



**HAL**  
open science

## Mélanges de polymères chargés de nano-particules de silice : Etude et caractérisation mécanique

Lama Elias, Frédéric Lebon, Frédéric Mazerolle

► **To cite this version:**

Lama Elias, Frédéric Lebon, Frédéric Mazerolle. Mélanges de polymères chargés de nano-particules de silice : Etude et caractérisation mécanique. XIXe Congrès Français de Mécanique, Aug 2009, Marseille, France. hal-00459678

**HAL Id: hal-00459678**

**<https://hal.science/hal-00459678>**

Submitted on 14 Jul 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Mélanges de polymères chargés de nano-particules de silice : Etude et caractérisation mécanique

L. Elias, F. Lebon, F. Mazerolle

Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique, UPR 70531, Chemin de Joseph-Aiguier  
13402 Marseille Cedex 20

## Résumé :

*Au cours des dernières années, les polymères composites ont suscité un très vif intérêt. La compréhension des mécanismes moléculaires impliqués dans le phénomène de renforcement des polymères, a conduit à la recherche de nouveaux matériaux à propriétés mécaniques données, obtenus en jouant, à l'échelle nanométrique, sur l'interface polymère-charge. Les matériaux chargés de nanoparticules de silice présentent des propriétés mécaniques et thermiques qui sont, en général, nettement améliorées par rapport au polymère pur. Un bon renforcement nécessite l'existence d'interactions entre les phases organique et inorganique. D'autre part, le facteur de forme des particules (longueur/largeur) affecte les propriétés mécaniques du composite. Bien que des charges sphériques de silice aient été largement exploitées pour renforcer des polymères et essentiellement des mélanges de polymères immiscibles, ces charges jouent un rôle important sur les propriétés morphologiques et mécaniques. Ce travail présente les résultats expérimentaux obtenus avec différents types de mélanges (polypropylène/polystyrène PP/PS) et (Polypropylène/Ethylène acétate de vinyle PP/EVA) et pour différents types de charges (silice hydrophile et hydrophobe).*

**Mots clefs :** nanoparticules de silice, mélanges immiscibles, propriétés mécaniques

## 1 Introduction

Il est maintenant bien connu que l'adjonction de nano particules minérales dans des matériaux polymères a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques de ces derniers. Les études antérieurement menées au Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique ont clairement mis en évidence le rôle joué par l'interface polymère-charge et par les aspects de formes des particules et de leur dispersion [1, 2]. Un bon renforcement nécessite une interaction entre les sites actifs présents à la surface des particules et certains groupements fonctionnels du polymère. D'autre part, une mauvaise dispersion limite le potentiel renforçant d'une charge donnée.

Nous présentons ici les résultats de caractérisations mécaniques relatifs à des mélanges polymères immiscibles dont les phases organiques sont constituées de polypropylène/polystyrène ou de polypropylène/Ethylène d'acétate de vinyle ; la phase inorganique étant quant à elle constituée, soit de nanoparticules de silice hydrophile soit de nanoparticules de silice hydrophobe. Les groupes silanols ou silioxane, à la surface des nano sphères de silice favorisent l'interaction entre les particules minérales et les chaînes de polymère [3, 4, 5].

## 2 Partie expérimentale

### 2.1 Matériaux

Différentes études visant à caractériser les propriétés mécaniques des mélanges ont été réalisées sur des nano-composites de (Polypropylène Polystyrène/Silice PP/PS/Si) et de (Polypropylène/Ethylène acétate de vinyle PP/EVA/Si). Différents types de charge ont été utilisés, la silice hydrophile Colloïdale HDK<sup>®</sup> N20, et la silice hydrophobe HDK<sup>®</sup> H20 fabriqués par Wacker. Les deux types de silice sont composés de particules sphériques dont le diamètre moyen est de 12 nm ; la surface de HDK<sup>®</sup> N20 a été modifiée afin de rendre les particules hydrophobes.

Ces composites ont été préparés en utilisant une mini-extrudeuse à bi-vis conique, puis des éprouvettes de

type H<sub>2</sub> ont été réalisées en utilisant une machine d'injection. Le tableau présente, les différentes caractéristiques des polymères utilisés :

Polymère	MFI	M <sub>w</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	η° (Pa.s)
PP	12	273 000	2500
PS	12	93500	1000
EVA 2803	3	53500	3100
EVA 28420	420	12000	100

Tableau 1- MFI, M<sub>w</sub> et η° de PP, PS, EVA03, EVA420 à 200°C

Dans le tableau ci-dessus, MFI désigne les valeurs indicatives de la fluidité du polymère, M<sub>w</sub> la masse molaire en poids (en g mol<sup>-1</sup>) et la viscosité newtonienne (en Pa.s) à 200°C.

## 2.2 Essais mécaniques

Des essais mécaniques en traction ont été réalisés sur des éprouvettes de PP/EVA vierges et chargées de nano particules de silice (hydrophile et hydrophobe), en utilisant une machine de traction (de marque MTS).



Fig-1 machine de traction

Les essais ont été effectués à la température ambiante. Il s'agit d'essais de traction en déplacement imposé, la vitesse de déplacement est de 120 mm/min.

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Morphologie de Mélanges PP/EVA/Si

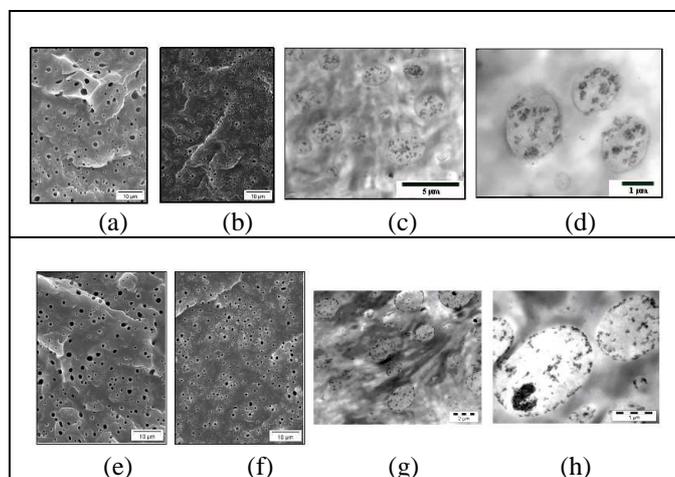


Fig. 2 – Morphologie de mélanges de PP/EVA03 [80/20]. a) mélange vierge, b) 3% silice hydrophile, c), d) images TEM montrent la localisation de la silice hydrophile dans les gouttelettes de EVA03 e) mélange vierge, f) image MEB montre la silice à l'interface de PP/EVA03, g) image TEM confirme la localisation de la silice hydrophobe à l'interface et dans la phase dispersée de EVA03, h) zoom de l'image g).

Dans ce paragraphe, on rappelle succinctement la morphologie des mélanges présentés ci-dessus, la figure 2 montre l'effet de nano particules de silice sur la morphologie du mélange PP/EVA03 [80/20]. En effet, la présence de particules de silice réduit de manière significative le phénomène de coalescence. Cette charge nanométrique a conduit également à une diminution remarquable de la taille de nodules d'EVA03 de l'ordre d'un facteur deux comme nous pouvons observer en comparant les clichés MEB a) et b), et e) et f) figure 2, autrement dit, l'incorporation de nano particules de silice diminue la taille des gouttelettes d'EVA et produit une distribution relativement uniforme de EVA dans la matrice de PP quelle que soit la polarité d'EVA et quelle que soit la nature chimique de la silice (hydrophile ou hydrophobe).

Les images de microscopie électronique à transmission montrent que la silice hydrophile tend à migrer vers la phase de EVA (image c, et d), par contre la silice hydrophobe se localise principalement à l'interface PP/EVA. Le comportement mécanique macroscopique des mélanges est lié à ce phénomène.

#### 3.2 Caractérisation mécanique de mélanges PP/EVA/Si



Fig. 3 – Essai de traction sur une éprouvette de PP/EVA03/Si N20 hydrophile

Numéro de l'essai	Module de Young PP/EVA Mpa	Limite d'élasticité PP/EVA GPa	Module de Young PP/EVA/Si Hydrophile GPa	Limite d'élasticité PP/EVA/Si Hydrophile GPa	Module de Young PP/EVA/Si Hydrophobe GPa	Limite d'élasticité PP/EVA/Si Hydrophobe GPa
1	105	220	145	236	155	230
2	103	215	158	233	150	228
3	109	222	150	230	154	230
4	109	220	155	229	150	231
5	110	220	158	236	153	230
Valeur moyenne	107	219	153	232	152	229

Tableau 2 – Module de Young et la limite d'élasticité de différents mélanges de PP/EVA vierges et chargés.

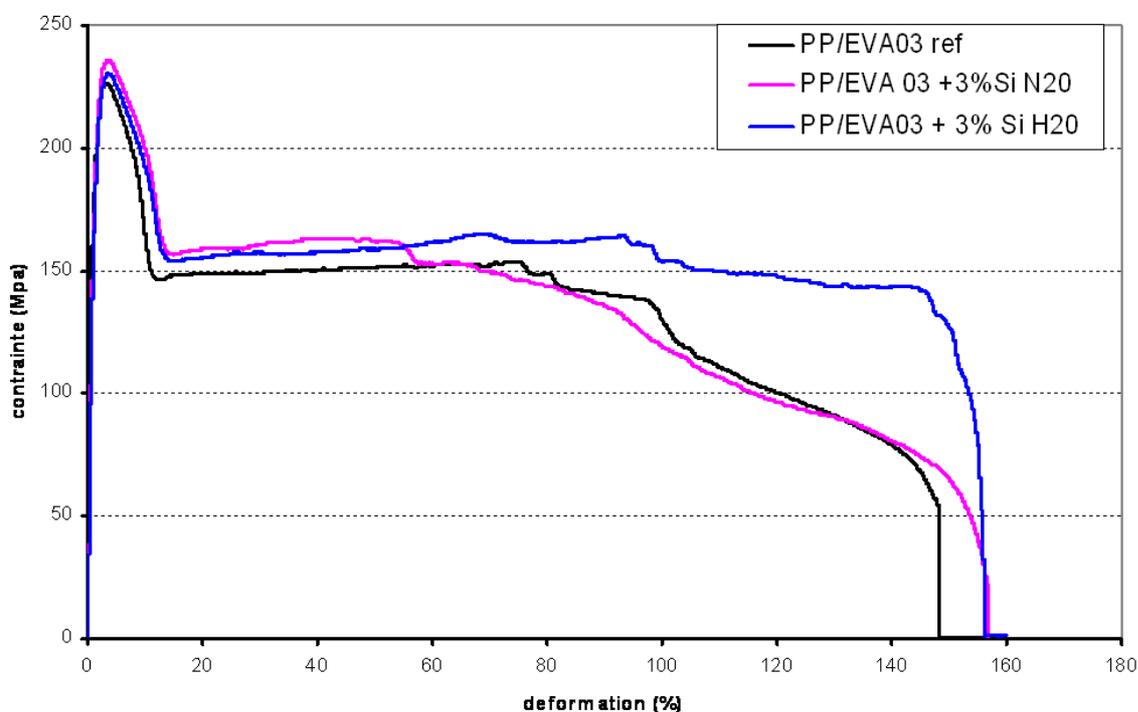


Fig. 4 – courbes de traction

La courbe contrainte déformation (figure 4) se décompose en quatre segments similaires pour les trois mélanges étudiés

- une première partie linéaire pour une déformation inférieure à % 15
- une deuxième, de type parabolique avec une contrainte maximale de l'ordre de 200 MPa et suivie d'une chute de contrainte jusqu'à 150 MPa
- une troisième, de type plateau, éventuellement descendant
- une quatrième, avec une chute brutale de la contrainte jusqu'à rupture, pour une déformation de l'ordre de 800 %

On observe lors de la troisième partie, la phase adoucissante, l'apparition de micro-fissures au milieu de l'éprouvette ainsi que celle de petits filaments constitués de chaînes de polymère (figure 5). Ces

microfissures se développent au centre de l'éprouvette jusqu'à former deux fils qui se séparent au fur et à mesure de l'essai et ceci jusqu'à rupture.

Une première constatation est que le tableau 2 montre clairement une très nette augmentation du module de Young (dans les éprouvettes fabriquées à partir des mélanges chargés de silice hydrophile SiN20, et silice hydrophobe SiH20) de l'ordre de 50%.

La rigidité est donc fortement améliorée lorsque la dispersion de la charge se fait à l'échelle nanoscopique, c'est le cas dans les mélanges PP/EVA/SiH20 ou la localisation de la silice hydrophobe a eu lieu l'interface PP/EVA (figure 2, h et g).

Dans le cas de mélanges chargés de la silice hydrophobe, une déformation plastique assez importante a été constatée.

Une autre constatation est que la limite d'élasticité est légèrement affectée par la présence de nanoparticules. En particulier, on observe que dans le cas de silice hydrophobe, la limite élastique moyenne est augmentée de 4,5% et dans le cas de silice hydrophile de 7 %.

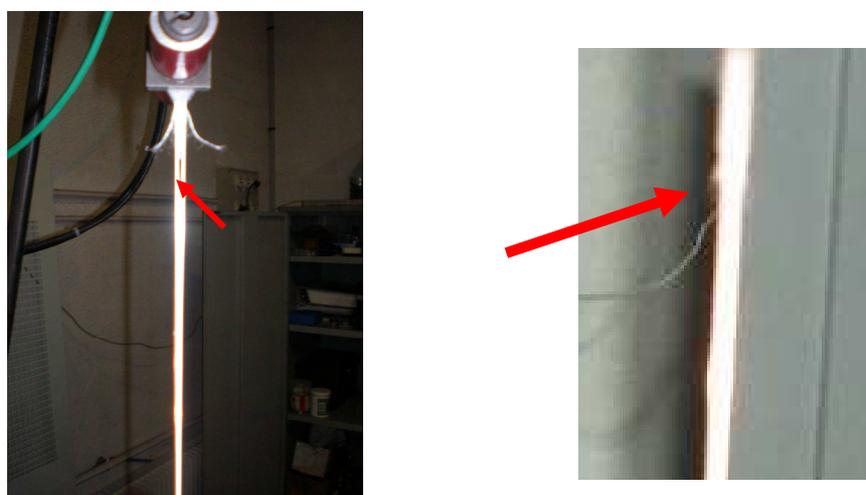


Fig. 5 – l'apparition de micro-fissures au milieu d'une éprouvette de PP/EVA03/Si N20 hydrophile

Remarque : nous avons remarqué que certaines éprouvettes auraient subies des changements morphologiques (et donc mécaniques) très importants au cours du temps (vieillessement).

Les éprouvettes non étudiées immédiatement après leur mise en forme et stockées dans des conditions non optimales (température pouvant atteindre 27°C) ont été ensuite soumises aux mêmes essais mécaniques (en gardant un protocole expérimental similaire). Nous avons constaté un comportement mécanique très différent, en particulier un domaine plastique très petit. Ces mélanges ont eu un comportement de type fragile. Une étude morphologique devrait permettre d'expliquer ce phénomène.

## Conclusion

Dans le cadre de cette étude, l'effet de nano particule de silice sur les propriétés mécaniques de mélanges de polymères immiscibles chargés de nano-particules de silice a été mis en évidence.

La présence de la charge de nano particule de silice (hydrophile et hydrophobe) a modifié les propriétés mécaniques de mélanges PP/EVA. Une augmentation du module de Young de l'ordre de 50%. a été constatée dans les éprouvettes fabriquées à partir de mélanges chargés de silice hydrophile SiN20, et silice hydrophobe SiH20. La localisation de la charge nano métrique à l'interface PP/EVA a influencé clairement la rigidité de ces matériaux chargés.

Un modèle hyper-élasto-visco-plastique [1] concernant de systèmes de polymères chargés est envisagé afin de modéliser les comportements mécaniques de ces types des nano-composites.

## Références

- [1] Boukamel A. Habilitation à diriger des recherches - Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II (2006).
- [2] Grandcoin J. thèse, Université de la Méditerranée, 2008.
- [3] Elias L., Fenouillot F., Majesté J.C., Cassagnau Ph. Polymer, 2008, 49 : 4378-4385.
- [4] Elias L., Fenouillot F., Majesté J.C., Cassagnau Ph. J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics, 2008, 46(18) :1976-1983
- [5] Elias L., Fenouillot F., Majesté J.C., Cassagnau Ph. Polymer, 2007, 48 : 6029-6040.
- [6] Deyrail Y., Fulchiron R., Cassagnau P., Polymer, 2002, 43:3311-3321.
- [7] Palmer G., Demarquette N.R., Polymer, 2003, 44: 3045-3052.
- [8] Funke Z., Schwinger C., Adhikari R., Kressler J., Macromol Mater Eng, 2001, 286:744-751..
- [9] Cassagnau P., Espinasse I., Michel, A., J. Appl. Polym. Sci., 1995, 58(8):1393-1399.
- [10] Pesneau I., Cassagnau P., Fulchiron R., Michel A., J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics, 1998, 36(14): 2573-2585.