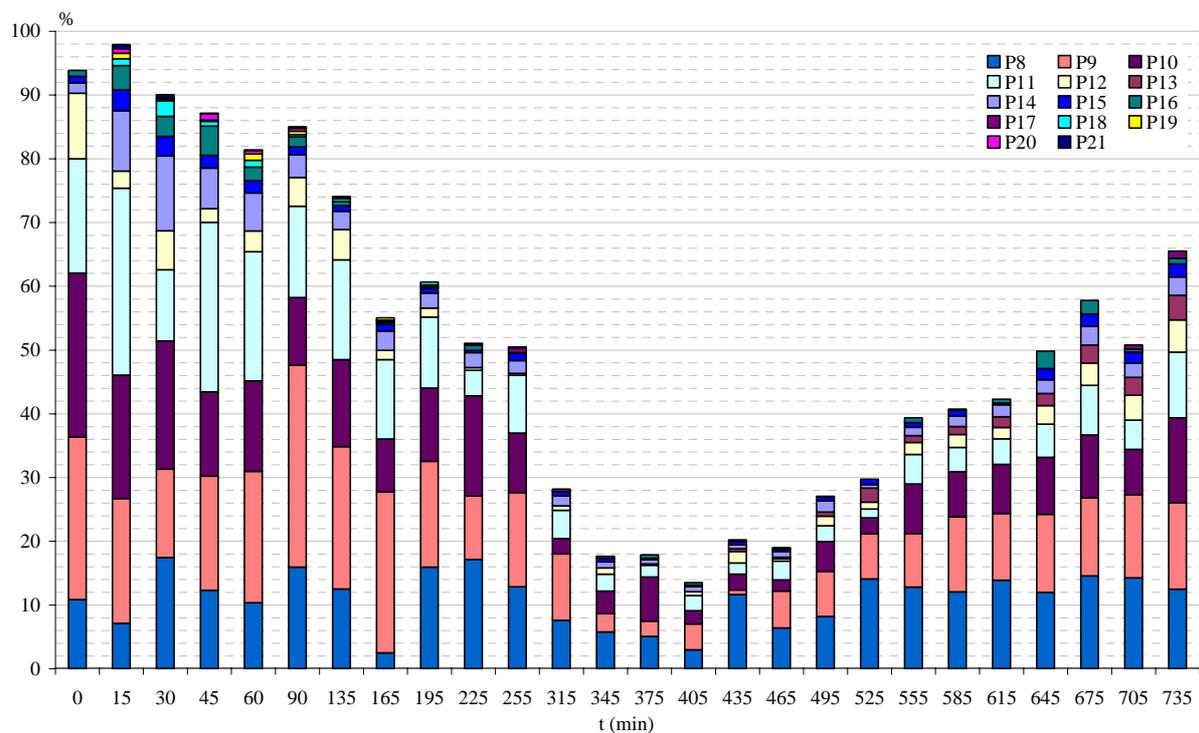
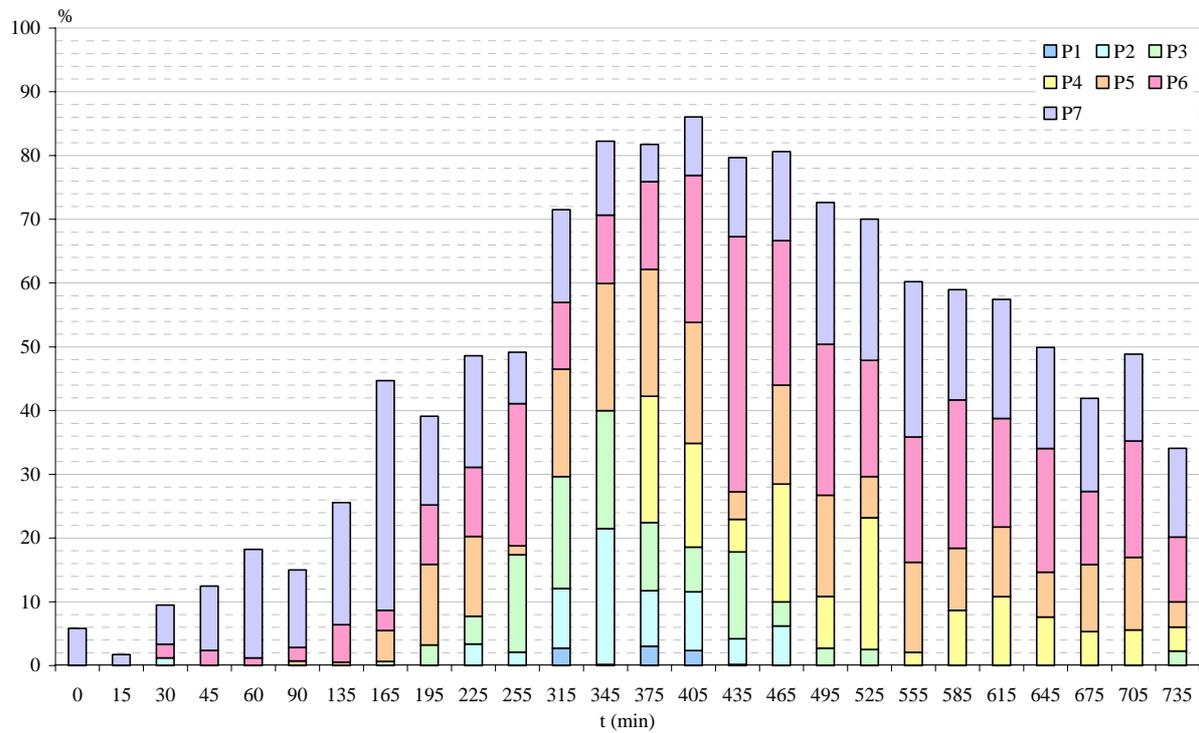


Figure D. 1 : Evolution des fractions massiques de chaque sous populations en fonction du temps de broyage.



# **Annexe D.2**

## **Diagramme Fer - Carbone**



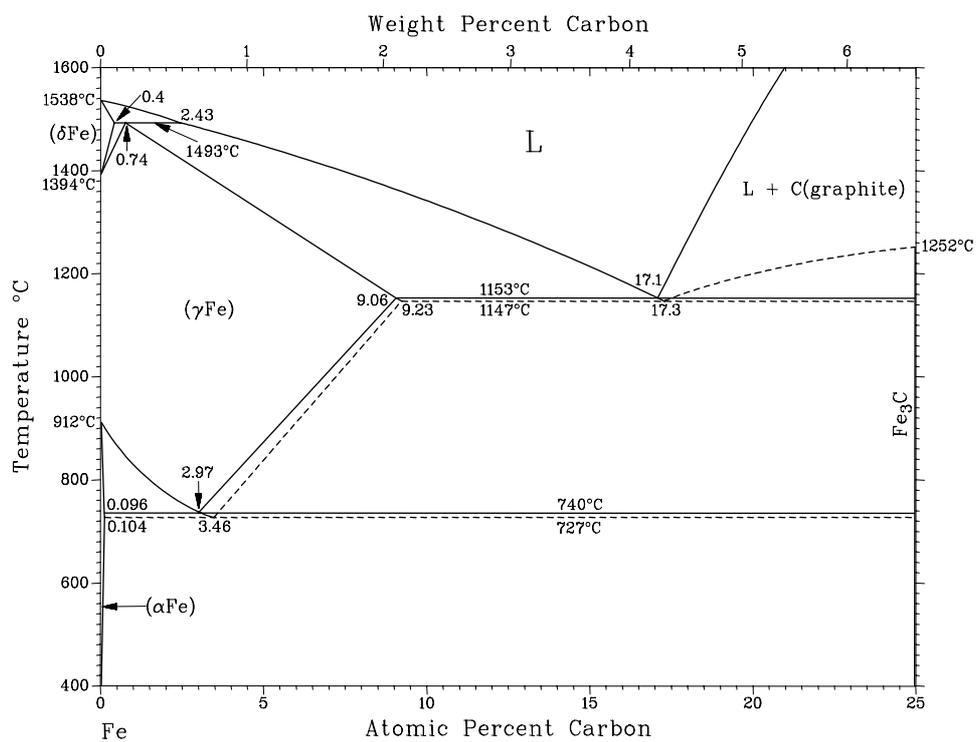


Figure D. 2 : Diagramme Fer-Carbone.



## **Annexe D.3**

**Evolution de la relaxation en fonction de la température pour le mélange contenant 20 % mass. de nanotubes de carbone.**



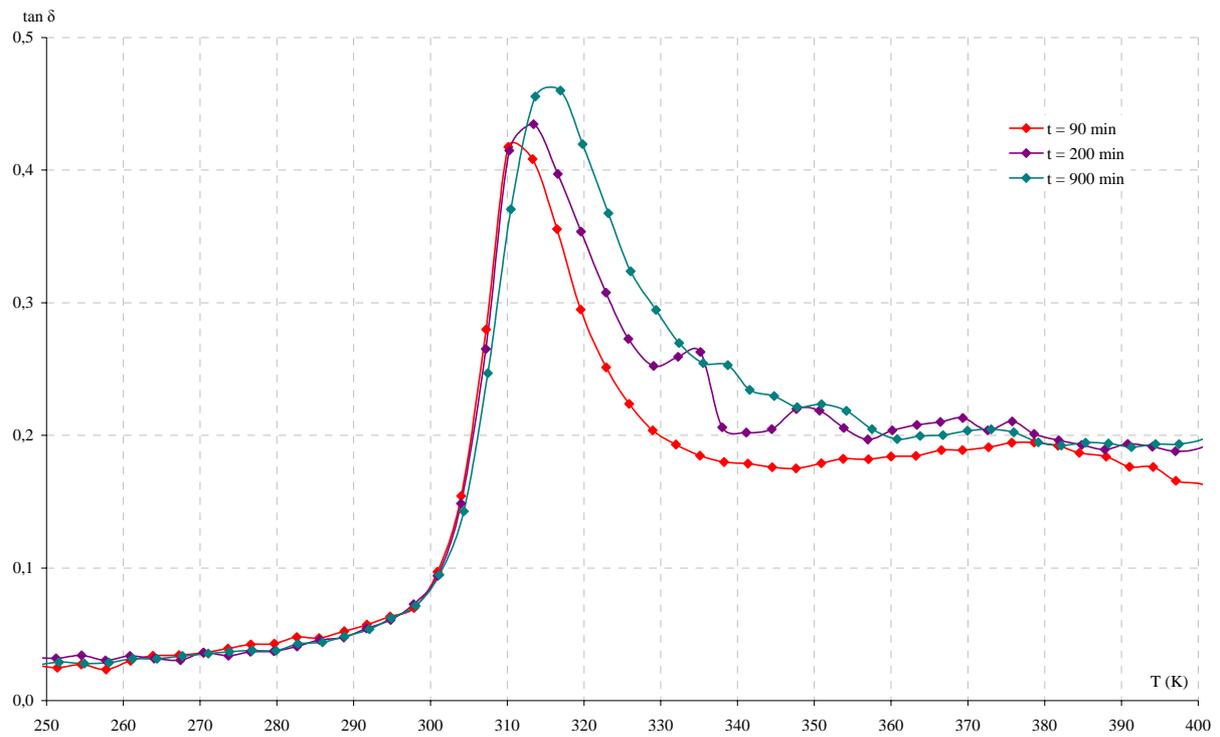


Figure D. 3 : Evolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour différents temps de co-broyage du mélange contenant 20 % mass. de nanotubes de carbone.





## RESUME :

Cette étude est relative à la synthèse de matériaux composites par co-broyage dans des broyeurs à corps broyants fonctionnant en voie sèche.

L'étude a été menée sur un système de produits modèles : une matrice polymère semi-cristalline (le poly (acétate de vinyle)) et une charge minérale (le carbonate de calcium).

Les mécanismes de fragmentation et d'agglomération des produits broyés séparément puis ensemble ont été étudiés. La cinétique de synthèse du matériau composite a été identifiée. L'évolution, au cours du co-broyage, de la distribution granulométrique de chaque famille de particules a été modélisée par une combinaison de lois statistiques.

Les propriétés mécaniques des matériaux composites obtenus par co-broyage ont été caractérisées. Le module de conservation a été multiplié par 3,5 par rapport au polymère seul.

Le co-broyage permet de diminuer la taille de la charge et d'obtenir une meilleure dispersion dans la matrice, évitant la présence d'agglomérats qui provoquent des points de ruptures préférentiels. Les phénomènes responsables de l'agglomération des particules ont été identifiés. Des nanotubes de carbone ont été introduits dans la matrice et ont amélioré les propriétés mécaniques et électriques.

---

## ABSTRACT :

This study presents the results obtained on co-grinding polymeric material (poly (vinyl acetate)) with mineral filler (calcium carbonate) in two different balls mills. The granulometric behaviour of the two separately ground products was characterised. Fragmentation and agglomeration mechanisms during co-grinding were identified. Grinding kinetics have been modelled using log-normal statistic laws.

Another methodology based on particle morphology has been developed and allows to model finely co-grinding kinetics.

Composite mechanical properties have been evaluated, the Young's modulus was multiplied by 3.5 compared to the polymer. In fact, co-grinding allows reducing filler size and well dispersing it in the matrix.

Then, carbon nanotubes were incorporated in the polymeric matrix and the evolutions of mechanical and electrical properties during co-grinding have been studied.