

UNIVERSITE DE SFAX  
Faculté des Sciences  
Laboratoire de Chimie Industrielle

UNIVERSITE DE LIMOGES  
Laboratoire Science des Procédés Céramiques et  
de Traitements de Surface  
Ecole Doctorale : Science - Technologie - Santé

N° 35-2005

## THÈSE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de L'UNIVERSITE DE LIMOGES ET  
DE L'UNIVERSITE DE SFAX

Spécialité : **Sciences de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue publiquement par

**Mohamed Ramzi BEN ROMDHANE**

Le 10 octobre 2005

---

### **Nouveaux auxiliaires organiques pour le pressage de poudres d'alumine atomisées**

---

Directeurs de thèse : - Jean-François BAUMARD  
- Thierry CHARTIER

- Jamel BOUAZIZ  
- Samir BAKLOUTI

<b><u>Jury</u></b>	<b>Président</b>	<b>Agnès SMITH</b>	Professeur à l'Université de Limoges
	<b>Rapporteurs</b>	<b>Hassine Ferid AYEDI</b> <b>Gilbert FANTOZZI</b>	Professeur à l'ENIS, Sfax Professeur à l'INSA, Lyon
	<b>Examineurs</b>	<b>Jamel BOUAZIZ</b> <b>Jean-François BAUMARD</b> <b>Samir BAKLOUTI</b> <b>Thierry CHARTIER</b>	Professeur à l'ENIS, Sfax Professeur à l'ENSCI, Limoges Maître des Conférences, FSS, Sfax Directeur de recherche CNRS, SPCTS, Limoges



*Je dédie ce travail :*

*A mes parents **Mohamed et Khira** pour leurs sacrifices et patiences.*

*Qu'ils trouvent ici, le témoignage de ma profonde affection et l'aboutissement de ces années qui furent souvent animées.*

*Que dieu vous protège.*

*A mon frère **Mohamed Rhidha** en témoignage d'affection et de reconnaissance.*

*A mes sœurs **Mouna, Maha, Mouhiba, Meriam et Madiha** pour leurs encouragements et soutien.*

*A mes beau-frères **Riadh, Jalel et Ridha** et leurs fils : **Raed, Jasser, Rassem, Rawend, Wassim** et la belle **Rawen**. Que la vie vous apporte toute la joie et le bonheur.*

*Je tiens à accorder une pensée très particulière à ma **Inès**, qui a su me soutenir et me supporter tout au long de ce travail, grand merci ma chère.*

*A mes amis et proches et à tous ceux qui me sont chers*

---

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax et au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges, sous la direction conjointe de Messieurs Jamel BOUAZIZ Professeur à l'ENIS et Samir BAKLOUTI Maître de Conférences à FSS, partie tunisienne et. Messieurs Jean-François BAUMARD, Professeur à l'ENSCI et Thierry CHARTIER Directeur de recherche CNRS au SPCTS, partie française.*

*Que Monsieur le Professeur **Jean-François BAUMARD**, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et mon extrême reconnaissance. Vous m'avez accepté au sein de votre équipe, vous m'avez témoigné votre confiance et votre soutien qui m'ont permis de continuer sur la voie de la recherche..*

*Que Monsieur le Professeur **Jamel BOUAZIZ**, veuille recevoir mes plus sincères remerciements et ma reconnaissance infinie, pour sa constante disponibilité, pour ses remarques pertinentes et pour l'étendue de ses connaissances dont j'ai pu bénéficier tout au long de ces années de recherche. Veuillez trouver ici la preuve modeste de mon admiration et de mon respect.*

*Je prie Monsieur **Thierry CHARTIER**, directeur de recherche CNRS, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigué pendant mes séjours en France. Je tiens à lui adresser mes plus vifs remerciements.*

*J'exprime également mes profonds remerciements et ma reconnaissance infinie à Monsieur **Samir BAKLOUTI**, pour nos nombreuses discussions et ses conseils pertinents et pour la confiance qui m'a été témoignée. Merci pour vos qualités humaines et votre savoir scientifique*

*Je remercie Madame **Agnès SMITH**, Professeur à l'Université de Limoges, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je tiens à exprimer ma profonde et sincère reconnaissance à Monsieur **Hassine Ferid AYEDI**, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax et Monsieur **Gilbert FANTOZZI**, Professeur à l'INSA de Lyon qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail et d'en être rapporteur.*

*Je tiens en particulier à remercier Madame **Cécile PAGNOUX**, Maître de Conférences à l'ENSCI pour leur amitié et leur disponibilité.*

---

*Ce mémoire est pour moi l'occasion d'exprimer à Messieurs **Mohieddine FOURATI** Professeur et Directeur du Laboratoire de Chimie Industrielle à l'ENIS, **Mohamed Moncef CHAABOUNI** Professeur à l'ENIS et **Mongi FEKI** Maître de Conférences à l'ENIS, ma profonde et sincère reconnaissance pour leurs conseils et soutiens durant mes années d'étude et de recherche.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **Sami BOUFI** Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Sfax, qui m'a initié dans le domaine de recherche.*

*Je voudrais remercier les Ingénieurs et les Techniciens de l'ENSCI pour la qualité de leur accueil et pour leur aide précieuse.*

*Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique pour tous mes amis et collègues de Sfax, qui ont sûrement rendu agréable le cadre de travail, et tout particulièrement : Sana MARZOUK, Henda FRIKHA, Salma FAKHFAKH, Rym DHOUIB, Afef JMAL, Lilia BEN AMOR Hassib TOUNSI, Foued BEN AYED, Kamel ELKEMEL, Manef CHTOUROU, Rochdi BAATI ...*

*Je ne saurais oublier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à ce travail, par leurs conseils, leur soutien ou leur expérience : Halima SOUISSI, Abdelmajid BOUAZIZ, Zineddine BACHA,....*

---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I.....</b>	<b>4</b>
<b>SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>4</b>
I- atomisation des poudres céramiques pour pressage.....	6
I-1 Les techniques de granulation.....	6
I-2 La formulation des suspensions d'atomisation.....	7
II- Dispersion et stabilisation des suspensions d'alumine.....	9
II-1 Présentation de l'alumine utilisée en matériaux de base.....	9
II-2 Dispersion de l'alumine dans l'eau.....	11
II-3 Stabilité des suspensions – la théorie D.L.V.O.....	13
II-3-1 Forces répulsives (électrostatiques).....	13
II-3-2 Forces attractives (Forces de Van Der Waals).....	14
II-3-3 Energie potentielle totale d'interaction.....	14
II-3-4 Effet stérique.....	16
III- Comportement rhéologique des suspensions céramiques.....	17
III-1 Courbe d'écoulement.....	18
III-2 Les différents types de fluides.....	19
III-2-1 Fluides Newtoniens.....	19
III-2-2 Fluides non Newtoniens.....	19
III-2-2-a Fluides plastiques.....	19
III-2-2-b Fluides rhéofluidifiants.....	20
III-2-2-c Fluides rhéoépaississants.....	20
III-2-2-d Fluides thixotropes.....	20
IV- Description de l'interface solide /liquide.....	21
IV-1 Les polyélectrolytes pour l'élaboration des céramiques.....	21
IV-2 Interface solide / liquide.....	23
IV-2-1 Paramètres d'adsorption.....	24
IV-2-2 Isotherme d'adsorption.....	24
V- Etude du pressage.....	25
V-1 Evolution de la densité en fonction de la pression.....	25
V-2 La résistance à la rupture des produits pressés.....	28
V-2-1 Les principaux modèles.....	29
V-2-1-a- le modèle classique.....	29
V-2-1-b La rupture fragile.....	30
V-3 Protocole expérimental utilisé pour estimer la résistance à la rupture des produits pressés (le test brésilien).....	31
Références bibliographiques.....	34
<b>CHAPITRE II.....</b>	<b>41</b>
<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>41</b>
I- La caractérisation des copolymères synthétisés.....	42
I-1 Dosage des polyélectrolytes.....	42
I-2 Détermination de la viscosité intrinsèque, et estimation de la masse molaire des polyélectrolytes.....	43

I-3	Analyse des polyélectrolytes par résonance magnétique nucléaire.....	45
I-4	Détermination de la température de transition vitreuse par DSC.....	45
II-	La caractérisation des suspensions.....	45
II-1	Les isothermes d'adsorption des polyélectrolytes.....	45
II-2	Mesure de la charge de surface.....	48
II-3	Caractérisation rhéologique des suspensions.....	49
II-4	Analyse de la répartition granulométrique dans les suspensions céramiques.....	49
III-	Caractérisations des poudres atomisées et des produits crus.....	50
III-1	Microscope électronique à balayage.....	50
III-2	Analyse granulométrique des poudres atomisées.....	50
	Références bibliographiques.....	52

### **CHAPITRE III..... 53**

#### **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES..... 53**

I-	Introduction.....	54
II-	Elaboration des polyélectrolytes.....	55
II-1	Les copolymères sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxy éthyle acrylate (AMPSX) et hydroxy éthyle acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX).....	55
II-1-1	Synthèse du copolymère de sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxy éthyl acrylate (AMPSX).....	56
II-1-2	Synthèse de l'hydroxy éthyl acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX).....	57
II-2	Synthèse du copolymère de l'alcool vinylique / acrylate de sodium (PVX).....	58
II-2-1	Préparation du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique.....	58
II-2-2	Modification chimique du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique.....	59
III-	La caractérisation des copolymères synthétisés.....	62
III-1	Conditions opératoires et sensibilité de la méthode de dosage utilisée pour la détermination de la fraction chargée dans les polyélectrolytes.....	62
III-2	Détermination de la viscosité intrinsèque et estimation de la masse molaire des polyélectrolytes.....	63
III-3	Caractérisation des copolymères synthétisés par RMN du 1H et du 13C.....	64
III-4	Détermination de la température de transition vitreuse des copolymères synthétisés par DSC.....	68

### **CHAPITRE IV..... 71**

#### **ETUDE DE L'INTERACTION COPOLYMERES - SURFACE**

#### **D'ALUMINE..... 71**

I-	Introduction.....	72
II-	Les matières premières.....	72
II-1	Alumine.....	72
II-2	Polyélectrolytes et liants.....	73
II-2-1	Polyélectrolyte et liant commerciaux.....	73
II-2-2	Polyélectrolytes synthétisés.....	73
III-	Interactions copolymères- poudre d'alumine.....	74

#### **PARTIE I : CAS DES COPOLYMÈRES DE SEL DE SODIUM DE L'ACIDE 2-ACRYLAMIDE 2-MÉTHYLPROPANE SULFONIQUE/ HYDROXYLE ÉTHYLE ACRYLATE (AMPSX)..... 74**

III-1 Isothermes d'adsorption.....	74
III-1-1 Effet de la fraction de groupements chargés sur l'adsorption des copolymères .....	74
III-1-2 Effet de la force ionique sur l'adsorption des copolymères .....	77
IV-1-3 Effet de la masse moléculaire sur l'adsorption des copolymères.....	78
III-1-4 Effet du pH du milieu sur l'adsorption des copolymères .....	80
III-1-5 Conclusion .....	81
III-2 Propriétés électrocinétiques .....	82
Polyélectrolyte.....	84
III-3 Analyse granulométrique des suspensions d'alumine .....	85
III-4 Propriétés rhéologiques.....	86
III-5 Conclusion .....	90
PARTIE II : Cas des copolymères acrylate d'ammonium / hydroxy éthyl acrylate (EH2AX) .....	91
III-6 Isothermes d'adsorption.....	91
III-7 Propriétés électrocinétiques .....	94
III-8 Analyse granulométrique .....	97
III-9 Comportement rhéologiques des suspensions d'alumine en présence de copolymère EH2AX.....	99
III-10-Conclusion .....	103
pARTIE III : Cas des copolymères acrylate de sodium / alcool vinylique (PVX) .....	104
III-11 Isothermes d'adsorption.....	104
III-12 Comportement électrocinétique des suspensions d'alumine en présence du PVX .....	107
III-13 Analyse granulométrique de la suspension en présence du PVX .....	108
III-14 Comportement rhéologique des suspensions d'alumine en présence du PV35... ..	109
III-15Conclusion .....	111
Références bibliographiques .....	113

<b>CHAPITRE V .....</b>	<b>117</b>
<b>ATOMISATION, PRESSAGE .....</b>	<b>117</b>
<b>ET PROPRIETES MECANIQUES DES PRODUITS PRESSES .....</b>	<b>117</b>
I- Poudres atomisées : Obtention et caractéristiques .....	118
I-1 Obtention des poudres atomisées .....	118
I-1-1 Préparation des suspensions d'atomisation.....	118
I-1-2 Atomisation des suspensions.....	119
I-2 Caractérisation des poudres atomisées .....	119
I-2-1 La morphologie des agglomérats .....	119
I-2-2 Répartition granulométrique des poudres atomisées.....	122
Cas des polyélectrolytes PVX .....	122
a) Effet de la structure des copolymères PVX .....	122
b) Effet de la concentration introduite en copolymère PV35 .....	123
c) Effet de la masse molaire du copolymère PV35 .....	124
Cas des polyélectrolytes EH2AX.....	125
a) Effet de la structure des copolymères EH2AX .....	125
b) Effet de la concentration introduite en copolymères EH2A35 et EH2A55 .....	126
I-3 Conclusion .....	128
II- Etude du pressage des poudres atomisées .....	129
II-1 Influence de la pression de mise en forme sur la densité .....	129

II-2	Protocole expérimental adopté pour déterminer l'évolution de la densité .....	130
II-3	Influence de la nature et de la quantité de liant sur la densité des pastilles .....	131
II-3-1	Effet de la concentration en alcool polyvinylique sur la densité relative des pastilles obtenues par pressage.....	131
II-3-2	Effet de la concentration en EH2AX sur la densité relative des pastilles obtenues par pressage.....	132
II-3-3	Effet de la concentration en PV35 sur la densité relative des pastilles obtenues par pressage .....	134
II-4	Conclusion.....	135
III-	Propriétés mécaniques des produits pressés.....	136
III-1	Introduction.....	136
III-2	Résistance à la rupture des produits pressés .....	137
III-2-1	Influence de la pression de mise en forme.....	138
III-2-1-a	Evolution des propriétés mécaniques .....	138
III-2-1-b	Mode de rupture des pièces crues .....	140
III-2-2	Influence de l'humidité.....	143
III-2-3	Influence de la masse moléculaire du polyélectrolyte.....	146
III-2-4	Influence de la teneur en polymère dans la poudre atomisée .....	147
III-2-4-a	Evolution des propriétés mécaniques .....	147
III-2-4-b	Observations micrographiques .....	149
IV-	Conclusion.....	151
	Références bibliographiques .....	153

**CONCLUSION GÉNÉRALE ..... 156**

# INTRODUCTION

## Introduction

Les procédés d'élaboration des céramiques avancées nécessitent, de manière générale, l'utilisation d'auxiliaires organiques, dont la vocation est de conférer aux matériaux les propriétés d'écoulement ou de cohésion souhaitées.

Dans le cas des procédés par voie humide, ces additifs sont le plus souvent des polymères hydrosolubles. Leurs solubilités dans l'eau permettent en effet d'homogénéiser facilement leur répartition dans les suspensions de poudres. Les composés envisagés sont soit neutres, soit chargés, selon qu'ils sont appelés à jouer le rôle de liant ou qu'ils sont introduits comme dispersants. Dans ce dernier cas il s'agit généralement de polyélectrolytes. Les liants permettent d'améliorer la cohésion et la tenue mécanique des pièces céramiques crues, alors que les dispersants sont utilisés pour contrôler l'état de dispersion, la stabilité et le comportement rhéologique des suspensions.

Notre étude a pour objectif la définition et la synthèse de nouveaux polymères, qui porteraient deux fonctions susceptibles de leur conférer à la fois le rôle de liant et celui de dispersant. Dans ce travail, une attention particulière est portée à la compréhension des phénomènes d'interaction entre ces polymères et la surface des poudres d'alumine en suspension aqueuse, ainsi qu'à l'effet de ces interactions sur l'état de dispersion des poudres. Les propriétés mécaniques des pièces crues atomisées en présence des copolymères synthétisés sont ensuite évaluées et discutées en tenant compte de la nature des copolymères.

Dans le premier chapitre, est présenté un bref rappel bibliographique sur la dispersion des poudres céramiques en milieu aqueux, sur les phénomènes d'adsorption des polymères à la surface des poudres céramiques, sur la synthèse des copolymères organiques et le pressage des poudres.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les principales techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Elles sont mises en œuvre pour la détermination des isothermes d'adsorption des polymères synthétisés sur la surface des poudres solides, la caractérisation du comportement rhéologique des dispersions, et l'évaluation des propriétés mécaniques des produits pressés.

La synthèse et la caractérisation des nouveaux copolymères font l'objet du troisième chapitre. L'obtention de ces nouveaux produits a impliqué la mise au point d'une méthode de synthèse par copolymérisation radicalaire. Les conditions de synthèse sont discutées ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.

Le quatrième chapitre traite des interactions entre ces copolymères et la surface des poudres. Il montre l'effet des différents polyélectrolytes envisagés sur la dispersion et la stabilisation de suspensions d'alumine.

Enfin, le rôle de liant des différents polymères synthétisés est discuté dans le dernier chapitre. Les dispersions d'alumine ont été atomisées avec un sécheur de laboratoire, ce qui a permis d'estimer l'effet des auxiliaires organiques sur la cohésion des produits mis en forme par pressage, en vue d'une première validation de l'approche choisie.

## **CHAPITRE I**

# **SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

La dispersion des suspensions aqueuses céramiques en présence d'homopolymères chargés a été largement étudiée [1-5]. Ces polyélectrolytes s'adsorbent en général sur la surface des poudres et la dispersion est assurée par un mécanisme de répulsion à courte distance entre les particules, généralement de type électrostatique [6; 8].

En plus du dispersant, d'autres additifs organiques sont généralement introduits dans la formulation de la suspension céramique en vue d'améliorer un certain nombre de propriétés du produit céramique [9; 10]. Parmi ces additifs, le liant permet d'améliorer les propriétés mécaniques des produits céramiques crus [11]. Il s'agit en général, d'un polymère neutre de masse molaire moyenne peu élevée (de 10 000 à 50 000).

La coexistence des différents additifs dans la suspension céramique de départ entraîne souvent des interactions non seulement entre les additifs et les particules mais aussi entre les additifs eux-mêmes [12]. Ces interactions peuvent conduire, par exemple, à une adsorption compétitive de ces additifs sur la surface des particules céramiques [13-14]. Cependant, compte tenu de la nature des groupements fonctionnels présents sur les chaînes polymériques du dispersant et du liant, l'interaction entre les sites actifs de la surface céramique et les groupes ionisés du dispersant est en général plus forte que celle qui s'établit entre les fonctions neutres du liant et la surface céramique. En conséquence, l'adsorption du liant sur la surface céramique sera faible par rapport à celle du dispersant et la majorité du liant introduit reste libre dans le milieu suspensif, ce qui entraîne une hétérogénéité dans la distribution du liant dans le produit céramique lors du séchage des suspensions. Ce phénomène, mentionné dans plusieurs publications, est toujours attribué à une faible adsorption du liant sur la surface céramique, surtout en présence de dispersant [15,16]. La conséquence directe est qu'il faut introduire une grande quantité de liant dans la formulation céramique (jusqu'à 5% en masse par rapport à la masse du solide dans le cas des suspensions d'atomisation) pour obtenir les propriétés mécaniques recherchées pour le produit cru, ce qui engendre plusieurs problèmes :

- une augmentation sensible du prix de revient des produits céramiques,
- une limitation dans la teneur en matière sèche de la suspension à cause de l'augmentation de la viscosité en présence du liant,
- une perte d'énergie non négligeable lors du séchage des suspensions non concentrées,
- une difficulté dans le déliantage et un risque de fissuration des produits céramiques crus.

Pour tenter de remédier à ces problèmes, nous avons cherché à définir et synthétiser un polymère pouvant jouer le rôle simultané de dispersant et de liant. La solution retenue a été la synthèse de copolymères possédant aux moins deux fonctions différentes, une première ionisée pouvant être la base d'un défloculant et une seconde neutre pouvant être la base d'un liant.

Ainsi, l'objectif de notre travail a été l'étude de l'influence de copolymères, à double fonction liante et dispersante, synthétisées au laboratoire, sur les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses d'alumine et sur les propriétés mécaniques de produits d'alumine pressés.

## **I- Atomisation des poudres céramiques pour pressage**

### ***I-1 Les techniques de granulation***

L'opération de granulation consiste à accroître le diamètre des particules d'une poudre dans le but d'améliorer certaines de ses propriétés, notamment son aptitude à l'écoulement et la densité apparente lors du remplissage du moule.

Plusieurs procédés de granulation sont utilisés dans l'industrie céramique. On peut les classer sommairement de la façon suivante :

- granulation par agitation de la poudre sèche avec un liquide, par exemple dans un malaxeur,
- granulation par pressage ou pastillage de la poudre ou même extrusion sous forme de granulés,
- granulation par séchage d'une suspension : lyophilisation ou atomisation. C'est la technique la plus répandue pour la granulation des poudres céramiques destinées à la mise en forme par pressage.

## ***I-2 La formulation des suspensions d'atomisation***

Une suspension céramique pour l'atomisation contient les principaux constituants suivants :

- la poudre céramique,
- le liquide suspensif (généralement l'eau),
- le dispersant,
- le liant.

Le milieu suspensif est le constituant permettant d'obtenir la suspension, il est sélectionné selon différents critères. En effet, il doit :

- mouiller la poudre céramique,
- permettre d'obtenir la fluidité nécessaire pour la mise en forme,
- solubiliser les auxiliaires organiques (dispersant, liant, plastifiant,...).

Ce milieu peut être organique ou aqueux, l'utilisation de l'eau présente plusieurs avantages, notamment le faible coût et la non toxicité.

Le liant, introduit généralement à des teneurs massiques comprises entre 0,5 et 5% par rapport à la poudre céramique, a pour objectif de conférer à la pièce pressée une tenue mécanique suffisante pour permettre son éjection du moule de pressage, sa manipulation ultérieure et éventuellement son usinage. Le liant doit également fournir une tenue mécanique suffisante aux agglomérats issus de l'atomisation pour permettre leur stockage dans des silos et leur transport. Il faut noter que les liants sont appelés à satisfaire un compromis : les granules devront être suffisamment doux pour se déformer facilement au pressage et ne pas induire une macroporosité dans la pièce crue, qui ne sera pas résorbable au frittage, mais aussi suffisamment durs pour conserver leur intégrité entre l'atomisation et la mise en œuvre par pressage.

Les plastifiants sont utilisés pour abaisser la température de transition vitreuse du liant au moins au voisinage de la température de pressage. Ce sont en général des molécules organiques de faibles masses moléculaires :

- les polyols comme le glycérol, le glycol... Ces molécules de taille réduite sont supposées s'insérer dans la matrice organique, et faciliter ainsi le mouvement relatif des

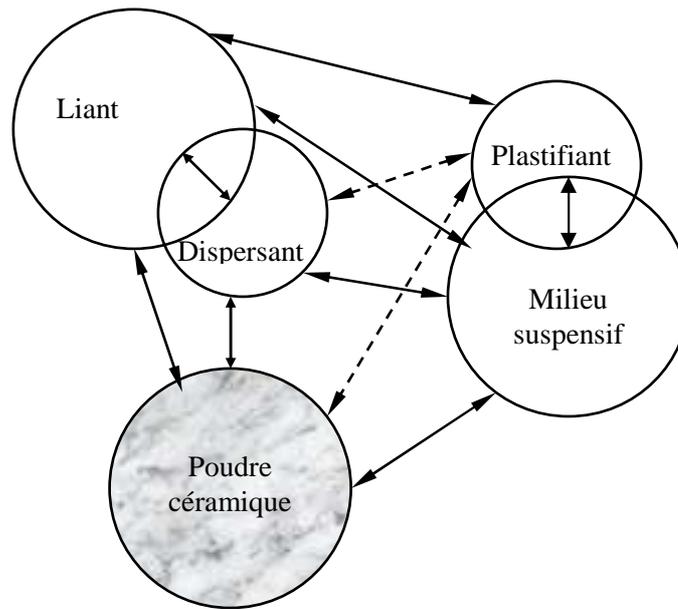
chaînes polymériques. Leur inconvénient est leur tension de vapeur relativement élevée au-dessus de 100 °C, et donc leur tendance à l'évaporation durant l'atomisation,

- les polyéthylènes glycols. Il s'agit en fait de polymères de masse molaire moyenne ( $M_w \approx 500-1500$ ) plus importante que celle des polyols simples, et par conséquent leur tension de vapeur est plus faible que celle des molécules légères. Leur compatibilité avec des liants hydrosolubles a souvent été discutée [17], mais l'expérience prouve que leur présence diminue effectivement la température de transition vitreuse de la plupart des liants hydrosolubles tel que l'alcool polyvinylique.

D'autres additifs comme les mouillants, antimousses et fongicides sont souvent utilisés, à faibles concentrations.

L'atomisation conduit à des agglomérats de géométrie sphérique avec une surface externe relativement lisse ; ces deux facteurs contribuent à améliorer l'aptitude de la poudre à l'écoulement et à faciliter le remplissage homogène des moules de pressage. En contrepartie, la granulation par atomisation implique par son principe l'utilisation d'une suspension dont le solvant doit être évaporé. Il s'agit donc d'une opération coûteuse en énergie. La teneur en matière sèche des suspensions doit donc être aussi élevée que possible. Les dispersants permettent l'obtention de suspensions concentrées dont la viscosité reste compatible avec l'injection dans la buse de l'atomiseur, c'est à dire de l'ordre de 300 mPa.s. Le dispersant permet d'améliorer le degré de dispersion d'une suspension en mettant en œuvre différents mécanismes (électrostatique, stérique ou électrostérique). Le dispersant peut être un homopolymère ou, un copolymère organique ou inorganique, neutre ou chargé (on parle dans ce dernier cas de polyélectrolyte), de faible masse molaire (10 000 à 40 000).

L'une des caractéristiques de ces suspensions multiconstituants est la présence d'un certain nombre d'interactions entre les différents constituants (figure I-1). Pour pouvoir éviter une interaction ou favoriser une interaction par rapport à une autre, un choix judicieux des composants s'impose. En pratique, ce sont les auxiliaires (dispersant, liant et plastifiant) qui doivent être en général adaptés à une poudre céramique et à un milieu suspensif donnés [18-19].



**Figure I-1:** Les principaux constituants d'une suspension céramique pour atomisation et leurs différentes interactions

Une attention toute particulière doit être portée à la dispersion des poudres céramiques dans le milieu suspensif pour obtenir une pièce homogène avec des caractéristiques reproductibles.

## II- Dispersion et stabilisation des suspensions d'alumine

Un état de dispersion satisfaisant de la poudre céramique correspond à une distribution homogène de particules individuelles, non agglomérées, dans un liquide, qui est généralement l'eau pour les céramiques de type oxyde [20-22]. La désagglomération préalable à la dispersion correspond à la rupture des liaisons entre les particules formant les agrégats ou les agglomérats [23]. Une action mécanique est nécessaire à la désagglomération. Notre étude a été menée sur une alumine  $\alpha$  issue du procédé Bayer.

### II-1 Présentation de l'alumine utilisée en matériaux de base

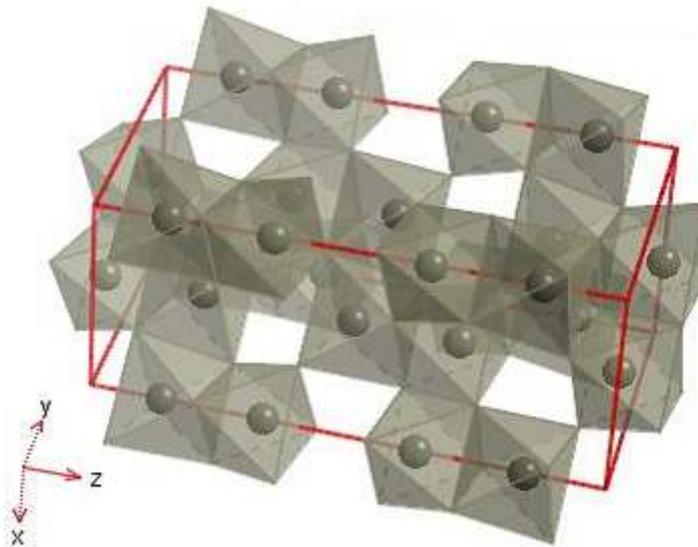
L'alumine  $\alpha$  de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou « corindon », est l'ultime stade de la décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et constitue la phase la plus stable

thermodynamiquement. Industriuellement l'alumine  $\alpha$  est fabriquée à partir de la décomposition de l'hydrargillite qui est un trihydrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Les oxydes et les hydroxydes d'aluminium sont des agencements différents du même motif : l'octaèdre de Pauling où l'ion aluminium s'insère entre six atomes d'oxygène. La forte charge de l'ion aluminium ainsi que la compacité de cet édifice permettent d'expliquer la solidité de la liaison Al-O.

Dans la structure du corindon, les atomes d'oxygène forment des plans occupés au deux tiers par des atomes d'aluminium. Les lacunes de ces plans sont décalées en hélice d'un plan à l'autre (figure I-2).

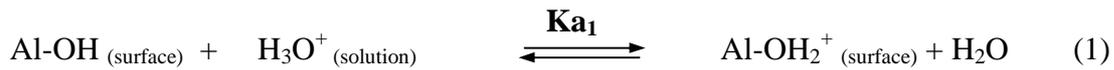
La synthèse de l'hydrargillite, principale étape avant la fabrication des alumines calcinées, se fait à partir de la précipitation d'une solution d'aluminate de sodium, selon le procédé que Karl Josef BAYER mis au point en 1888 [24]. Cette technique utilise comme matière première la bauxite, minerai composé principalement d'hydroxyde et de silicate d'aluminium (40 à 60%), d'oxyde de fer (10 à 20 %) et de silice (environ 5%).



**Figure I-2 :** Structure de l'alumine

## *II-2 Dispersion de l'alumine dans l'eau*

Lorsque les particules d'alumine entrent en contact avec l'eau d'une suspension ou de l'humidité de l'atmosphère, la surface s'hydrate en se couvrant d'une monocouche de groupes hydroxyles Al-OH. Ces groupements ont des propriétés acido-basiques définies par les équilibres suivants :



Ces équilibres sont à l'origine de l'apparition d'une charge électrique superficielle. L'une des caractéristiques de la surface des oxydes est le pH pour lequel la charge nette électrique de surface devient nulle. Ceci peut se rencontrer dans le cas de l'absence de charges positives et négatives, c'est à dire lorsque la majorité des groupements hydroxyles sont neutres, il s'agit alors du point de charge nulle (PCN). Quand la différence entre les pKa est supérieure à 3, ce qui est le cas pour la majorité des oxydes et en particulier pour l'alumine, le PCN peut être exprimé par :

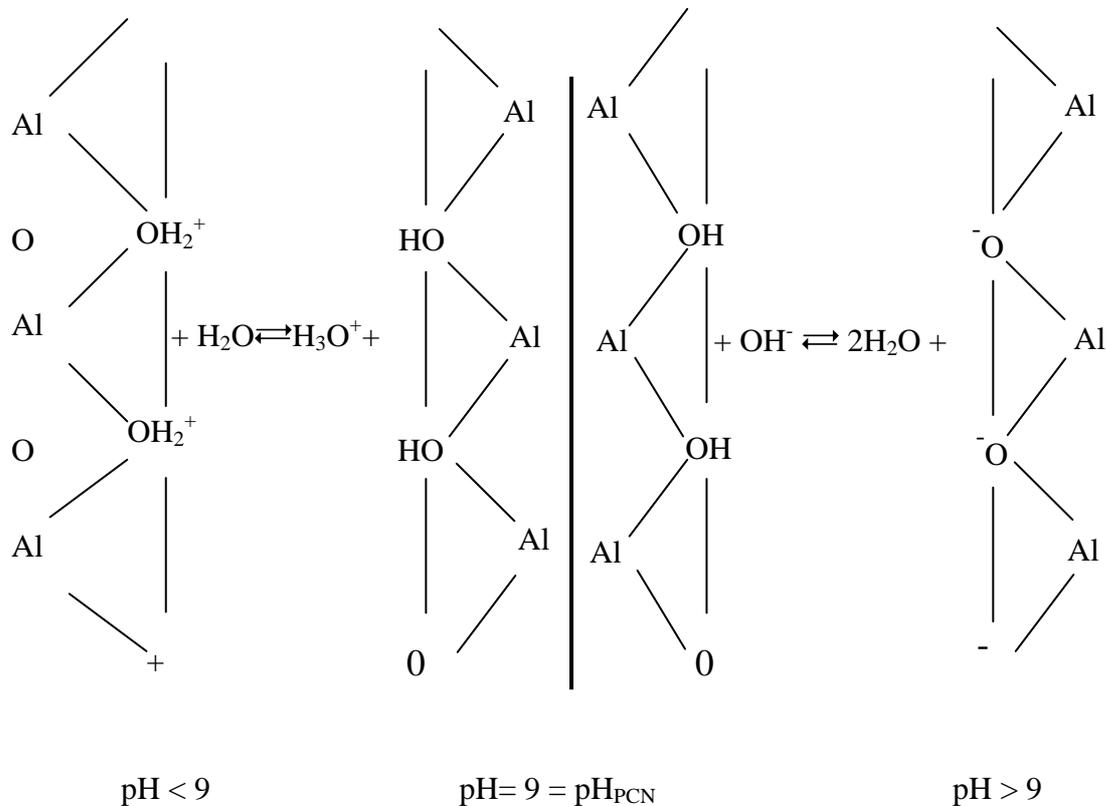
$$\text{PCN} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \quad (3)$$

Lorsque la charge nette s'annule par un équilibre du nombre de charges de signe opposé, la caractéristique retenue est le point isoélectrique (PIE). La différence entre PCN et PIE réside dans la fraction des sites ionisés.

Le point de charge nulle caractérise donc globalement le caractère acido-basique de la surface du matériau. A  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la charge de la surface est positive et à  $\text{pH} > \text{PCN}$ , elle est négative (figure I-3).

La charge électrique de surface de la particule crée en son voisinage une perturbation qui attire les ions de charge opposée (contre-ions) présents dans l'eau et repousse les ions de même charge (co-ions). Sous l'influence des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique, les contre-ions et les co-ions vont se distribuer dans une double couche électrique. Plusieurs théories se sont succédées pour modéliser cette double couche. Selon le modèle de Stern [25], la double couche est composée d'une couche interne bien structurée constituée de

contre ions fortement adsorbés (couche de Stern) et d'une seconde couche, plus éloignée de la surface, en équilibre dynamique avec la première, constituée d'ions mobiles (couche diffuse).



**Figure I-3 :** Réactions de la surface hydratée de l'alumine

L'épaisseur de la couche diffuse est évaluée par la longueur de Debye-Hückel ( $\kappa^{-1}$ ) avec :

$$\kappa = \left[ \frac{2e^2 N_A I}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (4)$$

où  $e$  est la charge de l'électron,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $\epsilon$  la permittivité diélectrique du milieu,  $k$  la constante de Boltzman et  $T$  la température absolue.

$I$  est la force ionique du milieu contenant un ou plusieurs électrolytes de concentration  $C_i$  et de charge  $z_i$  :

$$I (\text{mol.l}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (5)$$

La longueur de Debye-Hückel rend compte de la portée de l'interaction électrostatique. En milieu aqueux et pour une température de 25 °C, l'inverse de la longueur de Debye-Hückel s'exprime par :

$$\kappa = 0,329 \sqrt{I} \text{ (}\text{\AA}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

La zone électriquement perturbée peut s'étendre sur une dizaine de nanomètres, son épaisseur dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est nommée plan de cisaillement ou plan de glissement. Le potentiel au plan de cisaillement est le potentiel électrocinétique ou potentiel Zêta ( $\zeta$ ). Ce dernier est accessible à l'expérience.

### ***II-3 Stabilité des suspensions – la théorie D.L.V.O***

La stabilité des suspensions céramiques est gérée par les différentes forces d'interaction qui sont contrôlées par des facteurs comme la densité de charges de surface, l'épaisseur de la double couche, le pH et la force ionique, dont il est important de comprendre l'influence.

Dans le cas des suspensions diluées, la stabilité est décrite par la théorie DLVO (Dejarguin, Landaw, Verwey, Overbeeck) [26,27]. Cette théorie permet d'établir le bilan des forces agissant entre particules en fonction de la distance et permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent entre les particules en suspension, et donc l'agglomération. Les principales forces mises en jeu sont de deux types :

- des forces répulsives coulombiennes résultant de l'interaction des doubles couches électriques,
- des forces attractives (forces de London- Van Der Waals) qui dépendent, en première approximation, uniquement du système (matériau céramique+solvant).

On peut ajouter à ces deux types de forces l'agitation thermique.

#### **II-3-1 Forces répulsives (électrostatiques)**

Lorsque deux particules chargées se rapprochent, l'interpénétration des couches diffuses puis des couches de Stern conduit à une répulsion électrostatique [28-30] avec un potentiel qui peut s'exprimer, pour des faibles potentiels de surface, par :

$$V_R = 2\pi\epsilon a \Psi_d^2 \text{Ln}[1 + \exp(-\kappa(R - 2a))] \quad (7)$$

où  $a$  est le rayon des particules supposées sphériques,  $R-2a$  la distance entre particules et  $\psi_d$  le potentiel au plan de cisaillement, qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique  $\xi$ .

### II-3-2 Forces attractives (Forces de Van Der Waals)

Les forces attractives de Van Der Waals entre particules de même nature résultent des fluctuations des interactions dipolaires au niveau atomique [31].

Dans le cas de deux sphères identiques, de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $(R-2a)$ , l'énergie potentielle d'interaction s'écrit :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2-4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2-4a^2}{R^2} \right) \quad (8)$$

où  $A$  est la constante effective de Hamaker du système. Elle dépend des constantes de Hamaker du matériau céramique  $A_1$  et du milieu suspensif  $A_2$  et s'écrit de façon approchée :

$$A \approx \left[ \sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right]^2 \quad (9)$$

La valeur de  $A$  est de  $3,7 \cdot 10^{-20}$  J pour l'eau et elle est en générale comprise entre  $3,5$  et  $8 \cdot 10^{-20}$  J pour les oxydes. Pour les petites distances  $\frac{R-2a}{a} \ll 1$ , l'énergie d'interaction se réduit

à :

$$V_a = -\frac{Aa}{12(R-2a)} \quad (10)$$

L'énergie potentielle d'attraction ne dépend donc, en première approximation, que de la nature du matériau et du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance qui les sépare.

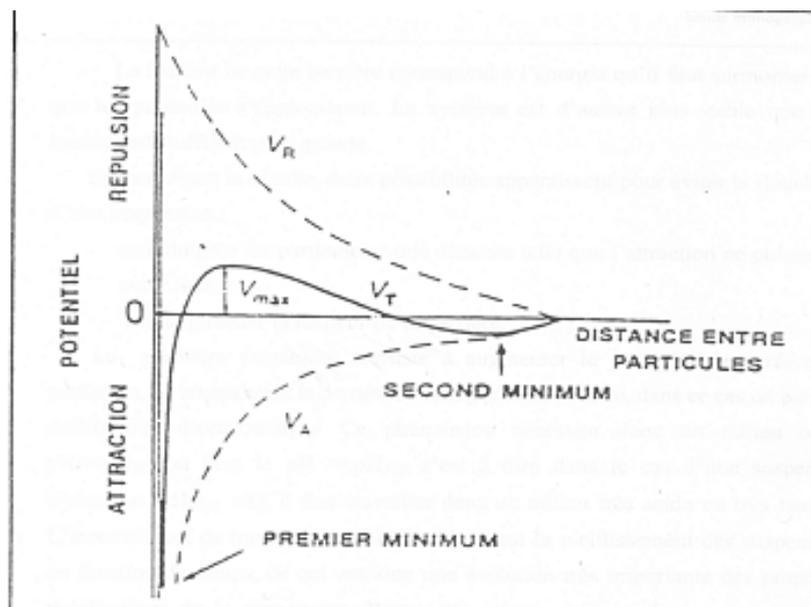
### II-3-3 Energie potentielle totale d'interaction

Le calcul de l'énergie potentielle totale  $V_T$  (figure I-4) des interactions entre particules est la base de la théorie DLVO. Dans le cas d'interactions purement électrostatiques, l'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion, i.e.  $V_T = V_A + V_R$ .

$V_R$  dépend du pH, de la force ionique du milieu à travers la valeur du potentiel  $\psi_d$  et de l'épaisseur de la couche diffuse  $\kappa^{-1}$ . Nous avons vu que  $V_R$  varie de façon exponentielle avec la distance entre les surfaces et  $V_A$  avec l'inverse de la distance.  $V_A$  prédomine donc aux faibles distances d'approche et l'énergie d'interaction  $V_T$  tend théoriquement vers moins l'infini. En fait, aux très courtes distances, les forces répulsives dues à l'interpénétration des couches de solvant fortement orientées (forces structurales) et celles dues au recouvrement des nuages électroniques (forces de Born) l'emportent sur les forces de Van Der Waals si bien qu'un premier minimum apparaît dans la variation de  $V_T$  avec la distance.

La barrière d'énergie correspondant au maximum de  $V_T$  peut atteindre quelques dizaines de  $kT$  et permet d'éviter l'agglomération des particules. D'après Gaukler [32], la limite du potentiel interparticulaire total entre l'état coagulé et l'état stable est de l'ordre de  $5 kT$ .

Enfin, un minimum secondaire de faible amplitude est observé aux plus fortes distances.



**Figure I-4 :** Stabilisation électrostatique

Pour une taille donnée de particules, l'amplitude de la barrière de potentiel dépend essentiellement des facteurs suivants :

- la concentration et la charge des ions de l'électrolyte : leur augmentation provoque la diminution de  $V_R$  par compression de la double couche (diminution de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ ),

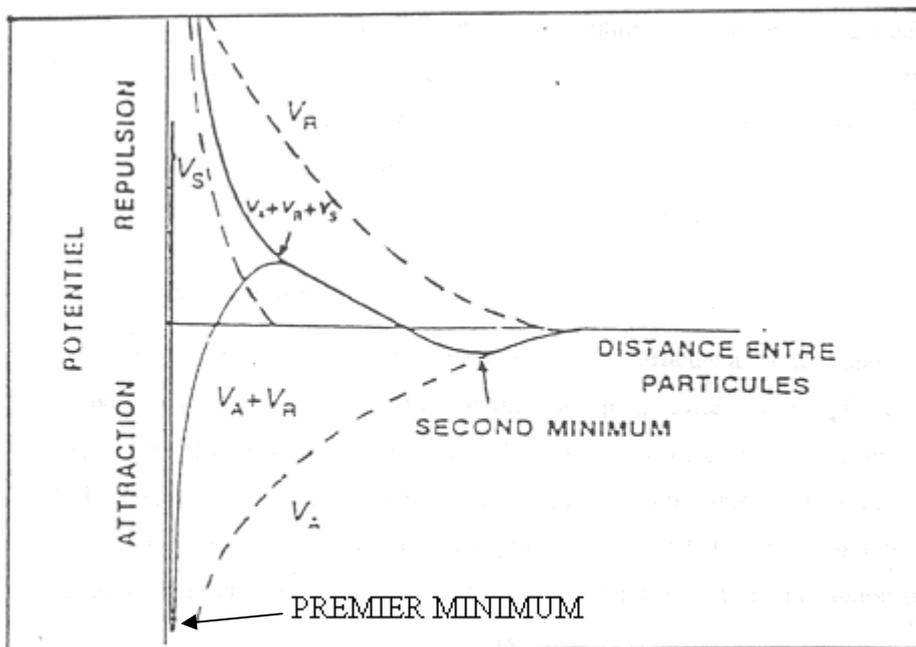
- la charge de surface et donc le potentiel électrique : un potentiel élevé augmente  $V_R$  sans changer  $V_A$ .

L'augmentation de la hauteur de la barrière, qui permet d'éviter la coagulation de la suspension, peut être obtenue par l'adsorption à la surface des particules de molécules ionisées au pH considéré (électrolytes, polyélectrolytes,...) [33-34]. Cette couche adsorbée va provoquer un changement important de l'interface particule/solvant.

### II-3-4 Effet stérique

La théorie DLVO ignore l'effet d'encombrement provoqué par une couche adsorbée sur la surface des particules, qu'il s'agisse de molécules de solvant ou de molécules de polymère. L'effet de l'adsorption d'un polymère neutre ou chargé n'est pourtant pas négligeable. Les molécules adsorbées agissent directement sur l'attraction de Van Der Waals et sur la répulsion, et par conséquent sur la stabilité de la dispersion.

A ce titre, Vold [35] a modifié l'expression de l'énergie attractive en introduisant une constante de Hamaker  $A_3$  qui rend compte de la présence d'une couche adsorbée.



**Figure I-5 : Stabilisation électrostatique**

En supposant que la couche adsorbée est homogène, dans le cas d'une particule recouverte d'une couche d'épaisseur  $\delta$ , l'expression de  $V_A$  dévient :

$$V_A = -\frac{1}{12} \left( \left[ (A_2)^{1/2} - (A_3)^{1/2} \right]^2 \left( \frac{1 + \delta/a}{U} \right) + \left[ (A_3)^{1/2} - (A_1)^{1/2} \right]^2 \left( \frac{1}{U + 2\delta/a} \right) \right) \quad (11)$$

avec  $U = (R - 2a) / a$ ,  $a$  étant le rayon des particules.

$A_1$  exprime l'interaction solvant/solvant,  $A_2$  particule/particule et  $A_3$  polymère/polymère. Puisque  $V_A$  reste négatif, on est en présence d'une attraction, mais plus faible que sans la contribution stérique.

En présence d'un polymère adsorbé formant une couche "écran" entre les particules, l'énergie d'interaction totale qui est la somme des contributions de l'attraction de Van Der Waals, des répulsions électrostatique et stérique  $V_T = V_A + V_R + V_S$ , est représentée sur la figure I-5. La contribution stérique est active aux faibles distances et permet d'éliminer le premier minimum attractif.

### III- Comportement rhéologique des suspensions céramiques

La connaissance du comportement rhéologique des systèmes céramiques est fondamentale dans l'étape de mise en forme. Les suspensions céramiques sont des systèmes multiconstituants présentant des comportements rhéologiques souvent complexes, qui vont dépendre de plusieurs facteurs : la forme et la concentration des particules, la répartition granulométrique, la nature des auxiliaires organiques ou minéraux utilisés, et également les forces d'interactions entre ces particules.

Tout système mécanique obéit à une équation fondamentale, qui établit une relation entre les grandeurs dynamiques responsables du mouvement et les grandeurs cinématiques décrivant ce mouvement. En rhéologie, il existe une relation entre la déformation de cisaillement  $\gamma$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$  :

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (12)$$

Où  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$  : gradient de vitesse

Sa connaissance détermine les propriétés rhéologiques du système.

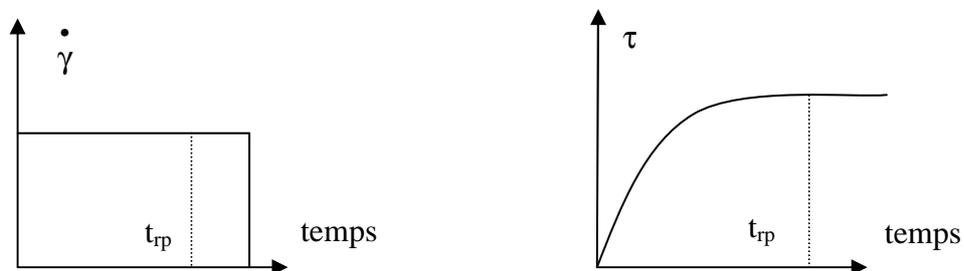
Les influences respectives de la phase céramique et du milieu suspensif (liquide, phase organique), sur le comportement rhéologique, sont souvent déterminées à l'aide de la viscosité relative :

$$\eta_r = \eta / \eta_s \quad (13)$$

où  $\eta$  et  $\eta_s$  sont les viscosités apparentes respectives de la suspension et du milieu suspensif.

### III-1 Courbe d'écoulement

Une courbe d'écoulement est la relation qui existe entre la contrainte et le gradient de cisaillement. Lorsque les régimes sont permanents, cette relation est unique, sinon, cette relation dépend des conditions expérimentales. Le seul moyen de déterminer cette loi, qui traduit la structure réelle du fluide causée par l'imposition d'un gradient de cisaillement ou d'une contrainte, est d'établir cette courbe point par point. Dans l'exemple de la figure I-6, un gradient de cisaillement est imposé à l'échantillon et la contrainte est mesurée.



**Figure I-6** : Courbe d'écoulement en régime permanent.

$t_{rp}$  : temps nécessaire pour établir le régime permanent.

La réponse évolue en fonction du temps, puis se stabilise à une valeur constante. La première partie de la courbe traduit le régime transitoire, alors que la seconde le régime stationnaire.

Durant le régime transitoire, la structure de la suspension, évolue vers une structure fixe (régime permanent) correspondant à la sollicitation imposée.

### ***III-2 Les différents types de fluides***

#### **III-2-1 Fluides Newtoniens**

Ces fluides ont une vitesse de déformation proportionnelle à la contrainte de cisaillement (fig. I-7 a). Ces fluides obéissent à l'équation rhéologique suivante :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (14)$$

Le coefficient  $\eta$  est appelé viscosité absolue : il ne dépend pas de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement.

#### **III-2-2 Fluides non Newtoniens**

Pour ces fluides, le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de déformation varie avec  $\tau$  ou  $\dot{\gamma}$ . Dans ces conditions, on ne peut plus définir une viscosité absolue. On parle de viscosité apparente pour un  $\tau$  ou un  $\dot{\gamma}$  donné. Un fluide non Newtonien n'est donc pas caractérisé par sa viscosité apparente mais par l'ensemble de son rhéogramme.

##### III-2-2-a Fluides plastiques

Il s'agit de fluides qui ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine valeur de la contrainte, notée  $\tau_c$ , appelée seuil d'écoulement, et qui représente l'ordonnée à l'origine des rhéogrammes (fig. I-7 b et c).

Les fluides de Bingham [36] présentent un comportement plastique idéal. Au delà du seuil d'écoulement  $\tau_c$ , ils se comportent comme des fluides Newtoniens. Leur équation d'état s'écrit :

$$\begin{aligned} \tau < \tau_c & \quad \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_c & \quad \tau = \tau_c + \eta \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (15)$$

Les fluides plastiques non idéaux présentent un rhéogramme à concavité orientée vers le bas. Le comportement est alors qualifié de plastique fluidifiant. Pour le décrire quantitativement, on utilise le plus souvent l'équation de Herschel–Bulkley [37]:

$$\begin{aligned}
 \tau < \tau_c & \quad \dot{\gamma} = 0 \\
 \tau > \tau_c & \quad \tau = \tau_c + K \dot{\gamma}^n
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

où n est un exposant inférieur à 1 et K la consistance.

### III-2-2-b Fluides rhéofluidifiants

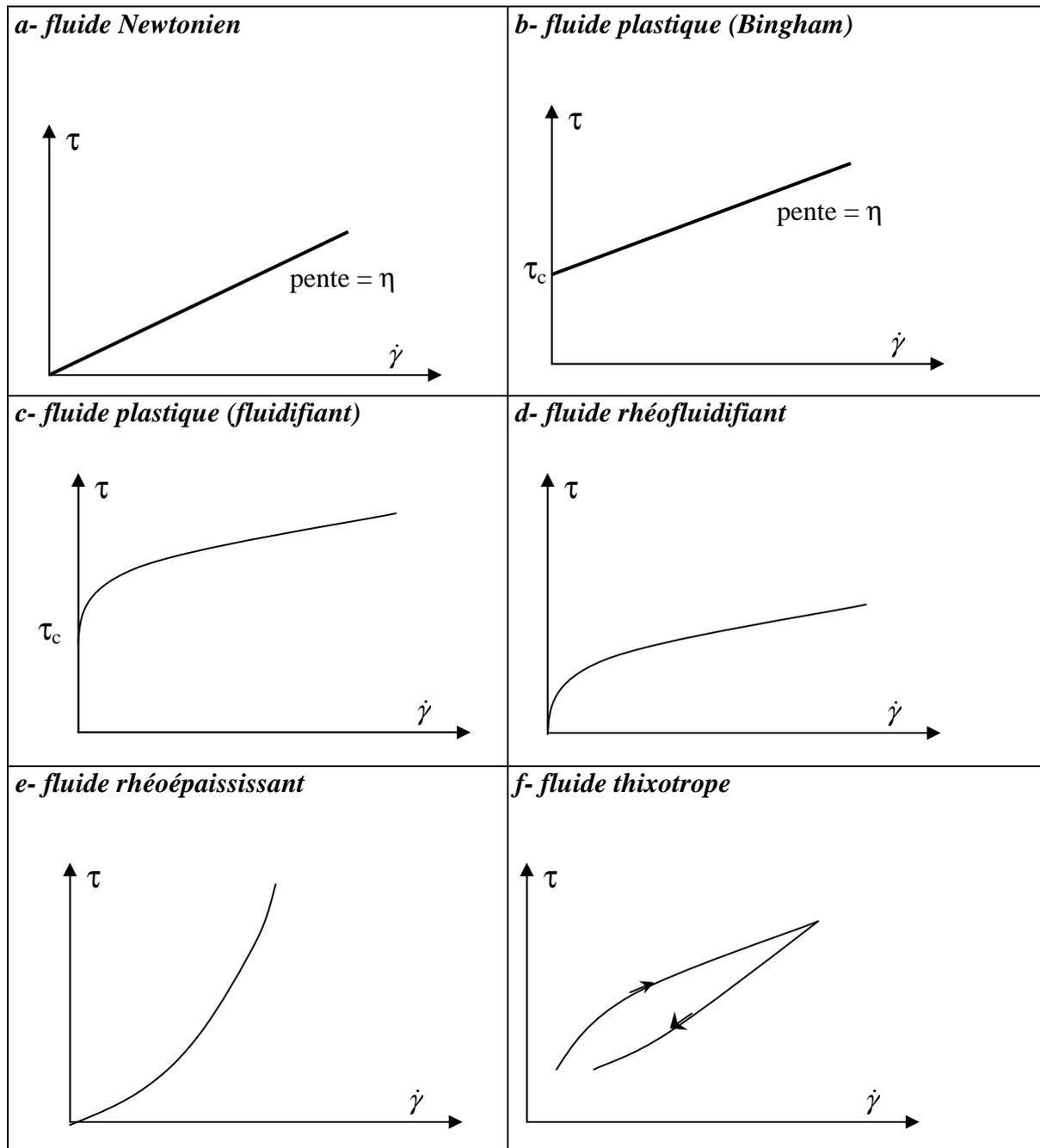
Par définition, c'est l'ensemble de tous les fluides dont les rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$  sont des courbes passant par l'origine et dont la concavité est tournée vers le bas (fig.I-7 d). Ces fluides présentent une viscosité élevée au repos qui diminue lorsque le gradient de vitesse augmente. Plusieurs équations sont rencontrées pour décrire ces fluides, par exemple : loi de puissance, équation d'Ellis, équation de Williamson, équation de Shangraw, équation de Carreau [38 ;39].

### III-2-2-c Fluides rhéoépaississants

Ces fluides ont un comportement inverse de celui des fluides rhéofluidifiants (fig.I-7 e). Par définition, c'est l'ensemble de tous les fluides dont les rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\gamma})$  sont des courbes passant par l'origine et dont la concavité est tournée vers le haut. Ces fluides présentent une viscosité qui augmente lorsque le gradient de vitesse augmente.

### III-2-2-d Fluides thixotropes

On introduit ici la notion "d'histoire du fluide" avec les traitements antérieurs. La viscosité apparente n'est plus fixée par la contrainte ou la vitesse de déformation mais, dépend également du temps (fig. I-7 f). La structure initiale du fluide se régénère progressivement après suppression de la contrainte ou du gradient de vitesse [40].



**Figure I-7** : Différents types de comportement rhéologiques d'un fluide.

$\tau$  : force de cisaillement [Pa],  $\dot{\gamma}$  : gradient de vitesse [ $s^{-1}$ ]

#### IV- Description de l'interface solide /liquide

##### *IV-1 Les polyélectrolytes pour l'élaboration des céramiques*

L'utilisation de polymères synthétiques et de polyélectrolytes pour contrôler la stabilité des dispersions colloïdales est devenue courante [41-44]. Au début du siècle dernier, on appelait une telle stabilisation par des macromolécules naturelles « protection » du fait

qu'elle permettait de protéger les dispersions colloïdales contre la coagulation au cours de l'ajout de l'électrolyte. Heller et Pugh ont pour la première fois utilisé le terme de stabilisation stérique [45]. Généralement, on utilise pour la dispersion en milieu aqueux des macromolécules chargées appelées polyélectrolytes. Ces macromolécules sont souvent préparées à partir de monomères vinyliques ou acryliques par une polymérisation radicalaire.

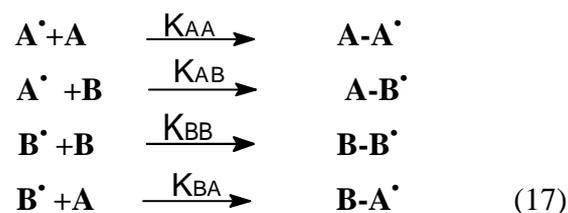
L'une des particularités des réactions de polymérisation est la possibilité d'introduire, au sein de la même macromolécule, deux ou plusieurs motifs différents. Cette particularité permet de modifier les caractéristiques du polymère, et de faire apparaître des propriétés spécifiques, grâce à l'introduction de monomères fonctionnalisés dans la chaîne macromoléculaire. Des polymères sur mesure peuvent ainsi être élaborés. Cependant, la distribution des motifs au sein de la chaîne macromoléculaire est difficile à contrôler, elle dépend de la nature des monomères présents.

Selon la distribution des motifs monomères dans la chaîne, différentes copolymères peuvent être observées :

- copolymères statistiques : les motifs monomères sont répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire,
- copolymères alternés : les motifs du monomère A et du monomère B sont régulièrement alternés le long de la chaîne,
- copolymères séquencés : les motifs s'associent ensemble pour former une succession de segments de polymère A et de polymère B.

Lors d'une copolymérisation, on associe par réaction chimique, des monomères de structures différentes. Compte tenu de la différence de leur réactivité, la composition du copolymère est généralement différente de celle du mélange de monomères dont ils sont issus.

Soient deux monomères A et B dont on réalise la copolymérisation. En tenant compte des deux centres actifs radicalaires  $A^\bullet$  et  $B^\bullet$ , quatre réactions de propagation sont possibles :



Pour distinguer entre ces différentes réactions, on définit les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  ( $r_1 = K_{AA}/K_{AB}$  ;  $r_2 = K_{BB}/K_{BA}$ ), qui sont des caractéristiques de chaque couple de monomères. Ils donnent une indication de la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère similaire ou, au contraire, d'un monomère de l'autre type. Les valeurs de  $r_1$  et de  $r_2$  conditionnent la distribution des deux monomères dans la chaîne macromoléculaire. Ainsi, plus la valeur de  $r_1$  est élevée, moins réactif sera le monomère A vis à vis de B, donc le copolymère formé sera plus riche en motifs A.

#### ***IV-2 Interface solide / liquide***

On sait que le comportement d'une chaîne polymérique à l'interface solide liquide exerce un effet considérable sur la stabilisation des suspensions. En effet, il faut des chaînes qui non seulement se lient à des sites superficiels de la poudre mais qui également s'étendent dans la solution, loin de la surface [46-48]. En pratique, il est difficile de trouver des polymères adaptés qui présentent à la fois une forte adsorption sur le solide et une bonne compatibilité avec le solvant.

Les homopolymères contenant des fonctions caractérisées par une forte affinité pour la surface adoptent une configuration plane [49; 50]. La plupart des groupements s'adsorbent sous forme de traînes. Ceci est particulièrement vrai pour de faibles concentrations pour lesquelles les chaînes sont isolées. Par contre, lorsque les chaînes sont constituées de groupements qui manifestent une faible affinité pour la surface, mais solubles dans le solvant, des épaisseurs importantes sont obtenues avec une majorité des groupements s'écartant de la surface sous forme de boucles [51; 52]. Toutefois, cette couche peu liée peut être facilement déplacée ou éloignée de la surface [53].

Avec les copolymères statistiques, la répartition des groupements susceptibles de se fixer sur la surface du solide conduit à des boucles très irrégulières. On peut dans ces conditions obtenir une barrière stérique assez épaisse, mais la taille irrégulière des boucles ne favorise pas la stabilité des suspensions [54]. C'est pourquoi les copolymères blocs et/ou greffés ou portant des unités ionisées sont préférables.

De tels copolymères existent :

- soit sous forme de deux blocs, un bloc d'homopolymère présentant peu d'affinité pour la surface, soluble dans le milieu de dispersion et s'étendant loin dans la solution (bloc stabilisant) et un autre bloc insoluble dans le milieu de dispersion et qui se lie à la surface de la poudre par adsorption physique ou chimique (bloc attachant),

- soit sous forme de copolymères portant des unités ionisées pouvant assurer des liaisons sur les sites de surface par interaction électrostatique.

#### IV-2-1 Paramètres d'adsorption

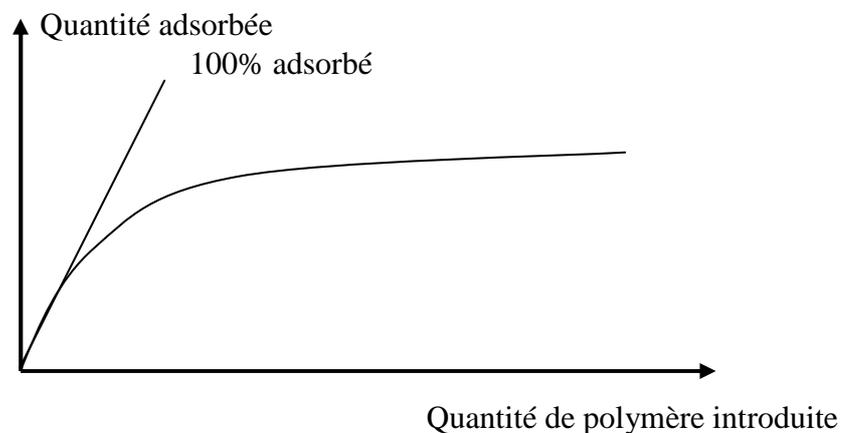
L'adsorption des macromolécules est très différente de celle des molécules de petite taille. Ainsi :

- les segments peuvent être adsorbés, bien qu'ils ne soient pas en contact direct avec la surface, par exemple sous forme de boucles ou de queues, et non à plat,
- le polymère présente généralement une grande affinité pour la surface,
- il est difficile de désorber le polymère par dilution, l'adsorption du polymère est donc irréversible,
- la polydispersité des polymères "arrondit" l'isotherme d'adsorption,
- il est difficile de déterminer l'aire spécifique d'adsorption de la macromolécule, surtout avec les matériaux poreux,
- L'adsorption en multicouche est rare.

#### IV-2-2 Isotherme d'adsorption

Un des paramètres les plus importants pour comprendre la configuration du polymère à l'interface solide /liquide est la quantité adsorbée par unité de surface. Pour cela, il faut étudier l'évolution de la quantité adsorbée par unité de surface en fonction de la concentration ajoutée en polymère.

Cet isotherme prend généralement la forme suivante:



**Figure I-8 :** Isotherme d'adsorption en monocouche

## V- Etude du pressage

### *V-1 Evolution de la densité en fonction de la pression*

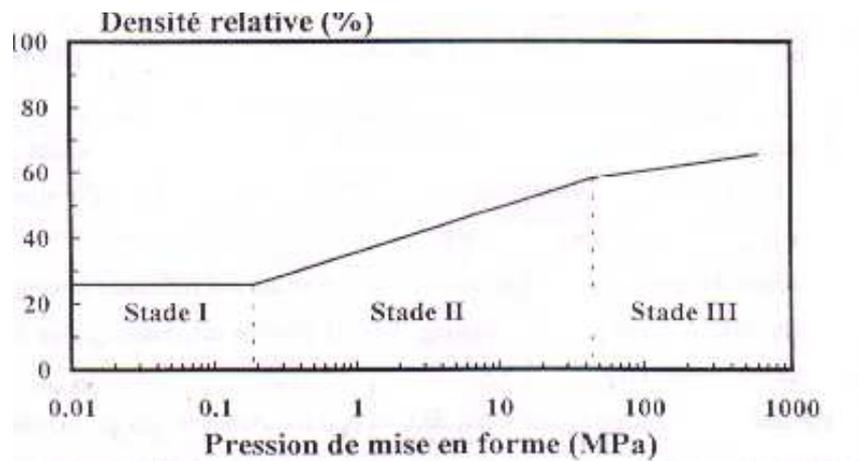
En général, l'aptitude d'une poudre au pressage se caractérise en premier lieu par la variation de la densité relative d'un échantillon en fonction de la pression appliquée, la mesure de la densité s'effectuant soit au cours du pressage proprement dit, soit après extraction de l'échantillon du moule (figure 9).

On admet généralement que la séquence des étapes intervenant lors du pressage d'une poudre atomisée est la suivante : [55]

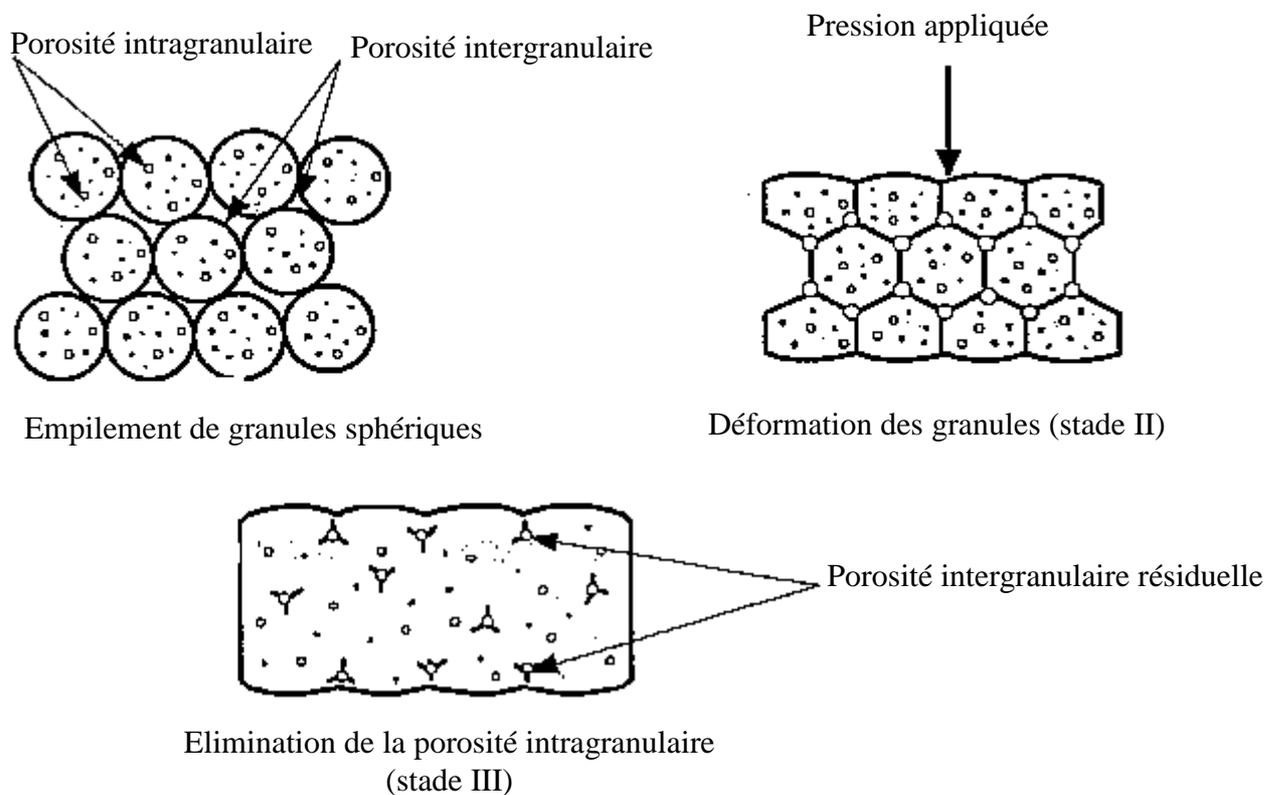
Stade I : Réarrangement des granules. Dans le cas de poudres atomisées présentant une bonne aptitude à l'écoulement et une répartition granulométrique relativement étroite, les granules se distribuent à la manière d'un empilement aléatoire de sphères isodiamétriques, et l'étape de réarrangement peut être négligée.

Stade II : Déformation ou fragmentation des granules, élimination de la macroporosité entre les granules que nous désignerons aussi par porosité intergranulaire. La déformation des granules les uns contre les autres forme des interfaces planes, qui peuvent être visualisées sur les surfaces des échantillons pressés.

Stade III : Sous des pressions plus élevées, élimination de la microporosité initialement présente à l'intérieur des granules, par réarrangement ou fragmentation des particules. Cette microporosité sera aussi appelée porosité intragranulaire. Dans ce stade, seul le réarrangement des particules à l'intérieur des granules, et éventuellement leur rupture sous très forte pression, peut expliquer la diminution de la porosité intragranulaire (figure 10).



**Figure I-10 :** évolution de la densité en fonction de la pression de mise en forme (Les trois principaux stades de pressage) [55]



**Figure I-9 :** La disparition progressive de la porosité intergranulaire et de la porosité intragranulaire durant le pressage de la poudre atomisée [55].

De nombreuses expressions (tableau I-1) ont été proposées dans la littérature pour traduire de telles variations. La plupart de ces équations correspondent à des approximations, valables probablement pour des produits donnés dans des domaines de pressions limités.

**Tableau I-1:** Les principales équations décrivant la compaction d'une poudre.

Expression	Auteur
$\text{Ln}\left(\frac{1}{1-d}\right) = KP + A$	Heckel [56]
$\frac{\Delta V}{V_\infty} = A \exp\left(-\frac{K_1}{P}\right) + B \exp\left(-\frac{K_2}{P}\right)$	Cooper et Col [57]
$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{ABP}{1+BP}$	Kawakita [58]
$\text{Ln}P = -A\left(\frac{V}{V_\infty}\right) + B$	Balshin [58]
$\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} = AP^3$	Smith [58]
$\frac{V - V_\infty}{V} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \exp(-AP)$	Athy [58]
$\text{Ln}\left(\frac{V_\infty}{V - V_\infty}\right) = AP + \text{Ln}B$	Ballhausen [58]
$\text{Ln}\left(\frac{V_0}{V}\right) = AP^B$	Nutting [58]
$\frac{V - V_\infty}{V_\infty} = -A \text{Ln}(P+B) - C(P+D) - EP + F$	Terzaghi [58]
$d = A \text{Ln}P + B$	Reed [55]
$\text{Ln}P = -A\left(\frac{V}{V_\infty}\right)^2 + B$	Jones [58]
$P = H \left[ \frac{2}{3} f_d(\Gamma) \text{Ln} \frac{(1-\Gamma_0)}{(1-\Gamma_0) - (\Gamma - \Gamma_0)\Gamma} + (1-f_d) \frac{\Gamma^2(\Gamma - \Gamma_0)}{1-\Gamma_0} \right]$	Baklouti [59]

Avec  $d$  : densité du comprimé,

$P$  : pression appliquée,

$V_0$  : volume initial de la poudre,

$V$  : volume de l'échantillon sous une pression  $P$ ,

$V_\infty$  : volume final de l'échantillon

$\Gamma$  : densité relative du lit de particules

$\Gamma_0$  : densité initiale du lit de particules avant application de la pression

$f_d$  : fraction volumique de particules

K,  $K_1$ ,  $K_2$ , A, B, C, D, E, F et H : constantes.

Pour évaluer l'aptitude à la compaction d'une poudre, la représentation proposée par Reed, qui porte la densité apparente du produit en fonction du logarithme de la pression de mise en forme, est souvent utilisée [60;61]. Le modèle proposé par Baklouti [59] prend en compte le durcissement progressif des granules au cours du pressage, engendré par l'apparition de points triples qui entravent l'extension des zones de contact entre les granules. Ce modèle prédit correctement l'évolution de la densité relative  $\Gamma$  jusqu'à une compacité de l'ordre de 87%. Par contre, aucun modèle ne prend en compte le durcissement microstructural qui résulte du réarrangement des particules au sein des granules et qui contribue à la réduction de microporosité.

## ***V-2 La résistance à la rupture des produits pressés***

La cohésion des milieux particuliers reste un sujet d'étude très important non seulement pour les produits céramiques, mais aussi dans beaucoup d'autres domaines, comme celui des engrais, de la pharmacie galénique, etc... Le plus souvent, la cohésion des produits granulés ou mis en forme par pressage sec est caractérisée par leur contrainte à la rupture. En l'absence de liants organiques, plusieurs mécanismes peuvent être responsables de la cohésion d'un tel milieu particulier [62; 63] (figure I-11). Dans cette partie, nous décrivons brièvement les principaux modèles utilisés pour rendre compte des valeurs de la résistance à la rupture des poudres pressées. Malheureusement, la plupart de ces modèles ne prennent pas en compte les spécificités des poudres atomisées, comme la présence des liants organiques. Ils sont toutefois intéressants pour identifier les paramètres et les grandeurs physiques utiles à la compréhension du comportement de nos échantillons.

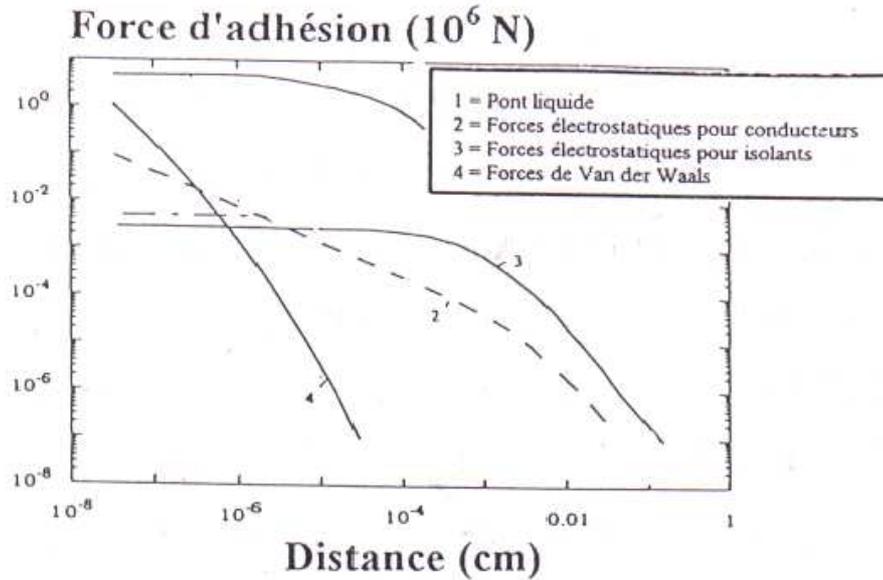


Figure I-11 : Mécanismes responsables de la cohésion d'un milieu particulaire [63]

## V-2-1 Les principaux modèles

### V-2-1-a- le modèle classique

On considère un échantillon pressé à partir d'une poudre céramique, sèche, et ne contenant pas d'auxiliaires organiques. La cohésion du milieu est alors assurée par des liaisons entre particules, comme les liaisons de Van Der Waals.

La contrainte à la rupture  $\sigma_r$  correspond à la destruction de ces liaisons et est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_r = \frac{Ad}{24z_0^2(1-d)D} \quad (18)$$

Où A est la constante de Hamaker,  $z_0$  est la distance d'équilibre entre les particules, d désigne la densité relative du produit et D le diamètre des particules.

En pratique, les valeurs calculées de  $\sigma_r$  sont le plus souvent très inférieures aux valeurs mesurées, et la variation de  $\sigma_r$  en fonction de la densité relative est plus rapide que celle prévue par l'équation. Plusieurs auteurs, comme Kendall [64], Adams [65] et Bortzmeyer [66] ont proposé d'utiliser un autre concept, celui de la rupture fragile, pour accéder à une meilleure compréhension des propriétés mécaniques des produits mis en forme par pressage.

V-2-1-b La rupture fragile

La rupture d'un matériau fragile s'initie à partir d'un défaut, par propagation d'une fissure lorsque l'énergie élastique emmagasinée lors de la déformation excède l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces.

La mécanique linéaire de la rupture fragile a donc été utilisée par plusieurs auteurs pour rendre compte de la résistance à la rupture des produits mis en forme par pressage. Le comportement d'une fissure dans un champ de contraintes est décrit à l'aide du facteur d'intensité de contrainte  $K$  qui dépend de la taille de la fissure, de sa forme géométrique et de la sollicitation. Dans le cas le plus simple d'une contrainte de tension, la croissance de la fissure conduit à la rupture catastrophique de l'échantillon quand  $K$  atteint une valeur limite  $K_c$  (ténacité) donnée par la formule :

$$K_c = Y\sigma_r(\pi a)^{1/2} \quad (19)$$

$$\text{ou} \quad \sigma_r = \frac{K_c}{Y(\pi a)^{1/2}} \quad (20)$$

où  $\sigma_r$  et  $a$  désignent respectivement la contrainte à la rupture et la taille du défaut critique tandis que  $Y$  est un facteur géométrique.

Le travail  $R$  effectué par unité de surface, pour aboutir à la rupture de l'échantillon s'écrit simplement en fonction de l'énergie superficielle  $\gamma$  des nouvelles surfaces créées :

$$R = 2\gamma \quad (21)$$

Un tel modèle ne peut être utilisé en toute rigueur que si la rupture se produit sans déformation plastique. Dans la pratique, beaucoup de matériaux ne présentent pas un tel comportement fragile idéal. Les contraintes développées en front de fissure sont à l'origine d'une déformation plastique lors de la propagation. L'énergie dépensée pour aboutir à la ruine de l'échantillon devient alors supérieure à celle qui est nécessaire pour la simple création de surfaces nouvelles, et l'expression (21) est réécrite sous la forme :

$$R = 2\gamma + \gamma_p \quad (22)$$

où  $\gamma_p$  est l'énergie due à la déformation plastique.

Pour les matériaux polymériques, le terme  $\gamma_p$  est beaucoup plus important que le terme d'énergie superficielle, car  $\gamma_p$  est de l'ordre du  $\text{kJ/m}^2$ , tandis que  $\gamma$  se situe aux alentours de  $25\text{-}50\text{mJ/m}^2$  [67]. Il n'est pas impossible que la faible proportion de liant introduite dans les poudres atomisées puisse conduire à un tel effet de renforcement, surtout lorsque la ductilité du liant est accrue par la présence d'un plastifiant. C'est l'argument qu'avance Muller dans son étude portant sur des échantillons de silice agglomérée avec une faible quantité d'un liant organique (1 à 1,5% en poids de polyvinylpyrrolidone). Les valeurs de R se situent vers  $10\text{-}100\text{ J/m}^2$ , et les variations de R sont conformes à celles attendues en fonction de la porosité résiduelle, de la concentration et de la masse molaire du liant.

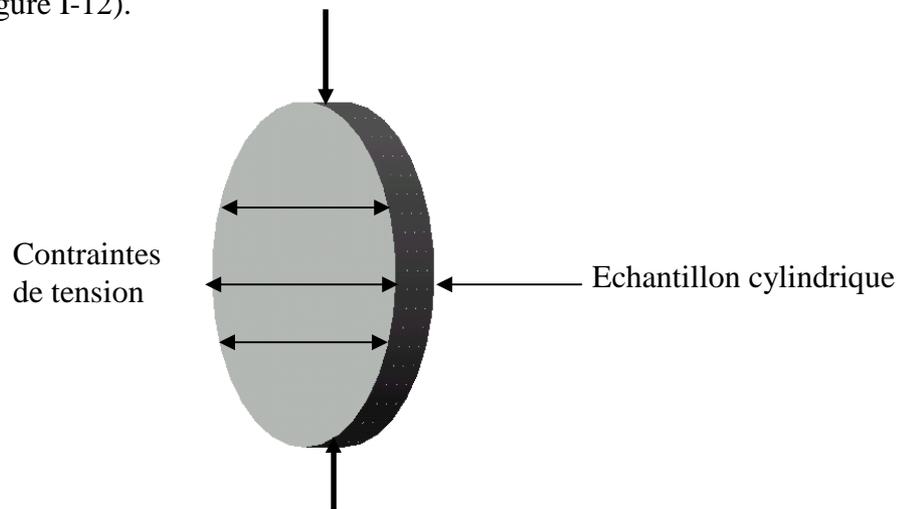
L'un des points délicats de cette approche reste la définition du "défaut critique". Après mise en forme, à partir de poudres atomisées ou non, subsiste une porosité, mais dans quelles conditions un pore devient-il un défaut critique ? Adams et Muller situent la taille du défaut critique à environ cinq fois la granulométrie moyenne de la poudre utilisée pour élaborer les échantillons agglomérés avec un liant, soit environ 1mm dans leur cas. Dans sa thèse sur le pressage de zircone quadratique pure (sans liant), dont la granulométrie moyenne se situe à  $0,65\text{ }\mu\text{m}$ , Bortzmeyer [66] évalue la taille du défaut critique à  $100\text{-}170\text{ }\mu\text{m}$ , et suggère que cette dernière n'est pas liée directement à la dimension des pores. Les tentatives de mise en évidence directe de ces défauts, par exemple au moyen de la microscopie électronique à balayage, se sont révélées infructueuses, par suite des difficultés rencontrées dans la préparation d'échantillons adaptés à une telle étude. L'ordre de grandeur de la taille des défauts critiques conduit Bortzmeyer à penser que ces derniers correspondent à une échelle microstructurale intermédiaire entre la granulométrie moyenne de la poudre et la taille des échantillons.

### ***V-3 Protocole expérimental utilisé pour estimer la résistance à la rupture des produits pressés (le test brésilien)***

Plusieurs types d'essais peuvent être envisagés pour déterminer la résistance à la rupture des échantillons mis en forme par pressage. Certains auteurs [68], utilisent des essais de traction. Ils sont peu nombreux car la fixation des échantillons est délicate et cette technique se prête mal à des mesures répétitives. D'autres auteurs préconisent des essais en flexion 3 ou 4 points. Il est alors nécessaire de préparer des échantillons sous forme des barrettes, de dimensions suffisamment importantes pour limiter les effets de parois au cours

du pressage dans les moules. Ceci nécessite des presses pouvant appliquer des charges élevées et des moules de pressage de grande taille.

Le test brésilien met en jeu la compression d'une pièce cylindrique selon un plan diamétral entre deux plateaux (figure I-12).



**Figure I-12** : Le test brésilien.

Cette technique se révèle très pratique, du fait de sa commodité de mise en œuvre sur des échantillons cylindriques directement obtenus par pressage. Claussen [69] montre que, dans l'hypothèse d'un comportement élastique de l'échantillon, le plan diamétral reliant les contacts entre l'échantillon et les plateaux est uniformément en tension. Frocht [70] montre que la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  est donnée par l'équation :

$$\sigma_r = \frac{2F}{\pi D l} \quad (23)$$

où F désigne la charge appliquée lors de la rupture, D le diamètre de l'échantillon, et l son épaisseur.

La facilité de mise en œuvre ne doit pas masquer un certain nombre de difficultés inhérentes à ce type d'essais. En particulier, l'équation (23) repose sur la théorie du contact élastique. Or, la courbe contrainte-déformation enregistrée lors d'un essai n'est pas tout à fait linéaire et la déformation de l'échantillon avant rupture n'est pas seulement élastique ; elle présente aussi un caractère plastique, ce qui est également confirmé par la géométrie des échantillons après rupture au niveau des contacts [59].

En se basant sur les travaux de Bortzmeyer [66], nous avons opté pour la technique du test brésilien, sans toutefois prétendre que la grandeur estimée de la contrainte à la rupture corresponde exactement à la résistance en tension du matériau. Cette technique simple offre l'avantage de conduire à un ordre de grandeur réaliste de la contrainte à la rupture.

**Références bibliographiques**

- [1] E. Laarz, L. Bergström,  
J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 431-440
  
- [2] J. Wang, L. Gao,  
Ceramics International, 26 (2000) 187-191
  
- [3] L. C. Guo, Y. Zhang, N. Ushida, K. Uematsu,  
J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 345-350
  
- [4] W. C. J. Wei, S. J. Lu, B. K. Yu,  
J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 537-548
  
- [5] J. H. Jean, H. R. Wang,  
J. Am. Ceram. Soc., 81[6] (1998) 1589-99
  
- [6] K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 139 (1998) 199-211
  
- [7] J. P. Boisvert, J. Persello, J. C. Castaing, B. Cabane,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 178 (2001) 187-198
  
- [8] J. M. Cases, F. Villie ´ras, L. J. Michot, J. L. Bersillon,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 205 (2002) 85-99
  
- [9] K. Prabhakaran, A. Narayanan, C. Pavithran,  
J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 2873-2878
  
- [10] X. Q. Cao, R. Vassen, S. Schwartz, W. jungen, F. Tietz, D. Stöever,  
J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 2433-2439
  
- [11] M. A. Huha, J. A. Lewis,  
J. Am. Ceram. Soc., 83 [8] (2000) 1957-63

- [12] B. R. Sundlof, C. R. Perry, W. M. Carty,  
Am. Ceram. Soc. Bull., 78 [10] (2000) 67-72
- [13] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gaukler,  
J. Am. Ceram. Soc., 78 [7] (1995) 1775-80
- [14] A. Kristofferson, R. Lapasin, C. Galassi,  
J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 2133-2140
- [15] J. H. Jean, H. R. Wang,  
J. Am. Ceram. Soc., 84 [2] (2001) 267-72
- [16] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Am. Ceram. Soc., 80 [8] (1997) 1992-1996
- [17] P. Sakallariou, A. Hassan, R. C. Rowe  
Euro. Polym. J., 29 [7] (1993) 937-943
- [18] J. A. Simms,  
Progress in Organic Coatings, 35 (1999) 205–214
- [19] Y. Liu, L. Gao, J. Sun,  
J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 863 -71
- [20] A. Pina , E. Nakache , B. Feret , P. Depraetere,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 158 (1999) 375–384
- [21] L. B. Garrido, E. F. Aglietti,  
Ceramics international, 27 (2001) 491-499
- [22] R. G. Harris, J. D. Wells, B. B. Johnson,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 180 (2001) 131–140

- [23] N. G. Hoogveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. flier,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 117 (1996) 77-88
- [24] Aluminium Péchiney,  
“Les alumines et leurs applications”, Ed. Techno-Nathan (1990)
- [25] O. Stern,  
Doppelschicht. Z. Electrochem. 30 (1924) 508-516
- [26] B. V. Derjaguin, L. D. Landau,  
Acta Physicochim. URSS, **14** (1941) 633-652
- [27] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek,  
Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1948)
- [28] Y. K. Leong, P. J. Scales, T. W. Healy, D. V. Boger,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 98 (1995) 43-52
- [29] D.T. Beruto, A. Ferrari, F. Barberis, M. Giordani,  
J. Eur. Ceram. Soc., 22 [13] (2002) 2155-2164
- [30] Y. I. Chang, P. K. Chang,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 00 (2002) 1-11
- [31] V. T. Crowl,  
J. Oil Colour Chem. Ass., 55 (1972) 388
- [32] L. J. Gauckler, T. Graule, F. Baader,  
Mat. Chem. Phys., 61 (1999) 78-102
- [33] A. Patterson, G. Marino, A. Parsiheim, J. B. Rosenhortu,  
Colloid Interface Science, 228 (2001) 73-81

- [34] Y. K. Leong,  
Colloid polymer Sciences, 277 (1999) 229-305
- [35] M. J. Vold,  
J. Colloid Interface Sci., 16 (1961) 1
- [36] Bingham E. C.,  
Mc graw Hill, (1922)
- [37] Herschel W. H., Bulkley R.,  
Kolloid Z., 39 (1926) 291
- [38] Ostwald W.,  
Kolloid Z., 36 (1925) 99
- [39] Couraze G., Groissord J. L.,  
ed Lavoisier Tech & Doc, Paris (1980)
- [40] Amoros J. L., Sanz V., Beltran V., Monzo M.,  
Ceram Acta 11 [2-3] (1999) 59-72
- [41] J. P. Boisvert, A. Malgat,  
J. Colloid Interface Sci., 281 [2] (2005) 389-397
- [42] I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, H. Mo¨ hwald,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 202 (2002) 127-133
- [43] M.C. Blanco Lopez, B. Rand, F.L. Riley,  
J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 1579-1586
- [44] K. K. Das, P. Somasundaran,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 223[1-3] (2003) 17-25

- [45] W. Heller, T. L. Pugh,  
J. Polym. Sci., 47 (1960) 203
- [46] M. Z. Yates, P. S. Shah, K. P. Johnston, K. T. Lim, S. Webber,  
J. Colloid Interface Sci., 227 (2000) 176-184
- [47] L. Calvo, J. D. Holmes, M. Z. Yates, K. P. Johnston,  
J. Supercritical Fluids, 16 (2000) 247-260
- [48] D. L. Elbert, J. A. Hubbell,  
Chemistry & Biology, 5 (1998) 177-183
- [49] T. Cosgrove, T. M. Obey, B. Vincent,  
J. Colloid and Interface Sci., 111 (1986) 409-418
- [50] P. A. Williams, R. Harrop, I. D. Robb,  
J. Colloid and Interface Sci., 102 (1984) 548-556
- [51] L. Eriksson, B. Alm, P. Stenius,  
Colloids and surfaces A: phy. Chem. and Eng. Aspects, 70 [1] (1993) 47-60
- [52] Y. W. Shin, J. E. Roberts, M. Santore,  
J. Colloid and Interface Sci., 244 [1] (2001) 190-199
- [53] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gaukler,  
J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1775-80
- [54] J. M. H. M. Scheurtjens, G. J. Fleer,  
J. Phys. Chem., 84 (1980) 178
- [55] James S. Reed,  
John Wiley and Sons, New York 1988

- [56] R. W. Heckel,  
Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961) 1001-1008
- [57] R. Cooper Jr., L. E. Eaton,  
J. Am. Ceram. Soc., 45 [3] (1962) 97-101
- [58] K. Kawakita, K. L. Lüdde,  
Powder Technology, 4 (1970-1971) 61-68
- [59] S. Baklouti,  
Thèse soutenue à l'université de Limoges (1996)
- [60] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 1992-1996
- [61] R. D. Carneim, G. L. Messing,  
Powder Technology, 115 (2001) 131-138
- [62] H. Rumpf  
W. A. Knepper (Ed), Wiley, (1962) 379-414
- [63] S. Berner, F. Löffler,  
Powder Technology, 78 (1994) 273-280
- [64] K. Kendall, M. Alford, J. D. Birchall,  
Special Ceramics, 8 (1986) 255-265
- [65] M. J. Adams, D. Williams, J. D. Williams,  
J. Mat. Sci., 24 (1989) 1772-1776
- [66] D. Bortzmeyer, G. Langguth, G. Orange,  
J. Euro. Ceram. Soc., 11 (1993) 9-16

- [67] K. Kendall, N. M. Alford, J. D. Birchall,  
Proc. Royal Soc. London, A 412, (1987) 269-283
- [68] P. J. Jarosz, E. L. Parrot,  
J. Pharm. Sci., 71 [6] (1982) 607-613
- [69] N. Claussen, J. Jahn,  
Powder Metallurgy Int., 2 [3] (1970) 87-90
- [70] M. M. Frocht  
“Photoelasticity”, Vol. 2, John Wiley & Sons Inc., New York (1957)

## **CHAPITRE II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

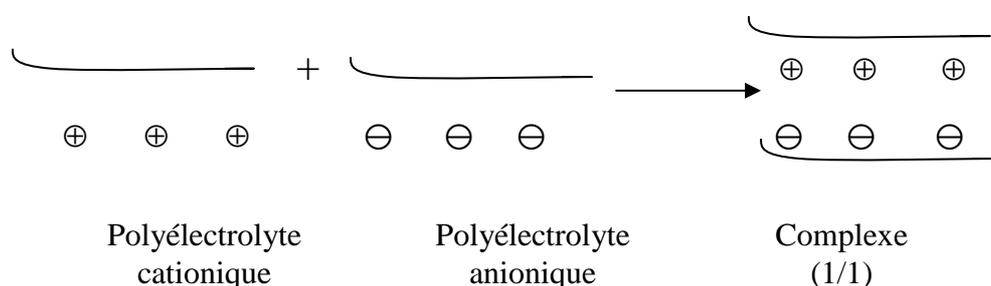
## I- La caractérisation des copolymères synthétisés

### I-1 Dosage des polyélectrolytes

Il est indispensable, en vue de caractériser le pouvoir dispersant d'un polyélectrolyte, de déterminer son isotherme d'adsorption, et il est nécessaire de disposer d'une méthode d'analyse permettant d'estimer la teneur de ce polymère dans une solution aqueuse. La quantité de polymère adsorbée sur la surface des poudres d'alumine sera déterminée par différence par rapport à la quantité introduite au départ.

Le dosage des polyélectrolytes peut s'effectuer à l'aide du titrage colloïdal. Cette méthode met en œuvre un polyélectrolyte portant une charge électrique de signe opposé. Elle a été développée et testée pour plusieurs produits de type homopolymère [1-3]. Cette méthode de dosage, adaptée à nos besoins, repose sur deux points :

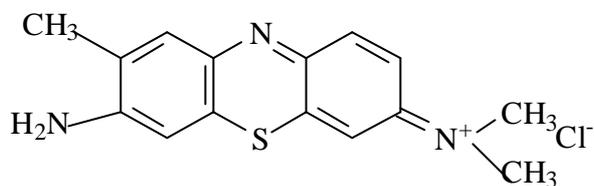
- l'aptitude des polyélectrolytes à former des complexes (1/1) stables avec leurs homologues de signe opposé selon le schéma réactionnel suivant :



Le complexe (1/1) ainsi formé comporte autant de groupements ionisables de type cationique que de type anionique. La stabilité du complexe provient des interactions électrostatiques entre les groupements ionisés portés par les chaînes macromoléculaires. La présence d'un nombre élevé de sites d'interaction accroît l'énergie d'interaction entre les deux chaînes.

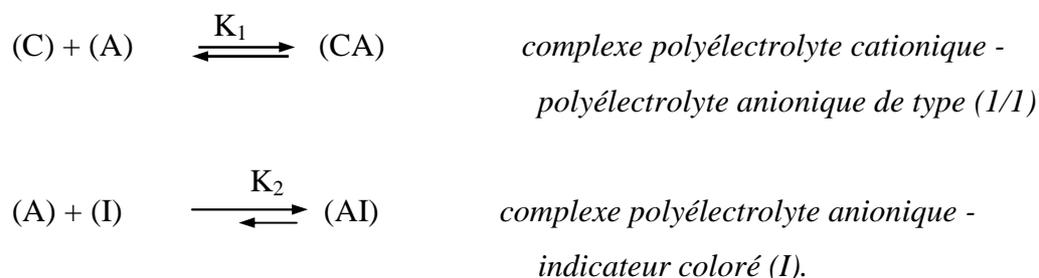
En utilisant une solution de polyélectrolyte de composition et de concentration connues, nous pouvons ainsi déterminer la quantité recherchée de polymère en solution.

- Le point d'équivalence est mis en évidence à l'aide d'un indicateur coloré approprié, le bleu d'orthotoluidine. Ce dernier dont la formule est indiquée ci-dessous donne des complexes de couleur violette avec les polyélectrolytes anioniques, alors qu'il est bleu en présence des polyélectrolytes cationiques, avec lesquels aucune interaction n'est possible.



**Bleu d'orthotoluidine**

Dans le cas du dosage d'un polyélectrolyte anionique (A) par un polyélectrolyte cationique (C), les diverses réactions mises en jeu sont les suivantes :



Pour observer un virage au point équivalent, il est nécessaire que le complexe CA soit nettement plus stable que son homologue AI ( $K_1 \gg K_2$ ). Sinon le complexe polyélectrolyte - indicateur (AI) reste le plus stable quelle que soit la quantité ajoutée de polymère cationique, et par conséquent aucun virage ne sera observé. Une telle condition est souvent satisfaite, par suite de la stabilité élevée du complexe formé lors de l'association de deux polyélectrolytes de signes opposés.

Néanmoins, la composition du milieu, particulièrement la nature et la concentration en électrolyte, ainsi que le pH, sont autant de facteurs susceptibles d'influencer le résultat obtenu par cette méthode de dosage. Dès lors, il est nécessaire de déterminer les domaines de force ioniques et de pH à l'intérieur desquels la méthode est applicable.

## **I-2 Détermination de la viscosité intrinsèque, et estimation de la masse molaire des polyélectrolytes.**

L'estimation des masses molaires des polymères étudiés est également importante, notamment pour maîtriser les propriétés rhéologiques des suspensions céramiques. La mesure

de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  permet d'avoir une estimation des masses molaires moyennes. La viscosité intrinsèque est déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite ( $\eta_{\text{red}}$ ) :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad (1)$$

avec  $\eta_{\text{red}} = 1/c (\eta / \eta_0 - 1)$

C : concentration en polymère

$\eta$  : viscosité absolue de la solution de polymère

$\eta_0$  : viscosité absolue du solvant

Dans le cadre du présent travail, la détermination de la viscosité intrinsèque des solutions de polyélectrolyte a été faite à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde. La mesure du temps d'écoulement  $t_0$  d'un volume donné de solvant pur, et celle du temps d'écoulement  $t$  d'un même volume d'une solution de polyélectrolyte au travers d'un capillaire, permettent de déterminer la viscosité réduite [4]:

$$\eta_{\text{red}} = 1/c (t / t_0 - 1) \quad (2)$$

La viscosité intrinsèque est déterminée à partir des graphiques représentant la variation de la viscosité réduite  $\eta_{\text{red}}$  en fonction de la concentration du polyélectrolyte par extrapolation à concentration nulle. Connaissant la valeur de la viscosité intrinsèque, on peut déterminer la masse molaire moyenne  $M_n$  du polyélectrolyte en utilisant la relation de Mark – Houwink [4]:

$$[\eta] = K M_n^\alpha \quad (3)$$

K et  $\alpha$  sont des constantes caractéristiques pour chaque couple polymère/solvant.

Même si la valeur de  $M_n$  est obtenue avec une certaine erreur, cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Elle permet d'aboutir à une bonne estimation des masses molaires moyennes. L'erreur calculée sur des échantillons commerciaux de

polyméthacrylate d'ammonium ne dépasse pas 6% de la masse molaire mentionnée par le fournisseur.

### **I-3 Analyse des polyélectrolytes par résonance magnétique nucléaire**

Les spectres protons  $\text{RMN}^1\text{H}$  et  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à 300MHz sur un appareil de spectrométrie Bruker par impulsion et transformée de Fourier.

Les échantillons des monomères ont été analysés à l'état liquide alors que les copolymères synthétisés ont été précipités et analysés à l'état solide. Les déplacements chimiques  $\delta$ , exprimés en ppm, sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

### **I-4 Détermination de la température de transition vitreuse par DSC**

L'analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode simple permettant, pour les polymères, la détermination de caractéristiques comme les points de fusion, les températures de transition vitreuse, ainsi que la valeur des enthalpies de fusion et les variations de capacité calorifique en fonction de la température.

L'analyse par DSC (Netshz) mesure la différence du flux de chaleur par unité de temps, en fonction de la température, entre l'échantillon (polymère) et une référence de capacité calorifique différente. La chaleur absorbée par le polymère est alors portée en fonction de la température. Une variation rapide de la capacité calorifique du polymère est observée pour la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

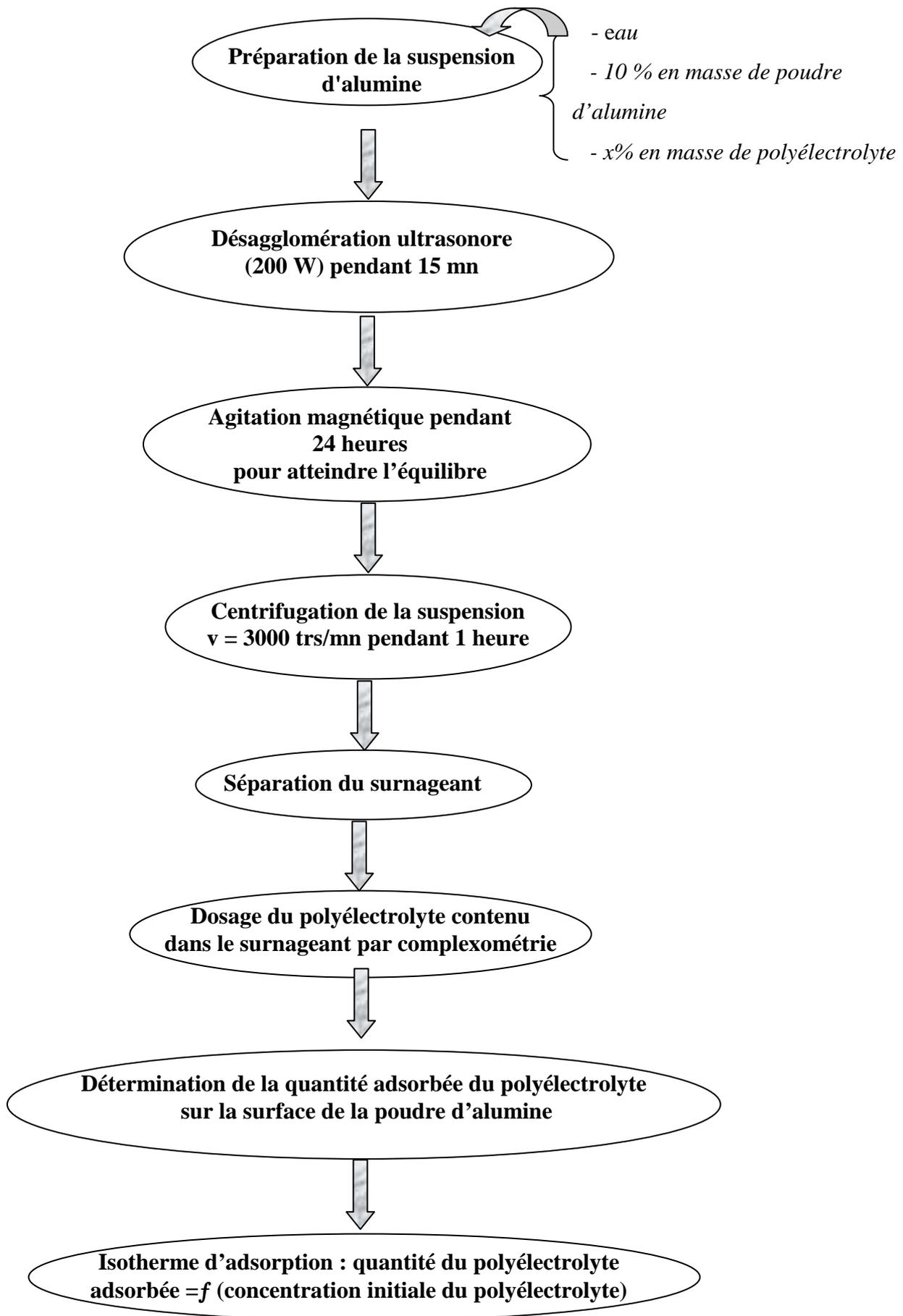
## **II- La caractérisation des suspensions**

### **II-1 Les isothermes d'adsorption des polyélectrolytes**

Afin d'étudier l'interaction entre les dispersants et la surface de la poudre d'alumine, nous avons établi les isothermes d'adsorption correspondantes des polyélectrolytes en milieu aqueux. Ces isothermes d'adsorption ont été obtenues selon le protocole décrit ci-dessous. Une quantité donnée de polymère est dissoute dans l'eau. Ensuite, la poudre d'alumine est ajoutée de façon à obtenir une suspension à 10% en poids de matière solide. Le mélange est alors soumis à l'action d'un sonificateur pendant 15 minutes, de manière à désagglomérer la poudre, puis il est gardé sous agitation magnétique durant 24 h, de manière à approcher

l'équilibre thermodynamique. La suspension est alors centrifugée, et le surnageant récupéré. Pour déterminer la quantité de polymère adsorbée, on dose la quantité de polymère non adsorbée contenu dans le liquide surnageant. La méthode utilisée est celle du titrage colloïdal à l'aide du N,N,N triethyl ammonium éthyle acrylate chloride (PAD-Cl<sup>-</sup>) ou du Poly (diallyle dimethylammonium chlorure) (PDMAC).

Le schéma du mode opératoire est le suivant :



## II-2 Mesure de la charge de surface

La technique de mesure de mobilité électrocinétique par acoustophorèse repose sur un effet électroacoustique, observé quand un champ électrique alternatif de haute fréquence (ici d'environ 1 MHz) est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. Lorsqu'un champ électrique alternatif est appliqué à une dispersion colloïdale, les particules chargées et leurs doubles couches se déplacent en sens inverse à chaque alternance. Ce mouvement oscillatoire va conduire à la création d'une onde acoustique de même fréquence que celle du champ électrique appliqué, dont l'amplitude est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule, de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué. Elle est appelée amplitude sonore électrocinétique, notée par la suite E.S.A. (Electrokinetic Sonic Amplitude). L'E.S.A., dont l'unité de mesure est le  $\text{mPa.m.V}^{-1}$ , est détectée à l'aide d'un capteur piézoélectrique qui délivre un signal proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore mesurée.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un acoustophoromètre MATEC ESA 8000 (Northborough, USA) selon la procédure suivante :

- une solution de KCl à  $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$  dont on connaît la conductivité ( $12.88 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) permet l'étalonnage de la cellule de conductivité,
- trois solutions de référence balayant toute la gamme de pH (4, 7 et 10) sont utilisées pour la sonde pHmétrique,
- une suspension de silice colloïdale Ludox TM Du Pont ( $d_{50}=0.025 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho=2.375 \text{ g.cm}^{-3}$ ) de teneur en silice égale à 10% en volume, dont les caractéristiques à  $25^\circ\text{C}$  sont les suivantes :
  - potentiel Zêta =  $-38.0 \text{ mV}$
  - pH = 9.1
  - conductivité =  $2100 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$

est employée pour calibrer la sonde de l'acoustophoromètre.

La charge électrique présente à la surface de la poudre est caractérisée d'une part par son signe et d'autre part par sa densité. Avant de commencer toute mesure sur une suspension, il convient de déterminer le signe de la charge de surface, puis la fréquence comprise entre 0,900 et 1,040 MHz pour laquelle l'amplitude du signal est la plus élevée. Selon le paramètre étudié (pH, concentration en électrolyte, temps), différents protocoles de mesure sont proposés par le logiciel ESA Software.

### **II-3 Caractérisation rhéologique des suspensions**

Toutes les mesures rhéologiques ont été menées avec un rhéomètre à contrainte imposée de marque CARRIMED et de référence CSL. Cet appareil donne la possibilité de travailler en mode écoulement, oscillation ou fluage. Les suspensions caractérisées ont été préparées avec une teneur élevée en poudre d'alumine, variant entre 60% et 80% massique. Un piège à solvant est utilisé pour limiter l'évaporation du solvant pendant la mesure.

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées dans le mode écoulement à l'aide du dispositif de mesure plan/cône. Dans cette configuration, l'échantillon remplit l'espace (entrefer) situé entre la surface du cône qui est mobile et le plan fixe.

### **II-4 Analyse de la répartition granulométrique dans les suspensions céramiques**

La répartition granulométrique de la poudre céramique est obtenue à l'aide d'un appareil dont le principe de fonctionnement repose sur la mesure de la vitesse de sédimentation (Sedigraph 5100 de Micromeritics). A l'issue de la mesure, l'appareil fournit la courbe de répartition cumulée, c'est-à-dire la courbe représentant l'évolution du pourcentage massique de grains ayant un diamètre équivalent inférieur à une valeur donnée. Le domaine accessible va de 300 à 0.1  $\mu\text{m}$  environ. Le diamètre équivalent correspond au diamètre de Stokes, c'est à dire au diamètre de la sphère qui sédimente avec la même vitesse limite que la particule.

La mesure s'effectue à l'aide d'un faisceau de rayons X, qui est plus ou moins absorbé, selon la hauteur, par une suspension de poudre en cours de sédimentation. A partir de la variation d'intensité transmise, l'appareil estime la teneur en poudre restée en suspension à cette hauteur. Afin de réduire le temps d'analyse, la cellule qui contient la suspension se déplace devant le faisceau de rayons X.

Le pouvoir dispersant d'un polyélectrolyte est évalué en mesurant la distribution granulométrique dans des suspensions préparées avec une teneur en matière sèche de l'ordre de 10 % en masse. Les suspensions sont préparées en ajoutant la poudre à une solution contenant une teneur définie en dispersant. Le mélange est ensuite soumis à une désagglomération (sonification) pendant une durée de 15 mn, puis la suspension est placée sous agitation magnétique durant 1 h. Pour toutes les suspensions étudiées, le pH a été ajusté

entre 7,5 et 8 par ajout des solutions de HCl et de NaOH de concentration 0,1 M. L'échantillon est enfin introduit dans l'appareil en vue de déterminer la répartition granulométrique.

### **III- Caractérisations des poudres atomisées et des produits crus**

#### **III-1 Microscope électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (M.E.B.) se révèle être un outil indispensable de caractérisation très riche en enseignements. Nous nous en sommes servis pour l'observation de la surface des granulés ainsi que pour l'observation de coupes de granulés.

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. L'image résulte de l'amplitude d'un des phénomènes d'interaction : électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent, après impact des électrons du faisceau, de la bande de conduction des atomes constituant l'échantillon sur une profondeur d'environ 50Å (topographie). De faible énergie, ils sont facilement captés par un collecteur et conduisent à des images à haut rapport signal / bruit très sensibles au relief de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés proviennent de diffusions élastiques ou quasi-élastiques. Leur énergie est pratiquement égale à celle des électrons incidents et ne sont donc que très difficilement attirés vers le collecteur. Il en résulte des images très bruitées, sensibles à l'orientation locale de l'échantillon et à sa composition.

Les échantillons étudiés ont été métallisés par pulvérisation cathodique (sputtering) sous vide, d'un métal lourd (or ou platine).

La microscopie électronique à balayage utilisée est un CAMBRIDGE S260.

#### **III-2 Analyse granulométrique des poudres atomisées**

La granulométrie a pour but la détermination de la taille des grains et la fréquence statistique des différentes classes de taille. Cette analyse utilise le principe de diffraction et diffusion d'un faisceau laser monochrome sur des particules préalablement mises en suspension suffisamment longue pour empêcher la présence d'agrégats ou sur des poudres si on utilise la voie sèche.

La taille des granules a été mesurée par granulométrie laser (Mastersizer 2000). Les mesures s'étendent de 0,02 à 2000  $\mu\text{m}$ . Les poudres atomisées sont étuvées à 105°C pendant 2 heures avant d'être analysées.

Les mesures de volume de sphère équivalente effectuées par l'appareil sont transformées en classes granulométriques par l'application d'un modèle mathématique établi à partir des théories de Fraunhofer et de Mie [5]. La théorie de Fraunhofer indique que l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules. L'angle de diffraction sera d'autant plus grand que les particules sont petites. Pour que cette théorie soit applicable il faut que certaines conditions soient remplies (particules sphériques, diamètre supérieur à la longueur d'onde de la source...).

La théorie de Mie est appliquée aux particules dont la taille est proche de la longueur d'onde utilisée. Elle prend donc en compte la réflexion et la diffusion du faisceau laser par la particule et nécessite la connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu. La théorie de Fraunhofer constitue donc en fait une approximation de la théorie de Mie.

**Références bibliographiques**

- [1] A. Labrizol,  
"Commercial monomer for use in water treatment applications", Technical Battetin-  
Cabrizol, (1983)
  
- [2] D. Horn,  
Colloid polymer Science, 65 (1978) 251-260
  
- [3] H. Bouhammed, S. Boufi, A.Magnin,  
Journal of Colloid and Interface Science 261 (2003) 264–272
  
- [4] G. Champetier,  
"Chimie macromoléculaire", Edition Herman (1972)
  
- [5] A. Borovoi, E. Naats, Opiel U, Grishin I.  
Appl Opt., 39 (2000) 1989–97

CHAPITRE II.....	41
TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	41
I- La caractérisation des copolymères synthétisés .....	42
I-1 Dosage des polyélectrolytes .....	42
I-2 Détermination de la viscosité intrinsèque, et estimation de la masse molaire des polyélectrolytes. ....	43
I-3 Analyse des polyélectrolytes par résonance magnétique nucléaire.....	45
I-4 Détermination de la température de transition vitreuse par DSC.....	45
II- La caractérisation des suspensions .....	45
II-1 Les isothermes d'adsorption des polyélectrolytes.....	45
II-2 Mesure de la charge de surface .....	48
II-3 Caractérisation rhéologique des suspensions .....	49
II-4 Analyse de la répartition granulométrique dans les suspensions céramiques .....	49
III- Caractérisations des poudres atomisées et des produits crus .....	50
III-1 Microscope électronique à balayage .....	50
III-2 Analyse granulométrique des poudres atomisées .....	50
Références bibliographiques .....	52

**CHAPITRE III**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES**

**COPOLYMERES**

## I- Introduction

Différents polyélectrolytes sont utilisés dans la mise en œuvre des produits céramiques. Le choix de l'un ou de l'autre, dans le cadre d'une utilisation donnée, dépend de facteurs comme les caractéristiques de la poudre céramique (nature chimique, pureté, répartition granulométrique, surface spécifique, ...), ou encore les caractéristiques du milieu suspensif (nature du solvant, pH, force ionique...). Les polyélectrolytes envisagés le plus souvent pour la dispersion des poudres d'alumine sont des polyélectrolytes anioniques, contenant des groupements carboxylates ou sulfonates.

Tout procédé de fabrication des pièces céramiques intègre une étape de mise en forme, et en pratique on est souvent conduit à introduire un deuxième polymère (non ionique) dans la suspension. Il s'agit du liant, dont le rôle est d'améliorer les propriétés mécaniques de la pièce céramique crue. De nombreux travaux antérieurs ont montré que l'affinité du liant pour la surface de l'alumine est réduite par rapport à celle du polyélectrolyte, et que son adsorption reste faible en comparaison de celle du dispersant [1-3].

Un objectif majeur de notre travail est de trouver un polymère pouvant jouer un double rôle, celui de dispersant et celui de liant pour la poudre d'alumine. Par conséquent le polymère doit contenir d'une part des fonctions ionisables (susceptibles de lui permettre de jouer le rôle d'un polyélectrolyte) à un pH donné et d'autre part des fonctions non ionisables (responsables de l'effet liant). C'est dans cette optique que nous avons cherché à mettre en œuvre des copolymères. Les monomères ont été choisis en conséquence. Notre choix a été guidé par quelques considérations simples : les carboxylates et, à un moindre degré, les sulfonates représentent de bons dispersants pour les poudres d'alumine en milieu aqueux, et par ailleurs les fonctions hydroxyle -OH sont en général plus ou moins responsables de l'effet liant dans les polymères. A titre d'exemple, le liant le plus couramment utilisé dans le domaine de la céramique est l'alcool polyvinylique.

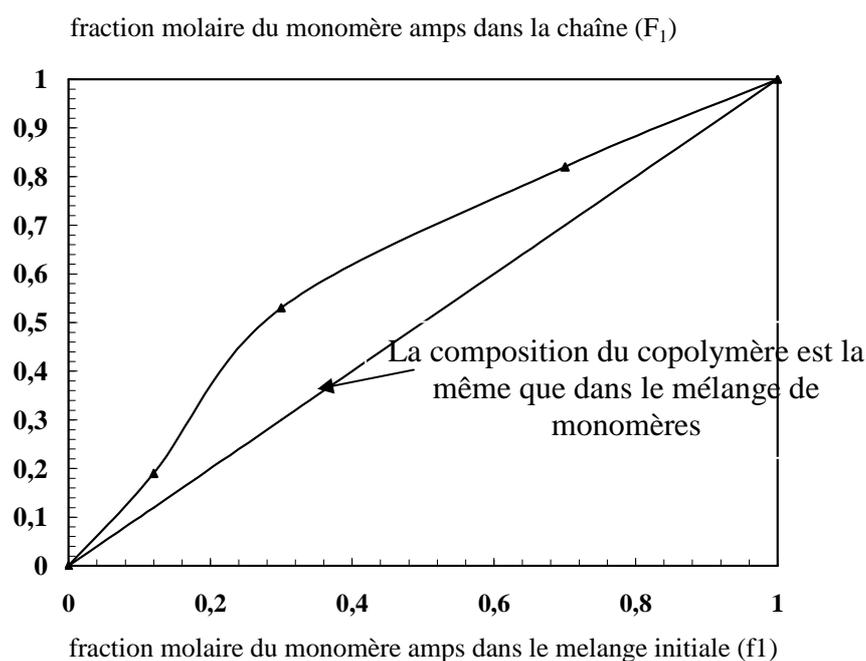
Trois copolymères ont été synthétisés. L'un contient des fonctions sulfonates, et sera dénoté AMPSX dans ce qui suit. Deux autres, contenant des motifs carboxylates, seront dénotés EH2AX et PVX, X désignant le pourcentage des groupements ionisables dans la chaîne macromoléculaire. Tous ces produits ont été élaborés par polymérisation radicalaire.

## II- Elaboration des polyélectrolytes

### *II-1 Les copolymères sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxy éthyle acrylate (AMPSX) et hydroxy éthyle acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX)*

Tous les polyélectrolytes ont été synthétisés par voie radicalaire en présence de persulfate de potassium comme amorceur. La polymérisation est conduite en solution aqueuse, durant une durée de deux heures, à une température de 60°C. Cette température, relativement basse, a été choisie afin d'éviter d'éventuelles réactions secondaires susceptibles d'altérer la structure des monomères fonctionnels. Par ailleurs, pour activer la décomposition du persulfate de potassium à 60°C, on opère en présence de métabisulfite de sodium, ce qui permet de réduire l'énergie d'activation de la réaction de décomposition par un processus d'oxydoréduction [4]. Le rapport molaire persulfate de potassium / métabisulfite de sodium a été fixé à 1/1.

Pour la synthèse des copolymères nous avons procédé de la même façon. Cependant, par suite de la différence des rapports de réactivités  $r_1$  et  $r_2$  des deux monomères utilisés, la composition du copolymère diffère en général de celle du mélange initial des monomères. Dans le cas des monomères hydroxy éthyle acrylate (HE2A) et sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique (AMPS), les rapports de réactivité respectifs sont  $r_1 = 0,89$  et  $r_2 = 1$  [5]. Malgré l'écart relativement faible entre ces deux rapports, le copolymère est plus riche en motifs sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique (AMPS) que le mélange de monomères dont il est issu. L'écart le plus important est observé lorsque la composition du mélange initial comprend entre 20 et 60 % de AMPS. La figure III-1 présente l'évolution de la fraction molaire de monomère ionisable en fonction de la composition de départ. A partir de cette figure, des copolymères ayant une composition définie peuvent être élaborés.

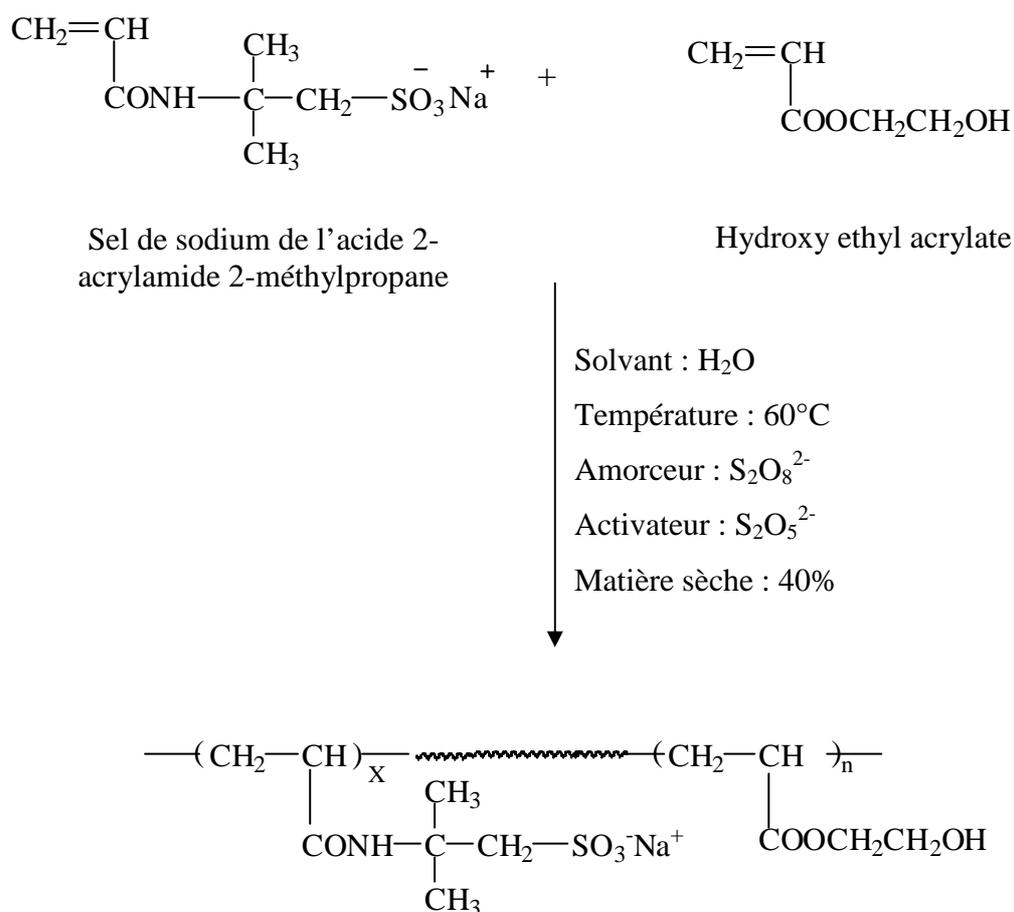


**Figure III-1:** Détermination expérimentale de l'évolution de la fraction molaire dans le copolymère AMPS55 en fonction de la composition initiale du mélange

\* amps : monomère sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique

### II-1-1 Synthèse du copolymère de sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxy éthyl acrylate (AMPSX)

La copolymérisation radicalaire du monomère sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique et du monomère hydroxy éthyl acrylate est conduite à une température de 60° durant deux heures, en présence de persulfate de potassium comme amorceur et de métabisulfite de sodium comme activateur. Le polymère est récupéré par précipitation dans l'acétone, ce milieu étant connu pour être un bon solvant du monomère et au contraire un non-solvant pour le polymère. Le but de cette étape est d'éliminer le reste de monomère non polymérisé et les oligomères de faible masse molaire. Le schéma réactionnel de la synthèse du AMPSX est le suivant :

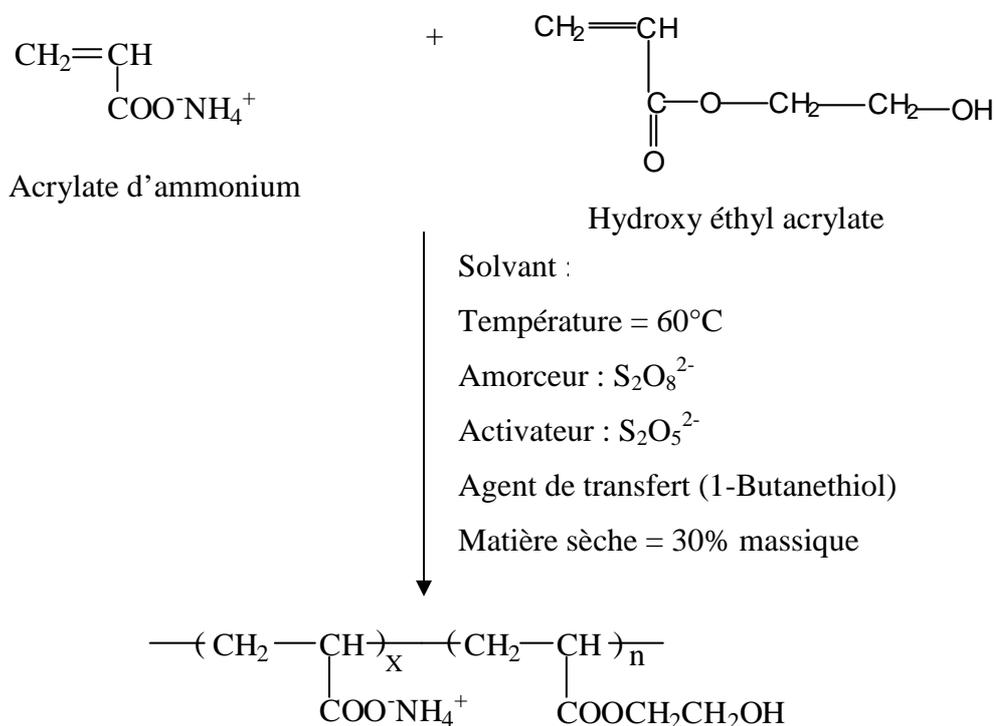


La masse molaire moyenne  $M_n$  est contrôlée par le rapport molaire monomère/amorceur. Sa valeur augmente avec ce rapport.

### II-1-2 Synthèse de l'hydroxy éthyl acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX)

Cette synthèse se fait pratiquement de la même façon. La copolymérisation est menée en milieu aqueux, à faible température (entre 50 et 60°C, compte tenu de la grande réactivité de ces monomères), durant 1 h 30 en présence de persulfate de potassium comme amorceur, de métabisulfite de sodium comme activateur, et quelques fois d'un agent de transfert (le 1-butanethiol "Butyl mercaptan") pour obtenir les faibles masses molaires. Le polymère obtenu

est précipité dans l'acétone, séché à l'étuve pendant une heure à 80°C, puis dissout dans l'eau pour obtenir des solutions concentrées. Le schéma réactionnel est le suivant :



On peut noter que les monomères d'acide acrylique sont neutralisés par une solution concentrée d'ammoniaque avant polymérisation.

## II-2 Synthèse du copolymère de l'alcool vinylique / acrylate de sodium (PVX)

Le monomère « alcool vinylique » n'existe pas, car il s'isomériserait instantanément en acétaldéhyde. Les copolymères d'alcool vinylique et d'acide acrylique sont préparés par modification (hydrolyse) du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique.

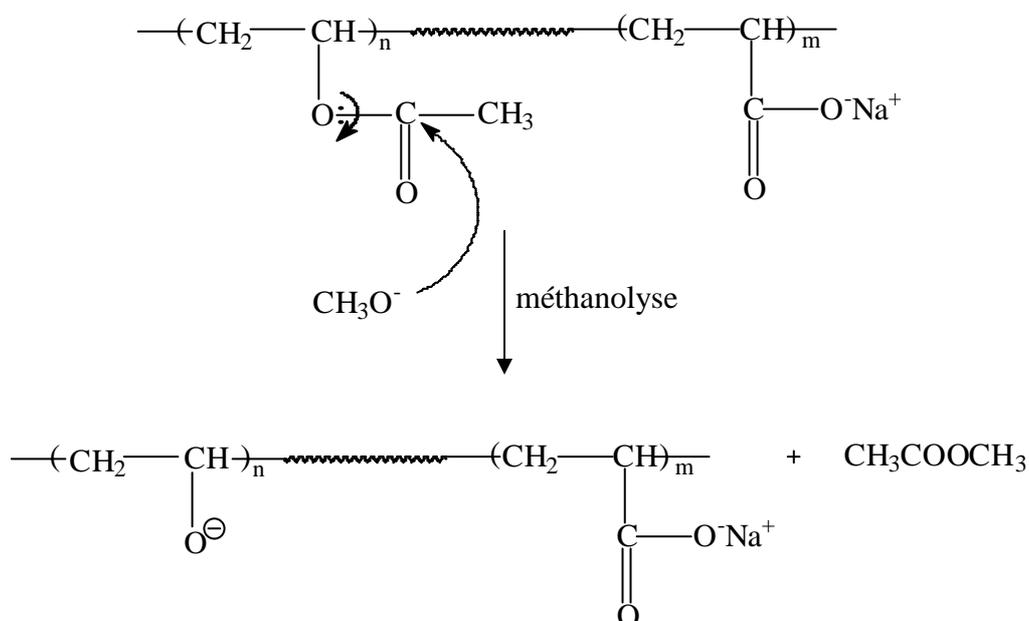
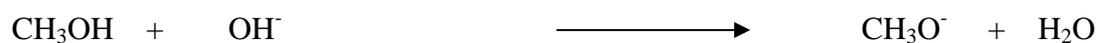
### II-2-1 Préparation du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique

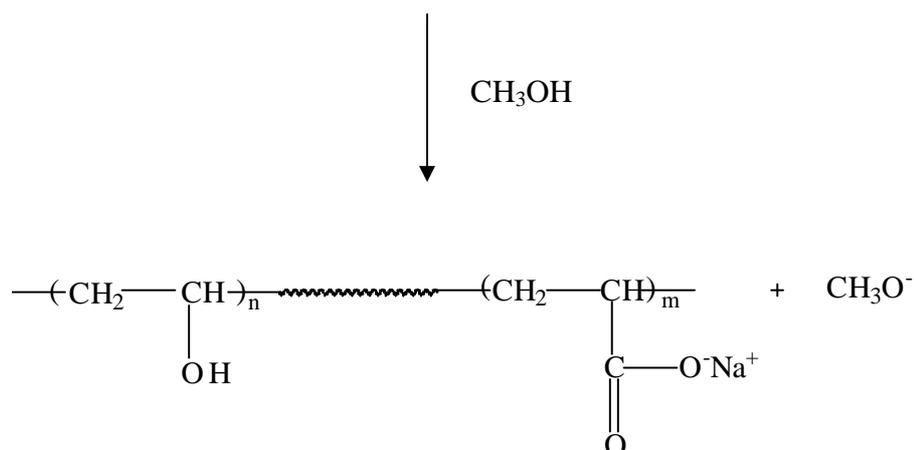
La copolymérisation est conduite à reflux dans l'éthanol, en présence de peroxyde de benzoyle comme amorceur. Les rapports de réactivité de l'acétate de vinyle et de l'acide acrylique sont respectivement  $r_1 = 0,21$  et  $r_2 = 8,7$  [5]. Puisque l'écart entre ces deux valeurs

est important, on s'attend à un copolymère nettement plus riche en acide acrylique que le mélange de départ. D'autre part, suite à la consommation préférentielle du monomère le plus réactif, la composition du copolymère évolue tout au long de l'avancement de la réaction. Le polymère formé au début de la réaction est plus riche en acide acrylique que celui obtenu à la fin. Pour minimiser l'hétérogénéité de composition, l'acide acrylique a été ajouté progressivement durant un temps relativement long. De même, la polymérisation est arrêtée avant son terme. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans l'eau.

### II-2-2 Modification chimique du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique

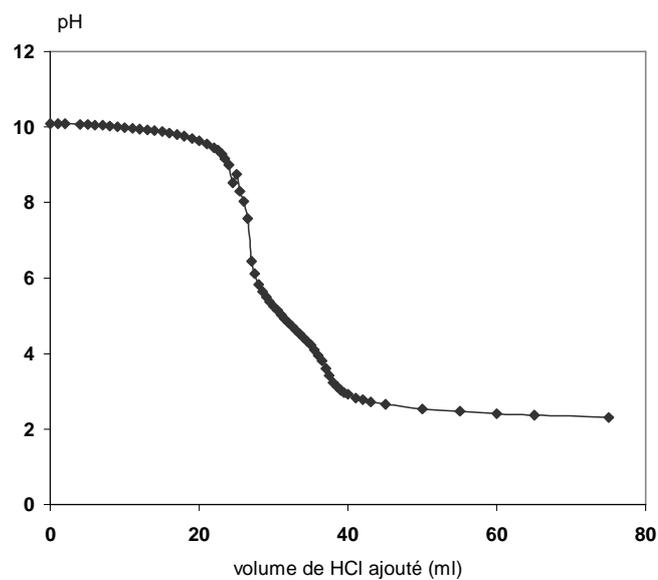
Le copolymère alcool vinylique / acide acrylique est obtenu en hydrolysant les fonctions acétate du copolymère synthétisé précédemment. L'hydrolyse a été menée par méthanolyse dans le méthanol en utilisant la soude comme catalyseur. Le choix du méthanol est motivé par le fait que le copolymère PVX est insoluble dans ce solvant. Il précipite dès sa formation, ce qui évite l'étape ultérieure de séparation. La schéma d'hydrolyse est le suivant:



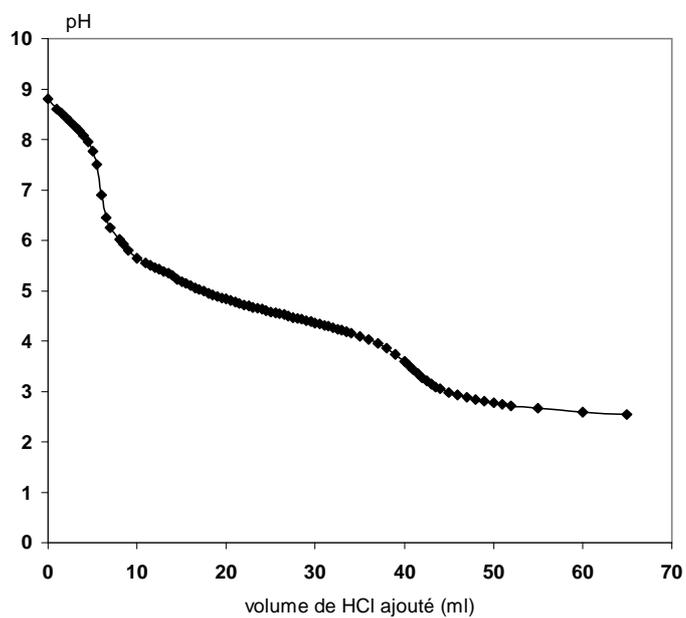


Une fois hydrolysé, le polymère formé précipite instantanément dans le méthanol. Après filtration, le polymère est lavé deux fois à l'acétone, puis séché à l'étuve.

La fraction de fonctions  $\text{COO}^-$  a été déterminée par complexométrie avec le poly(chlorure de N,N,N-triéthyl ammonium éthyl acrylate), ou PAD-Cl. Le taux d'hydrolyse est déterminé par pH métrie. Une masse de copolymère, pesée avec précision, est solubilisée à chaud (80 °C) dans un volume donné d'une solution de NaOH de titre connu. Après 1 heure, on dose en retour la quantité résiduelle de NaOH avec une solution de HCl de titre connu. On détermine deux points d'équivalence : le premier point correspond à la neutralisation de la base forte, tandis que le second permet de déterminer la teneur en groupements  $\text{COO}^-$ . Outre le taux d'hydrolyse, cette technique permet de remonter aussi à la fraction de groupements  $\text{COO}^-$ . La validité de la méthode a été confirmée en l'appliquant, dans les mêmes conditions, à un échantillon d'alcool polyvinylique commercial (PVA 4-88) dont le taux d'hydrolyse est connu (88 %). Les figures III-2 et III-3 présentent l'évolution du pH, en fonction du volume de HCl ajouté à la solution de polymère de PVA 4-88 et de PV35. Le taux d'hydrolyse dans le polymère PV 35 synthétisé est de l'ordre de 93%.



**Figure III-2** : Dosage du taux d'hydrolyse dans le PVA 4-88



**Figure III-3** : Dosage du taux d'hydrolyse dans le PV35

### III- La caractérisation des copolymères synthétisés

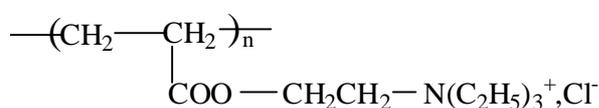
#### III-1 Conditions opératoires et sensibilité de la méthode de dosage utilisée pour la détermination de la fraction chargée dans les polyélectrolytes.

Différents essais ont été menés afin de déterminer les conditions expérimentales utiles pour les dosages tels que la force ionique et le pH du milieu. La quantité minimale de polyélectrolyte en solution pouvant être détectée par cette méthode (sensibilité) a été aussi estimée. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau suivant :

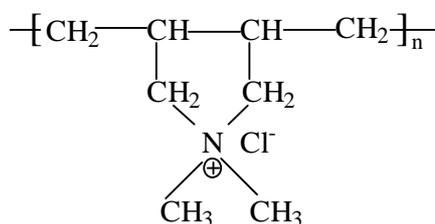
**Tableau III-1** : Domaines d'efficacités de la méthode de dosage

Polyélectrolyte	Force ionique g/l	Domaine de pH	Sensibilité de la méthode
PMA-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	≈ 7 10 <sup>-2</sup>	3,5 - 12	5 mg/l
PV35	≈ 8 10 <sup>-2</sup>	3 - 11	3,5 mg/l
AMPS 55	≈ 10 <sup>-1</sup>	2 - 12	4 mg/l
HE2A 55	≈ 5 10 <sup>-2</sup>	3,5 - 12	7 mg/l

Deux polyélectrolytes cationiques ont été utilisés pour les dosages, il s'agit du PAD-Cl<sup>-</sup> et du PDMAC. Leurs structures respectives sont les suivantes :



N,N,N triethyl ammonium ethyl acrylate  
chloride (**PAD-Cl**)



Poly (diallyle diméthylammonium  
chlorure) (**PDMAC**)

### *III-2 Détermination de la viscosité intrinsèque et estimation de la masse molaire des polyélectrolytes*

Rappelons que la détermination de la masse molaire moyenne des polyélectrolytes  $M_n$  repose sur une mesure de la viscosité intrinsèque d'une solution de polyélectrolyte et l'utilisation de la relation de Mark – Houwink [6]:

$$[\eta] = K M_n^\alpha \quad (1)$$

La viscosité intrinsèque est exprimée en dl g<sup>-1</sup>, K et  $\alpha$  sont des constantes caractéristiques de chaque couple polymère/solvant. Ne disposant pas des valeurs de K et de  $\alpha$  relatives aux différents copolymères synthétisés, nous avons adopté pour le calcul des  $M_n$ , les valeurs correspondant à l'homopolymère ionique. L'expression de  $M_n$  utilisée pour chaque famille de copolymère est :

$$\text{Copolymère AMPS X} \quad M_n = (\eta / (3,60 \cdot 10^{-5}))^{1/0,77}$$

$$\text{Copolymère HE2A X et PV35} \quad M_n = (\eta / (3,75 \cdot 10^{-4}))^{1/0,7}$$

Bien que la valeur de  $M_n$  soit ainsi obtenue avec une erreur qui peut atteindre 10%, la méthode viscosimétrique présente l'avantage de sa facilité de mise en œuvre et permet d'obtenir une valeur approchée des masses molaires.

Le tableau suivant indique les caractéristiques des différents polyélectrolytes synthétisés, avec notamment le rapport [monomère]/[amorceur] utilisé, la viscosité intrinsèque et la masse molaire.

**Tableau III-2** : caractéristiques des différents polyélectrolytes synthétisés

Polymère	[monomère]/[amorceur]	$[\eta]$ en dl g <sup>-1</sup>	*M <sub>n</sub>
AMPS20	250	---	---
AMPS55	95	0,0657	17000
AMPS55'	460	0,2	72000
AMPS80	350	0,077	21000
AMPS100	300	0,0612	16000
AMPS100'	45	0,215	80000
EH2A20	450	0,47	27000
EH2A35	360	0,44	19000
EH2A55	500	0,51	30000
EH2A55'	50	1,15	96000
PV20	320	0,284	13000
PV55	360	0,314	15000
PV35	290	0,305	20000

\* Pour les copolymères contenant les fonctions sulfonates, M<sub>n</sub> est calculée à partir des valeurs de K et de  $\alpha$  relatives au polymère AMPS 100. Pour les copolymères contenant des motifs acrylate, M<sub>n</sub> est calculée à partir des valeurs de K et de  $\alpha$  relatives au polyméthacrylate de sodium.

### III-3 Caractérisation des copolymères synthétisés par RMN du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C

Les copolymères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C. Quelques exemples de spectres RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C des monomères de base et d'un copolymère synthétisé (EH2A55) sont portés sur les figures III-4, III-5 et III-6. La comparaison entre les spectres RMN<sup>1</sup>H des monomères utilisés pour la synthèse de EH2A55 pris ici comme exemple, montre la disparition des protons éthyléniques retrouvés dans les monomères acide acrylique et hydroxy ethyl acrylate qui apparaissent vers 6 ppm. Les spectres RMN<sup>13</sup>C montrent eux aussi la disparition des carbones éthyléniques (de 127 à 130 ppm) pour laisser place à des carbones hybridés sp<sup>3</sup> qui apparaissent vers les faibles déplacements (inférieurs à 70 ppm). Ceci montre que l'addition s'est effectuée sur les

carbones éthyléniques sans réactions secondaires. Les groupements hydroxyles et acides carboxyliques, essentiels pour la suite du travail, sont conservés (OH vers 5 ppm sur la figure III-6-a et  $\text{COO}^-\text{NH}_4^+$  vers 183 ppm sur la figure III-6-b).

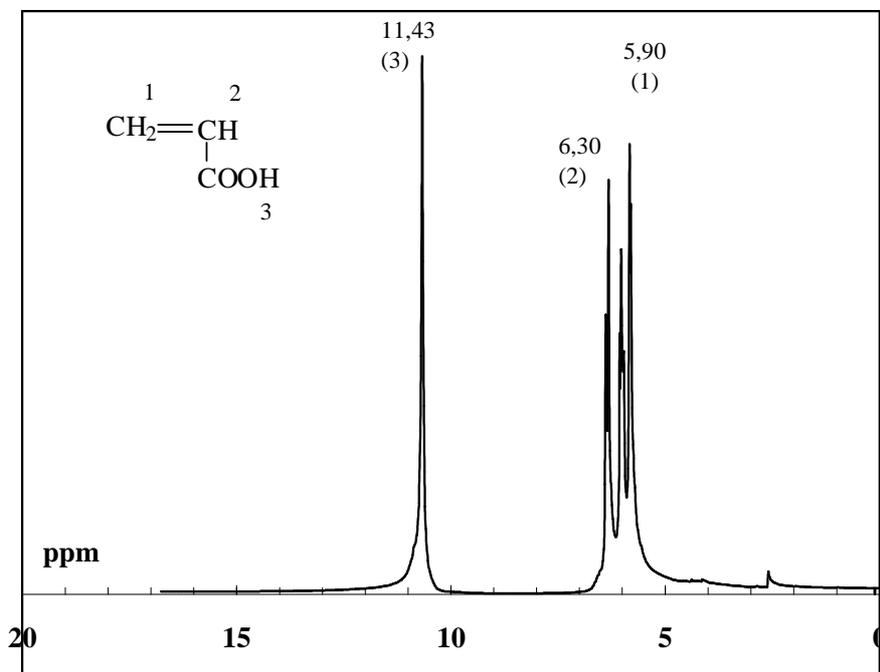


Figure III-4-a : Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  de l'acide acrylique

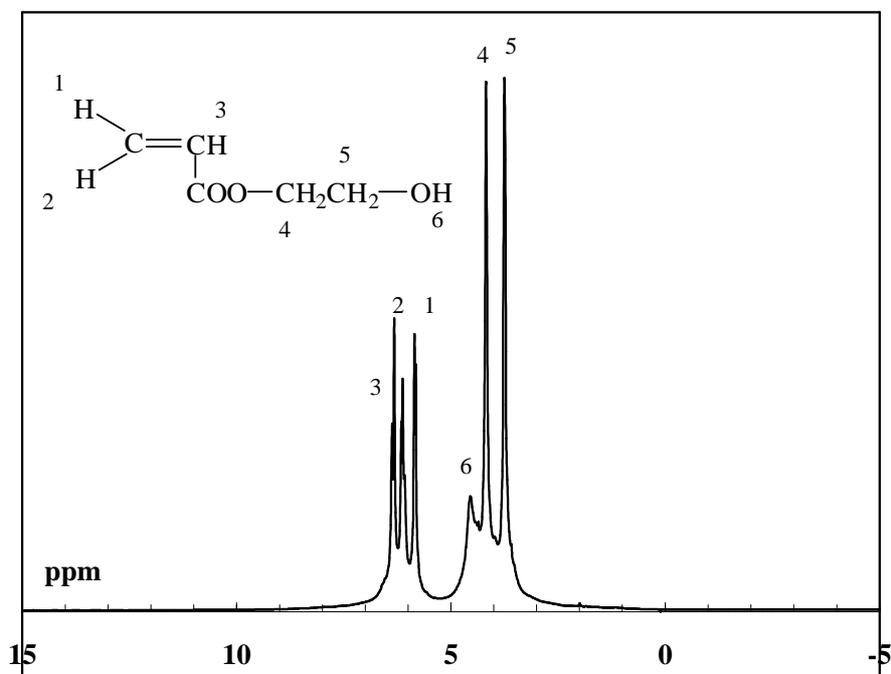


Figure III-4-b : Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  de l'hydroxy ethyl acrylate

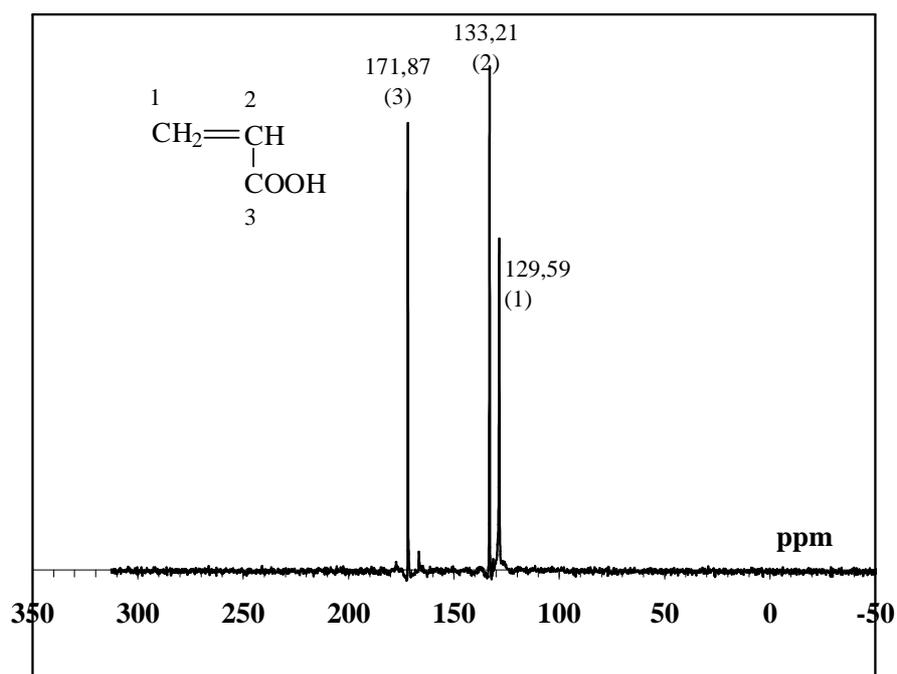


Figure III-5-a : Spectre RMN<sup>13</sup>C de l'acide acrylique

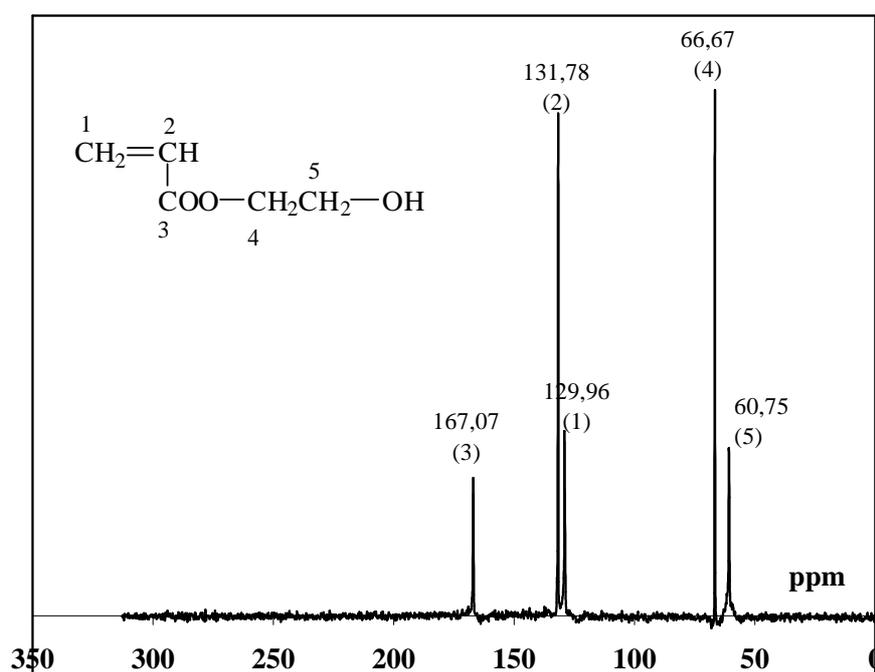


Figure III-5-a : Spectre RMN<sup>13</sup>C de l'hydroxy ethyl acrylate

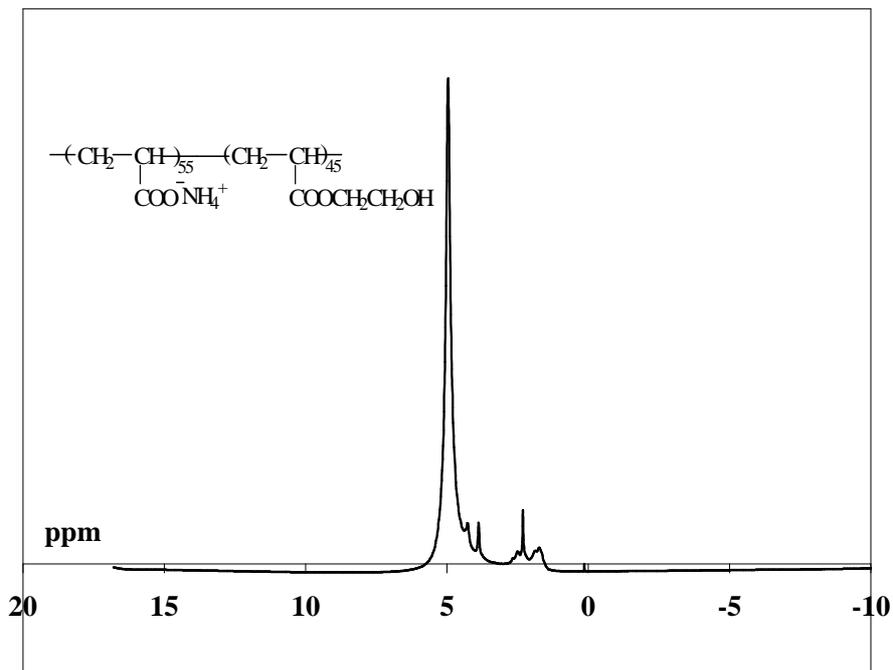


Figure III-6-a : Spectre RMN $^1\text{H}$  du copolymère EH2A55

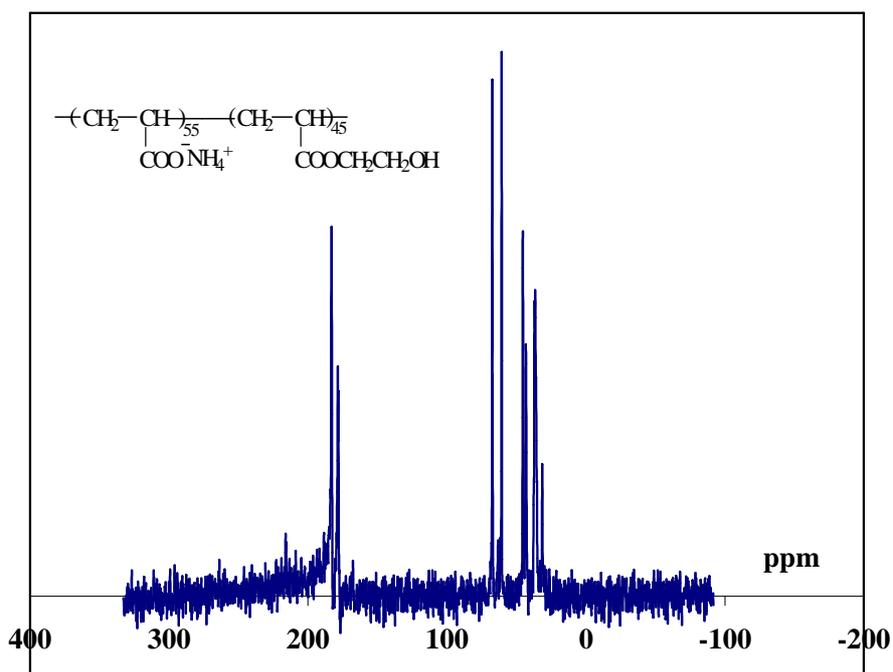
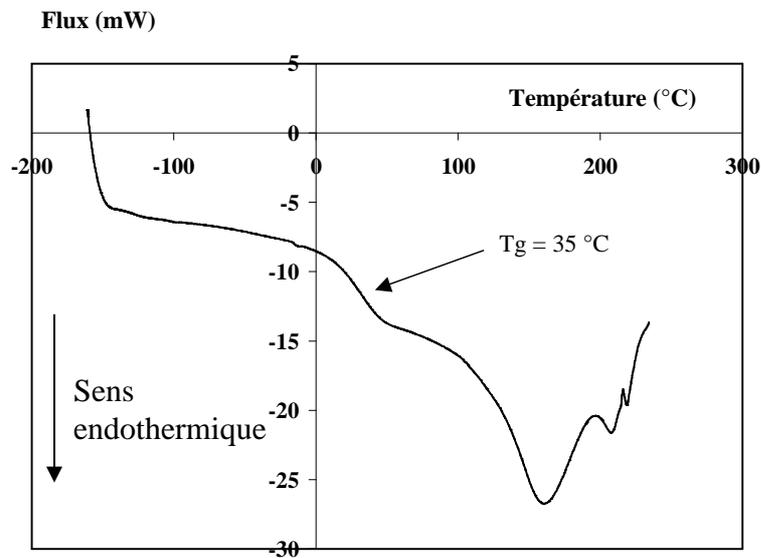


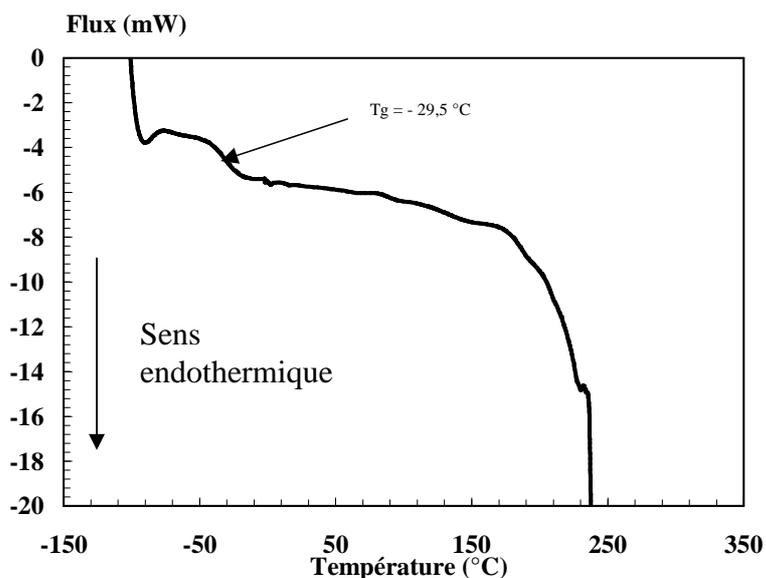
Figure III-6-b : Spectre RMN $^{13}\text{C}$  du copolymère EH2A55

### III-4 Détermination de la température de transition vitreuse des copolymères synthétisés par DSC

Les thermogrammes mesurant la différence du flux de chaleur en fonction de la température permettent la détermination des températures de transition vitreuse pour les copolymères synthétisés (figures III-7 et III-8 et tableau III-3). Ces températures varient en fonction de la structure des copolymères ainsi que de leur masse molaire.



**Figure III-7 :** Thermogramme du copolymère PV35 ( $M_n=20000$ )



**Figure III-8** : Thermogramme du copolymère EH2A55 ( $M_n \approx 20000$ )

**Tableau III-3** : Température de transition vitreuse de quelques copolymères synthétisés

<i>Copolymères</i>	<i>Température de transition vitreuse (°C)</i>
EH2A35 ( $M_n \approx 12000$ )	-24
EH2A35 ( $M_n \approx 19000$ )	-22
EH2A35 ( $M_n \approx 27000$ )	-12
EH2A55 ( $M_n \approx 20000$ )	-29,5
PV15 ( $M_n \approx 20000$ )	56
PV25 ( $M_n \approx 20000$ )	40
PV35 ( $M_n \approx 13500$ )	33
PV35 ( $M_n \approx 20000$ )	35
PV35 ( $M_n \approx 26500$ )	45

**Références bibliographiques**

- [1] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gaukler,  
J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 1775-80
  
- [2] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 1992-1996
  
- [3] H. Mahdjoub, P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand, C. Coddet,  
J. Euro. Ceram. Soc., 23 (2003) 1637–1648
  
- [4] G. Champetier,  
“Chimie macromoléculaire”, Edition Herman, (1972)
  
- [5] G. Odian,  
“Principles of polymerisation” Third edition, J. Wiley, (1991)

CHAPITRE III .....	53
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES .....	53
I- Introduction .....	54
II- Elaboration des polyélectrolytes .....	55
II-1 Les copolymères sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxy éthyle acrylate (AMPSX) et hydroxy éthyle acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX).....	55
II-1-1 Synthèse du copolymère de sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2- méthylpropane sulfonique/ hydroxy éthyl acrylate (AMPSX) .....	56
II-1-2 Synthèse de l'hydroxy éthyl acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX).....	57
II-2 Synthèse du copolymère de l'alcool vinylique / acrylate de sodium (PVX).....	58
II-2-1 Préparation du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique .....	58
II-2-2 Modification chimique du copolymère acétate de vinyle / acide acrylique.....	59
III- La caractérisation des copolymères synthétisés .....	62
III-1 Conditions opératoires et sensibilité de la méthode de dosage utilisée pour la détermination de la fraction chargée dans les polyélectrolytes.....	62
III-2 Détermination de la viscosité intrinsèque et estimation de la masse molaire des polyélectrolytes .....	63
III-3 Caractérisation des copolymères synthétisés par RMN du $^1\text{H}$ et du $^{13}\text{C}$ .....	64
III-4 Détermination de la température de transition vitreuse des copolymères synthétisés par DSC .....	68

**CHAPITRE IV**

**ETUDE DE L'INTERACTION COPOLYMERES -**

**SURFACE D'ALUMINE**

## I- Introduction

La dispersion des suspensions céramiques en présence des homopolymères chargés a été largement étudiée [1-9]. Ces polyélectrolytes s'adsorbent en général sur la surface des particules céramiques et conduisent à leur dispersion en mettant en œuvre un mécanisme de répulsion de type électrostatique. La contribution électrostatique est souvent dominante. Cependant, l'étude de la dispersion des poudres céramiques en présence de copolymères reste encore limitée [10-12].

Notre objectif est donc d'étudier les interactions qui interviennent entre des copolymères synthétisés et une poudre d'alumine. L'effet de ces interactions sur l'état de dispersion des suspensions d'alumine sera examiné dans ce chapitre. Rappelons ici que ces copolymères sont définis pour apporter à la fois une fonction de dispersant et une fonction de liant. C'est donc la première fonction de dispersant qui est étudiée dans ce chapitre.

## II- Les matières premières

### II-1 Alumine

Dans ce travail, l'alumine  $\alpha$  utilisée est de grade P172SB de Péchiney issu du procédé Bayer. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau IV-1.

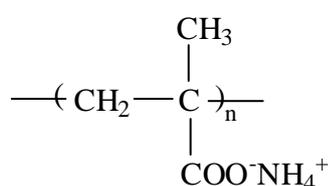
**Tableau IV-1** : Caractéristiques de la poudre d'alumine utilisée.

Caractéristiques	Alumine P172SB
Surface spécifique " BET " ( $m^2/g$ )	10
Diamètre moyen " Sedigraph" ( $\mu m$ )	0,34
Na <sub>2</sub> O (ppm)	320
CaO (ppm)	350
SiO <sub>2</sub> (ppm)	950

## II-2 Polyélectrolytes et liants

### II-2-1 Polyélectrolyte et liant commerciaux

Afin d'établir des comparaisons avec les polyélectrolytes synthétisés, un Polyélectrolyte commercial, le PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Darvan C, Mw= 10000, Vanderbilt, GB) a été utilisé en tant que dispersant et un PVA (PVA 4-88, Mw= 31000, Hoechst, Allemagne) été utilisé en tant que liant. La structure du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est représentée sur la figure IV-1.



**Figure IV-1** : Structure du polyélectrolyte commercial (PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

### II-2-2 Polyélectrolytes synthétisés

Les polyélectrolytes synthétisés au laboratoire sont des copolymères chargés. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau IV-2.

**Tableau IV-2** : Structures des polyélectrolytes synthétisés

Nom	Structure
AMPSX X=20, 40, 55, 80 et 100	$\text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n \text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{CONH-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-\text{Na}^+}{\text{CH}} \right)_x \text{---}$
EH2AX X= 20, 35 et 55	$\left[ \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COO}^-\text{NH}_4^+}{\text{CH}} \right]_x \left[ \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$
PVX X= 20, 35 et 55	$\text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COO}^-\text{Na}^+}{\text{CH}} \right)_x \text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n \text{---}$

### **III- Interactions copolymères- poudre d'alumine**

Les suspensions d'alumine ont été préparées avec des pourcentages massiques en solide variant entre 10 % et 80 %. Dans une première étape, la quantité de copolymère est dissoute dans l'eau distillée, ensuite la poudre d'alumine est introduite dans la solution. Le mélange obtenu est soumis à un traitement ultrasonore pour détruire les agglomérats présents dans la poudre d'alumine. Ensuite, la suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante pour s'assurer de l'établissement d'un équilibre d'adsorption.

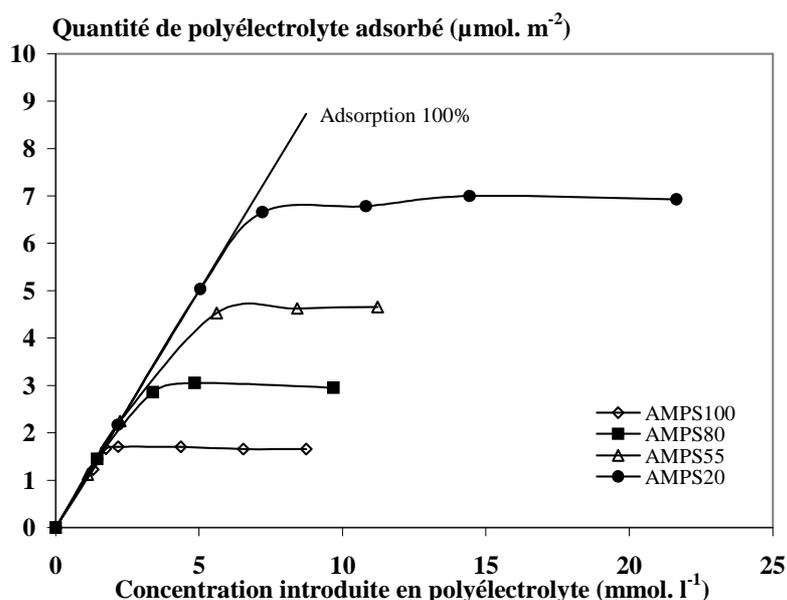
#### **PARTIE I : Cas des copolymères de sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxyle éthyle acrylate (AMPSX)**

##### ***III-1 Isothermes d'adsorption***

L'étude de l'adsorption des différents copolymères synthétisés sur la surface de l'alumine est indispensable pour comprendre les mécanismes d'adsorption et leur mode d'action sur l'état de dispersion. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à partir de suspensions d'alumine à 10 % massique.

##### **III-1-1 Effet de la fraction de groupements chargés sur l'adsorption des copolymères**

Les résultats d'adsorption des copolymères AMPSX sur la surface de l'alumine à un pH  $\approx 8,5-9$  sont présentés sur la figure IV-2.



**Figure IV-2 :** Isothermes d'adsorption des copolymères AMPSX sur la surface de l'alumine (pH =8,5-9).

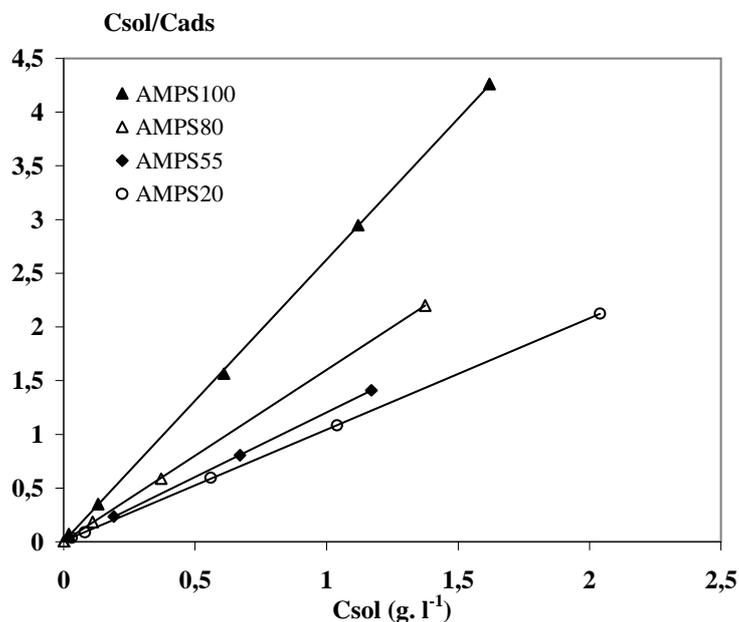
Toutes les isothermes d'adsorption sont caractérisées par un palier indiquant d'une part, la saturation de la surface de l'alumine par le copolymère et, d'autre part, une adsorption en monocouche. Pour les faibles concentrations en polyélectrolyte, les courbes d'adsorption sont confondues avec la droite d'adsorption totale, traduisant ainsi la forte affinité des copolymères pour la surface de l'alumine. La quantité maximale adsorbée ( $C_{\max}$ ) de ces copolymères diminue lorsque la fraction molaire en groupements  $\text{SO}_3^-$  porté par les chaînes augmente.

Cette quantité maximale,  $C_{\max}$ , peut être calculée à l'aide de l'équation de Langmuir traduisant une adsorption en monocouche. Elle est exprimée en  $\text{mg.m}^{-2}$  par rapport à l'alumine :

$$C_{\text{sol}} / C_{\text{ads}} = C_{\text{sol}} / C_{\text{max}} + 1 / (K.C_{\text{max}}) \quad (1)$$

où  $C_{\text{sol}}$  est la concentration du copolymère AMPSX en solution à l'équilibre exprimée en  $\text{g.l}^{-1}$ ,  $C_{\text{ads}}$  est la quantité adsorbée du copolymère à la concentration considérée ( $\text{mg.m}^{-2}$  par rapport à l'alumine) et  $K$  ( $\text{l.g}^{-1}$ ) la constante d'adsorption.

La variation de  $C_{sol}/C_{ads}$  en fonction de  $C_{sol}$  (figure IV-3) confirme que les isothermes d'adsorption des AMPSX sur la surface de l'alumine sont de type Langmuir. En effet les courbes sont des droites de pente  $1/C_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K \cdot C_{max}$ .



**Figure IV-3 :** Représentation des résultats d'adsorption des copolymères AMPSX sur la surface d'alumine selon l'équation de Langmuir.

Le tableau IV-3 présente les valeurs expérimentale et calculée de la quantité maximale adsorbée  $C_{max}$  ainsi que les constantes  $K$  des copolymères.

**Tableau IV-3 :** Quantités maximales d'AMPSX adsorbées à la surface de l'alumine et constantes d'adsorption.

Polyélectrolyte	Quantité maximale adsorbée $C_{max}$ (expérimentale) $mg.m^{-2}$	Quantité maximale adsorbée $C_{max}$ (calculée à partir de l'équation de Langmuir) $mg.m^{-2}$	$K$ ( $l.mg^{-1}$ )
AMPS100	0,39	0,38	1312
AMPS80	0,63	0,62	665
AMPS55	0,83	0,83	206
AMPS20	0,97	0,96	136

L'adsorption des copolymères est le résultat des différentes interactions entre les groupements fonctionnels du copolymère et les sites actifs de la surface d'alumine. A  $\text{pH} = 8,5-9$ , voisin du  $\text{pH}$  correspondant au point isoélectrique de l'alumine ( $\text{pH}_{\text{PIE}} \approx 8,5$ ), la surface de la poudre présente majoritairement des groupements  $\text{Al-OH}$  mais également quelques sites chargés négativement et d'autres chargés positivement, respectivement  $\text{Al-O}^-$  et  $\text{Al-OH}_2^+$ . De tels sites favorisent les interactions avec les différentes fonctions présentes sur les chaînes du copolymère : les groupements  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OH}$ ,  $-\text{COOR}-$  et  $\text{CONH}-$ ). Ces interactions sont de type électrostatique, polaires ou hydrogènes. Il est clair que ces interactions ne sont pas de même énergie, l'interaction de plus forte énergie est a priori, l'interaction de type électrostatique.

Lorsque la fraction molaire des groupements  $\text{SO}_3^-$  sur la chaîne augmente, la configuration du copolymère devient de plus en plus allongée en raison des répulsions au sein de la chaîne elle-même et le polymère présente une plus forte affinité électrostatique avec les sites actifs de la surface de l'alumine. Ce copolymère encombrant présente une forte affinité avec la surface et adopte une configuration aplatie sur la surface de l'alumine. L'adsorption est alors moindre que dans le cas d'un copolymère portant moins de sites ionisés, peu encombrant et de plus faible affinité électrostatique.

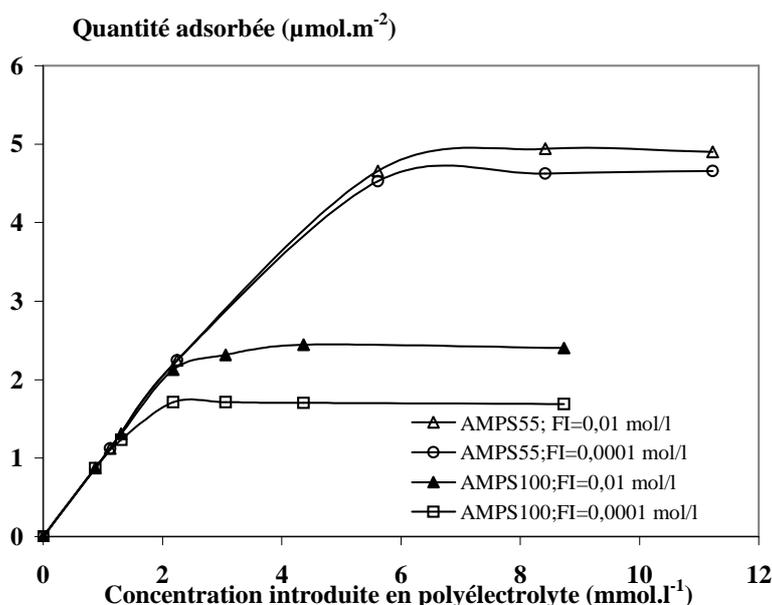
### III-1-2 Effet de la force ionique sur l'adsorption des copolymères

La variation de la quantité adsorbée du copolymère en fonction de la force ionique (FI), fixée par ajout d'une solution de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ M}$  (figure IV-4), confirme la dominance de la contribution électrostatique dans les interactions entre les copolymères et la surface d'alumine. L'interaction de cette surface avec les groupements hydroxyles du copolymère semble être donc négligeable.

Selon une étude réalisée par Hidber [13], la quantité maximale adsorbée de l'alcool polyvinylique sur la surface de l'alumine diminue en présence d'acide citrique utilisé comme dispersant. En effet, l'introduction de  $0,1\%$  en masse d'acide citrique dans la suspension d'alumine réduit la quantité adsorbée de PVA (liant) de  $0,08$  à  $0,02 \text{ mg.m}^{-2}$  à un  $\text{pH} = 8,5$ .

Compte tenu de ces résultats et du fait que toutes les isothermes d'adsorption du AMPSX sont de type forte affinité, l'adsorption de ces copolymères sur la surface d'alumine semble être due principalement à l'interaction avec les groupements sulfonates, l'interaction avec les groupements hydroxyles est a priori négligeable.

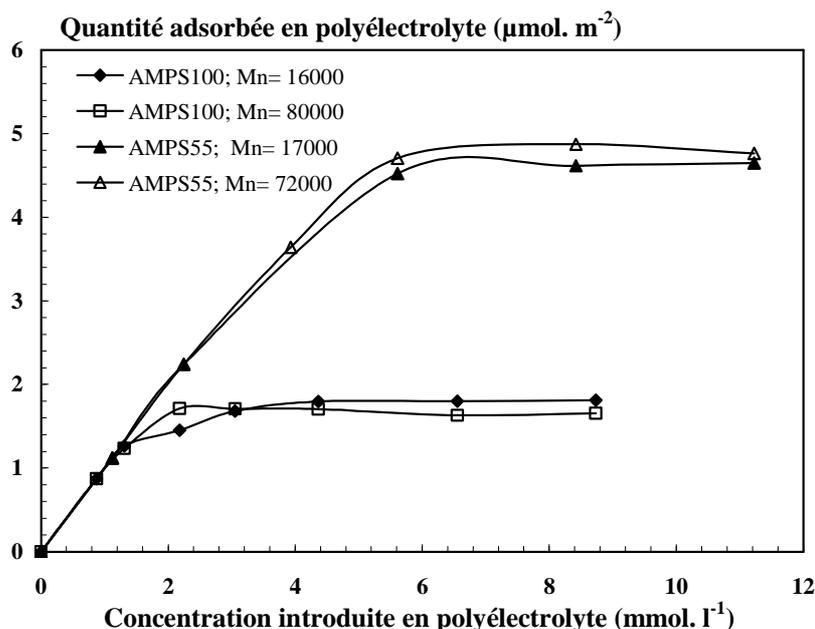
L'augmentation de la force ionique du milieu favorise l'adsorption des polyélectrolytes AMPS100 et AMPS55. Ce résultat, souvent observé pour d'autres familles de polyélectrolytes [14], résulte d'un effet d'écran induit par la présence des électrolytes fixant la force ionique qui diminue les forces de répulsion électrostatique entre les chaînes macromoléculaires, ce qui favorise l'adsorption. Ce comportement conforte l'hypothèse d'un accrochage entre les chaînes polymériques et la surface de l'alumine par les groupements  $\text{SO}_3^-$



**Figure IV-4 :** Isothermes d'adsorption des copolymères AMPS100 et AMPS55 sur la surface de l'alumine pour deux valeurs de force ionique.

#### IV-1-3 Effet de la masse moléculaire sur l'adsorption des copolymères

La figure IV-5 présente les isothermes d'adsorption des copolymères AMPS55 et AMPS100 pour deux masses moléculaires.



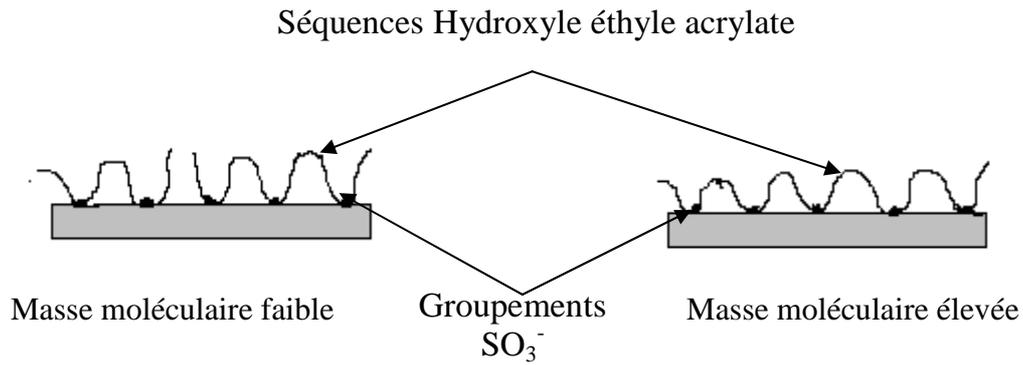
**Figure IV-5 :** Isothermes d'adsorption des copolymères AMPS100 et AMPS55 sur la surface de l'alumine pour deux masses moléculaires.

Il semble que l'effet de la variation de la masse moléculaire  $M_n$  des copolymères AMPS100 et AMPS55 sur les quantités maximales adsorbées est négligeable.

Ce comportement peut être expliqué de la manière suivante :

- pour les homopolymères AMPS100, il s'agit probablement d'une adsorption sous forme plate sur la surface de l'alumine, compte tenu de la forte affinité des groupements  $\text{SO}_3^-$  pour les sites actifs de la surface de l'alumine et des répulsions au sein des chaînes. Ce type d'adsorption est semblable à celui avancé par Cesarano [15] dans le cas de polyméthacrylate d'ammonium sur la surface d'alumine à pH basique.

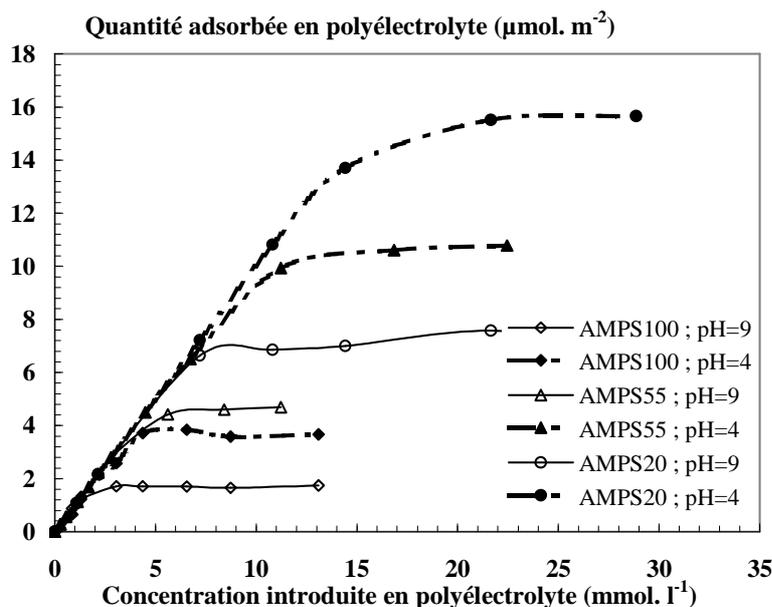
- dans le cas du copolymère AMPS55, les résultats d'adsorption ne peuvent être expliqués que dans l'hypothèse où l'interaction des groupements  $\text{SO}_3^-$  - surface céramique est forte et que ces groupements sulfonates sont régulièrement espacés sur la chaîne macromoléculaire. Dans ces conditions une augmentation de la masse moléculaire n'a pas d'effet sur la quantité adsorbée de ces copolymères (figure IV-6).



**Figure IV-6 :** Configuration du copolymère AMPS55 en fonction de la masse moléculaire des chaînes polymériques.

#### III-1-4 Effet du pH du milieu sur l'adsorption des copolymères

La quantité maximale adsorbée des copolymères AMPSX augmente lorsque le pH du milieu diminue quel que soit le taux du groupement  $\text{SO}_3^-$  sur la chaîne polymérique (figure IV-7). La diminution du pH du milieu entraîne une augmentation du nombre de sites chargés positivement ( $\text{Al-OH}_2^+$ ) sur la surface de l'alumine par protonation des sites  $\text{Al-OH}$ . Le pH, dans la zone étudiée, n'a aucun effet sur la quantité de groupements ionisés portés par les chaînes macromoléculaires. Les fonctions  $\text{SO}_3^-$  restent totalement dissociées entre  $\text{pH}=2$  et  $\text{pH}=10$  [16].

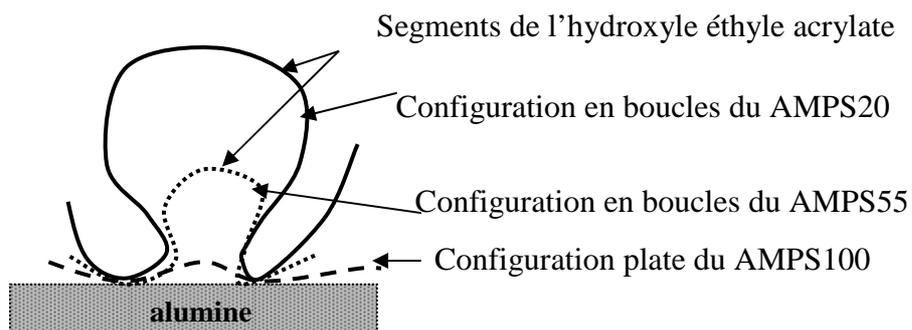


**Figure IV-7 :** Isothermes d'adsorption des copolymères AMPSX sur la surface de l'alumine à pH =4 et pH=9.

Ainsi, la variation de la quantité adsorbée des AMPSX lorsque le pH diminue peut être attribuée à l'augmentation de la densité de charges positives sur la surface de l'alumine. Ce comportement confirme encore une fois que l'adsorption des copolymères AMPSX résulte principalement de l'interaction de la surface d'alumine avec les groupements  $\text{SO}_3^-$ .

### III-1-5 Conclusion

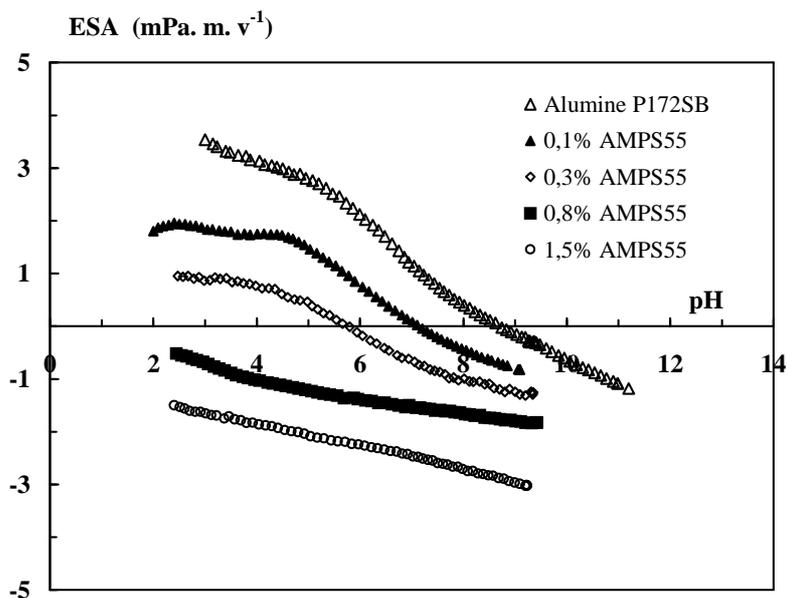
La faible quantité adsorbée du copolymère AMPS100 sur la surface d'alumine est probablement due à une adsorption sous une configuration plate comme il a été observé dans le cas de l'adsorption des polyacrylates totalement ionisés sur la surface d'alumine [15;19]. L'adsorption des copolymères AMPS80, AMPS55 et AMPS20 se fait probablement plus sous une configuration en boucles. Ainsi l'épaisseur de la couche polymérique adsorbée augmente lorsque le taux du groupement  $\text{SO}_3^-$  diminue. Le schéma présenté sur la figure IV-8 illustre la configuration du copolymère AMPSX adsorbé sur la surface céramique en fonction du taux de  $\text{SO}_3^-$ . Ces configurations supposent que la contribution à l'adsorption de la liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles du copolymère et la surface d'alumine est faible et que les segments hydroxy éthyl acrylates restent émergés dans la solution vue leur forte solubilité dans l'eau [20].



**Figure IV-8** : Schéma de la configuration des copolymères AMPSX adsorbés sur la surface de l'alumine.

### III-2 Propriétés électrocinétiques

Le comportement électrocinétique des suspensions d'alumine en fonction du pH du milieu et en présence de différentes concentrations du copolymère AMPS55 est présenté sur la figure IV-9.



**Figure IV-9** : Evolution du signal ESA des suspensions d'alumine en fonction du pH pour différentes concentrations en AMPS55.

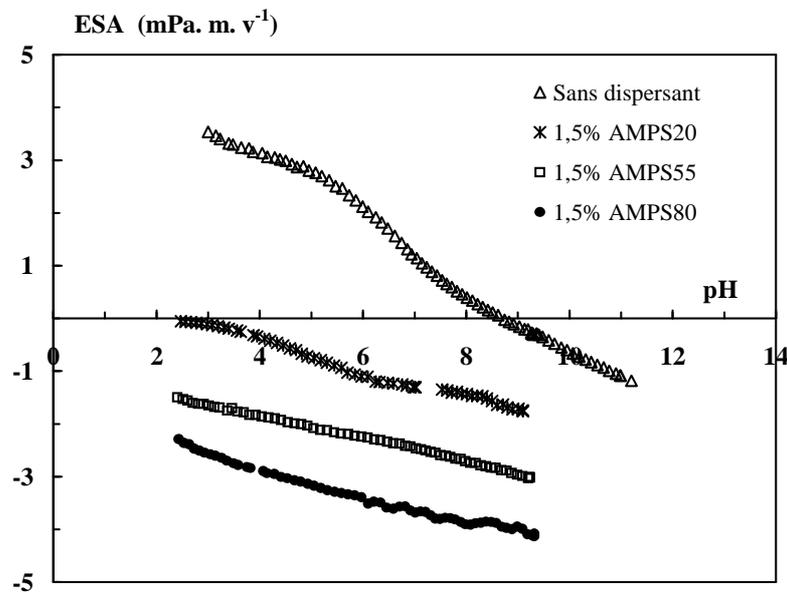
L'amplitude du signal ESA est fortement dépendante du pH du milieu [21-25] et de la concentration en copolymère AMPS55.

L'alumine P172SB présente un  $pH_{PIE} \approx 8,5$ . Nous rappelons ici que, pour des pH supérieurs à ce  $pH_{PIE}$ , la surface des particules d'alumine présente une charge nette négative

avec la présence de sites  $\text{Al-O}^-$  alors qu'à des pH inférieurs au  $\text{pH}_{\text{PIE}}$ , la surface des particules d'alumine présente une charge nette positive avec la prépondérance des sites  $\text{Al-OH}_2^+$ .

L'adsorption du copolymère AMPSX sur la surface de l'alumine entraîne un déplacement du  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  vers les pH acides avec une diminution de l'amplitude du signal ESA pour les pH acides. Pour des concentrations en copolymère AMPS55 supérieures à 0,8 % en masse par rapport à l'alumine, l'amplitude du signal ESA est pratiquement constante et négative à cause de la saturation de la surface d'alumine par ce copolymère.

L'effet du taux de groupements  $\text{SO}_3^-$  porté par la chaîne macromoléculaire sur le comportement électrocinétique des suspensions d'alumine contenant 1,5% en masse de copolymère AMPSX est présenté sur la figure IV-10.



**Figure IV-10** : Evolution du signal ESA des suspensions d'alumine en fonction du pH en présence de 1,5% en masse de AMPSX.

L'augmentation du taux de groupements  $\text{SO}_3^-$  sur la chaîne polymérique entraîne une augmentation de la valeur absolue de l'amplitude du signal ESA et par conséquent du potentiel zêta. Les groupements  $\text{SO}_3^-$  neutralisent, par adsorption, les sites  $\text{Al-OH}_2^+$  de la surface de l'alumine et lui confère une charge négative de plus en plus élevée. Il est aussi important de signaler que la position du plan de cisaillement hydrodynamique par rapport à la

surface de la particule a un effet non négligeable sur cette variation de l'amplitude du signal ESA en fonction du taux de groupements  $\text{SO}_3^-$ . En effet, la présence de chaînes polymériques adsorbées sous forme de boucles éloigne probablement ce plan de cisaillement de la surface, ce qui entraîne une diminution du potentiel zêta. La formation des boucles est favorisée, et l'épaisseur de la couche adsorbée augmente, lorsque le taux de groupement  $\text{SO}_3^-$  diminue (Figure IV-8). Il est clair que le copolymère AMPSX adsorbé sur la surface de l'alumine exerce deux types de forces de répulsion qui contribuent à la dispersion de la suspension d'alumine : i) une force répulsive électrostatique due à l'interaction entre les doubles couches électriques qui se trouvent au voisinage des particules céramiques et, ii) une force répulsive stérique due à l'interaction entre les couches polymériques adsorbées sur la surface céramique. Le copolymère ayant un taux de groupement  $\text{SO}_3^-$  élevé présente la force de répulsion électrostatique la plus élevée.

Le tableau VI-4 confirme une adsorption en boucles qui éloigne le plan de cisaillement et par conséquent diminue le potentiel zêta.

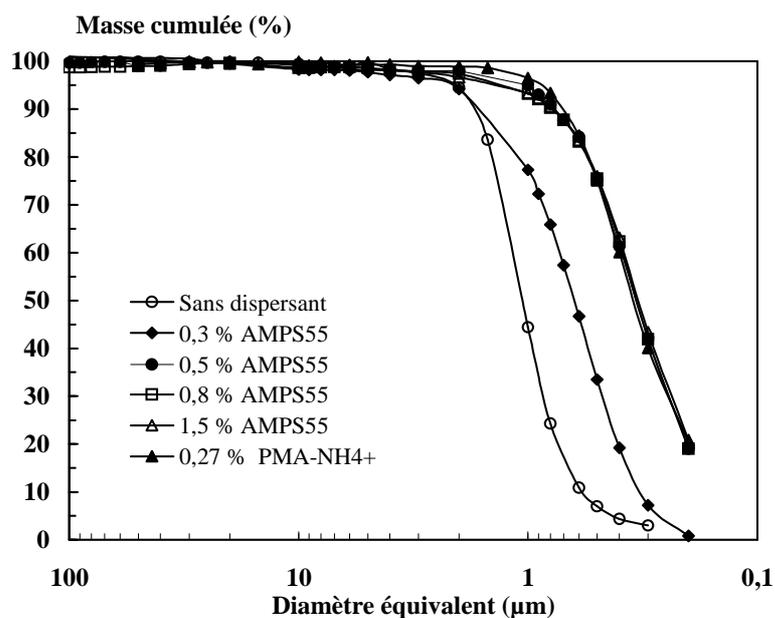
**Tableau IV-4 :** Influence de la configuration du copolymère adsorbé à la surface de l'alumine sur la valeur du signal ESA

<b>Polyélectrolyte</b>	Nombre de moles adsorbées / m <sup>2</sup>	Nombre de moles de motifs $\text{SO}_3^-$ adsorbés / m <sup>2</sup>	Signal ESA (mPa. m. V <sup>-1</sup> )
<b>AMPS55</b>	4,6 10 <sup>-6</sup>	2,53 10 <sup>-6</sup>	-2,8
<b>AMPS80</b>	3 10 <sup>-6</sup>	2,4 10 <sup>-6</sup>	-4

Il est donc évident qu'il ne faut pas négliger l'influence de la configuration du copolymère adsorbé à la surface de l'alumine sur la valeur du signal ESA. En effet, malgré un nombre presque comparable en moles de motifs  $\text{SO}_3^-$  portés par le copolymère adsorbé, les valeurs du signal ESA sont très différentes indiquant l'effet important de la présence des boucles.

### III-3 Analyse granulométrique des suspensions d'alumine

Un premier aspect de ce travail a été d'évaluer la fonction de dispersant des copolymères synthétisés sur des suspensions d'alumine. Il ne faut perdre de vue que la seconde fonction à assurer est la fonction « liant » et un compromis devra certainement être trouvé entre les groupes  $\text{SO}_3^-$  et les groupes hydroxy éthyl acrylates. Nous nous sommes donc intéressés aux copolymères AMPSX contenant le minimum de groupements  $\text{SO}_3^-$  tout en assurant une dispersion efficace, typiquement  $X \leq 55$ . La répartition granulométrique de la poudre d'alumine en fonction du pourcentage massique en AMPS55, après traitement ultrasonore des suspensions céramiques relativement diluées (4% massique en alumine), est donnée sur la figure IV-11. Cette répartition est comparée à celle obtenue en présence du polyméthacrylate d'ammonium, classiquement utilisé en tant que dispersant des poudres d'alumine.



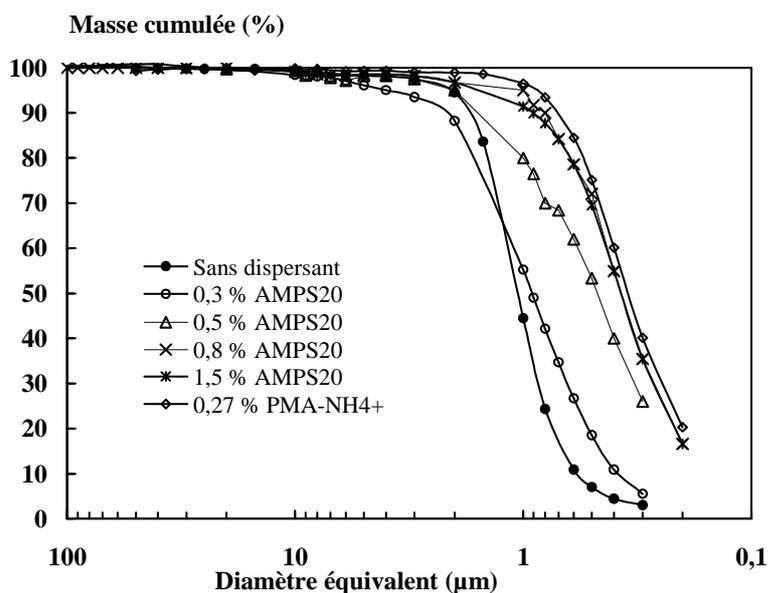
**Figure IV-11** : Distribution granulométrique de l'alumine P172SB dans les suspensions contenant du AMPS55.

Les résultats obtenus montrent que :

- le diamètre moyen des particules élémentaires d'alumine bien dispersées est de l'ordre de 0,4 µm,
- sans dispersant la poudre est agglomérée,

- l'introduction de 0,8% massique d'AMPS55 dans la suspension céramique permet d'atteindre une répartition granulométrique voisine de celle obtenue en présence de 0,27% massique de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

La même analyse granulométrique a été effectuée sur des suspensions d'alumine contenant différentes concentrations en AMPS20 (figure IV-12). En accord avec les densités de charge de surface (figure IV-10), ce polyélectrolyte est moins efficace que l'AMPS55. Un état de dispersion proche de celui obtenu en présence du AMPS55 nécessite l'ajout d'une quantité plus élevée en polyélectrolyte sans pouvoir atteindre l'état de dispersion obtenu avec le PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

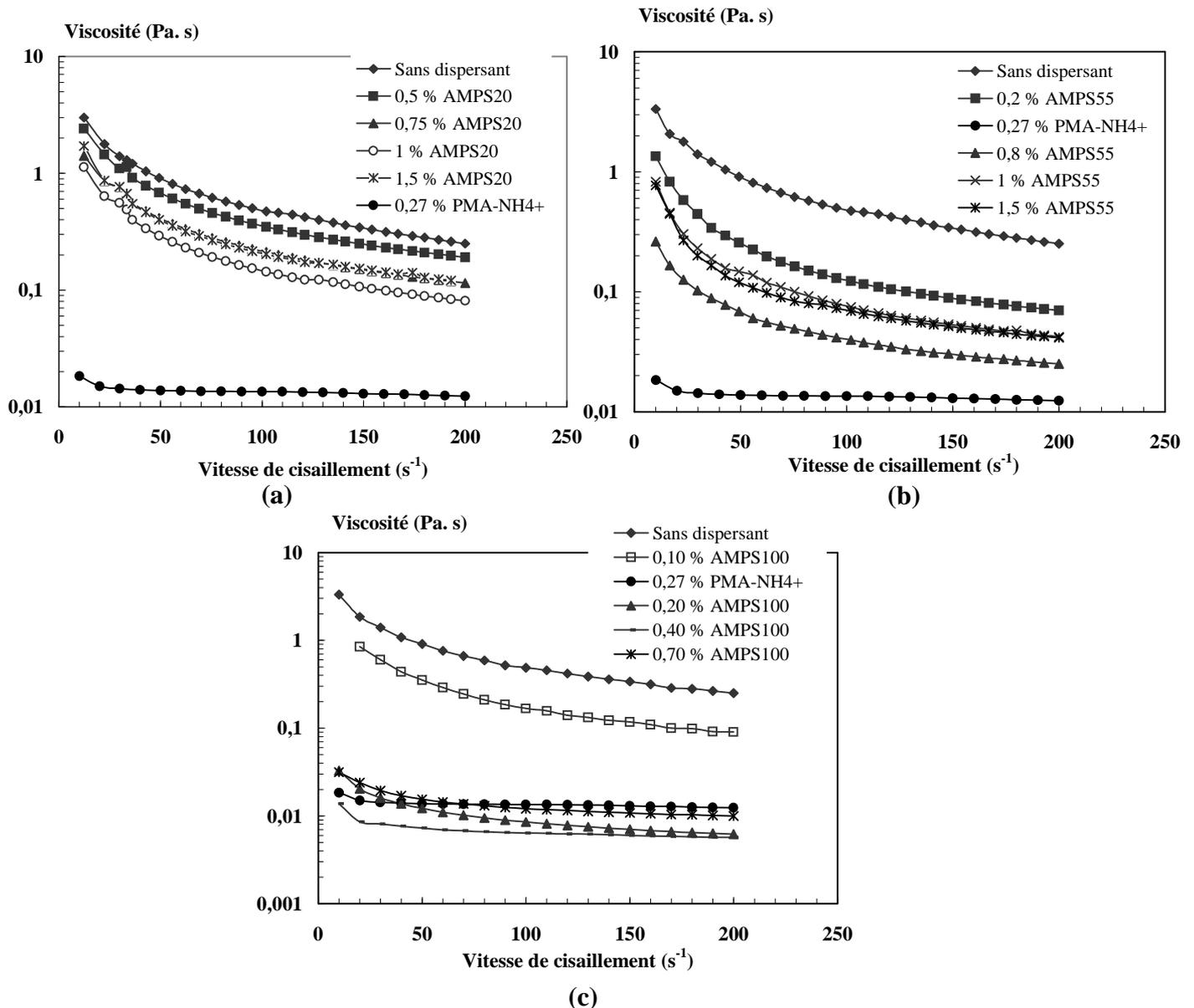


**Figure IV-12 :** Distribution d'alumine P172SB dans les suspensions contenant du AMPS20

### *III-4 Propriétés rhéologiques*

La viscosité d'une suspension est une propriété macroscopique qui dépend fortement des interactions entre particules et donc de leur chimie de surface [26-35]

Le comportement rhéologique des suspensions d'alumine (60% massique) en fonction de la concentration en copolymère AMPSX à un pH = 8,5-9 est représenté sur la figure IV-13.

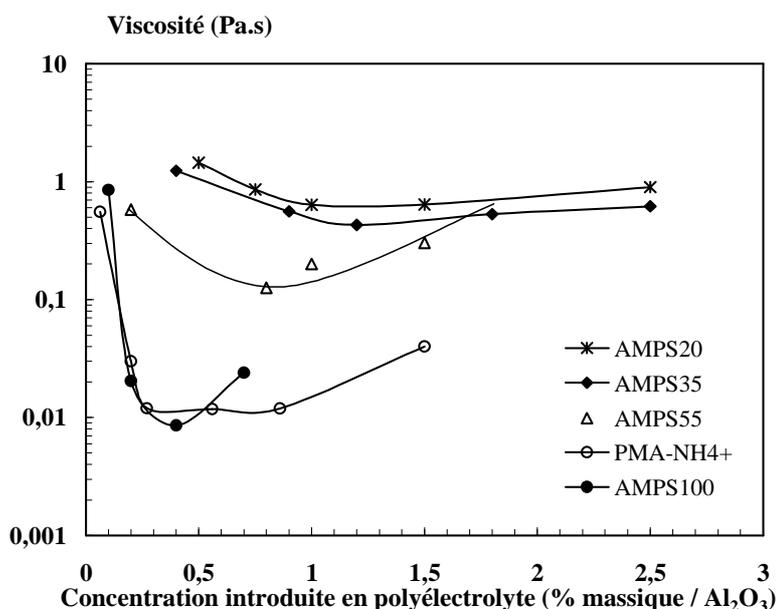


**Figure IV-13 :** Evolution de la viscosité des suspensions d'alumine en fonction de la vitesse de cisaillement à pH = 8,5-9 pour différentes concentrations de: (a) AMPS20 ; (b) AMPS55 et (c) AMPS100.

A un pH  $\approx$  pH<sub>PIE</sub>, la suspension d'alumine en absence des dispersants présente une viscosité élevée dans tout le domaine du taux de cisaillement testé, en raison de l'agglomération des particules. L'introduction du copolymère AMPSX dans la suspension d'alumine diminue sa viscosité de façon significative indiquant une diminution du degré de floculation et une amélioration de l'état de dispersion. Pour une vitesse de cisaillement donnée, la viscosité atteint un minimum pour une teneur en copolymère qui dépend du taux de groupements SO<sub>3</sub><sup>-</sup> porté par la chaîne macromoléculaire. Pour des concentrations supérieures

à cette teneur, la viscosité de la suspension augmente de nouveau probablement en raison du pontage entre les particules céramiques par les chaînes polymériques en excès et/ou de la compression de la double couche électrique des particules d'alumine.

La figure IV-14 représente l'effet de la teneur en polyélectrolytes AMPSX et PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur la viscosité de la suspension d'alumine (60% en masse) pour une vitesse de cisaillement de 22 s<sup>-1</sup>.



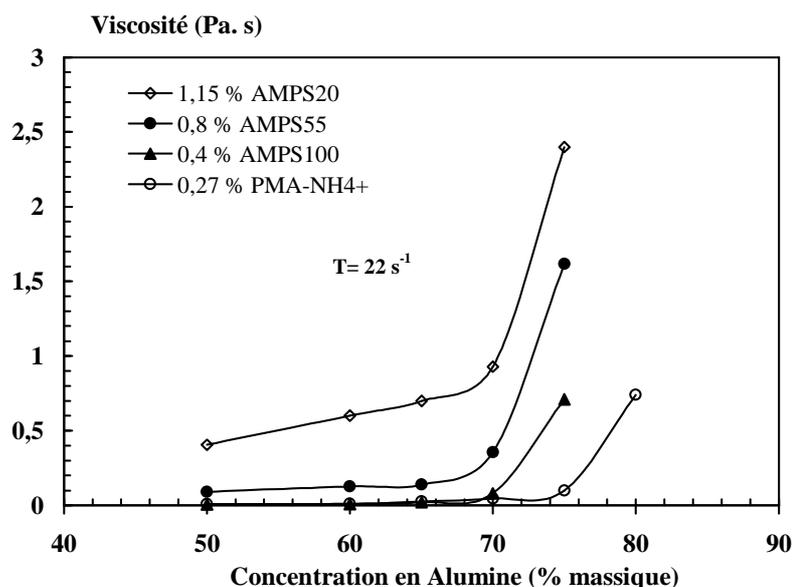
**Figure IV-14 :** Evolution de la viscosité à 22 s<sup>-1</sup> des suspensions d'alumine (60% en masse) en fonction de la concentration en copolymères AMPSX et PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

A 22 s<sup>-1</sup>, les teneurs en polyélectrolyte permettant d'obtenir une viscosité minimale sont 1,15 %, 1,08 %, 0,8 %, 0,4 % et 0,27 % en masse par rapport à l'alumine, pour les suspensions contenant respectivement AMPS20, AMPS35, AMPS55, AMPS100 et PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ce qui correspond à des quantités adsorbées égales respectivement à 7,2 μmol.m<sup>-2</sup>, 6,8 μmol.m<sup>-2</sup>, 4,5 μmol.m<sup>-2</sup>, 1,7 μmol.m<sup>-2</sup> et 2,6 μmol.m<sup>-2</sup>. Ces quantités correspondent aux débuts des plateaux de saturation des isothermes d'adsorption sur la surface céramique.

Le comportement rhéologique des suspensions d'alumine contenant le copolymère AMPSX est fortement dépendant de la structure du copolymère et de sa configuration à l'interface solide-liquide. Il semble également que la dispersion et la stabilisation des suspensions d'alumine contenant le copolymère AMPSX soient contrôlées principalement par un mécanisme de stabilisation électrostatique. En effet, la viscosité des suspensions contenant la concentration optimale de copolymère diminue lorsque le taux de groupement SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

augmente. La contribution stérique à la dispersion est donc a priori faible dans ce type de suspensions. Par ailleurs, l'interaction des boucles polymériques adsorbées sur la surface des particules doit augmenter sensiblement la viscosité des suspensions. Ce phénomène sera alors plus important quand l'épaisseur de la couche polymérique adsorbée sur la surface céramique est élevée, c'est à dire lorsque le taux de  $\text{SO}_3^-$  est faible.

La viscosité, à  $22 \text{ s}^{-1}$ , de suspensions contenant la quantité optimale des différents copolymères (figure IV-15) a été mesurée en fonction de la fraction massique en alumine. Pour les teneurs optimales en AMPSX, la viscosité des suspensions diminue lorsque le taux des groupements  $\text{SO}_3^-$  sur la chaîne polymérique augmente. La viscosité des suspensions contenant une concentration optimale d'AMPS100 reste égale à celle des suspensions contenant 0,27% en masse de PMA- $\text{NH}_4^+$  jusqu'à une teneur en matière sèche de l'ordre de 70 % en masse. Au-delà, le PMA- $\text{NH}_4^+$  est plus efficace.



**Figure IV-15 :** Evolution de la viscosité à  $22 \text{ s}^{-1}$  des suspensions d'alumine en fonction de la teneur en alumine pour les différents copolymères AMPSX et PMA- $\text{NH}_4^+$ .

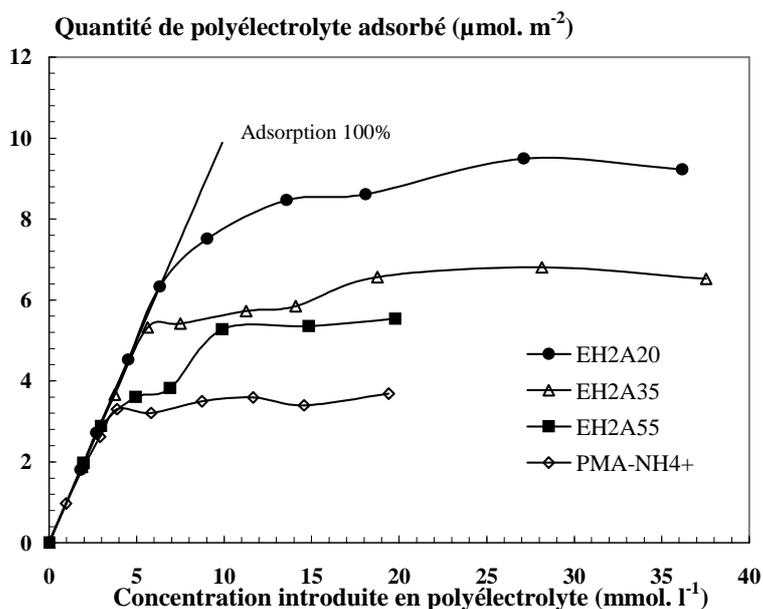
### ***III-5 Conclusion***

Les copolymères sulfoniques AMPSX ont prouvé un bon pouvoir dispersant pour les suspensions d'alumine qui reste cependant plus faible que celui obtenu avec un polyélectrolyte classique. L'interaction de ces copolymères avec la surface de l'alumine est de type forte affinité et est contrôlée principalement par les groupements  $\text{SO}_3^-$ . L'adsorption se fait sous une configuration en boucles avec une épaisseur de couche adsorbée qui diminue lorsque le taux des groupements  $\text{SO}_3^-$  augmente. Ainsi, l'adsorption du polymère AMPS100 sur la surface d'alumine se fait probablement sous une configuration plate. Les concentrations optimales de ces copolymères AMPSX conduisant aux valeurs de viscosité minimales correspondent aux conditions de saturation de la surface céramique par le copolymère et aux densités de charges de surfaces les plus élevées. Les suspensions contenant le copolymère AMPS100 présentent les viscosités les plus faibles indiquant la forte contribution électrostatique dans le mécanisme de dispersion [36].

## ***PARTIE II : Cas des copolymères acrylate d'ammonium / hydroxy éthyl acrylate (EH2AX)***

### ***III-6 Isothermes d'adsorption***

Les résultats d'adsorption des copolymères EH2AX et du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur la surface de l'alumine à pH = 8,5-9 sont présentés sur la figure IV-16. Comme dans le cas de l'AMPSX, l'allure des courbes suggère une adsorption en monocouche des polymères sur la surface de l'alumine, indépendamment de leur composition. Pour de faibles concentrations en polymère, l'adsorption est totale, ce qui prouve l'existence d'une grande affinité entre la surface de l'alumine et les différents polymères. Il est à noter que le nombre maximal de moles adsorbées, par unité de surface, diminue lorsque le taux du groupement carboxylate (COO<sup>-</sup>) dans la chaîne macromoléculaire augmente, i.e. 3,7 μmol. m<sup>-2</sup>, 5,5 μmol. m<sup>-2</sup>, 6,8 μmol. m<sup>-2</sup> et 9,5 μmol. m<sup>-2</sup> pour les polymères PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, EH2A55, EH2A35 et EH2A20.



**Figure IV-16 :** Isothermes d'adsorption des polyélectrolytes PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, EH2A20, EH2A35, EH2A55 sur la surface de l'alumine (pH = 8,5-9).

Le nombre de moles maximal de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbé à pH = 9 est en accord avec le résultat obtenu par Cesarano [15]. A ce pH, ce polyélectrolyte est totalement ionisé et son adsorption sur la surface de l'alumine se fait sous une configuration plate. L'explication de

l'augmentation de la quantité maximale adsorbée des copolymères EH2AX lorsque les groupements carboxylates diminuent est similaire à celle avancée dans le cas de l'adsorption des copolymères AMPSX :

- lorsque le taux de groupements carboxylate diminue, les forces de répulsion au sein de la chaîne et entre les groupements ionisés sont réduites, ce qui conduit à une configuration en forme de boucles peu encombrantes et à une couche polymérique dense sur la surface céramique,

- la deuxième hypothèse suppose que les interactions de type liaison d'hydrogène entre le copolymère et la surface de l'alumine sont très faibles par rapport à celles de type électrostatique entre les groupements carboxylates et les sites positifs de la surface, ce qui provoque également une adsorption en boucles sur la surface céramique. Cette hypothèse est appuyée par les résultats obtenus par Hidber [13] comme nous l'avons signalé précédemment.

A pH voisin de 8, l'interaction du copolymère est forte avec la surface de l'alumine. Cette interaction peut être de deux types :

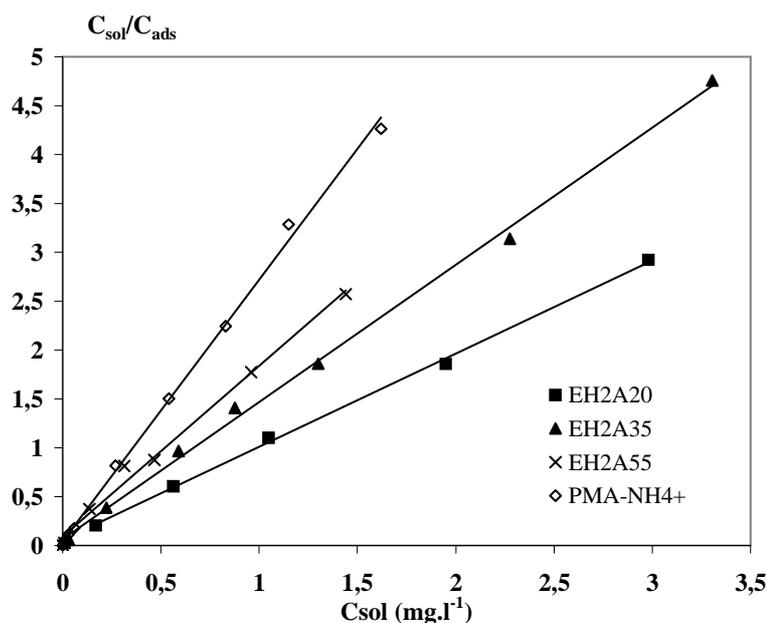
- une interaction électrostatique entre les groupements  $\text{COO}^-$  et les sites positifs de la surface,
- une interaction de type liaison d'hydrogène entre les groupements  $\text{COO}^-$  et les groupements hydroxyles de la surface. La contribution du groupement hydroxyle du polymère à cette interaction est négligeable selon Hidber [13].

Les boucles des copolymères EH2A20, EH2A35, EH2A55 adsorbés sur la surface de l'alumine à pH = 8-9 sont formées principalement des unités non ioniques : hydroxy éthyle acrylates, alors que les unités carboxylates forment les points d'accrochage du copolymère sur la surface d'alumine.

Le modèle de Langmuir peut être utilisé également ici pour interpréter l'adsorption des copolymères EH2AX sur la surface de l'alumine. Nous rappelons que l'isotherme d'adsorption de type de Langmuir est décrite par l'équation suivante :

$$C_{\text{sol}} / C_{\text{ads}} = C_{\text{sol}} / C_{\text{max}} + 1 / K \cdot C_{\text{max}} \quad (2)$$

La linéarité de la variation de  $C_{\text{sol}} / C_{\text{ads}}$  en fonction de la concentration des différents polymères, observée sur la figure IV-17, justifie ainsi que toutes les isothermes d'adsorption de ces polymères sont de type Langmuir et que l'adsorption s'effectue sur une monocouche.



**Figure IV-17 :** Représentation des résultats d'adsorption des copolymères EH2AX selon l'équation de Langmuir et ceux d'adsorption du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pris comme référence.

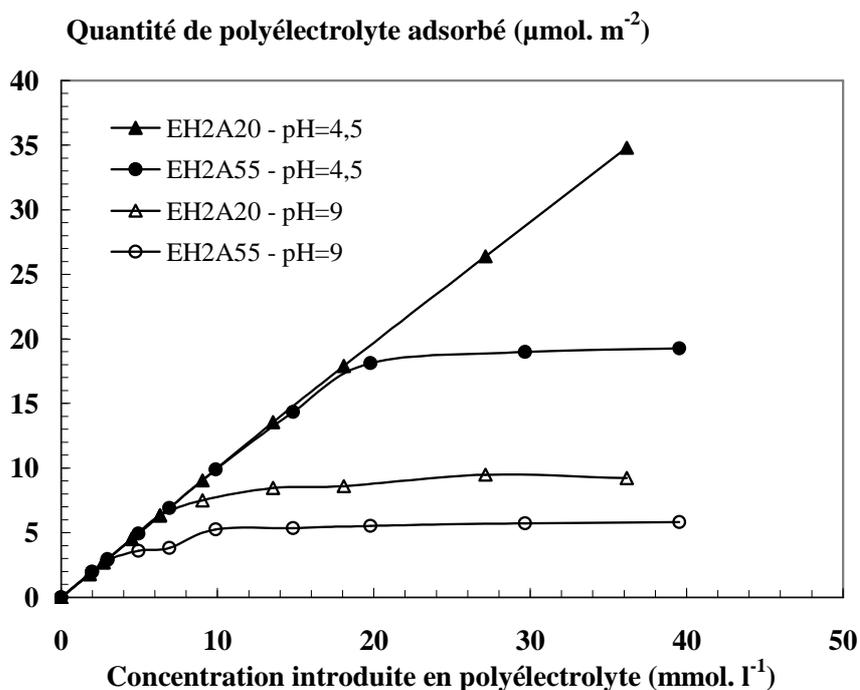
Les constantes d'adsorption K et les quantités maximales adsorbées des différents polymères ont été calculées (tableau IV-5). Les valeurs élevées des constantes d'adsorption rendent compte de la grande affinité des différents polymères par rapport à l'alumine.

**Tableau IV-5 :** Quantités maximales d'EH2AX et de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbés à la surface de l'alumine et constantes d'adsorption.

Polyélectrolyte	Quantité maximale adsorbée $C_{\max}$ (expérimentale) $\text{mg.m}^{-2}$	Quantité maximale adsorbée $C_{\max}$ (calculée à partir de l'équation de Langmuir) $\text{mg.m}^{-2}$	K ( $\text{l.mg}^{-1}$ )
PMA-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,36	0,38	486
EH2A 55	0,59	0,59	20,1
EH2A 35	0,71	0,72	19,9
EH2A 20	1,02	1,1	16,7

La diminution du pH du milieu augmente sensiblement les quantités adsorbées des copolymères sur la surface d'alumine (figure IV-18), ce qui peut être expliqué par deux effets :

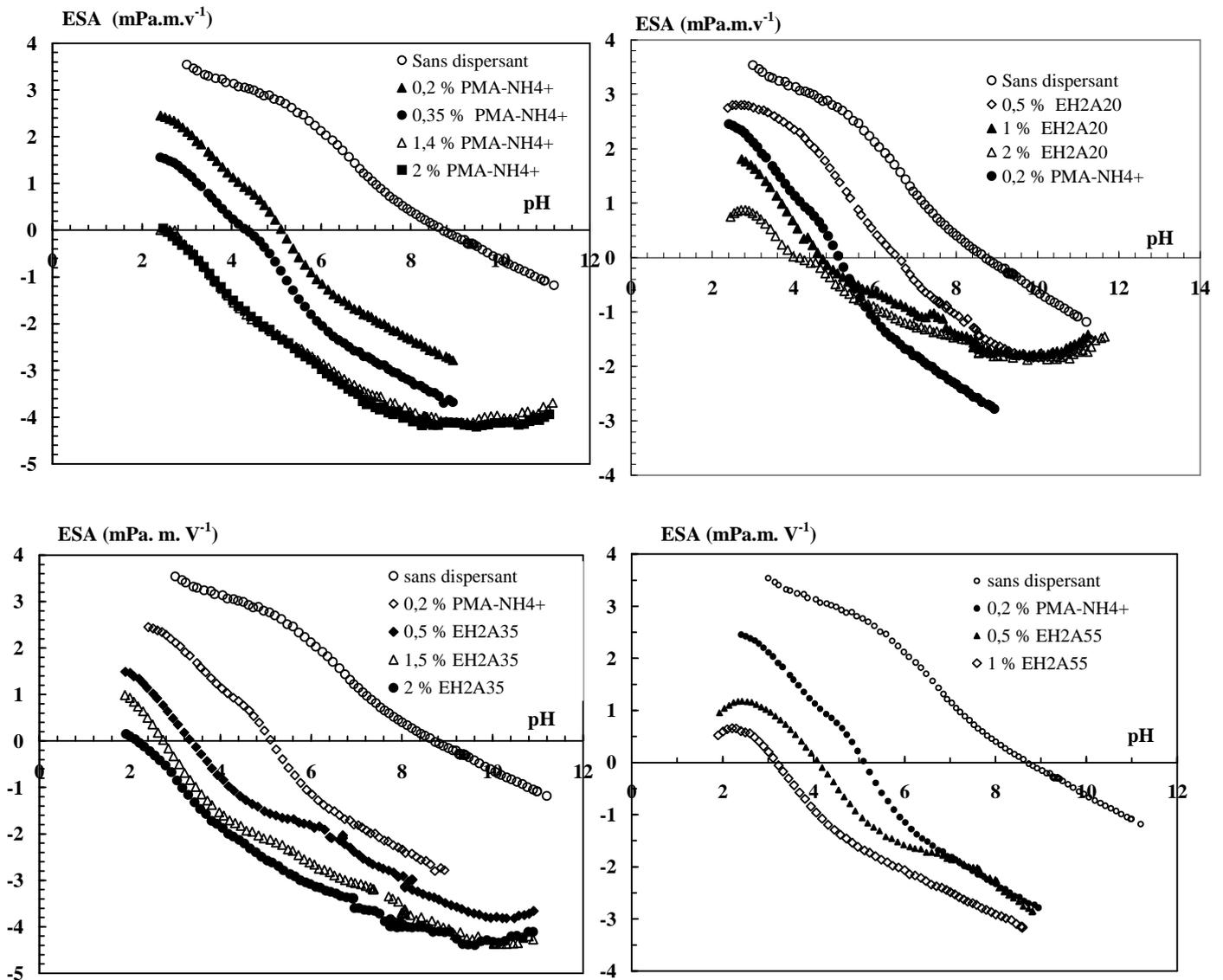
- une augmentation de la densité de charges positives sur la surface de l'alumine ce qui augmente les sites d'accrochage des copolymères,
- une diminution du taux de dissociation sur les chaînes macromoléculaires, ce qui favorise une adsorption en pelotes et abaisse les forces de répulsion entre les groupements ionisés.



**Figure IV-18 :** Effet du pH sur l'adsorption des copolymères EH2A20 et EH2A55 sur la surface de l'alumine.

### III-7 Propriétés électrocinétiques

Les comportements électrocinétiques des suspensions d'alumine contenant différentes teneurs de polymères EH2AX et PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont présentés sur la figure IV-19. L'addition de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans la suspension d'alumine déplace le  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  vers des pH acides. D'autre part, au-delà d'une concentration 0,35 % en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, le  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  reste stable et égal à 2,6, ce qui a été constaté par d'autres auteurs [37-38]. Le même comportement est aussi observé pour les suspensions contenant les copolymères EH2A20, EH2A35 et EH2A55. En effet, le  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  est maintenu constant pour des additions supérieures ou égales à 2 % en masse de EH2A20, à 1,5% en masse de EH2A35 et à 1 % en masse de EH2A55.



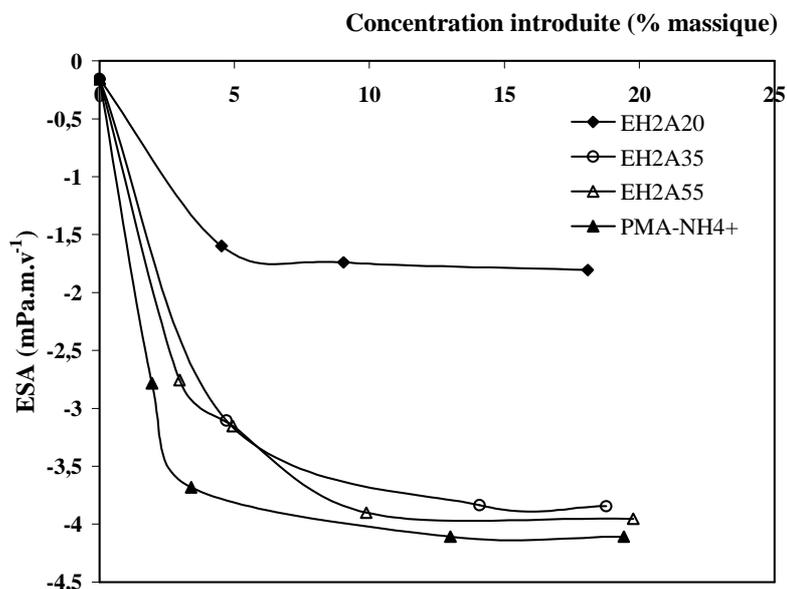
**Figures IV-19 :** Evolution du signal ESA des suspensions d'alumine en fonction du pH pour différentes concentrations en  $\text{PMA-NH}_4^+$ , EH2A20, EH2A35 et EH2A55.

L'adsorption sur la surface de l'alumine des polyélectrolytes  $\text{PMA-NH}_4^+$  et EH2AX entraîne une diminution de la charge positive de l'alumine pour des pH inférieurs au  $\text{pH}_{\text{PIE}}$ . En effet, les groupements ionisés de charge négative de ces polymères ( $\text{COO}^-$ ) neutralisent les sites chargés positivement de la surface céramique. Au-delà du  $\text{pH}_{\text{PIE}}$ , le signal ESA négatif résulte de deux effets :

- la charge négative propre à la céramique (site  $\text{Al-O}^-$ ),
- la charge négative apportée par l'adsorption des polyélectrolytes qui portent des groupements carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) à des pH élevés.

L'addition de quantités de polymères supérieures à des quantités seuils n'entraîne aucune évolution du signal ESA, en raison de la saturation de la surface de l'alumine en polymère. Ce résultat est en accord avec celui des isothermes d'adsorption (tableau IV-4 et figure IV-16).

La valeur absolue du signal ESA, relevée à des pH supérieur à 8, augmente lorsque le taux de groupements  $\text{COO}^-$  sur la chaîne polymérique augmente (figure IV-19). Pour expliquer cette tendance, nous avons porté sur la figure IV-20 l'évolution du signal ESA en fonction du nombre de moles des groupements carboxylates introduit dans la suspension d'alumine pour des suspensions contenant le PMA- $\text{NH}_4^+$  et les EH2AX à un pH = 9. La valeur absolue du signal ESA augmente lorsque le taux de groupements  $\text{COO}^-$  sur la chaîne macromoléculaire augmente avec la valeur la plus faible pour les suspensions contenant le copolymère EH2A20. Pour une certaine concentration, le signal ESA devient constant en raison de la saturation de la surface. Il est clair que la configuration du copolymère sur la surface d'alumine a une grande influence sur la valeur du signal ESA. En effet, il a été déjà signalé précédemment que l'épaisseur de la couche polymérique sur la surface céramique augmente lorsque le taux du groupement ionisé sur la chaîne macromoléculaire diminue en raison de la formation des boucles. Ce changement dans la configuration des copolymères sur la surface de l'alumine est probablement à l'origine de la variation du signal ESA. L'augmentation de l'épaisseur de la couche polymérique sur la surface des particules entraîne l'éloignement du plan de cisaillement hydrodynamique de la surface des particules, ce qui diminue le potentiel zêta correspondant. Ce résultat renforce donc l'hypothèse avancée de la configuration en boucles des copolymères EH2AX adsorbés sur la surface de l'alumine à un pH = 8,5-9.



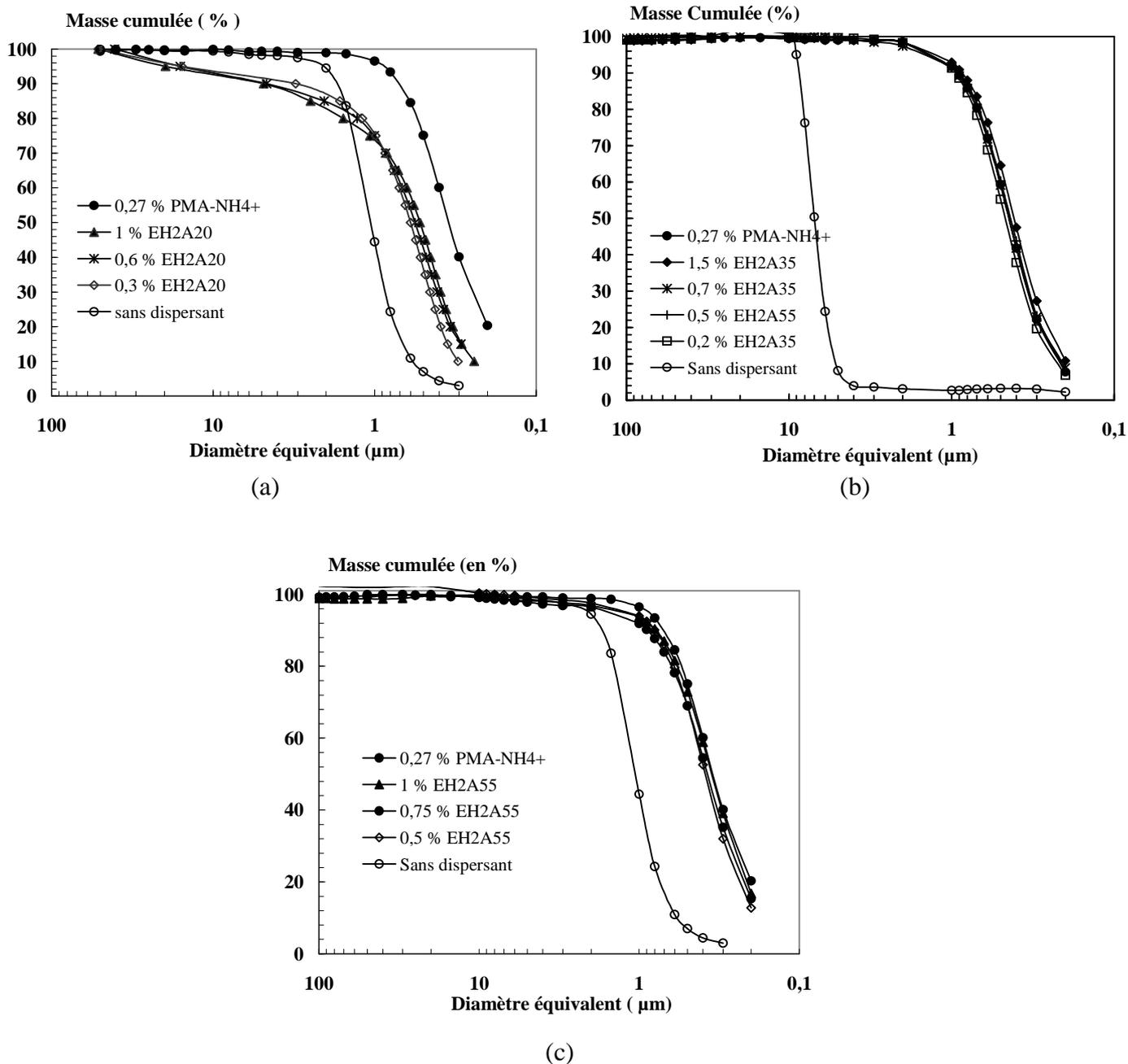
**Figure IV-20 :** Evolution du signal ESA des suspensions d'alumine en fonction de la quantité introduite des groupements carboxylates contenus sur les chaînes polymériques du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, EH2A55, EH2A35 et EH2A20 à pH = 9.

### III-8 Analyse granulométrique

Pour évaluer l'effet des copolymères EH2AX sur la dispersion des suspensions d'alumine, la distribution de la taille des grains dans des suspensions contenant différents pourcentages de ces copolymères a été mesurée (figure IV-21).

Le polyélectrolyte PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est pris comme dispersant de référence pour les suspensions d'alumine, avec une concentration optimale de 0,27 % en masse dans le cas de l'alumine P172SB.

L'addition du copolymère EH2A20 n'améliore pas l'état de dispersion des suspensions et des agglomérats de taille supérieure apparaissent même à des teneurs en dispersant relativement élevées, au moins jusqu'à 2% en masse. Ce résultat est en accord avec ceux du comportement électrocinétique où nous avons indiqué que la valeur absolue du signal ESA des suspensions contenant EH2A20 est relativement faible. Le dispersant EH2A20 ne conduit pas à une densité de charge négative sur la surface des particules d'alumine suffisamment élevée pour pouvoir assurer leur dispersion.



**Figure IV-21 :** Distribution de la taille des particules d'alumine dans les suspensions contenant les copolymères EH2A20 (a), EH2A35 (b) et EH2A55 (c), comparée à celle obtenue en présence de 0,27 % massique du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

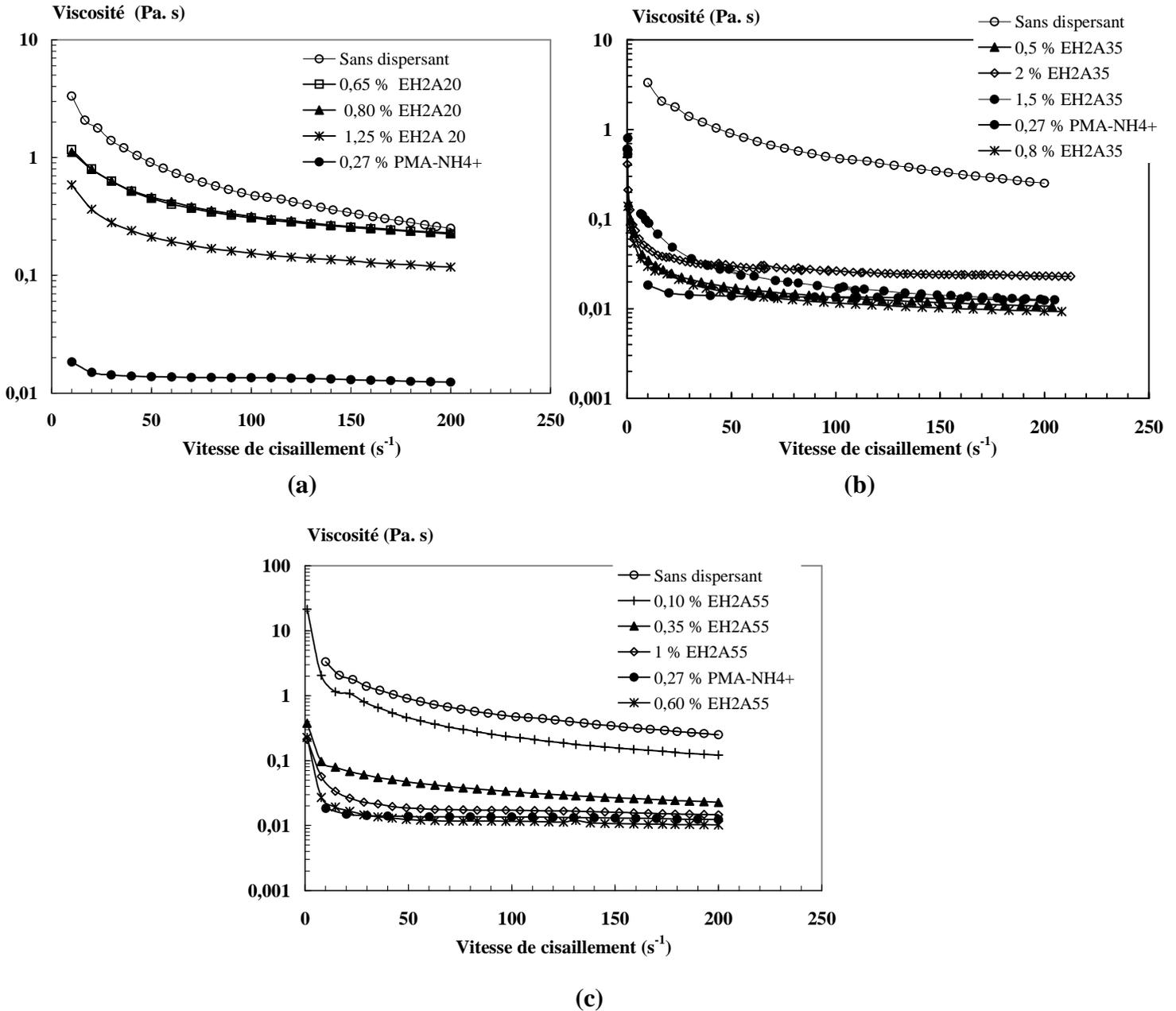
Les copolymères EH2A55 et EH2A35 sont plus efficaces pour la dispersion des suspensions d'alumine avec des distributions granulométriques obtenues avec 0,5 % massique

de ces deux copolymères comparables à celle obtenue avec 0,27% en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Afin d'obtenir une dispersion correcte des suspensions d'alumine, le copolymère doit contenir sur sa chaîne macromoléculaire un taux de groupements COO<sup>-</sup> au moins égal à 35%.

### ***III-9 Comportement rhéologiques des suspensions d'alumine en présence de copolymère EH2AX***

L'état de la dispersion des suspensions à 60 % massique d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et contenant différentes teneurs en PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et EH2AX a été évalué par des mesures rhéologiques (figure VI-22).

En absence de polyélectrolyte, le comportement rhéologique est rhéofluidifiant, ce qui est caractéristique d'un état floculé. Les agglomérats emprisonnent une quantité non négligeable de liquide suspensif et, par conséquent, la fraction volumique apparente de matière sèche est plus élevée, ce qui explique l'augmentation de la viscosité de la suspension. Le comportement rhéofluidifiant est dû à la rupture des agglomérats sous cisaillement [39-40]. L'addition de 0,27% en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fait passer le comportement rhéofluidifiant de la suspension à un comportement Newtonien (figure IV-22a). La viscosité diminue pour atteindre environ 13 mPa.s et devient indépendante du taux de cisaillement. L'introduction du copolymère EH2A55 ou EH2A35 dans les suspensions d'alumine présente un effet similaire à celui du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur le comportement rhéologique mais à des concentrations plus élevées (de l'ordre de 0,6% massique pour EH2A55 et 0,8 % pour EH2A35, figure IV 22b et c). La valeur de la viscosité minimale atteinte pour ces concentrations est de l'ordre de celle obtenue en présence du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (13 mPa. s). Pour 0.6 % EH2A55, la viscosité est de 12,5 mPa.s, et 16 mPa. s pour 0,8 % EH2A35.

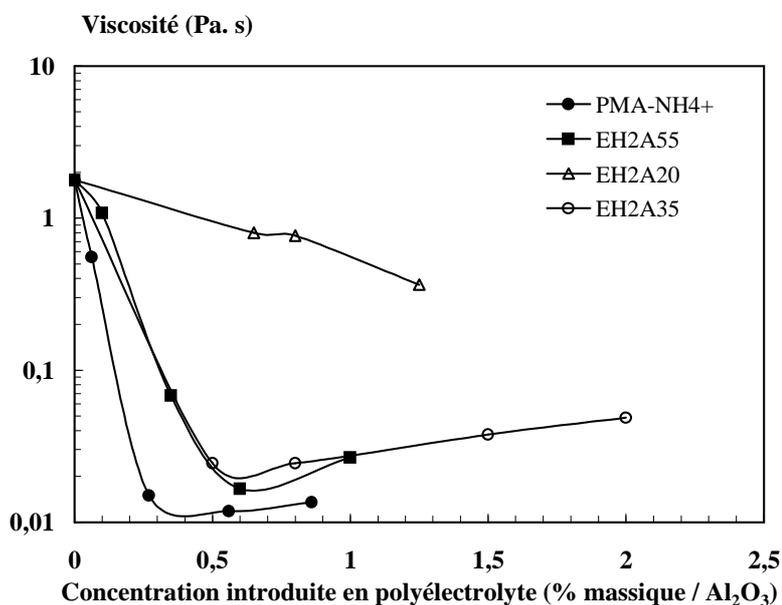


**Figure IV-22 :** Evolution de la viscosité des suspensions d'alumine (60 % massique) en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations en (a) EH2A20, (b) EH2A35 et (c) EH2A55.

Le comportement rhéologique proche d'un comportement Newtonien observé dans le cas des suspensions contenant 0,27% en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0,6 % massique de EH2A55 ou 0,8 % massique de EH2A35, indique un état de dispersion et de stabilisation satisfaisants. Cet état était attendu, compte tenu des fortes densités de charges négatives développées sur la surface des particules d'alumine, selon l'étude du comportement électrocinétique des suspensions contenant les polyélectrolytes considérés. Ces charges génèrent des forces de

répulsion électrostatiques élevées entre les particules et suffisantes pour empêcher leur floculation. Cependant, le comportement rhéologique des suspensions contenant le copolymère EH2A20 reste rhéofluidifiant, la viscosité reste élevée même pour des teneurs élevées en copolymère. Dans ce cas, avec 20% de sites  $\text{COO}^-$ , la densité de charges négatives créées sur la surface des particules par adsorption du copolymère est trop faible pour développer des forces de répulsion suffisantes pour la dispersion.

L'évolution de la viscosité des suspensions d'alumine en fonction de la teneur des trois copolymères EH2AX étudiés et du PMA- $\text{NH}_4^+$ , à un taux de cisaillement égal à  $22 \text{ s}^{-1}$  est représentée sur la figure IV-23.



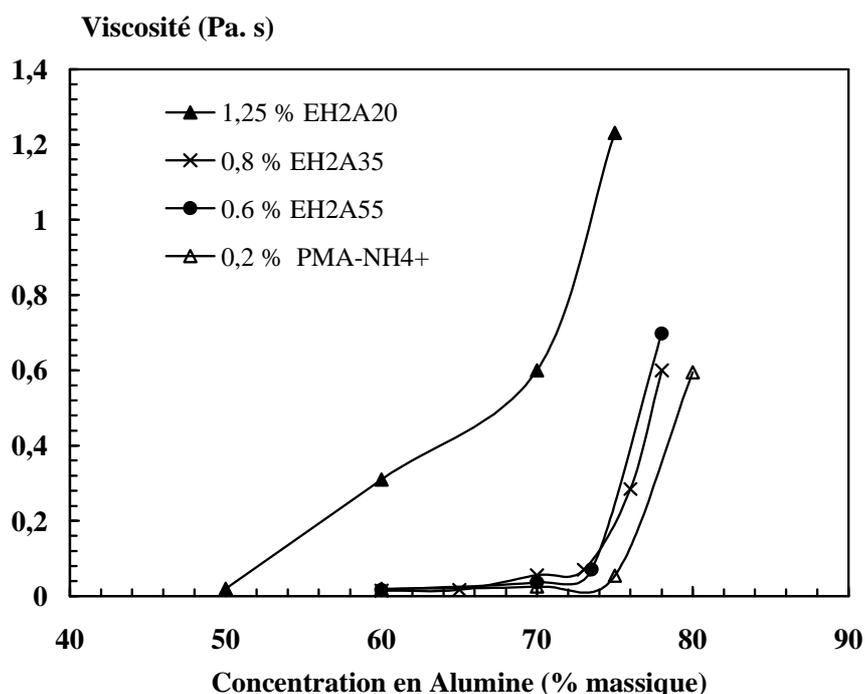
**Figure IV-23 :** Evolution de la viscosité à  $22 \text{ s}^{-1}$  des suspensions d'alumine (60% en masse) en fonction de la concentration en copolymères EH2AX et PMA- $\text{NH}_4^+$ .

Pour les suspensions contenant PMA- $\text{NH}_4^+$ , EH2A55 ou EH2A35, la viscosité diminue en fonction de la teneur du polymère pour atteindre un minimum. Les viscosités minimales sont obtenues pour 0,27 % en masse de PMA- $\text{NH}_4^+$ , 0,6 % de EH2A55 et 0,8 % de EH2A35. Ces concentrations en dispersant correspondent aux conditions de saturation de la surface céramique par le polymère (figure IV-16). Dans le cas des suspensions contenant le copolymère EH2A20, la viscosité reste peu influencée par l'addition de ce polyélectrolyte en raison d'un faible apport de charges sur la surface.

Plus le taux de groupement  $\text{COO}^-$  sur la chaîne macromoléculaire est faible, ou encore plus la fraction de l'unité hydroxy éthyl acrylate sur la chaîne macromoléculaire est élevée, plus les conditions optimales en terme de rhéologie sont obtenues pour des teneurs élevées en copolymère. Ce résultat est expliqué par le taux de couverture de la surface des particules d'alumine par le polymère et par l'effet de la configuration de ce dernier sur la surface céramique. L'adsorption du  $\text{PMA-NH}_4^+$  à  $\text{pH} = 9$ , se fait sous une configuration plate, ce qui permet la saturation de la surface céramique avec une quantité relativement faible du polymère. Les copolymères EH2AX adoptent une configuration en boucles, ainsi, pour atteindre la saturation de la surface céramique, il faut introduire une quantité plus élevée de ces copolymères. Cette quantité introduite est d'autant plus élevée que le taux de groupements carboxylates sur la chaîne polymérique est faible.

D'autre part, la viscosité minimale des suspensions contenant les polyélectrolytes  $\text{PMA-NH}_4^+$ , EH2A35 et EH2A55 est plus faible que celle obtenue avec le copolymère EH2A20, en raison de la plus faible densité de charges négatives créées sur la surface des particules. Les interactions entre les couches polymériques sur la surface des particules céramiques sont fortes dans le cas du copolymère EH2A20, ce qui contribue également à la viscosité élevée des suspensions contenant ce copolymère. La contribution stérique du segment hydroxy éthyl acrylate à la dispersion des suspensions d'alumine doit donc être prise en compte pour les copolymères faiblement chargés (EH2A20).

Enfin, pour des teneurs optimales les copolymères EH2A35 et EH2A55 présentent une efficacité comparable à celle du  $\text{PMA-NH}_4^+$ , dans la dispersion des suspensions concentrées pouvant atteindre 80% en masse d'alumine (figure IV-24).



**Figure IV-24 :** Evolution de la viscosité à  $22 \text{ s}^{-1}$  des suspensions d'alumine en fonction de la teneur en alumine pour les différents copolymères EH2AX et PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### III-10-Conclusion

Les copolymères acryliques (EH2AX) ont montré une efficacité dans la dispersion des suspensions d'alumine lorsque le taux de groupements carboxylates sur la chaîne macromoléculaire est supérieur ou égal à 35 %. Ce pouvoir dispersant est comparable à celui du polyméthacrylate d'ammonium (PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). L'interaction de ces copolymères avec la surface de l'alumine est de forte affinité, elle est assurée principalement par les groupements COO<sup>-</sup>. Leur adsorption se fait sous une configuration en boucles avec les segments hydroxy éthyle acrylates qui restent émergés dans le milieu suspensif : l'épaisseur de la couche adsorbée de ces copolymères augmente avec la fraction de ces segments. Il en résulte que la stabilisation des suspensions d'alumine se fait selon un mécanisme électrosterique.

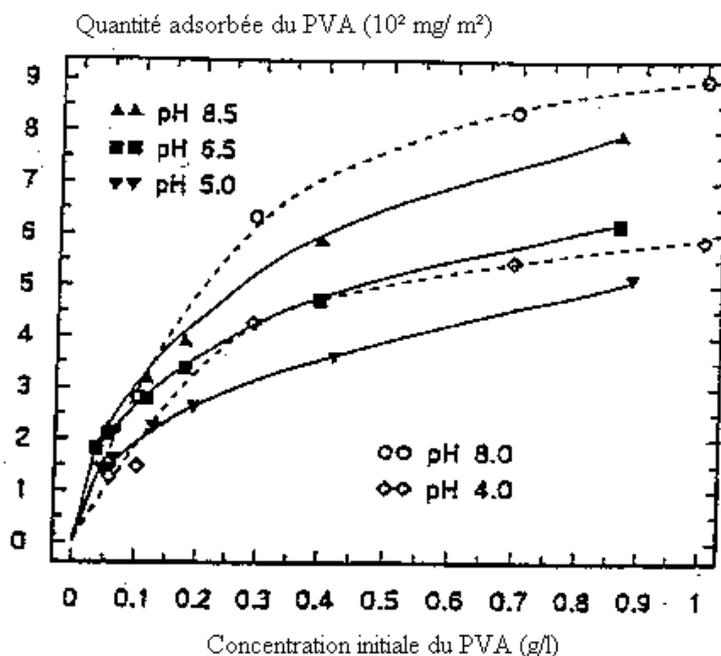
L'introduction de 0,6 % en masse du copolymère EH2A55 ou de 0,8 % du EH2A35 dans la formulation d'une suspension d'alumine permet d'obtenir une stabilité satisfaisante de cette suspension, avec un comportement rhéologique de type Newtonien et une viscosité minimale de l'ordre de 13 mPa.s. Des suspensions concentrées à 80 % en masse d'alumine peuvent être préparées avec ces deux copolymères [41].

### ***PARTIE III : Cas des copolymères acrylate de sodium / alcool vinylique (PVX)***

Compte tenu des résultats obtenus précédemment avec les copolymères AMPSX et EH2AX, un autre copolymère a été synthétisé en substituant le motif hydroxy éthyle acrylate dans le EH2AX par l'alcool vinylique tout en conservant les groupements  $\text{COO}^-$ . Le choix du motif alcool vinylique est basé sur le fait que l'alcool polyvinylique est bien connu dans le domaine céramique en tant que liant. L'objectif est toujours d'obtenir un polymère pouvant jouer un double rôle, dispersant et liant. Le pouvoir liant résulte dans ce cas de la présence des motifs alcool vinylique, il sera examiné dans le chapitre suivant.

#### ***III-11 Isothermes d'adsorption***

Les travaux de P. C. Hidber [13] et de J. E. Comeforo [42] ont montré que l'alcool polyvinylique s'adsorbe sur la surface de l'alumine avec des quantités maximales qui ne dépassent pas  $0,08 \text{ mg/m}^2$  à un  $\text{pH} = 8,5$  (figure IV-25).

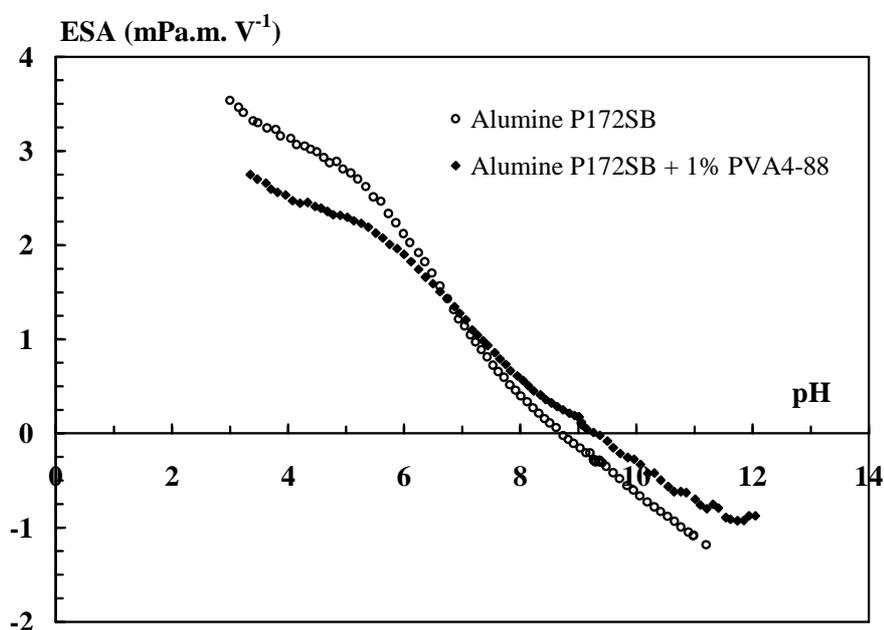


**Figure IV-25 :** Isotherme d'adsorption du PVA sur la surface d'alumine à différents pH

[13]

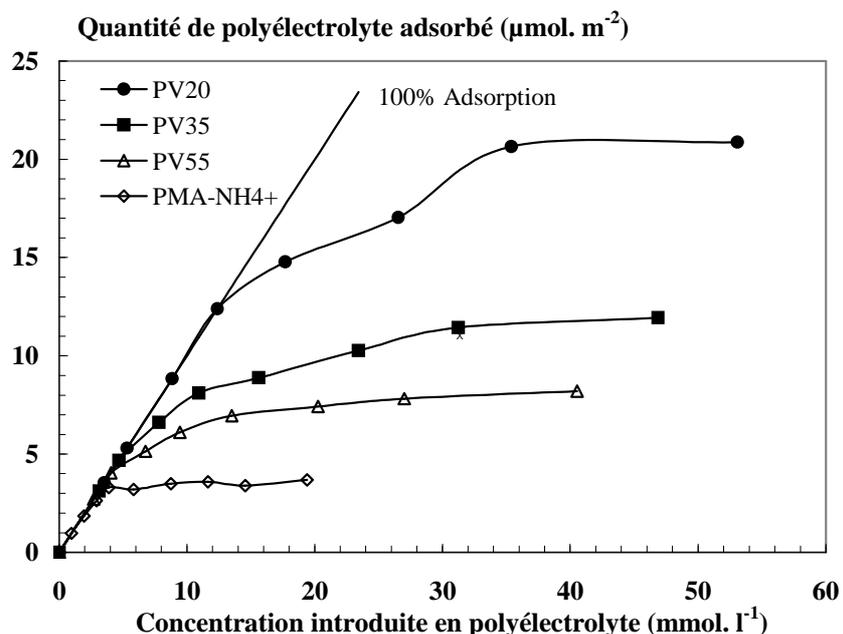
L'alcool polyvinylique présente une faible affinité pour la surface de l'alumine, c'est à dire que l'énergie d'interaction entre cette surface et les groupements OH du polymère est faible. Ceci va dans le même sens que notre hypothèse qui a consisté à négliger l'interaction avec la surface des groupements OH du polyélectrolyte par rapport à celle des groupements ionisés.

La mesure du signal ESA d'une suspension d'alumine en absence et en présence de 1% de PVA 4-88 (figure IV-26), conforte le fait que l'alcool polyvinylique ne s'adsorbe pratiquement pas sur la surface de l'alumine avec des courbes presque confondues.



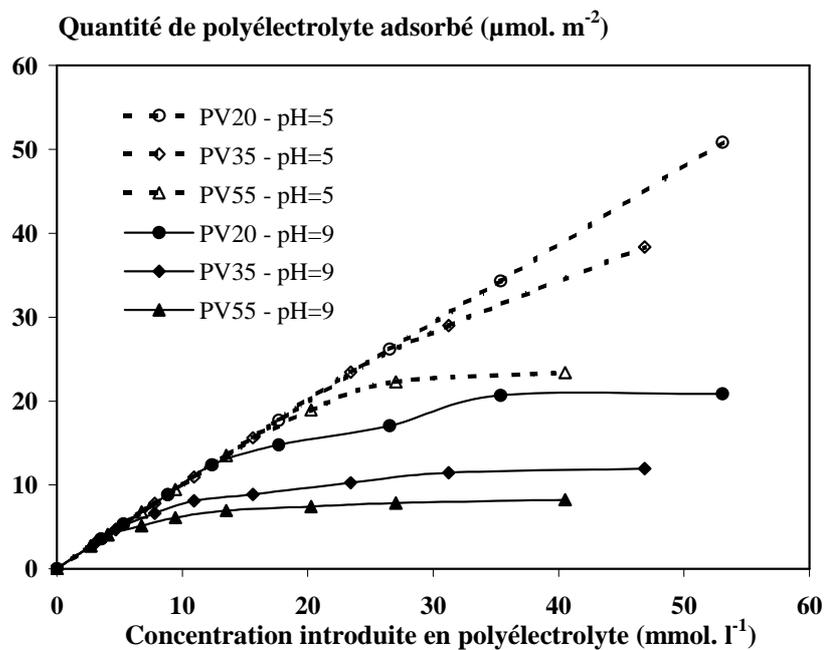
**Figure IV-26 :** Evolution du signal ESA des suspensions d'alumine en fonction du pH en présence et en absence du PVA

Une incorporation de fonctions chargées sur la chaîne de l'alcool polyvinylique, même à des faibles teneurs, entraîne une augmentation considérable de la quantité adsorbée, comme l'illustrent les isothermes d'adsorption des polyélectrolytes PV20, PV35 et PV55 à un pH  $\approx 8,5-9$  (figure IV-27). Les quantités maximales adsorbées de ces polyélectrolytes sont respectivement  $20,65 \mu\text{mol.m}^{-2}$ ,  $11,44 \mu\text{mol.m}^{-2}$  et  $7,82 \mu\text{mol.m}^{-2}$ . Les mécanismes d'adsorption peuvent être expliqués de la même manière que dans le cas de l'adsorption du polyélectrolyte EH2AX, c'est à dire que l'adsorption du PVX se fait sous forme de boucles qui s'aplatissent au fur et à mesure que la teneur en groupement  $\text{COO}^-$  augmente.



**Figure IV-27 :** Isothermes d'adsorption des copolymères PVX sur la surface de l'alumine en fonction du taux des groupements  $\text{COO}^-$  à  $\text{pH}=8,5-9$ .

La diminution du pH du milieu augmente sensiblement les quantités adsorbées des copolymères sur la surface de l'alumine (figure IV-28).

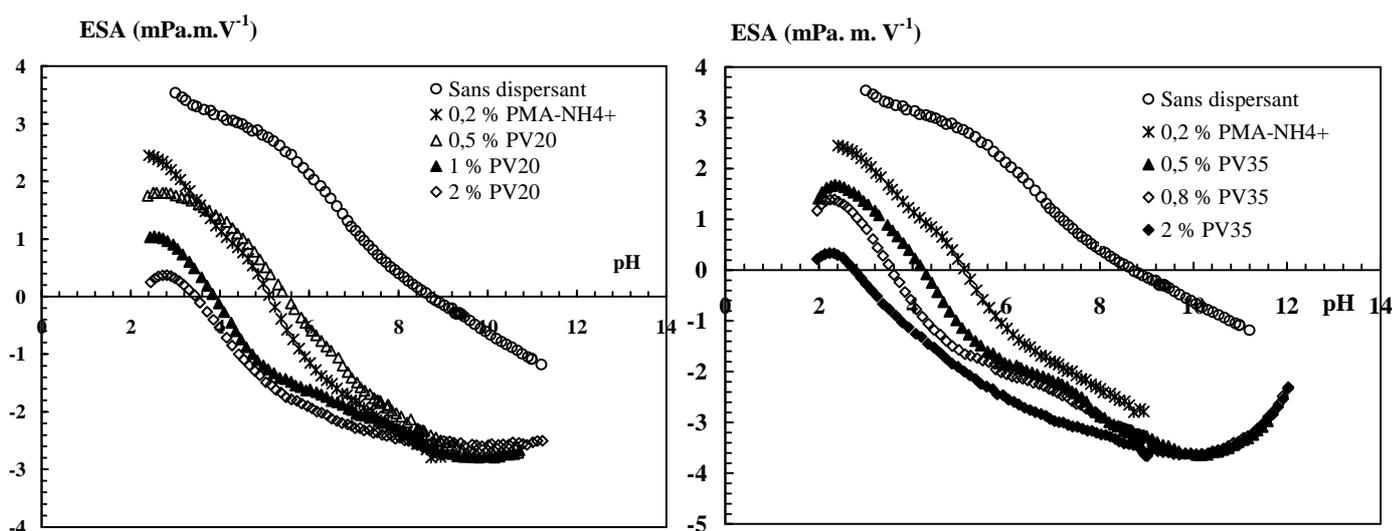


**Figure IV-28:** Isothermes d'adsorption des copolymères PV20, PV35 et PV55 sur la surface de l'alumine aux  $\text{pH}=5$  et  $\text{pH}=9$ .

L'augmentation de la quantité adsorbée, pour des pH plus faibles est attribué à i) une augmentation de la densité de charges positives sur la surface de l'alumine, ce qui augmente les sites d'encrage des copolymères et à, ii) une diminution de la fraction ionisée des groupements carboxylates sur les chaînes macromoléculaires, ce qui favorise une adsorption en pelotes.

### III-12 Comportement électrocinétique des suspensions d'alumine en présence du PVX

L'évolution du signal ESA en fonction du pH de suspensions d'alumine préparées avec les polyélectrolytes PV20 et PV35 est représentée sur la figure IV-29.



**Figure IV-29 :** Evolution du signal ESA des suspensions d'alumine en fonction du pH en présence de PV20 et de PV35

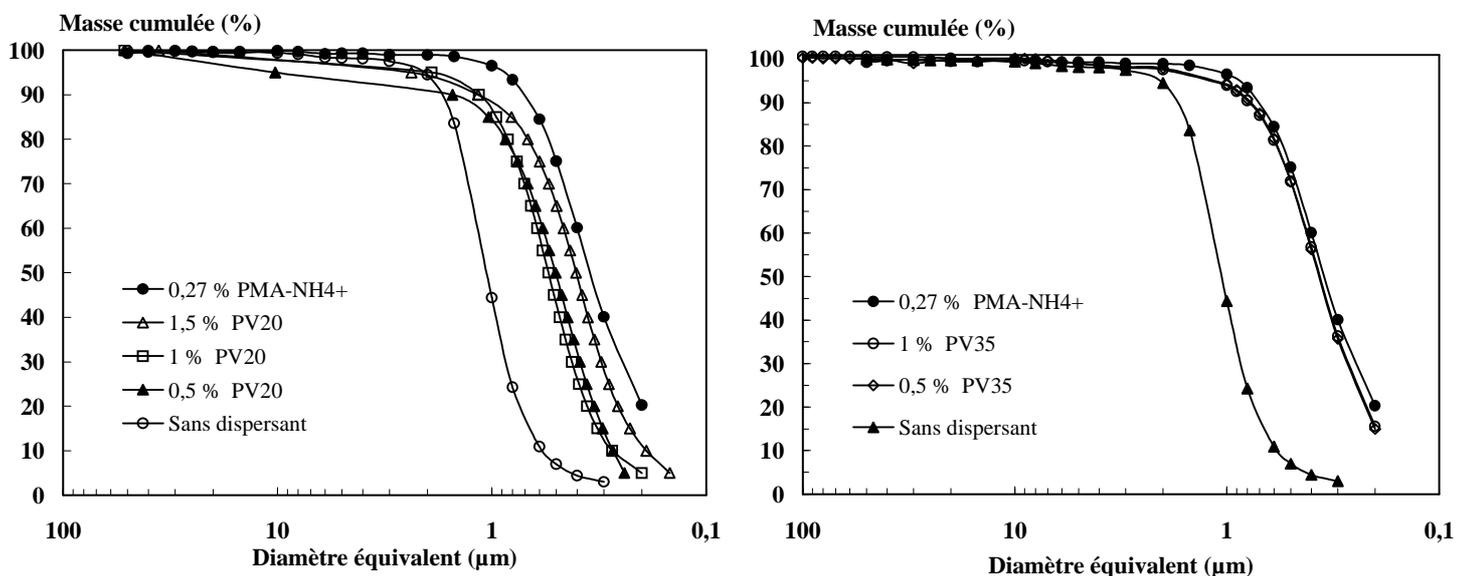
Le polyélectrolyte PV35 s'adsorbe effectivement sur la surface de l'alumine puisque le  $pH_{PIE}$  se déplace vers les pH acides. A un  $pH \approx 8,5$  le signal ESA en présence de 0,5% de PV35 est négatif avec une amplitude supérieure à celle du signal ESA en présence de 0,2% de  $PMA-NH_4^+$ .

Le bon état de dispersion obtenu avec 0,2% de  $PMA-NH_4^+$  à un  $pH=8,5$  est dû essentiellement à une répulsion interparticulaires par un effet électrostatique. Compte tenu

que cet effet est proportionnel à la densité de charge sur la surface de l'alumine et donc au signal ESA, on peut raisonnablement penser qu'un ajout de 0,5 % massique de PV35 conduit à une densité de charge comparable à celle obtenue avec 0,2 % massique de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à un pH =8,5. A ce pH, un état de dispersion satisfaisant de la poudre d'alumine peut donc être obtenu avec un ajout de 0,5% de PV35.

### III-13 Analyse granulométrique de la suspension en présence du PVX

Le copolymère PV35 permet d'atteindre une distribution granulométrique identique à celle obtenue avec le PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (figure IV-30).

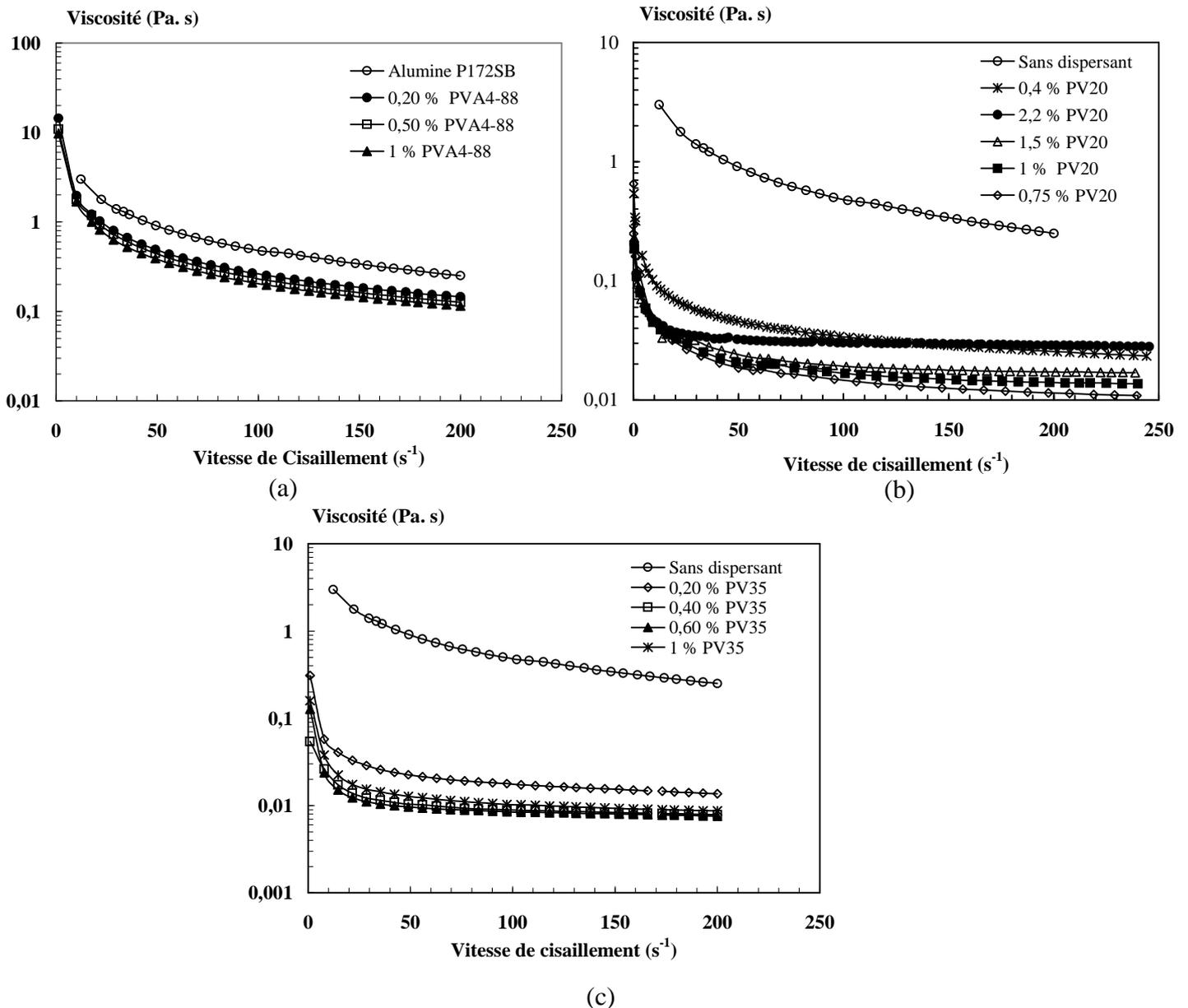


**Figure IV-30:** Répartition granulométrique des poudres d'alumine en présence de PV20 et de PV35 comparée à celle obtenue en présence de 0,27% massique de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Le diamètre moyen des particules d'alumine en présence du copolymère PV35, est celui des particules élémentaires, i.e. 0,4 μm. Le PV20 est moins efficace en tant que dispersant.

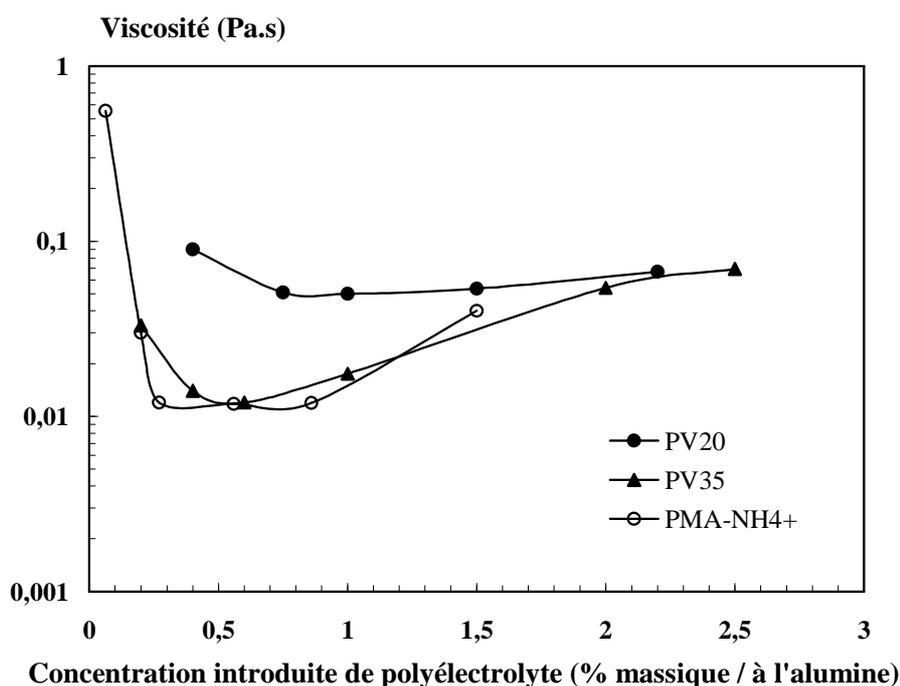
**III-14 Comportement rhéologique des suspensions d'alumine en présence du PV35**

L'addition de l'alcool polyvinylique PVA 4-88 n'a pas d'effet significatif sur l'état de dispersion de l'alumine (figure IV-31a) pour des concentrations inférieures à 1% massique. La viscosité de la suspension reste très élevée avec un état floculé des particules.



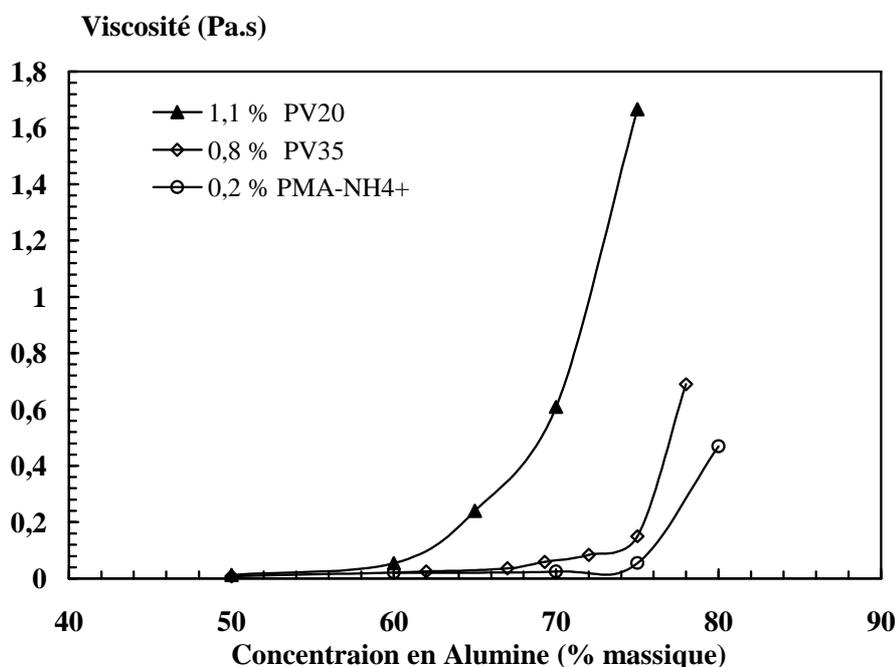
**Figure IV-31 :** Evolution de la viscosité de la suspension d'alumine en fonction de la vitesse de cisaillement à pH = 8,5-9 pour différentes concentrations en (a) PVA4-88, (b) PV20 et (c) PV35.

L'introduction, dans la chaîne macromoléculaire, de groupements  $\text{COO}^-$  modifie complètement les propriétés rhéologiques de la suspension (figure IV-31b et c). Une faible amélioration de l'état de dispersion est obtenue par ajout du PV20, ne portant pas assez de groupements  $\text{COO}^-$ . Par contre, la viscosité diminue de façon notable avec l'ajout du PV35 et atteint une valeur minimale très faible pour une teneur de l'ordre de 0,6 % en masse par rapport à l'alumine (figure IV-32). Le comportement rhéologique des suspensions est du type rhéofluidifiant pour les faibles teneurs (concentration  $< 0,4$  %), puis quasi Newtonien au delà de 0,4 % en masse de polymère. La viscosité est presque indépendante de la vitesse de cisaillement et atteint des valeurs très faibles. Ce comportement s'apparente à celui des suspensions contenant le copolymère EH2A55 et EH2A35 à des teneurs suffisantes en copolymères. La valeur très faible de la viscosité ainsi que le comportement quasi-Newtonien de la suspension pour 0,6% de PV35 résulte de l'adsorption de ce dernier à la surface des particules d'alumine conduisant à une forte répulsion électrostatique des particules d'alumine.



**Figure IV-32 :** Evolution de la viscosité à  $22 \text{ s}^{-1}$  des suspensions d'alumine (60% en masse) en fonction de la concentration introduite en polyélectrolyte.

Enfin, les copolymères PV35, pour des teneurs optimales présentent une efficacité comparable à celle du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, dans la dispersion des suspensions concentrées pouvant atteindre 80% en masse d'alumine (figure IV-33).



**Figure IV-33** : Evolution de la viscosité à 22 s<sup>-1</sup> des suspensions d'alumine en fonction de la teneur en alumine pour les copolymères PV20, PV35 et PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### III-15 Conclusion

Le copolymère PV35 a montré une efficacité dans la dispersion des suspensions d'alumine comparable à celle du polyméthacrylate d'ammonium (PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). L'interaction de ces copolymères PVX avec la surface de l'alumine est de forte affinité, elle est assurée principalement par les groupements carboxylates. Son adsorption se fait sous une configuration en boucles avec des segments alcool vinylique restant émergés dans le milieu suspensif. Il en résulte que la stabilisation des suspensions d'alumine en présence de ce polyélectrolyte synthétisé se fait selon un mécanisme électrosterique.

L'introduction de 0,6 % en masse du copolymère PV35 dans la formulation d'une suspension d'alumine permet d'obtenir une stabilité satisfaisante de cette suspension, avec un

comportement rhéologique de type Newtonien et une viscosité minimale de l'ordre de 14 mPa.s. Des suspensions concentrées à 80 % en masse d'alumine peuvent être préparées avec ces deux copolymères [43].

En se basant sur les travaux entrepris dans ce chapitre, nous avons sélectionné les copolymères qui ont conduit à de meilleurs résultats en terme d'état de dispersion (viscosité faible) et qui présentent un minimum de taux des groupements ioniques en vue de laisser dans les chaînes macromoléculaires le plus possible de fonctions hydroxyles libres qui peuvent jouer un rôle de liant lors de la préparation des pastilles crues par pressage.

Les copolymères sélectionnés sont présentés sur le tableau IV-6

**Tableau IV-6** : Copolymères retenus pour la suite de l'étude

<i><b>Polyélectrolytes</b></i>	<i><b>Formules</b></i>
<b>EH2A35</b>	$\text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COO}^-\text{NH}_4^+}{\text{CH}} \right)_{35} \text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} \right)_{65} \text{---}$
<b>EH2A55</b>	$\text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COO}^-\text{NH}_4^+}{\text{CH}} \right)_{55} \text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}} \right)_{45} \text{---}$
<b>PV35</b>	$\text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_{65} \text{---} \left( \text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{COO}^-\text{Na}^+}{\text{CH}} \right)_{35} \text{---}$

**Références bibliographiques**

- [1] K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 139 (1998) 199-211
  
- [2] M. P. Albano, L. B. Garrido , A. B. Garcia,  
Ceramics International, 26 (2000) 551-559
  
- [3] E. Laarz, L. Bergström,  
J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 431-440
  
- [4] C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy , P. Lixon , F. Tournilhac, B. Cabane,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 162 (2000) 107-121
  
- [5] Lu-Cun Guo, Yao Zhang, Nozomi ushida and Keizo Uematsu  
J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 345-350
  
- [6] J. Davies, J. G. P. Binner,  
J. Eur. Ceram. Soc., 20 (2000) 1539-1553
  
- [7] J. H. Jean, H. R. Wang,  
J. Am. Ceram. Soc., 81[6] (1998) 1589-99
  
- [8] J. P. Boisvert, A. Malgat,  
Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 389-397
  
- [9] K. K. Das, P. Somasundaran,  
Colloids and Surfaces A: Phys. Chem. And Eng. Aspects, 223 (2003) 17 - 25
  
- [10] N. G. Hoogeveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. Flier,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 117 (1996) 77-88
  
- [11] S. Creutz, R. Jérôme,  
Progress in Organic Coatings, 40 (2000) 21-29

- [12] Y. Liu, L. Gao, J. Sun,  
J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 863 -71
- [13] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gaukler,  
J. Am. Ceram. Soc., 78 (7) (1995) 1775-80
- [14] R. Greenwood, K. Kendall,  
Powder Technology, 113 (2000) 148-157
- [15] J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleier,  
J. Am. Ceram. Soc., 71[4] (1988) 250-55
- [16] T. Cosgrove, T. M. Obey, B. Vincent,  
Journal of Colloid and Interface Science, 111 (1986) 409-418
- [17] H. Bouhamed, S. Boufi, A. Magnin,  
Journal of Colloid and Interface Science, 261 (2003) 264–272
- [19] A. Foissy, A. El Attar, J. M. Lamarche,  
Journal of Colloid and Interface Science, 96 (1983) 275-287
- [20] S. Rossi, P. F. Luckham, N. Green, T. Cosgrove,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 215 (2003) 11-24
- [21] J. Wang, L. Gao,  
Ceramics International, 26 (2000) 187-191
- [22] Y. K. Leong, P. J. scales, T. W. Healy, D. V. Boger,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 98 (1995) 43-52
- [23] T. I. Jesionowski,  
Dyes and Pigments, 67 (2005) 81-92
- [24] J. Zhang, L. Duan, D. Jiang, Q. Lin, M. Iwasa,

- Journal of Colloid and Interface Science, 286 (2005) 209–215
- [25] K. E. Bremmell, J. Addai-Mensah,  
Journal of Colloid and Interface Science, 283 (2005) 385-391
- [26] R. Greenwood, L. Bergström,  
J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 537-548
- [27] D.T. Beruto, A. Ferrari, F. Barberis, M. Giordani,  
J. Eur. Ceram. Soc., 22 [13] (2002) 2155-2164
- [28] B. J. Briscoe, A. U. Khan, P. F. Lukham,  
J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 2141-2147
- [29] Y. Fukuda, T. Togahi, Y. Suzuki, M. Naito, H. Kamiya,  
Chemical Engineering Science, 56 (2001) 3005-3010
- [30] B. J. Briscoe, A. U. Khan, P. F. Lukham,,  
J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 2169-2137
- [31] S. B. Johnson, D. R. Dixon, P. J. Scales,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 146 (1999) 281–291
- [32] S. B. Johnson, G. V. Franks, P. J. Scales, D. V. Boger, T. W. Healy,  
Int. J. Miner. Process, 58 (2000) 267–304
- [33] U. Paik, J. Y. Kim, V. A. Hackley,  
Materials Chemistry and Physics, 91 (2005) 205–211
- [34] Xu. H. Wang, Y. Hirata,  
Ceramics International, 31 (2005) 677-681

- [35] P. Tomasik, C. H. Schilling, R. Jankowiak. J. C. Kim,  
J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003) 913-919
- [36] S. Baklouti, M. R. Ben Romdhane, S. Boufi, C. Pagnoux, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003) 905–911
- [37] K. Furusawa, O. D. Velev,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 159 (1999) 359-371
- [38] L. Jiang, L. Gao,  
Materials Chemistry and Physics, 80 (2003) 157–161
- [39] S. B. Johnson, G. V. Franks, P. J. Scales, D. V. Boger, T. W. Healy  
Int. J. Miner. Process, 58 (2000) 267–304
- [40] D. T. Beruto, A. Ferrari, F. Barberis and M. Giordani,  
J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 2155-2164
- [41] M. R. Ben Romdhane, S. Boufi, S. Baklouti , T. Chartier, J. F. Baumard,  
Colloids and surfaces A: Phys. Chem. and Eng. Aspects, 212 (2003) 271-283
- [43] M. R. Ben Romdhane, S. Baklouti, J. Bouaziz, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Eur. Ceram. Soc., 24 (2004) 2723–2731

CHAPITRE IV .....	71
ETUDE DE L'INTERACTION COPOLYMERES - SURFACE D'ALUMINE.....	71
I- Introduction .....	72
II- Les matières premières .....	72
II-1 Alumine.....	72
II-2 Polyélectrolytes et liants .....	73
II-2-1 Polyélectrolyte et liant commerciaux.....	73
II-2-2 Polyélectrolytes synthétisés .....	73
III- Interactions copolymères- poudre d'alumine.....	74
PARTIE I : Cas des copolymères de sel de sodium de l'acide 2-acrylamide 2-méthylpropane sulfonique/ hydroxyle éthyle acrylate (AMPSX).....	74
III-1 Isothermes d'adsorption .....	74
III-1-1 Effet de la fraction de groupements chargés sur l'adsorption des copolymères .....	74
III-1-2 Effet de la force ionique sur l'adsorption des copolymères .....	77
III-1-3 Effet de la masse moléculaire sur l'adsorption des copolymères.....	78
III-1-4 Effet du pH du milieu sur l'adsorption des copolymères .....	80
III-1-5 Conclusion .....	81
III-2 Propriétés électrocinétiques .....	82
Polyélectrolyte.....	84
III-3 Analyse granulométrique des suspensions d'alumine .....	85
III-4 Propriétés rhéologiques .....	86
III-5 Conclusion .....	90
PARTIE II : Cas des copolymères acrylate d'ammonium / hydroxy éthyl acrylate (EH2AX) .....	91
III-6 Isothermes d'adsorption .....	91
III-7 Propriétés électrocinétiques .....	94
III-8 Analyse granulométrique .....	97
III-9 Comportement rhéologiques des suspensions d'alumine en présence de copolymère EH2AX.....	99
III-10-Conclusion .....	103
PARTIE III : Cas des copolymères acrylate de sodium / alcool vinylique (PVX) .....	104
III-11 Isothermes d'adsorption .....	104
III-12 Comportement électrocinétique des suspensions d'alumine en présence du PVX .....	107
III-13 Analyse granulométrique de la suspension en présence du PVX .....	108
III-14 Comportement rhéologique des suspensions d'alumine en présence du PV35 ...	109
III-15 Conclusion .....	111
Références bibliographiques .....	113

## **CHAPITRE V**

# **ATOMISATION, PRESSAGE ET PROPRIETES MECANIQUES DES PRODUITS PRESSES**

## **I- Poudres atomisées : Obtention et caractéristiques**

### ***I-1 Obtention des poudres atomisées***

Afin d'évaluer l'aptitude des polymères synthétisés à améliorer la cohésion des pièces pressées, des poudres d'alumine ont été atomisées avec des proportions variables des différents polyélectrolytes.

Les atomisations ont été effectuées sur un atomiseur-sécheur de laboratoire (Büchi 190). Les paramètres d'utilisation de l'atomiseur (température d'entrée et température de sortie, débit d'air, débit de la suspension) ont été ajustés pour obtenir un rendement optimum. Le diamètre moyen des granules obtenus est relativement faible (10-20  $\mu\text{m}$ ), ce qui conduit à une coulabilité médiocre de la poudre. Cependant, l'utilisation de cet atomiseur de laboratoire nous a permis d'évaluer l'influence de la composition des copolymères et de l'effet de leur teneurs dans la formulation céramique.

#### **I-1-1 Préparation des suspensions d'atomisation**

Le mode opératoire adopté pour la préparation des suspensions comporte les étapes suivantes :

- étape 1 : dissolution du polyélectrolyte dans une quantité d'eau distillée connue,
- étape 2 : ajout de la poudre d'alumine,
- étape 3 : désagglomération ultrasonore à la sonotrode, avec une puissance appliquée de 300 W pendant 2 minutes,
- étape 4 : agitation mécanique pendant deux heures.

La procédure de préparation des suspensions d'alumine contenant un dispersant et un liant comprend, en plus de ces quatre étapes, une étape d'addition du liant puis une agitation du mélange obtenu pendant une heure.

Dans tous les cas, les suspensions préparées contiennent 50% en masse d'alumine, soit 20% en volume.

### **I-1-2 Atomisation des suspensions**

La température d'entrée de l'atomiseur (Büchi 190) a été fixée à 200°C, ce qui conduit à une température de sortie de 104 °C. La fraction la plus fine de la poudre n'est pas séparée par le cyclone de sortie et est évacuée dans l'aspiration. Le rendement de l'opération est compris entre 50 et 70%.

### ***I-2 Caractérisation des poudres atomisées***

Les poudres d'alumine atomisées ont été caractérisées essentiellement par deux techniques, d'une part la microscopie électronique à balayage afin de visualiser la morphologie des granules et, d'autre part, la granulométrie laser en vue de déterminer la répartition granulométrique des poudres atomisées.

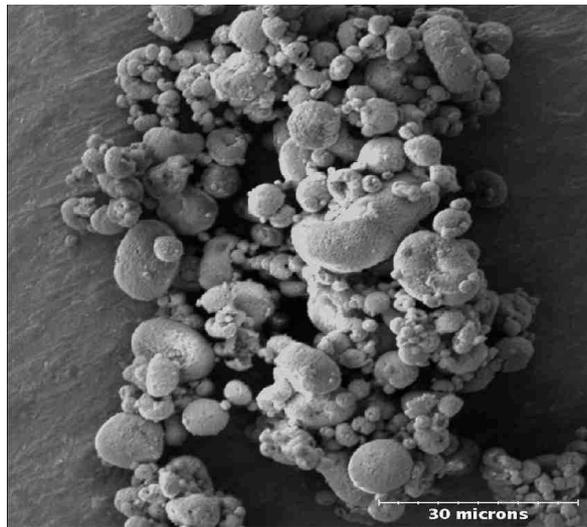
#### **I-2-1 La morphologie des agglomérats**

Un des paramètres clés régissant l'aptitude à l'écoulement des poudres atomisées est leur morphologie sphérique. Cette morphologie est conférée par la tension superficielle qui s'exerce sur les gouttelettes dès leur formation dans la buse de l'atomiseur.

Les figures V-1, V-2 et V-3 montrent les micrographies des poudres d'alumine atomisées respectivement avec 0,3 % en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et 3% en masse du PVA puis 1,5 % en masse de EH2A35 et enfin 1,5 % en masse de PV35. Dans les trois cas, les granules présentent une dépression plus ou moins marquée par laquelle s'est échappée la vapeur provenant du cœur des gouttelettes. En effet, dans l'opération d'atomisation, la fraction fine de la poudre en suspension et les produits en solution dans le solvant migrent avec ce dernier vers la surface externe du granule où a lieu l'évaporation, ce qui donne lieu à la formation d'une coquille plus ou moins imperméable. L'évaporation se poursuivant à l'intérieur du granule, la vapeur en surpression finit par s'échapper en créant un cratère. La géométrie des granules rappelle alors celle d'une « cémosphère ».

Un ajout de 1,5% en masse de polyélectrolytes EH2A35 et PV35 permet la formation de granules présentant une sphéricité supérieure à celle obtenue avec 3% en masse du PVA et 0,3 % en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ce qui facilitera la coulabilité des granules.

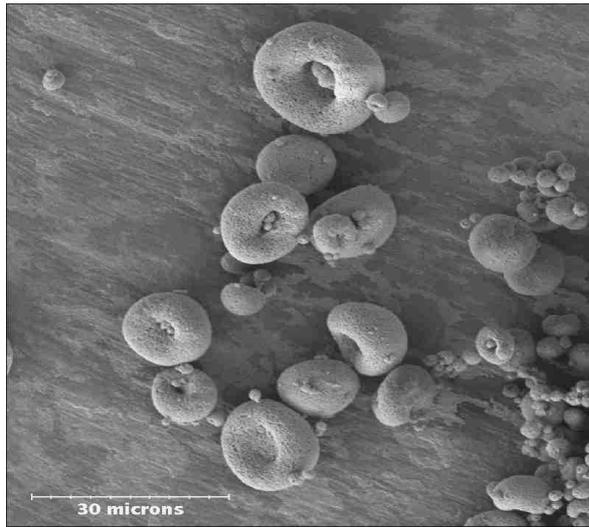
Généralement, les liants organiques hydrosolubles ont tendance à suivre l'écoulement du liquide lors du séchage [1-3]. Rappelons qu'un des objectifs de cette étude est d'éviter, ou tout au moins de minimiser, cette migration du liant à la surface des granules grâce à l'adsorption du polymère à la surface des grains d'alumine. Il s'agit donc d'obtenir une distribution homogène de la phase organique au sein des granules.



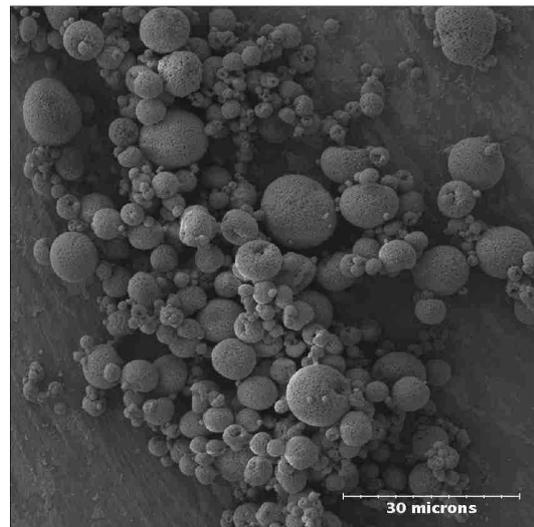
**Figure V-1 :** Poudre d'alumine atomisée avec 3% en masse de PVA et 0,3% en masse du PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Les groupements acides présents sur les chaînes des macromolécules de EH2A35 s'accrochent fortement à la surface de l'alumine et évitent la migration. Néanmoins, la quantité en excès, non adsorbée, pourra suivre le départ de l'eau lors de l'atomisation. L'aspect sphérique et cohésif des granules est attribué aux liaisons hydrogène avec les séquences hydroxy ethyl acrylate du copolymère EH2A35. Un enchevêtrement des chaînes adsorbées sur les poudres peut également accroître la cohésion des granules.

L'aspect sphérique et cohésif des granules est également observé avec l'ajout de 1,5% en masse de PV35. Dans le cas du PV35, la cohésion entre les grains est due essentiellement à des liaisons hydrogènes avec les séquences alcool vinylique sur les chaînes macromoléculaires. Là encore, la cohésion est accentuée par un enchevêtrement des boucles adsorbées sur les surfaces d'alumine.

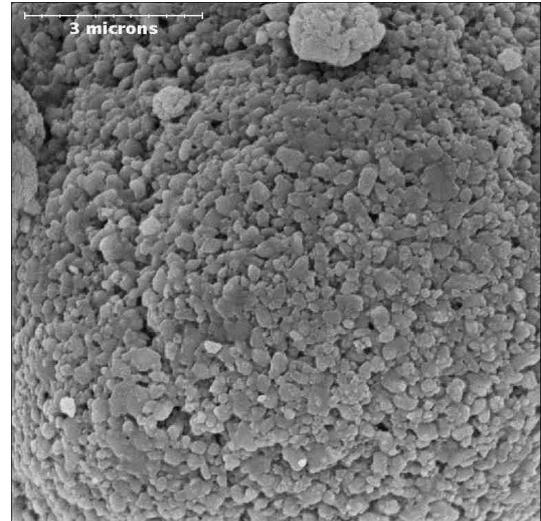
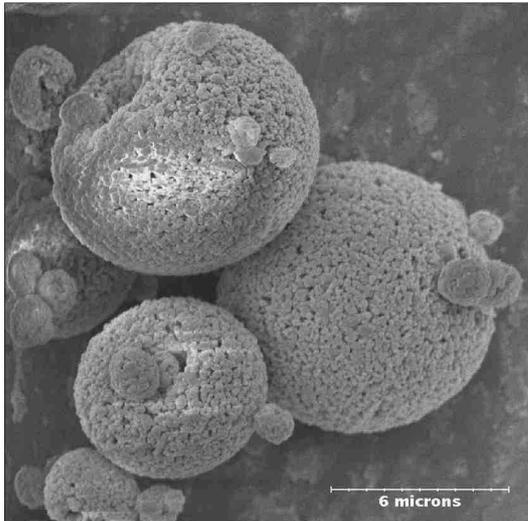


**Figure V-2 :** Poudre d'alumine atomisée avec 1,5 % en masse de EH2A35 (Mn=19000).



**Figure V-3 :** Poudre d'alumine atomisée avec 1,5 % en masse de PV35 (Mn=20000).

Les agrandissements représentés figure V-4 montrent un arrangement compact des grains d'alumine dans des granules sphériques atomisés avec 1,5% en masse de EH2A35.



**Figure V-4 :** Poudre d'alumine atomisée avec 1,5% en masse de EH2A35.

On peut noter que des granules sphériques et cohésifs sont obtenus avec une faible quantité de polymère EH2A35 et PV35 (c'est-à-dire 1,5% en masse), ce qui suggère une meilleure distribution du liant au sein des granules que dans le cas du liant PVA classique.

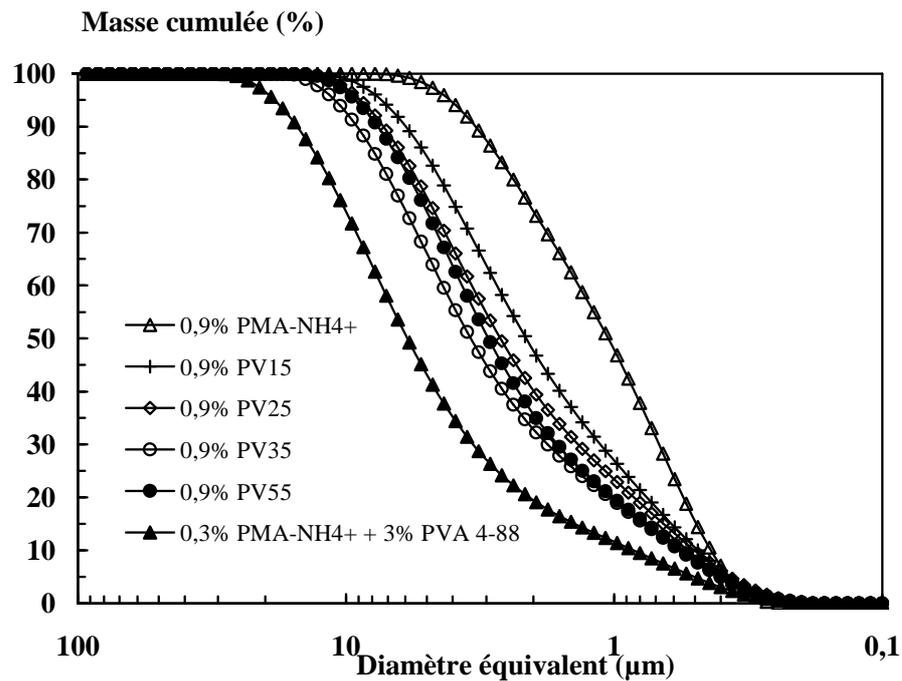
## I-2-2 Répartition granulométrique des poudres atomisées

### *Cas des polyélectrolytes PVX*

#### a) Effet de la structure des copolymères PVX

Les distributions granulométriques, obtenues à l'aide d'un granulomètre laser, des poudres d'alumine atomisées avec 0,9% massique de copolymères synthétisés PVX sont portées sur la figure V-5.

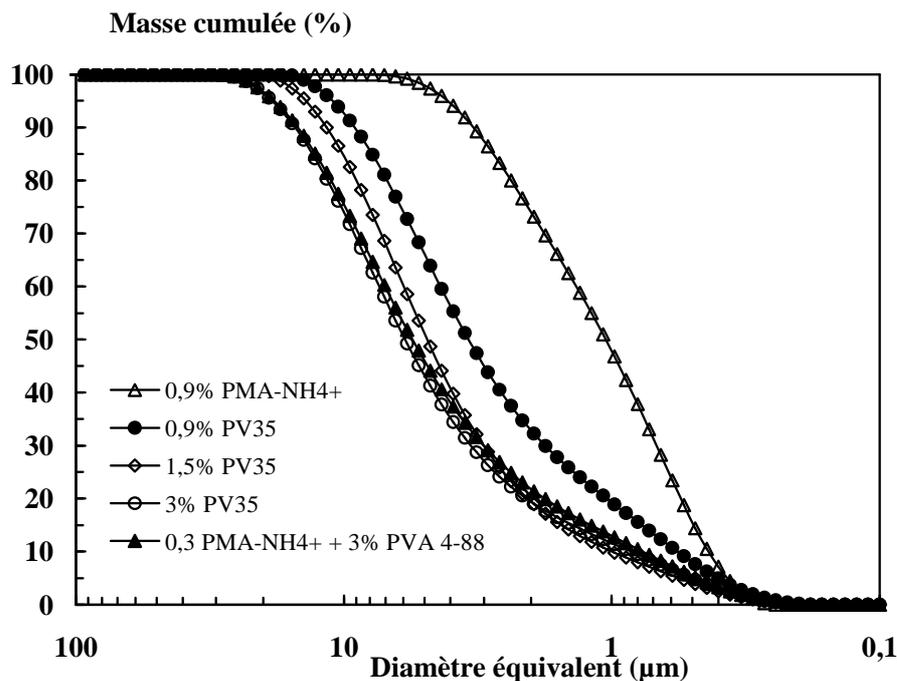
Les répartitions granulométriques des produits atomisés avec 0,3% de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et 3% en masse en PVA et d'une poudre atomisée avec seulement 0,9% de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont portées pour comparaison. L'allure des courbes traduit une distribution assez étalée de la taille des granules atomisés avec un diamètre moyen qui augmente lorsque le taux des groupements carboxyles augmente jusqu'à une valeur comprise entre 35% et 55%. Pour des taux en groupements COO<sup>-</sup> supérieur à 35% molaire, le diamètre des granules atomisés diminue. Les diamètres les plus faibles sont obtenus avec le PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, totalement dissocié au pH de travail, mais qui ne présente pas de pouvoir liant. Ce comportement peut être attribué à un compromis entre l'effet des groupements acrylates et les groupements alcool vinylique situés sur les chaînes macromoléculaires. Les séquences alcool vinylique favorisent la cohésion grâce à l'effet des liaisons hydrogènes alors que les groupements acrylates favorisent la stabilisation des suspensions avec une diminution de la viscosité et de la taille des gouttelettes.



**Figure V-5 :** Distribution granulométrique des granules d'alumine atomisés en présence de 0,9% en masse de PVX.

#### b) Effet de la concentration introduite en copolymère PV35

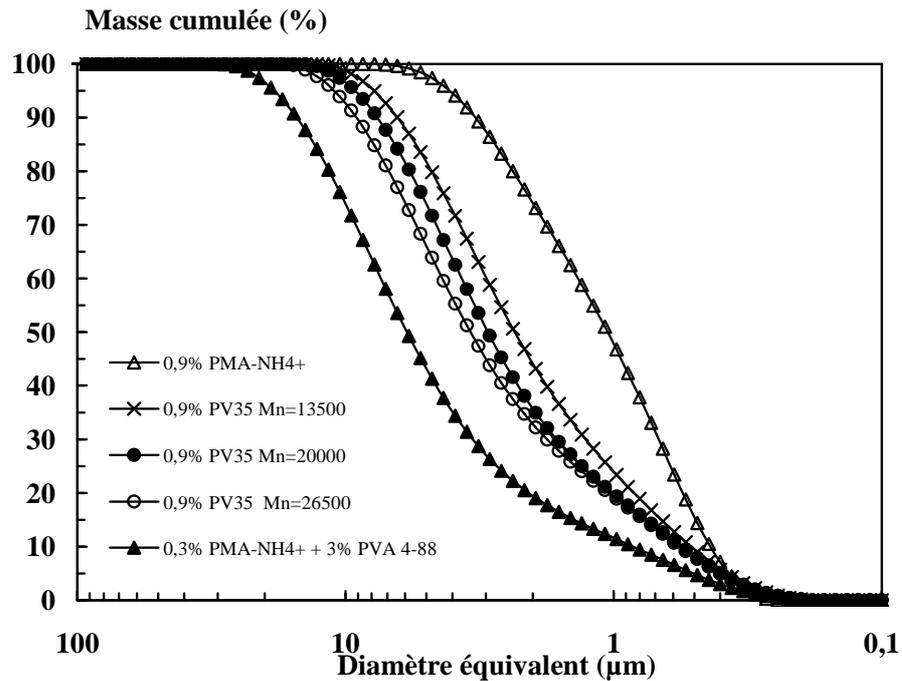
Le diamètre moyen des granules augmente avec la quantité de copolymère PV35 introduite (figure V-6). L'introduction de 3% en masse de PV35 permet d'obtenir des granules ayant une distribution granulométrique similaire à celle des granules atomisés avec 3% en masse de PVA et 0,3% de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. L'écart entre les répartitions granulométriques des poudres contenant 3% PV35 et 0,9% PV35 reste faible ( $d_{50}=6$  et  $3,5 \mu\text{m}$  respectivement), indiquant une contribution à la granulation satisfaisante du polymère PV35 dès les faibles concentrations. Ceci peut être attribué à une quantité plus importante de polyélectrolyte PV35 fixée sur la surface des poudres d'alumine en comparaison du PVA.



**Figure V-6 :** Distribution granulométrique de granules d'alumine atomisés en présence de PV35.

### c) Effet de la masse molaire du copolymère PV35

L'augmentation de la masse molaire moyenne du copolymère PV35 induit une augmentation de la taille moyenne des granules (figure V-7). La viscosité des suspensions varie très peu dans la gamme de masses molaires du PV35 testée. La variation du diamètre des gouttelettes atomisées n'est donc pas significative et ne peut expliquer les différences de diamètre des granules. L'augmentation des longueurs des chaînes favorise, a priori, l'enchevêtrement des chaînes lors de l'évaporation de l'eau en formant un réseau de polymère qui augmente le nombre des grains agglomérés et certainement la cohésion.

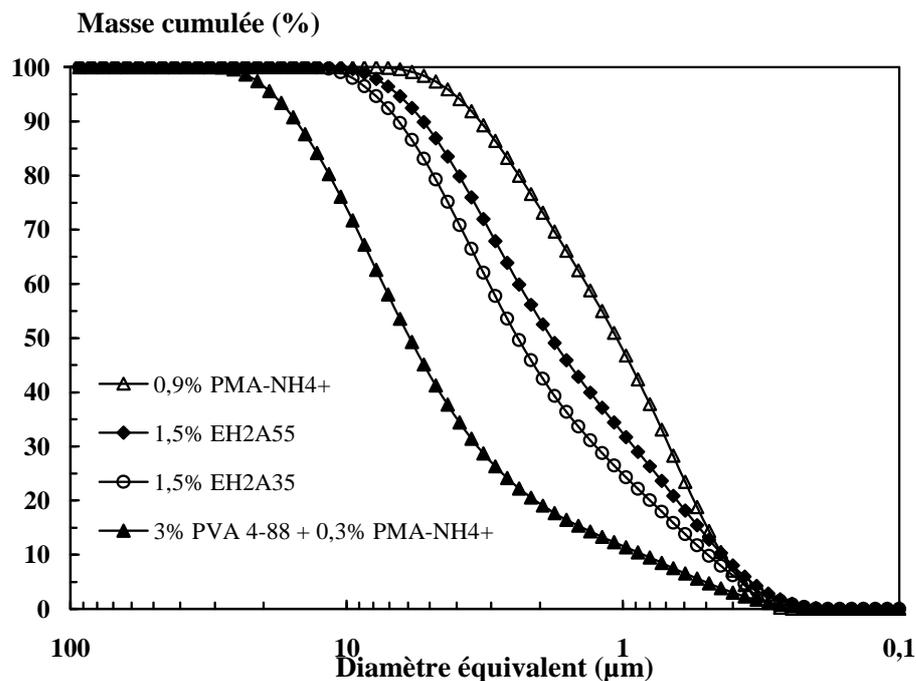


**Figure V-7 :** Distribution granulométrique de granules d'alumine atomisés en présence de 0,9% en masse de PV35 avec trois masses moléculaires.

### *Cas des polyélectrolytes EH2AX*

#### **a) Effet de la structure des copolymères EH2AX**

Au vu des résultats obtenus avec les deux polyélectrolytes testés, dénotés EH2A35 et EH2A55, la taille des granules augmente lorsque le taux des groupements hydroxy éthyl acrylate sur les chaînes macromoléculaires augmente (figure V-8). Cette variation est à relier au pouvoir liant de ces unités par un mécanisme de liaison hydrogène. En effet, des liaisons hydrogènes s'établissent entre les groupements hydroxyles des différentes macromolécules et entre ces groupements et les fonctions carbonyles des différentes unités acrylates.



**Figure V-8 :** Distribution granulométrique de granules d'alumine atomisés en présence de 1,5% en masse de EH2A35 et de EH2A55.

#### b) Effet de la concentration introduite en copolymères EH2A35 et EH2A55

La taille des granules atomisés après ajout de polyélectrolyte EH2A35 ou EH2A55 (Figure V-9 et Figure V-10), augmente avec la quantité introduite de polyélectrolyte pour atteindre un maximum lorsque cette quantité est de l'ordre de 3% massique. Cette évolution classique, est attribuée à l'augmentation des interactions grains-grains avec la quantité plus importante de polymère adsorbé à la surface de la poudre [4]. Ces figures confirment encore une fois la meilleure efficacité, en tant que liant, du polyélectrolyte EH2A35 par rapport à l'EH2A55 en raison de la présence d'une fraction plus importante des unités hydroxy ethyl acrylates. La différence de viscosité des suspensions préparées avec des teneurs respectives de 0,9 à 3% de EH2A35 et de EH2A55 n'est pas significative et n'aura pas d'influence sur la taille moyenne des granules atomisés.

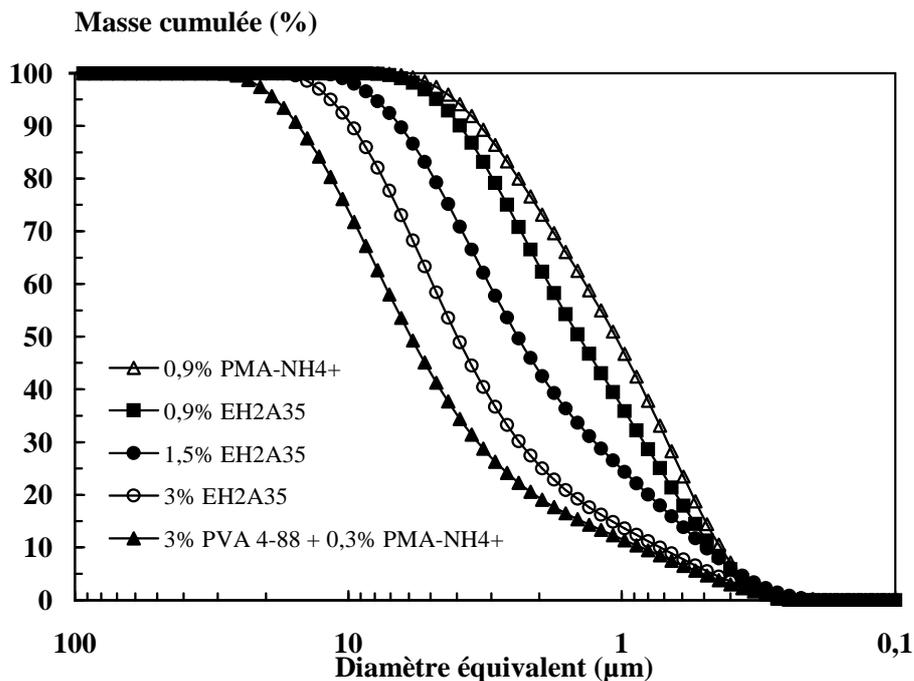


Figure V-9 : Distribution granulométrique de granules d'alumine atomisés en présence de EH2A35.

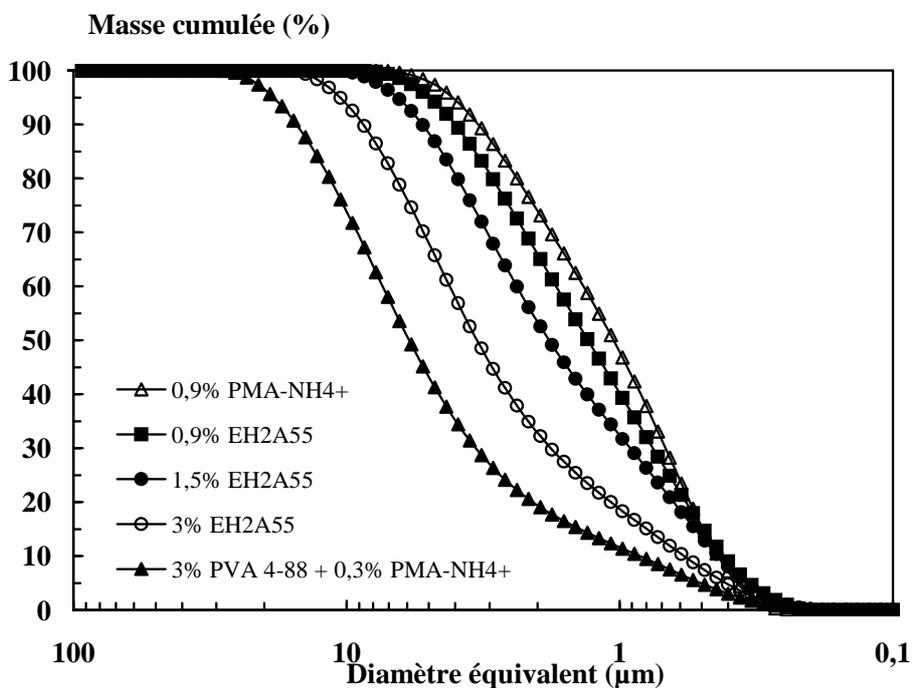


Figure V-10 : Distribution granulométrique de granules d'alumine atomisés en présence de EH2A55.

### ***I-3 Conclusion***

L'introduction, à faible teneur (0,9% en masse), de copolymères synthétisés, particulièrement les polymères PV35 et EH2A35, permet l'atomisation de granules ayant des caractéristiques granulométriques et morphologiques similaires à celles des poudres d'alumine atomisées avec une formulation plus classique, contenant par exemple 3% en masse d'alcool polyvinylique (PVA-4-88) et 0,3% en masse de polyméthacrylate d'ammonium (PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Les copolymères les plus efficaces sont ceux qui intègrent des groupements latéraux constitués par 35% de groupements ionisés (-COO<sup>-</sup>) et de 65% de groupements hydroxy ethyl acrylates pour les EH2AX ou hydroxyles pour les PVX. Une augmentation de la fraction des fonctions ionisées (diminution de la fraction des groupements hydroxyles) conduit à la diminution de la taille moyenne des granules, ce qui rend compte d'une contribution à la cohésion des granules plus faible. En effet, il a été suggéré que l'effet liant de ces copolymères synthétisés est apporté principalement par les fonctions hydroxy ethyl acrylate dans le cas du EH2AX et hydroxyles dans le cas du PVX. Un compromis entre les fractions ionisées et hydroxy ethyl acrylates ou hydroxyles des copolymères doit donc être trouvé pour assurer à la fois un bon état de dispersion et des granules avec une morphologie, une taille et une cohésion adaptées au pressage. Il ne faut évidemment pas perdre de vue les propriétés mécaniques de la pièce crue après pressage.

## II- Etude du pressage des poudres atomisées

Lors du pressage de poudres atomisées, une succession d'étapes est le plus souvent observée [5]:

- I- réarrangement des granules,
- II- déformation ou fragmentation des granules, élimination de la porosité entre les granules (macroporosité intergranulaire),
- III- élimination de la microporosité initialement présente à l'intérieur des granules, par réarrangement ou fragmentation des particules. Cette microporosité sera aussi appelée porosité intragranulaire.

Dans le cas des granules atomisés présentant une bonne aptitude à l'écoulement et une répartition granulométrique relativement étroite, il a été admis que les granules se distribuent à la manière d'un empilement aléatoire de sphères isodiamétriques, et qu'il est possible de négliger l'étape de réarrangement [6,7]. Lorsque la pression de mise en forme est appliquée progressivement, les agglomérats se déforment les uns contre les autres pour former des interfaces planes, qui peuvent être observées sur les surfaces des échantillons pressés. Cette déformation des granules conduit à la disparition progressive de la porosité intergranulaire.

Sous des pressions plus élevées, seul le réarrangement des particules contenues dans les granules, et éventuellement leur rupture sous très forte pression, peut expliquer la diminution de la porosité initialement présente à l'intérieur des granules (microporosité).

Dans notre cas, malgré la coulabilité médiocre des granules atomisés de faible diamètre, nous avons choisi de négliger l'étape de réarrangement.

### *II-1 Influence de la pression de mise en forme sur la densité*

En général, l'aptitude d'une poudre au pressage se caractérise en premier lieu par la variation de la densité d'un échantillon en fonction de la pression appliquée, la mesure de densité s'effectuant soit au cours du pressage proprement dit, soit après extraction de l'échantillon du moule. De nombreuses expressions (tableau I-2) ont été proposées dans la littérature pour traduire de telles variations de la densité avec la pression [8-10]. La plupart de ces équations correspond à des approximations, valables pour des poudres données dans des domaines de pression limités.

Le modèle proposé par Baklouti offre l'avantage de couvrir un domaine assez large de pression et permet d'expliquer l'élimination de la porosité intergranulaire (stade II) et la porosité intragranulaire (stade III).

Comme la pression de mise en forme est le principal facteur qui contrôle non seulement la densité mais aussi les propriétés mécaniques du produit cru, la représentation proposée par Reed [5], souvent utilisée, consiste à porter la densité apparente du produit en fonction du logarithme de la pression de mise en forme. De manière pratique, cette représentation a l'avantage de faire apparaître que l'augmentation de densité se produit sur une échelle exponentielle de la pression.

### ***II-2 Protocole expérimental adopté pour déterminer l'évolution de la densité***

Le pressage des échantillons a été réalisé sur une machine d'essais mécaniques JJ-Instruments dont la cellule de mesure utilisée a une capacité de 30 kN. L'essai se déroule de la manière suivante :

- 1- lubrification de la matrice (de diamètre 20 mm) pour limiter le frottement des pistons et de l'échantillon en cours de pressage, avec un spray de silicone,
- 2- remplissage de la matrice avec la poudre atomisée,
- 3- pressage à la vitesse de 4 mm/min jusqu'à la force désirée,
- 4- relâchement de la force,
- 5- éjection de la pastille à la vitesse de 4 mm/min. L'épaisseur de la pastille pressée est voisine de 5 mm.

La masse et les dimensions de l'échantillon mesurées immédiatement après le démoulage permettent de calculer sa densité, après avoir déduit la masse correspondant aux additifs organiques. L'erreur absolue sur la densité apparente est estimée à 0,5%. Le phénomène de rebond à la sortie du moule est négligé.

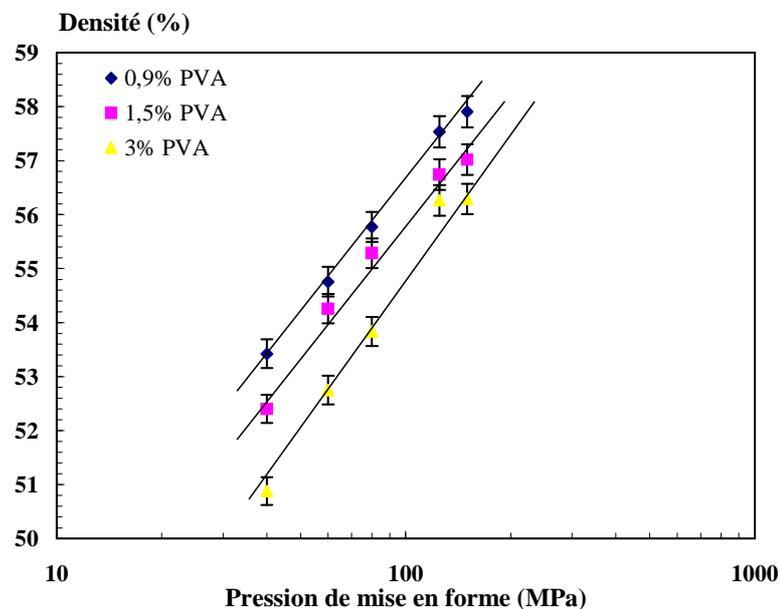
Pour des pressions de mise en forme supérieures à 80 MPa, nous avons utilisé une presse hydraulique de capacité 30 tonnes avec le même moule.

### II-3 Influence de la nature et de la quantité de liant sur la densité des pastilles

D'une manière générale, pour une pression donnée, la résistance à la rupture des granules augmente avec la teneur en liant et la densité des échantillons diminue.

Dans ce travail nous avons utilisé en plus des copolymères synthétisés, un liant commercial, l'alcool polyvinylique (PVA 4-88), pour comparaison.

#### II-3-1 Effet de la concentration en alcool polyvinylique sur la densité relative des pastilles obtenues par pressage



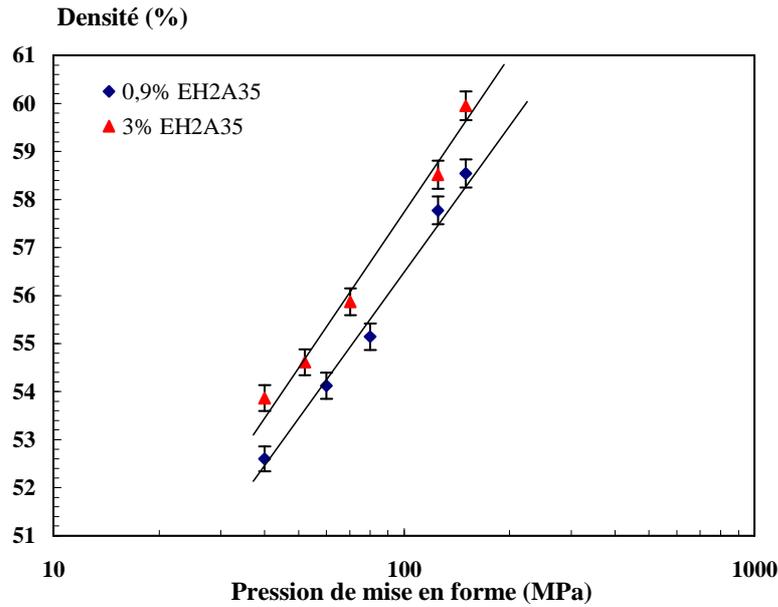
**Figure V-11** : Evolution de la densité relative des pièces crues en fonction de la pression de mise en forme pour trois concentrations en alcool polyvinylique.

L'augmentation de la densité relative de pastilles pressées à partir des poudres d'alumine atomisées avec ajout de PVA suit bien une loi linéaire en fonction du logarithme de la pression appliquée (figure V-11). D'autre part, l'augmentation de la teneur en PVA conduit à un abaissement de la densité relative des échantillons après compaction sous une pression donnée, résultat déjà mentionné par plusieurs auteurs [11-13].

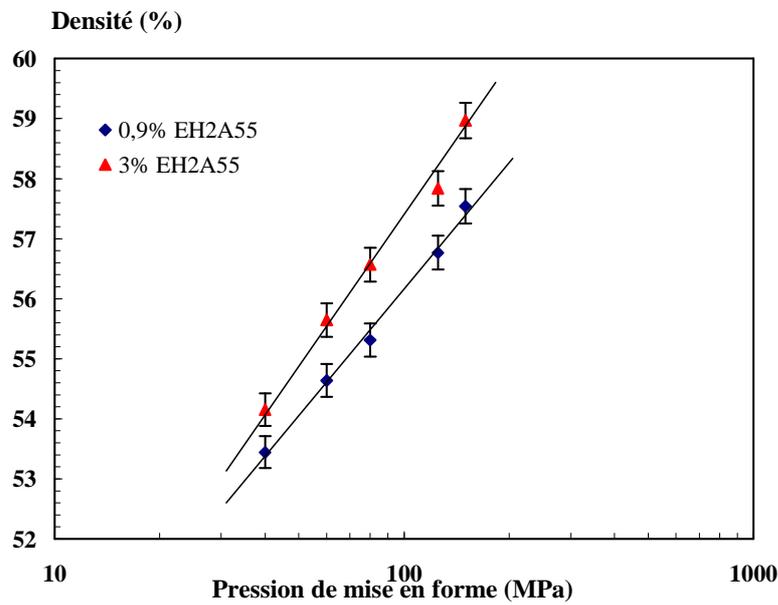
### **II-3-2 Effet de la concentration en EH2AX sur la densité relative des pastilles obtenues par pressage**

Les valeurs de densité relative des pièces pressées avec les polymères EH2A35 et EH2A55 sont portées sur les figures V-12 et V-13, respectivement. Les polymères EH2A35 et EH2A55 ont des températures de transition vitreuse inférieures à la température ambiante de pressage ( $T_g$  (EH2A35) =  $-22^{\circ}\text{C}$  et  $T_g$  (EH2A55) =  $-30^{\circ}\text{C}$ ), ce qui conduit à des granules plus déformables et donc à une meilleure compaction pour une pression donnée que dans le cas du PVA 4-88 ( $T_g = 72^{\circ}\text{C}$ ) (figure V-11).

La densité augmente avec la quantité de polyélectrolyte introduite, ce qui va dans le sens inverse du comportement du PVA. Les travaux de Carneim [14] sur des poudres d'alumine contenant des alcools polyvinyliques ayant des températures de transition vitreuse variant de  $-32$  à  $+35^{\circ}\text{C}$ , ont montré que la densité diminue lorsque la quantité introduite en organiques augmente dans la poudre atomisée. Ces résultats nous ont conduit à voir si nos copolymères conservent une teneur en humidité importante après séchage de telle façon que l'eau résiduelle ne donne pas lieu à la correction après pesée à la sortie du pressage. Les analyses thermiques gravimétriques (ATG) sur des poudres atomisées avec des quantités variables et assez importantes de EH2A35 et de EH2A55 ont montré l'absence de cette eau résiduelle. Dans ce cas, on ne peut expliquer ce phénomène que par des propriétés de "lubrification interne" des granules qui glissent plus facilement entre eux.



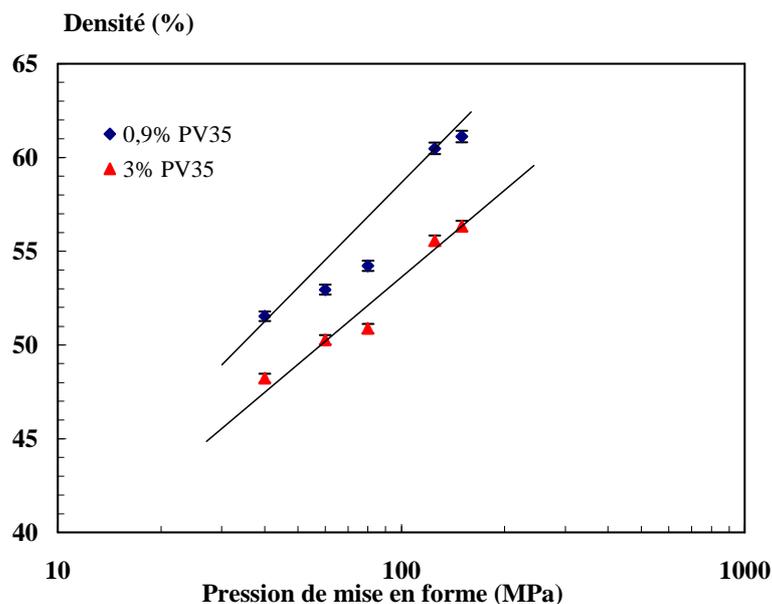
**Figure V-12 :** Evolution de la densité relative des pièces crues en fonction de la pression de mise en forme pour un ajout de 0,9 et 3% de EH2A35.



**Figure V-13 :** Evolution de la densité des pièces crues en fonction de la pression de mise en forme pour un ajout de 0,9 et 3% de EH2A55.

### II-3-3 Effet de la concentration en PV35 sur la densité relative des pastilles obtenues par pressage

Dans le cas du PV35, l'évolution de la densité relative en fonction du logarithme de la pression de compaction (figure V-14) est similaire à celle de l'alcool polyvinylique (figure V-11). L'augmentation de la concentration en PV35 fait diminuer la densité relative des pièces crues. Ce comportement observé pour d'autres liants commerciaux [15] est dû à l'augmentation de la dureté des granules qui deviennent moins déformables. La température de transition vitreuse du polyélectrolyte PV35 de 35 °C dépasse la température de mise en forme par pressage. Le pressage s'effectue donc avec un polymère fragile, moins ductile. Les granules sont alors moins déformables et la macroporosité intergranules est plus difficile à résorber.



**Figure V- 14 :** Evolution de la densité des pièces crues en fonction de la pression de mise en forme pour un ajout de 0,9 et 3% de PV35.

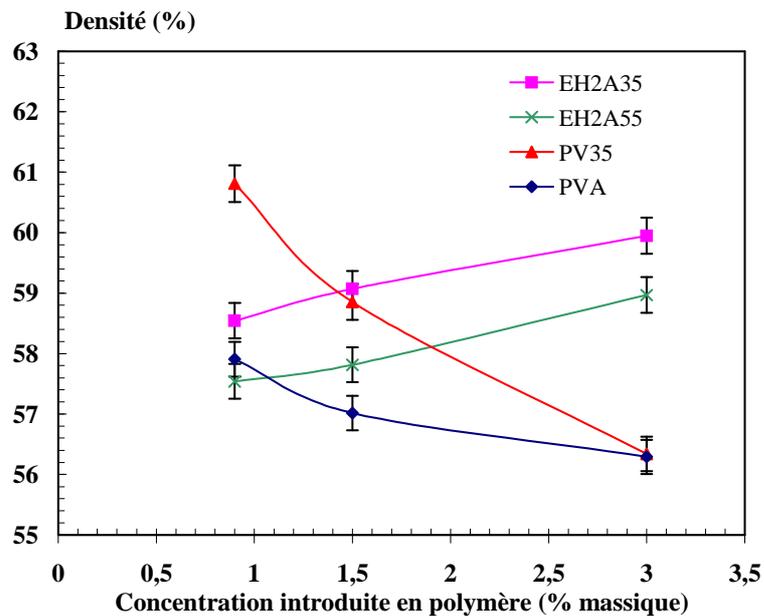
#### ***II-4 Conclusion***

Avec le liant utilisé classiquement pour le pressage de poudres céramiques (PVA), la résistance à la déformation des granules augmente avec la teneur en liant et, par conséquent, la densité relative des échantillons diminue. Ce comportement est vérifié pour le polymère PV35 de  $T_g = 35\text{ °C}$ . Par contre, les polyélectrolytes EH2A35 et EH2A55 de  $T_g$  respectifs  $-22\text{ °C}$  et  $-29,5\text{ °C}$ , conduisent à un comportement inverse avec une augmentation de la densité des pastilles avec leur concentration (figure V-15). Un comportement qui peut être attribué à un phénomène de "lubrification interne" des EH2A35 et EH2A55.

L'introduction en faible quantité de l'un ou l'autre des polyélectrolytes EH2A35 ou EH2A55, qui se sont également révélés être de bons dispersants, permet l'obtention de pièces crues plus denses que les pièces préparées à partir de poudres atomisées avec du PVA. Le double rôle de dispersant et de liant est donc vérifié pour ces polymères hydrosolubles.

Le polyélectrolyte PV35, malgré un comportement similaire au PVA, conduit à des valeurs de densité supérieures à celles obtenues avec le PVA quelle que soit la quantité introduite dans la formulation d'alumine.

Finalement, les granules d'alumine atomisée avec les trois polymères synthétisés (PV35, EH2A35 et EH2A55) sont plus déformables que ceux obtenus avec l'alcool polyvinylique, en raison de leur température de transition vitreuse plus faible que celle du PVA.



**Figure V-15** : Evolution de la densité des pièces crues en fonction de la concentration introduite en polymères PVA, PV35, EH2A35 et EH2A55.

### III- Propriétés mécaniques des produits pressés

#### III-1 Introduction

Nous rappelons ici que l'incorporation d'un liant dans une formulation de poudre céramique atomisée destinée à la mise en forme par pressage a pour objectifs :

- d'augmenter la résistance mécanique des granules afin de conserver leur intégrité au cours des manipulations de la poudre qui précèdent le pressage. Cette amélioration de la cohésion est attribuée à la présence de ponts polymériques entre les particules primaires qui forment l'ossature des granules. Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à l'étude du comportement des granules soumis à des contraintes de compression uniaxiale et ont démontré directement l'effet liant [16-18].

- de conférer une tenue mécanique suffisante aux pièces mises en forme par pressage à partir de la poudre atomisée [19-22]. En effet, l'éjection des pièces hors du moule

immédiatement après le pressage proprement dit, ainsi que les opérations de transfert et d'usinage, avant l'étape de frittage, nécessitent une résistance mécanique minimale des produits pressés.

Si l'ajout d'un liant se révèle en pratique indispensable, la connaissance du mode d'action de cet auxiliaire organique sur le comportement à la rupture des produits pressés reste à améliorer. Il a été montré que lors de l'atomisation d'une suspension contenant un liant hydrosoluble, l'évaporation de l'eau contenue dans la gouttelette pulvérisée s'accompagne de la migration des espèces solubles vers la surface externe du granule. Cette migration entraîne l'appauvrissement en polymère du cœur du granule et la formation d'une "coquille" organique autour des granules [23]. La répartition du liant dans le granule joue un rôle primordial sur les propriétés mécaniques des produits pressés à partir de la poudre atomisée. L'adsorption des copolymères synthétisés à la surface de l'alumine devrait limiter leur migration et conduire à une distribution en liant plus homogène.

### ***III-2 Résistance à la rupture des produits pressés***

Certains auteurs représentent l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la compacité du lit de poudre, c'est à dire de la densité relative  $d$ . C'est en particulier le cas de Kendall [24], dont le modèle (appelé généralement modèle JKR) prévoit des variations du module d'Young  $E$  et de la résistance à la rupture  $\sigma_r$  proportionnelles à  $d^4$  suivant les équations :

$$E = 13,7 d^4 (E_{\text{solide}}^2 \Gamma / D)^{1/3}$$

$$\sigma_r = \frac{15,6 d^4 \Gamma_R^{5/6} \Gamma_E^{1/6}}{(Da)^{1/2}}$$

où  $E_{\text{solide}}$  est le module d'élasticité du solide,  $\Gamma$  l'énergie interfaciale représentant le travail nécessaire par unité de surface pour séparer deux particules,  $\Gamma_R$  et  $\Gamma_E$  sont les énergies interfaciales définies respectivement à partir du test de rupture et de la mesure du module de Young,  $D$  est le diamètre des particules et  $a$  représente la taille du défaut critique.

Ce modèle prévoit une augmentation rapide du module de Young et de la résistance à la rupture avec la densité relative  $d$ , ce qui est en accord avec de nombreux résultats expérimentaux [24].

Nous avons choisi, dans notre travail, une autre représentation qui permet de montrer l'évolution de la résistance à la rupture en fonction de la pression appliquée lors de la mise en forme. C'est en effet la pression de mise en forme qui constitue, en pratique, le paramètre le plus usuel lors de la mise au point d'un protocole de fabrication dans l'industrie.

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la saturation de la surface des poudres d'alumine est obtenue pour des ajouts de copolymères synthétisés, PV35 et EH2A35, compris entre 0,7 et 0,9 % en masse. Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur des produits crus préparés avec des quantités supérieures ou égales à la quantité nécessaire à la saturation de la surface de la poudre d'alumine. Pour des ajouts en copolymère supérieurs à la saturation, la quantité non adsorbée, en excès dans les gouttelettes, sera donc susceptible de migrer vers la surface des granules lors de l'atomisation.

L'influence de différents paramètres sur la tenue mécanique des pièces crues a été évaluée.

### **III-2-1 Influence de la pression de mise en forme**

#### ***III-2-1-a Evolution des propriétés mécaniques***

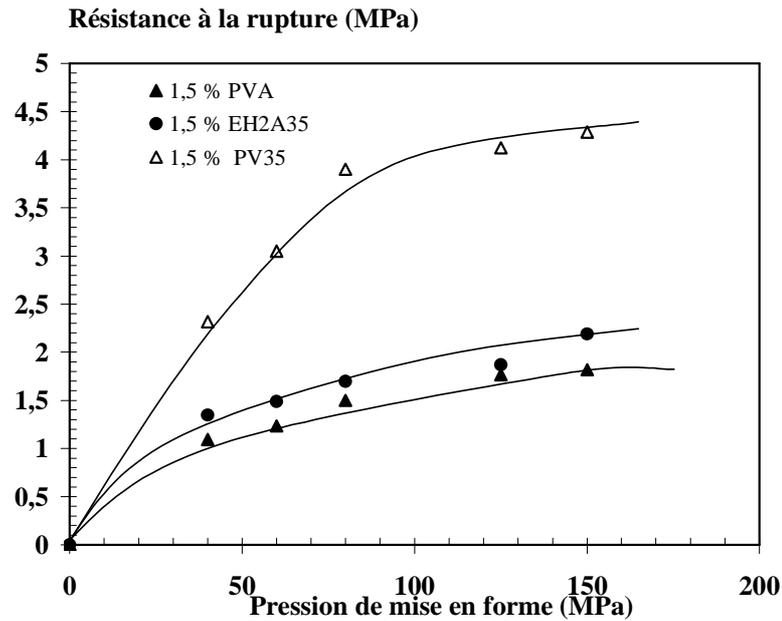
Il a été montré que, en l'absence de liant organique, une pièce crue d'alumine P172SB pressée sous 120 MPa présente une résistance à la rupture qui ne dépasse pas 0,1 MPa [8]. L'introduction de 1,5 % massique de PVA, de PV35 ou de EH2A35 améliore de façon significative la tenue mécanique des pastilles crues (figure V-16). Cette allure confirme déjà le pouvoir liant des polymères hydrosolubles introduits dans les suspensions d'alumine. L'évolution, en fonction de la pression, de la résistance à la rupture des pièces crues préparées à partir des suspensions contenant les copolymères synthétisés EH2A35 et PV35 est comparable à celle observée dans le cas d'un liant classique, comme l'alcool polyvinylique, ajouté dans des proportions équivalentes (1,5% massique). La résistance à la rupture augmente rapidement avec la pression de mise en forme pour atteindre un palier.

La résistance à la rupture des produits crus contenant 1,5 % massique de copolymère PV35 est environ deux fois plus élevée que celle mesurée sur des pièces contenant la même quantité de PVA, quelle que soit la pression appliquée (4,2 MPa pour une pression de mise en forme de 120 MPa, au lieu de 1,8 MPa pour le PVA). Les valeurs de résistance à la rupture obtenues avec le copolymère EH2A35 sont légèrement supérieures à celles obtenues avec l'alcool polyvinylique (2,1 MPa pour 1,5% de EH2A35 au lieu de 1,8 MPa dans le cas du PVA pour une pression de mise en forme de 120 MPa). Ces valeurs confirment le rôle liant des copolymères synthétisés.

Une première contribution à cette augmentation de résistance mécanique peut provenir de la densité plus élevée des pièces crues contenant les nouveaux copolymères élaborés sous la même pression. Ces copolymères, avec une  $T_g$  inférieure à la température de pressage ( $T_g$  (EH2A35) =  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g$  (EH2A55) =  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $T_g$  (PV35) =  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) présentent un comportement ductile avec des granules plus déformables lors du pressage que dans le cas d'un polymère de comportement fragile comme le PVA dont le  $T_g$  ( $T_g = 79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) est supérieure à la température de pressage.

L'amélioration des propriétés mécaniques des produits pressés contenant ces auxiliaires organiques peut également être attribuée à la formation d'un film polymérique à la surface des granules due à la migration des polymères en excès dans les suspensions, ainsi qu'à une adsorption plus importante à la surface des grains d'alumine que dans le cas du système PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PVA. Pour ce dernier système, l'interaction dispersant/surface céramique est plus forte que celle entre le liant et la surface céramique.

Les meilleures propriétés mécaniques obtenues avec le PV35 peuvent être attribuées aux propriétés mécaniques du copolymère lui-même. Avec sa température de transition vitreuse qui dépasse légèrement la température de pressage, et de loin celle des autres copolymères synthétisés, le PV35 confère une résistance mécanique plus élevée aux pièces pressées.



**Figure V-16 :** Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pression de mise en forme des échantillons pressés à partir des poudres atomisées avec 1,5% en masse de PVA, PV35 et EH2A35.

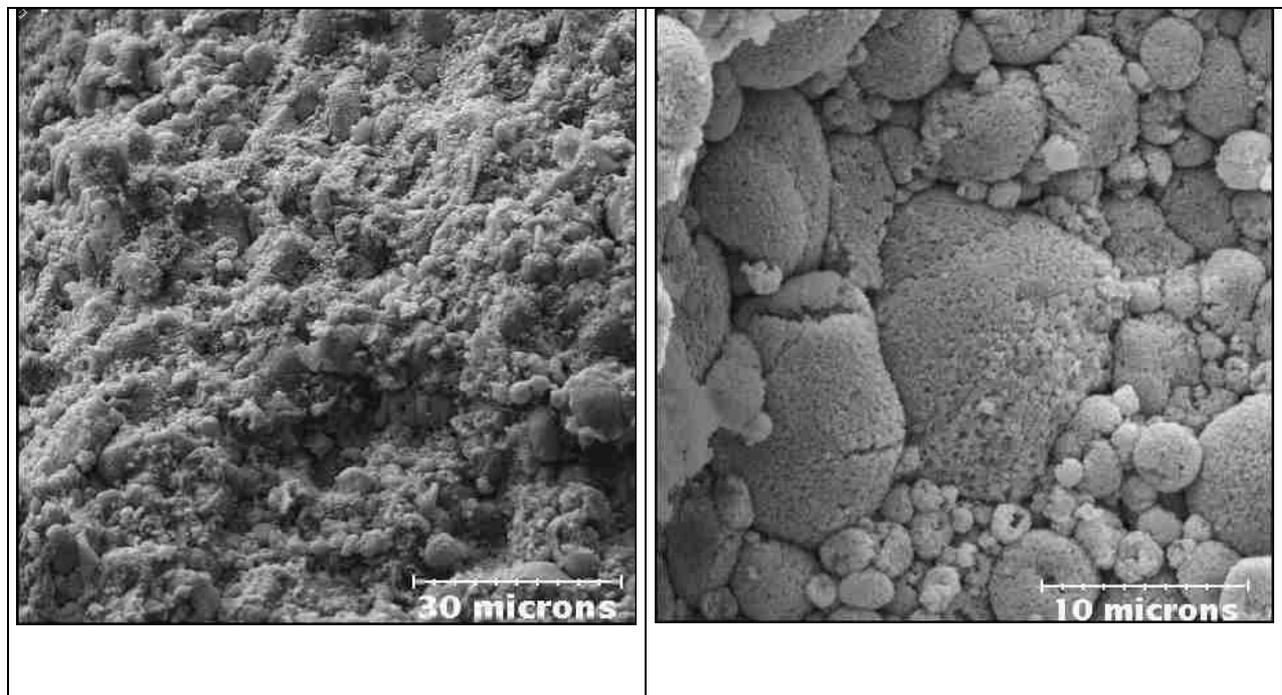
### III-2-1-b Mode de rupture des pièces crues

Les fractures des produits pressés ont été examinées au microscope électronique à balayage. Deux types de fracture ont été observés. La rupture peut se produire entre les granules déformés (fracture intergranulaire) ou la rupture se propage à l'intérieur des granules (fracture intragranulaire).

Le mode de fracture va dépendre de la résistance mécanique relative du granule (liaison des grains au sein du granule) et de la phase polymère enrobant les granules (liaison entre les granules).

Dans le cas de l'alcool polyvinylique, la fracture est intergranulaire (séparation des coquilles déformées) (figure V-17). D'après Baklouti [25], la couche de PVA entourant les granules, due à la migration lors de l'atomisation, peut représenter 50% du PVA introduit. La température de transition vitreuse élevée du PVA, supérieure à la température de pressage, limite l'interdiffusion des chaînes de polymère contenues dans les coquilles organiques entourant les granules. Le mouvement des chaînes moléculaires d'un polymère est en effet très

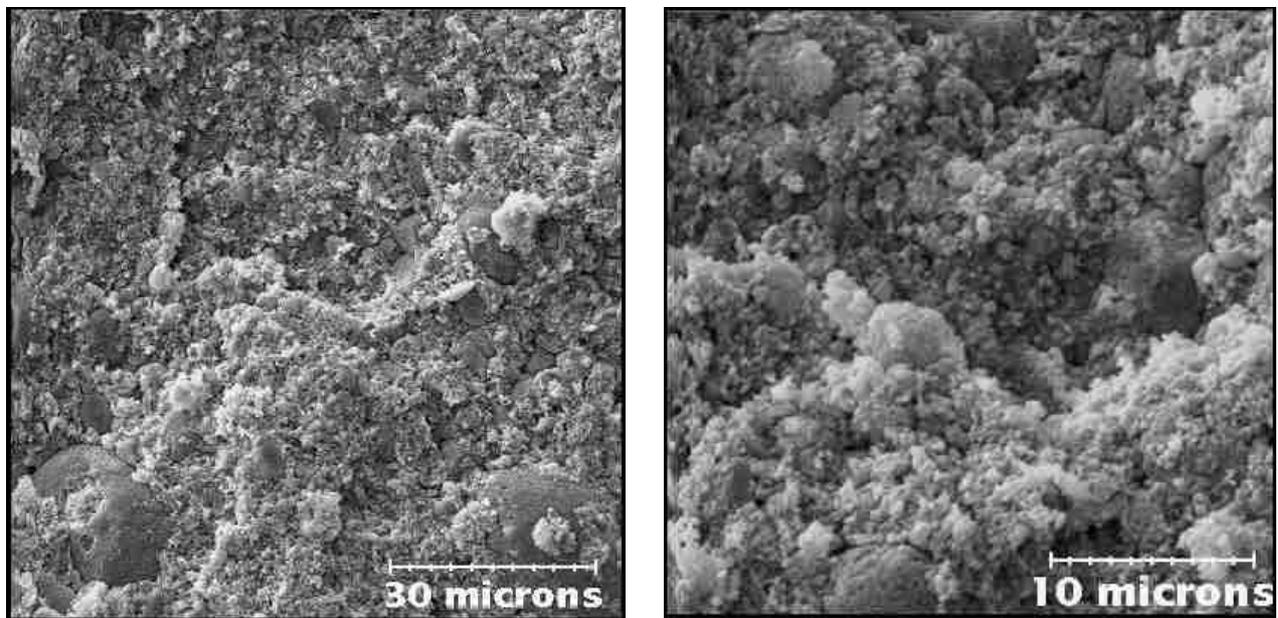
limité à des températures inférieures à la température de transition vitreuse. L'adhésion entre granules reste alors faible et les fractures se propagent préférentiellement entre les granules. On peut parler dans ce cas de rupture adhésive. Par ailleurs, des microfissures sont présentes au niveau des granules en raison de la dureté de polymère PVA utilisé. Les microfissures sont liées à l'augmentation de la surface externe des granules lors de leur déformation. Toute déformation d'une sphère conduit, à volume constant, à une augmentation de la surface externe. Si on dépasse la limite d'élasticité de la coquille, celle-ci se casse lors de la déformation. Dans le cas d'un liant plastifié, la plasticité améliorée du polymère permet d'éviter la fracture des granules lors de la déformation de la coquille.



**Figure V-17 :** Fractures de pièces crues contenant 1,5% de PVA pressées à 80 MPa.

Les faciès de rupture des pastilles crues d'alumine, pressées à 80 MPa, contenant 1,5% de copolymère EH2A35 sont différents de ceux observés avec le PVA. La fracture est ici majoritairement intragranulaire (figure V-18). On peut penser que l'épaisseur de la coquille de polymère formée en surface des granules lors de la migration du liant est plus faible dans le cas des copolymères synthétisés avec une fraction de molécules en solution moins importante que dans le cas du PVA qui s'adsorbe très faiblement sur la surface de l'alumine. Bien que la couche de polymère entourant les granules soit vraisemblablement moins épaisse que dans le cas du PVA, elle joue apparemment un rôle majeur dans la cohésion des pièces crues. Avec

une température de transition vitreuse du EH2A35 (-22 °C) largement en dessous de la température de travail, l'interdiffusion des chaînes de polymère dans les coquilles organiques entourant les granules conduit à une cohésion élevée des granules entre eux. La rupture intervient au sein des granules moins cohésifs.

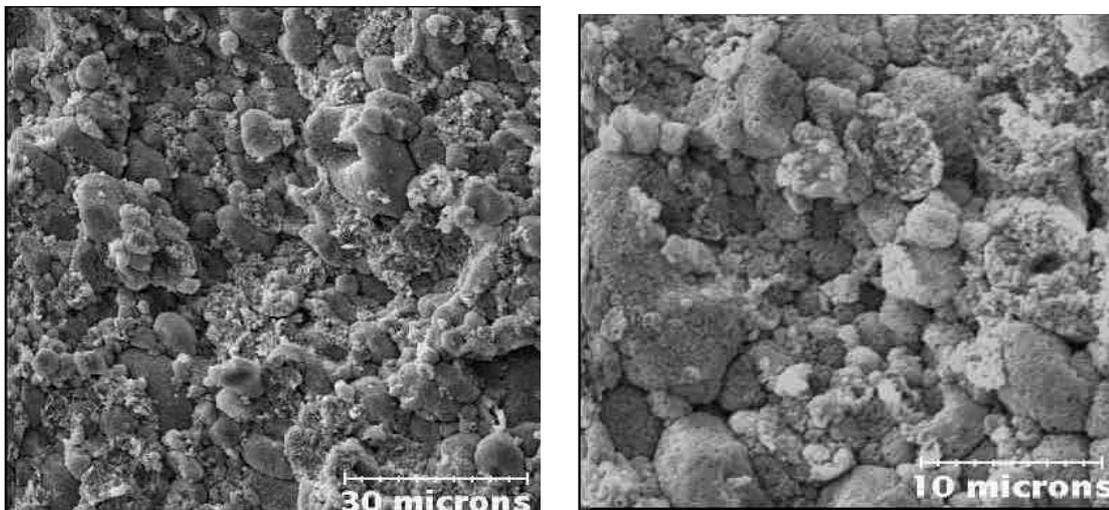


**Figure V-18:** Fractures de pièces crues contenant 1,5% de EH2A35 pressées à 80MPa.

La rupture des pastilles crues d'alumine, pressées à 80 MPa, contenant 1,5% de copolymère PV35 est, comme dans le cas du EH2A35, majoritairement intragranulaire avec des contraintes à la rupture qui dépassent largement celles des produits préparés avec des poudres d'alumine atomisées avec l'alcool polyvinylique. Les granules sont fortement liés entre eux et la cohésion des granules est élevée. Ces propriétés peuvent être attribuées à une contribution importante du copolymère en tant que liant ainsi qu'à une température de transition vitreuse assez basse pour permettre d'une part la déformation des granules et donc

un taux de compaction élevé et d'autre part l'augmentation de l'interdiffusion au niveau du film polymérique formé à la surface des granules.

Là encore, l'adhésion élevée entre les granules est due à la migration d'une partie du copolymère en excès dans la suspension à la surface des granules. La quantité de copolymère adsorbée en surface des grains d'alumine au sein des granules apporte, quant à elle, une cohésion intragranulaire élevée qui conduit à une forte valeur de contrainte à la rupture. Contrairement au cas du PVA, qui s'adsorbe très peu, le cœur des granules n'est pas appauvri en liant dans le cas du PV35, et du EH2A35.

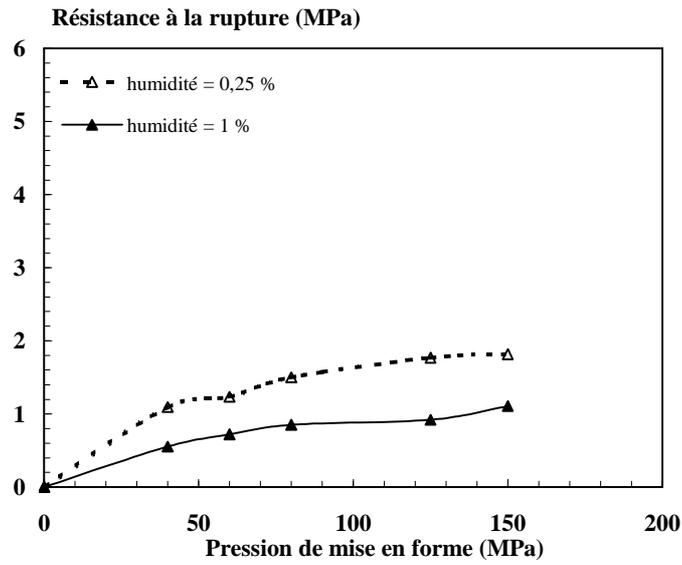


**Figure V-19** : Fractures des pièces crues contenant 1,5% de PV35 pressées à 80 MPa.

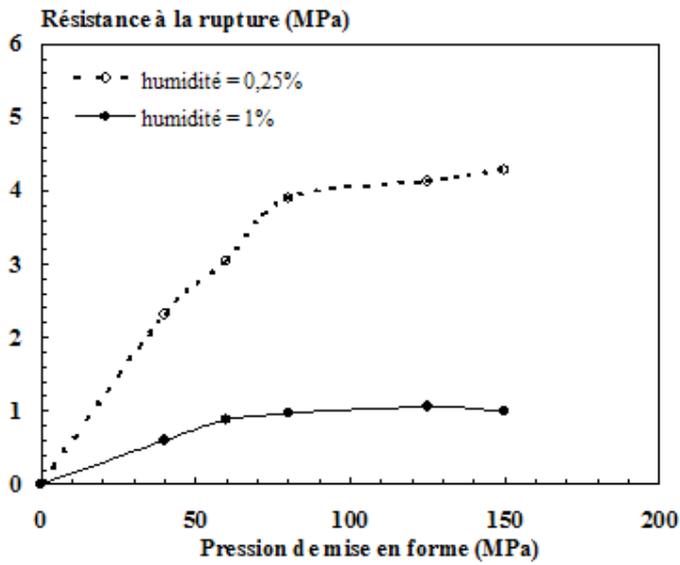
### III-2-2 Influence de l'humidité

Un des paramètres influençant la résistance à la rupture des produits crus est le taux d'humidité dans les pièces préparées [26- 29]. Pour cela nous avons étudié l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la pression de mise en forme, des pastilles pressées en présence de 1,5 % massique des polymères PVA, PV35 et EH2A35, à deux taux d'humidité différents, à savoir 0,25 et 1% (figure V-20). En atmosphère ambiante, le taux d'humidité déterminé par analyse thermique gravimétrique (ATG) sur des poudres d'alumine atomisées est de l'ordre de 0,25% pour les poudres contenant les copolymères synthétisés alors qu'il est de l'ordre de 0,5% pour des poudres contenant le PVA. Pour atteindre un taux de 1%, les

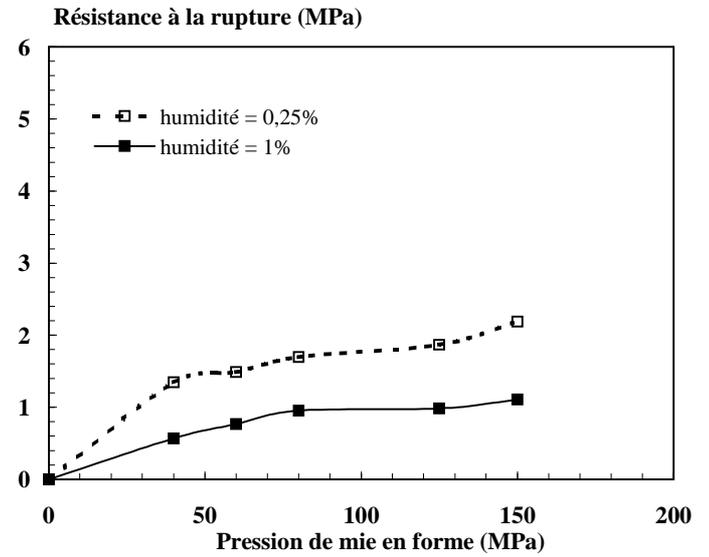
granules ont été conservés dans une enceinte à hygrométrie contrôlée pendant des temps nécessaires à l'équilibre. La résistance à la rupture dépend de la quantité d'eau présente dans les pièces crues, quelle que soit la pression de mise en forme. En effet, lorsque le taux d'humidité des pastilles pressées à partir de poudres d'alumine atomisées augmente de 0,25 à 1%, les valeurs des résistances à la rupture des pastilles pressées à 120 MPa diminuent pour les trois copolymères testés et passent respectivement de 1,8 à 1,1 MPa, de 4,3 à 1,1 MPa et de 2,2 à 1,1 MPa pour les polymères PVA, PV35 et EH2A35. Cette forte dépendance est attribuée à l'effet plastifiant des molécules d'eau, qui se traduit par une baisse des propriétés mécaniques, notamment de la résistance à la rupture. L'effet plastifiant de l'eau dépend de la nature du polymère et a pour effet direct de diminuer la température de transition vitreuse. Les molécules d'eau incluses dans la matrice diminuent la cohésion interne du polymère. L'écart de la résistance mécanique relativement important entre les deux taux d'humidité dans le cas de PV35, par rapport à celui observé pour le PVA et pour le EH2A35, peut être attribué à son  $T_g$  élevé ou traduit tout simplement une plus grande sensibilité de la température de transition vitreuse du PV35 à la teneur en eau. En tout état de cause, cette sensibilité à l'humidité est un paramètre important à considérer pour la maîtrise du procédé de mise en forme de pièces céramiques par pressage.



PVA



PV35

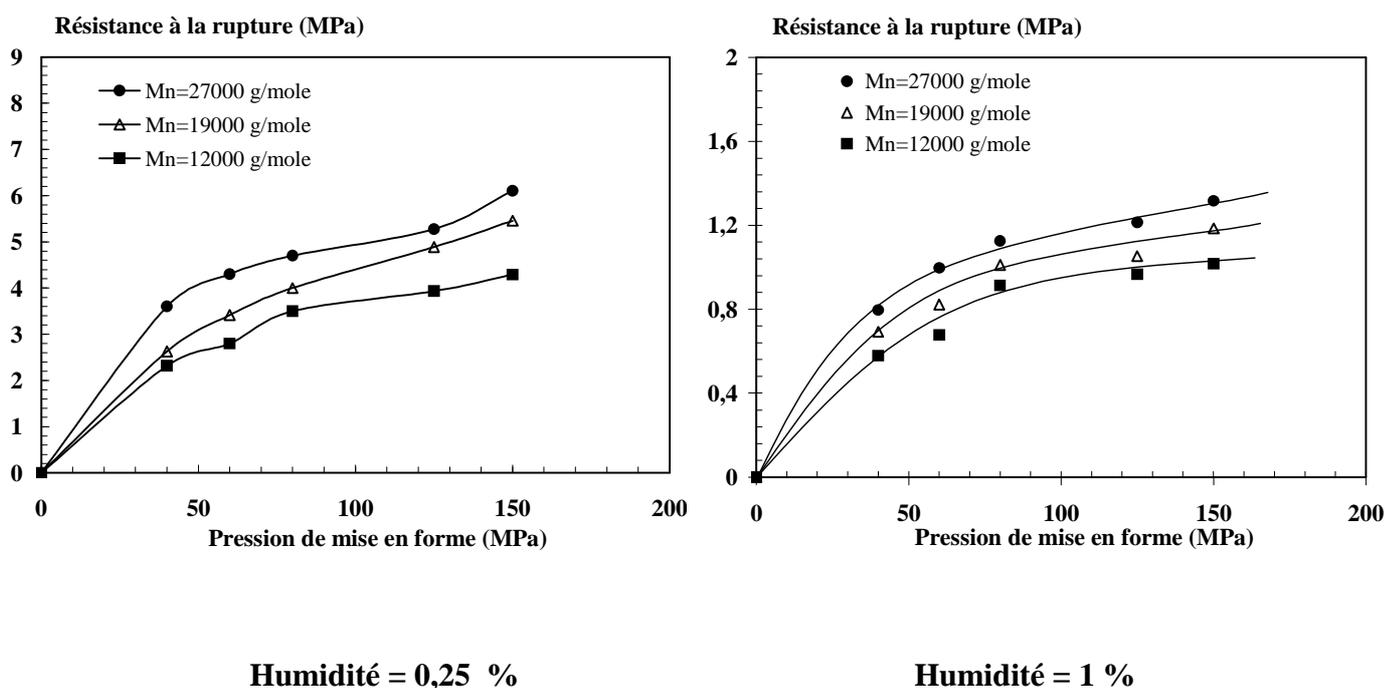


EH2A35

**Figure V-20 :** Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pression de mise en forme pour des pastilles pressées avec des poudres atomisées contenant 1,5% en masse de polymère, pour des taux d'humidité résiduelle de 0,25 et 1%.

### III-2-3 Influence de la masse moléculaire du polyélectrolyte

L'augmentation de la masse molaire des liants organiques PVA ou PEG (polyéthylène glycol) améliore la tenue mécanique des pièces crues mises en forme par pressage [30]. Cette évolution de la résistance à la rupture se retrouve dans le cas du copolymère EH2A35 (figure V-21). Nous avons vu que la masse molaire du copolymère a un effet négligeable sur la quantité adsorbée sur la surface de l'alumine. L'augmentation de la résistance mécanique ne peut donc pas être attribuée à une quantité adsorbée de liant plus importante. L'effet de la masse molaire peut être relié, d'une part à l'augmentation de degré d'enchevêtrement entre les chaînes macromoléculaires et, d'autre part, à l'augmentation de la longueur de chaîne qui limite la migration du polymère vers la surface des granules et qui par conséquent augmente leur cohésion.



**Figure V-21** : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pression de mise en forme pour des échantillons contenant 3 % en masse de EH2A35 de masse molaire variable (12000, 19000, 27000 g/mole), pour deux taux d'humidité (0,25 et 1 %).

### III-2-4 Influence de la teneur en polymère dans la poudre atomisée

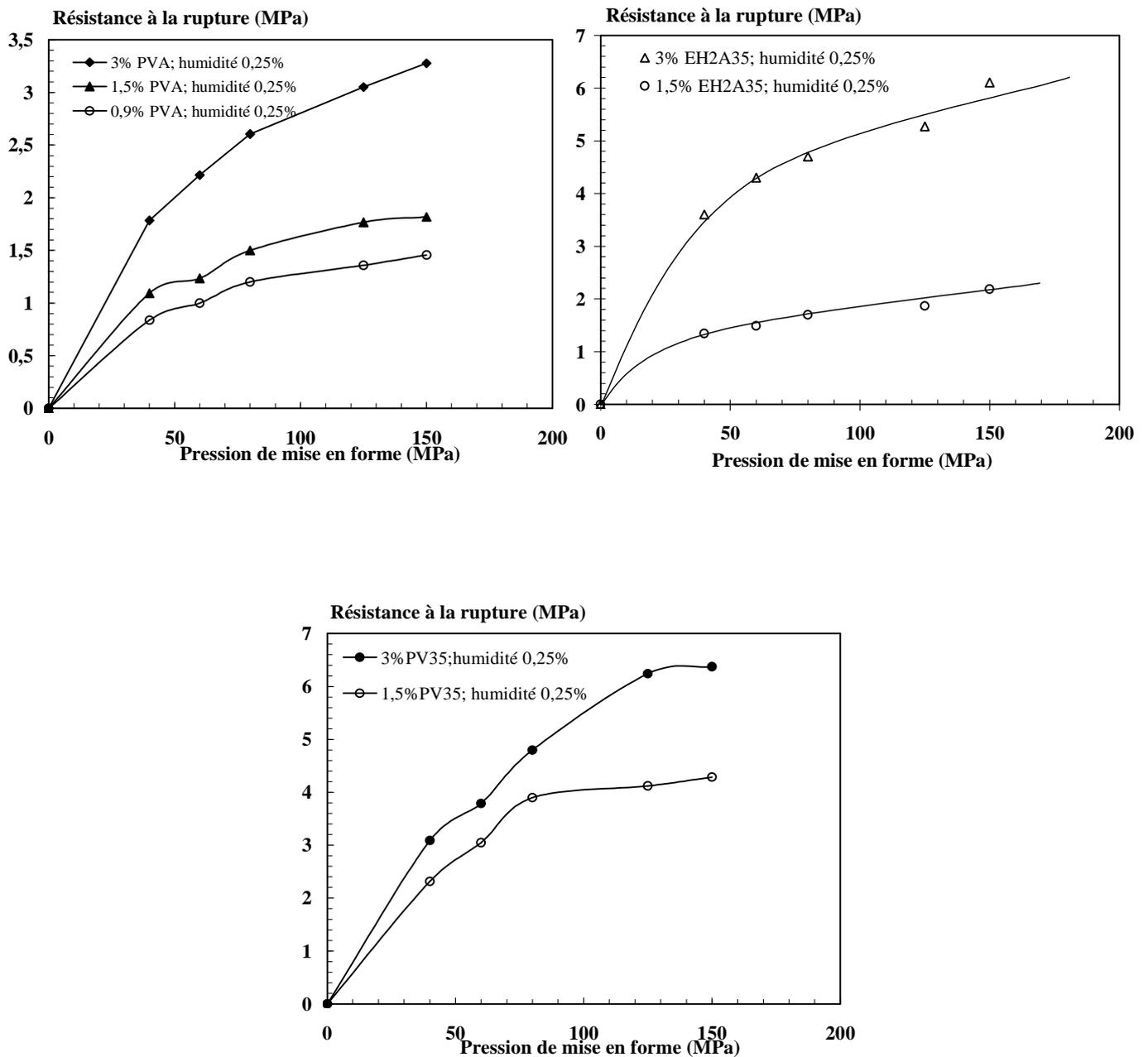
#### III-2-4-a Evolution des propriétés mécaniques

Pour les trois polymères testés, la résistance mécanique croît avec la concentration en liant (figure V-22), quelle que soit la pression de mise en forme.

La résistance à la rupture obtenue avec 1,5% de EH2A35 est similaire à celle obtenue avec 1,5% de PVA (2 MPa sous une pression de 150 MPa). Par contre, un ajout de 3% de EH2A35 conduit à une résistance double de celle obtenue avec 3% de PVA (6 MPa sous une pression de 150 MPa avec 3% de EH2A35). Les résistances à la rupture obtenues avec le PV35 sont nettement supérieures à celles mesurées avec le PVA (4 et 6,5 MPa sous une pression de 150 MPa pour 1,5 et 3% de PV35 respectivement, comparées à 1,8 et 3,3 MPa pour 1,5 et 3% de PVA respectivement).

Les liants synthétisés présentent donc une efficacité supérieure ou égale à celle du PVA, avec l'avantage d'apporter une contribution supplémentaire comme dispersant.

Bien que la rupture soit majoritairement transgranulaire en présence des copolymères synthétisés, la cohésion des granules est plus élevée pour ces copolymères, notamment pour le PV35, que celle des granules obtenus avec le PVA. Ce comportement peut être attribué d'une part, à la différence de propriétés physiques des polymères utilisés (température de transition vitreuse) et, d'autre part, à la quantité plus importante de polymères EH2A35 et PV35 adsorbée à la surface des particules et donc à leur moindre migration vers la surface des granules par rapport au PVA.



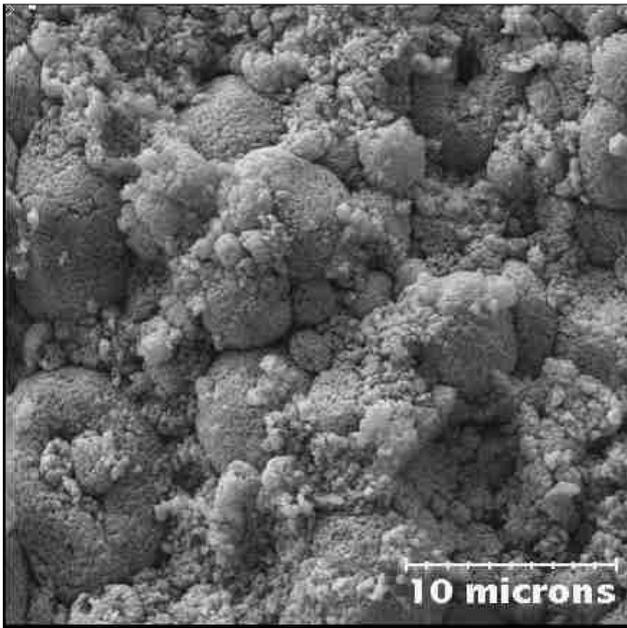
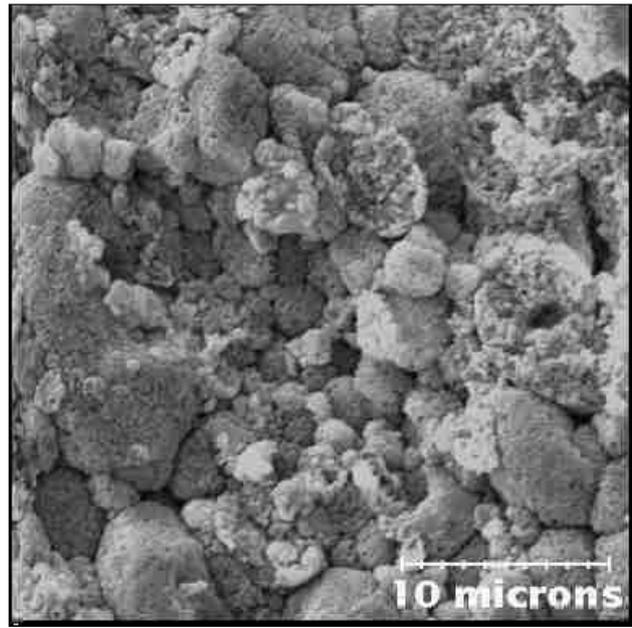
**Figure 22 :** Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pression de mise en forme pour des échantillons élaborés avec différentes teneurs en polymère à un taux d’humidité de 0,25%. Les masses molaires des polymères sont : PVA = 30 000 g/mole, EH2A35 = 19 000 g/mole, PV35 = 20 000 g/mole.

III-2-4-b Observations micrographiques

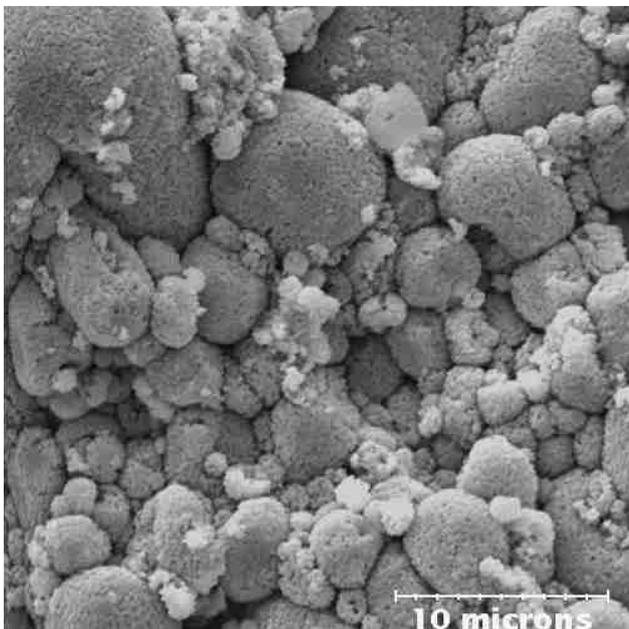
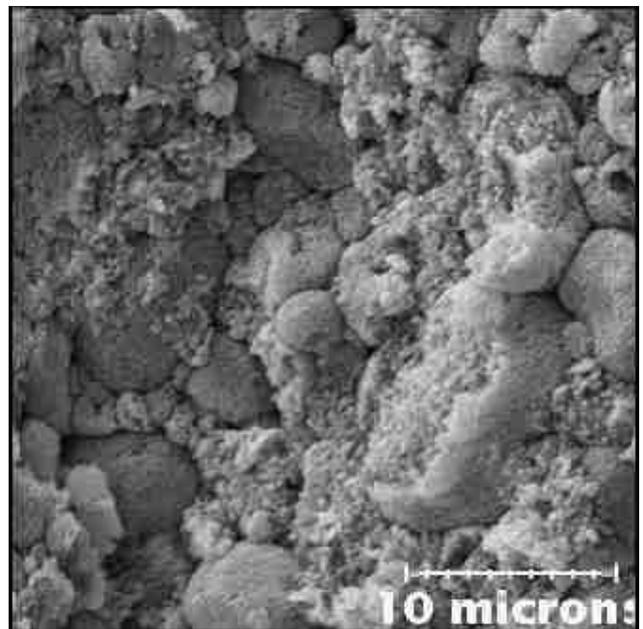
Les surfaces de fractures des produits pressés ont été observées pour deux concentrations en liant afin d'évaluer l'effet de la migration des copolymères synthétisés sur la cohésion mécanique des produits pressés. La première concentration choisie de 0,9% correspond environ à la valeur de la saturation de la surface de la poudre d'alumine. On s'attend donc à très peu ou pas de migration pour cette quantité de liant car les molécules sont adsorbées. La seconde concentration a été fixée à 1,5%, valeur supérieure à la saturation, ce qui conduit à environ 0,6% de molécules libres susceptibles de migrer.

Les figures V-23 et V-24 montrent que le mode de fracture est majoritairement intergranulaire pour 0,9 % de liant indiquant une faible adhésion entre les granules et majoritairement intragranulaire pour 1,5% de liant révélant une plus forte adhésion entre granules qui a pour conséquence l'augmentation de la résistance à la rupture.

Il est évident que l'excès de copolymère EH2A35 ou PV35 joue un rôle important dans le mécanisme d'adhésion des granules. La partie en excès va migrer à la surface en formant un film polymérique qui améliore l'adhésion mutuelle des granules. Dans tous les cas, grâce à l'adsorption des molécules de liant, le cœur des granules reste riche en copolymère et on peut faire l'hypothèse que la cohésion du granule reste constante en fonction de la teneur en liant au delà de la valeur de saturation de la surface de l'alumine. Le passage du mode intergranulaire à intragranulaire, associé à l'augmentation de la contrainte à la rupture, résiderait donc dans la simple formation d'un film polymérique à faible Tg entre les granules, dans lequel l'interdiffusion des chaînes est possible.

**0,9 % PV35****1,5 % PV35**

**Figure V-23:** Micrographie des fractures des produits pressés à 80 MPa avec le copolymère PV35 ( $M_w = 20\ 000$ , humidité 0,25%).

**0,9 % EH2A35****1,5 % EH2A35**

**Figure V-24 :** Micrographie des fractures des produits pressés à 80 MPa avec le copolymère EH2A35 ( $M_w = 19\ 000$ , humidité = 0,25%).

En conclusion, l'incorporation des copolymères chargés PV35 et EH2A35, présentant un bon pouvoir dispersant, dans la formulation céramique améliore de façon significative les propriétés mécaniques des produits crus, et ce dès les faibles teneurs, c'est-à-dire de l'ordre de 1,5%. La tenue mécanique des pièces pressées apportée par ces deux copolymères est supérieure à celle conférée par le PVA dans les conditions d'humidité et pour les concentrations testées.

L'excès de copolymère EH2A35 ou PV35, par rapport à la saturation de la surface de l'alumine, va former un film de polymère de faible Tg à la surface des granules, ce qui améliore l'adhésion entre les granules et conduit à une rupture transgranulaire. C'est alors la cohésion des granules eux-mêmes qui va gérer la résistance à la rupture des produits pressés avec 1,5% massique de copolymère PV35 ou EH2A35. Contrairement au PVA, l'adsorption des molécules de PV35 ou de EH2A35 à la surface de l'alumine permet de limiter la migration lors de l'atomisation et de garder le cœur des granules riche en liant avec des teneurs similaires pour les deux polymères. Le PV35 apporte aux granules une cohésion supérieure à celle obtenue avec le EH2A35.

#### **IV- Conclusion**

Pour conduire à des granules adaptés au pressage, les copolymères synthétisés doivent porter au moins 65% de groupements hydroxy ethyl acrylates pour les EH2AX ou hydroxyles pour les PVX. Ce sont en effet ces fonctions qui confèrent la cohésion aux granules. Un compromis entre les fractions ionisées et acrylates ou hydroxyles des copolymères doit donc être trouvé pour assurer à la fois un bon état de dispersion de la poudre dans la barbotine d'atomisation et des granules avec une morphologie, une taille et une cohésion adaptées au pressage. L'atomisation d'une suspension d'alumine contenant une faible concentration (0,9% en masse) de copolymère PV35 et EH2A35 permet l'obtention de granules ayant des caractéristiques granulométriques et morphologiques similaires à celles des poudres d'alumine atomisées avec 3% en masse d'alcool polyvinylique.

Les granules d'alumine atomisée avec les trois polymères PV35, EH2A35 et EH2A55 sont plus déformables que ceux obtenus avec l'alcool polyvinylique, en raison de leur plus faible température de transition vitreuse que le PVA. Ces copolymères, qui se sont révélés être de bons dispersants, conduisent à des valeurs de densité supérieures à celles obtenues avec le PVA, pour des concentrations allant de 1 à 3% en masse.

L'incorporation des copolymères chargés PV35 et EH2A35, présentant de bonnes propriétés de dispersion, dans la formulation céramique améliore de façon significative les propriétés mécaniques des produits crus et ce, dès de faibles concentrations de l'ordre de 1,5%. La cohésion apportée par ces deux copolymères est supérieure à celle conférée par le PVA dans les conditions d'humidité et pour les concentrations testées.

La résistance à la rupture des produits pressés avec 1,5% de copolymère PV35 ou EH2A35 est gérée par la cohésion des granules eux mêmes. L'amélioration de la résistance à la rupture par rapport au PVA peut alors être attribuée à la nature mais aussi à la quantité de polymère restant, après atomisation, au cœur des granules. En effet, l'adsorption des molécules de PV35 ou de EH2A35 à la surface de l'alumine permet de limiter leur migration lors de l'atomisation. Le PV35 confère aux granules, et par conséquent à la pièce crue, une cohésion supérieure à celle obtenue avec le EH2A35.

**Références bibliographiques**

- [1] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler,  
J. Am. Ceram. Soc., 78 [7] (1995) 1775-1780.
- [2] Y. Zhang, M. Kawazaki, K. Ando, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu,  
J. Ceram. Soc. Japan, 100 [8] (1992) 1070-1073
- [3] C. E. Capes,  
J. C. Williams and T. Allen, Elsevier Scientific, Amsterdam 1980 43-49
- [4] L. L. Anderson,  
Polymer Engineering and Science, 28 (1988) 522– 528.
- [5] James S. Reed,  
John Wiley and Sons, New York 1988
- [6] E. Arzt,  
Acta Met., 30, (1982) 1883-1890
- [7] J. Van Der Zwan, C. A. M. Siskens,  
Powder Technology, 33, (1982) 43-54
- [8] S. Baklouti,  
Thèse soutenue à l'université de Limoges (1996)
- [9] R. W. Heckel,  
Trans. Met. Soc. AIME, 221, (1961) 1001-1008
- [10] R. Cooper Jr., L. E. Eaton,  
J. Am. Ceram. Soc., 45 [3] (1962) 97-101
- [11] J. Nam, W. Li, J. J. Lannutti  
Powder Technology, 133 (2003) 23– 32

- [12] N. Shinoharaa, S. Katoria, M. Okumiya, T. Hottab, K. Nakahirab, M. Naitob, Y. I. Choc, K. Uematsud,  
J. Eur. Ceram. Soc., 22 (2002) 2841–2848
- [13] X. K. Wu, D. W. Whitman, W. L. Kaufell, W. C. Finch, D. I. Cumbers,  
Am. Ceram. Soc. Bull., 76 [1] (1997) 49– 52.
- [14] R. D. Carneim, G. L. Messing  
Powder Technology, 115 2001 131–138
- [15] R. E. Mistler, E. R. Twiname,  
The American Ceramic Society, Westerville, OH, 2000.
- [16] P. Coupelle, J. Destermes, J. F. Baumard  
Ceramica Acta., 5 [3] (1993) 23-28
- [17] Y. Agniel  
Thèse INSA Lyon (1992)
- [18] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Am. Ceram. Soc., 80 [8] (1997) 1992-1996
- [19] C.J.R. Verbeek,  
Materials Letters, 57 (2003) 1919– 1924
- [20] S. J. Lukasiewicz,  
Engineered Materials Handbook, Ceramics and glasses, 4 (1991) 100-108
- [21] S. Baklouti, J. Bouaziz, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Euro. Ceram. Soc., 21 (2001) 1087-1092
- [22] S. J. Lukasiewicz,  
J. Am. Ceram. Soc., 72 [4] (1989) 617-624

- [23] J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleier,  
J. Am Ceram. Soc., 71 [4] (1988) 250-255
- [24] K. Kendall, N. McN. Alford, J. D. Birchall, F.R.S.,  
Proc. Royal Soc. London, A412, (1990) 1329-1331
- [25] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard,  
J. Euro. Ceram. Soc., 18 (1998) 2117-2121
- [26] Y. Saito, J. Nyumura, Y. Zhang, S. Tanaka, N. Uchida, K. Uematsu,  
J. Euro. Ceram. Soc., 22 (2002) 2835-2840
- [27] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, Y. Zhang, N. Uchida, K. Uematsu,  
J. Ceram. Soc. Japan, 1994, 102(4), 397-400.
- [28] H. Tanaka, A. Sakamoto, Y. Nagao, S. Fukai, N. Uchida, K. Uematsu,  
J. Am. Ceram. Soc., 77 [12] (1994) 3077-3080.
- [29] J. A. Brewer, R. H. Moore, J. S. Reed,  
Am. Ceram. Soc. Bull., 60[2] (1981) 212-220.
- [30] F. Kiekens, R. Zelko, I. Antal, J. P. Remon,  
Inter. J. Phar., 169 [2] (1998) 175-182

CHAPITRE V .....	117
ATOMISATION, PRESSAGE .....	117
ET PROPRIETES MECANIKES DES PRODUITS PRESSES.....	117
I- Poudres atomisées : Obtention et caractéristiques .....	118
<i>I-1 Obtention des poudres atomisées</i> .....	118
I-1-1 Préparation des suspensions d'atomisation .....	118
I-1-2 Atomisation des suspensions.....	119
<i>I-2 Caractérisation des poudres atomisées</i> .....	119
I-2-1 La morphologie des agglomérats .....	119
I-2-2 Répartition granulométrique des poudres atomisées.....	122
<b>Cas des polyélectrolytes PVX</b> .....	122
a) Effet de la structure des copolymères PVX .....	122
b) Effet de la concentration introduite en copolymère PV35 .....	123
c) Effet de la masse molaire du copolymère PV35 .....	124
<b>Cas des polyélectrolytes EH2AX</b> .....	125
a) Effet de la structure des copolymères EH2AX .....	125
b) Effet de la concentration introduite en copolymères EH2A35 et EH2A55	126
<i>I-3 Conclusion</i> .....	128
II- Etude du pressage des poudres atomisées .....	129
<i>II-1 Influence de la pression de mise en forme sur la densité</i> .....	129
<i>II-2 Protocole expérimental adopté pour déterminer l'évolution de la densité</i> .....	130
<i>II-3 Influence de la nature et de la quantité de liant sur la densité des pastilles</i> .....	131
II-3-1 Effet de la concentration en alcool polyvinylique sur la densité relative des	
pastilles obtenues par pressage.....	131
II-3-2 Effet de la concentration en EH2AX sur la densité relative des pastilles	
obtenues par pressage.....	132
II-3-3 Effet de la concentration en PV35 sur la densité relative des pastilles obtenues	
par pressage .....	134
<i>II-4 Conclusion</i> .....	135
III- Propriétés mécaniques des produits pressés.....	136
<i>III-1 Introduction</i> .....	136
<i>III-2 Résistance à la rupture des produits pressés</i> .....	137
III-2-1 Influence de la pression de mise en forme.....	138
III-2-1-a Evolution des propriétés mécaniques .....	138
III-2-1-b Mode de rupture des pièces crues .....	140
III-2-2 Influence de l'humidité.....	143
III-2-3 Influence de la masse moléculaire du polyélectrolyte .....	146
III-2-4 Influence de la teneur en polymère dans la poudre atomisée .....	147
III-2-4-a Evolution des propriétés mécaniques .....	147
III-2-4-b Observations micrographiques .....	149
IV- Conclusion.....	151
Références bibliographiques .....	153

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Ce travail a pour objectif principal la définition, la synthèse et l'évaluation des propriétés de nouveaux polymères multifonctionnels, susceptibles d'assurer à la fois le rôle de dispersant et celui de liant lors de la préparation des poudres céramiques destinées à une mise en forme par pressage. Une attention particulière a été portée, d'une part, sur la dispersion et la stabilisation de suspensions d'alumine et, d'autre part, sur l'étude de la tenue mécanique d'échantillons pressés. Après avoir procédé à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux polyélectrolytes, nous nous sommes attachés à la compréhension des interactions se produisant entre la surface des poudres d'alumine et les copolymères. Cette première étape a permis de sélectionner les produits présentant des pouvoirs dispersant satisfaisants. L'étude a été poursuivie par la mise en forme des poudres atomisées par pressage, et par l'évaluation des propriétés mécaniques des échantillons pressés, en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Tout d'abord, et dans l'optique de mettre en œuvre des copolymères aptes à jouer le double rôle de liant et de dispersant, nous avons choisi des monomères éthyléniques qui nous ont paru *à priori* adapté. Notre choix a été guidé par quelques considérations simples : les fonctions carboxylate et/ou sulfonate constituent les groupements actifs des dispersants habituels pour les poudres d'alumine en milieu aqueux, et par ailleurs les fonctions hydroxyle OH sont en général responsables de l'effet liant dans les polymères. A titre d'exemple, le liant le plus couramment utilisé dans le domaine de la céramique est l'alcool polyvinylique. Il a donc fallu trouver les conditions adéquates pour la synthèse des copolymères statistiques, permettant de conserver les groupements ionisés et les fonctions hydroxyles lors d'une copolymérisation radicalaire. Les analyses par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone dans les produits obtenus, ainsi que les analyses thermiques par DSC, montrent que les additions s'opèrent préférentiellement sur les doubles liaisons éthyléniques et elles indiquent l'absence de réactions secondaires sur les fonctions chargées ou hydroxyles.

Les interactions entre les polyélectrolytes et la surface de l'alumine en milieu aqueux ont été étudiées par comparaison avec un produit commercial couramment utilisé pour disperser les poudres d'alumine, le polyméthacrylate d'ammonium (PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Les copolymères sulfoniques (hydroxy ethyl acrylate / sel du sodium de l'acide 2-acrylamide-2-méthylpropane sulfonate (AMPS X)) montrent un bon pouvoir dispersant vis-à-vis des poudres d'alumine, qui reste cependant plus faible que celui obtenu avec le polyélectrolyte PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. L'adsorption de ces copolymères, contrôlée principalement par les groupements

$\text{SO}_3^-$ , s'effectue avec une forte affinité. L'étude menée en fonction de la teneur et de la masse molaire en polyélectrolyte, du pH, de la force ionique, ainsi que les propriétés électrocinétiques de la surface d'alumine en présence des AMPSX, montrent que l'adsorption se fait avec une configuration en boucles ; l'épaisseur de couche adsorbée diminue lorsque le taux de groupements  $\text{SO}_3^-$  augmente. Ainsi, l'adsorption du copolymère AMPS100 sur la surface d'alumine se fait probablement sous une configuration plate. Les concentrations optimales de ces copolymères AMPSX, qui conduisent à des valeurs de viscosité minimales pour des suspensions contenant 60 % en masse d'alumine, correspondent à une saturation de la surface solide par le copolymère et à des densités de charges de surface élevées. Les suspensions contenant le polymère AMPS100 présentent les viscosités les plus faibles, ce qui suggère une contribution électrostatique importante au mécanisme de dispersion des suspensions d'alumine.

Les copolymères acryliques (hydroxy ethyl acrylate / acrylate d'ammonium (EH2AX)), ont montré une grande efficacité dans la dispersion des suspensions d'alumine lorsque le taux de groupements carboxylate sur la chaîne macromoléculaire est supérieur ou égal à 35 %. Ce pouvoir dispersant est comparable à celui du polyméthacrylate d'ammonium ( $\text{PMA-NH}_4^+$ ). L'interaction des copolymères avec la surface de l'alumine traduit également une forte affinité, qui provient ici principalement des groupements  $\text{COO}^-$ . Leur adsorption conduit à une configuration en boucles avec les segments hydroxy éthyle acrylate pointant dans le milieu suspensif. L'épaisseur de la couche adsorbée de ces copolymères augmente avec la proportion des segments hydroxy éthyle acrylate. Il en résulte que la stabilisation des suspensions d'alumine se fait selon un mécanisme électrostérique. L'introduction de 0,6 % en masse du copolymère EH2A55 ou de 0,8 % du copolymère EH2A35 dans la formulation d'une suspension d'alumine permet d'obtenir une stabilité satisfaisante, avec un comportement rhéologique quasi-Newtonien et une viscosité minimale d'environ 14 mPa.s. Des suspensions concentrées à 80 % en masse d'alumine peuvent ainsi être préparées avec ces deux copolymères.

La troisième famille de copolymères PVX (alcool vinylique / acrylate de sodium) a aussi montré une bonne efficacité dans la dispersion des suspensions d'alumine pour une fraction initiale de monomères chargés au moins égale à 35%. Ce pouvoir dispersant est comparable à celui du polyméthacrylate d'ammonium ( $\text{PMA-NH}_4^+$ ). L'interaction du copolymère avec la surface de l'alumine montre une forte affinité, qui résulte ici des fonctions

carboxylate. Leur adsorption se fait avec une configuration en boucles, des groupements alcool vinylique pointant dans le milieu suspensif. La stabilisation des suspensions d'alumine en présence de ce polyélectrolyte s'effectue donc selon un mécanisme électrostérique. L'introduction de 0,6 % en masse du copolymère PV35 dans la formulation d'une suspension d'alumine permet d'obtenir une stabilité satisfaisante, avec un comportement rhéologique de type Newtonien et une viscosité minimale d'environ 14 mPa.s.

Pour conduire à la production de poudres atomisées adaptées au pressage, les copolymères doivent porter au moins 65% de groupements hydroxy ethyl acrylate pour les EH2AX ou hydroxyle dans le cas des PVX. Ce sont en effet ces fonctions qui confèrent la cohésion après pressage. Un compromis entre les fractions de groupements ionisés et acrylate/hydroxyle doit donc être trouvé pour assurer à la fois une bonne dispersion de la poudre dans la barbotine, ainsi qu'une cohésion satisfaisante des produits pressés. L'atomisation d'une suspension d'alumine contenant une faible concentration (0,9 % en masse) de copolymère PV35 et EH2A35 conduit à l'obtention de granules présentant des caractéristiques granulométriques et morphologiques similaires à celles des poudres d'alumine atomisées avec 0,3 % en masse de PMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et 3 % d'alcool polyvinylique.

Les granules d'alumine atomisés avec les trois polymères PV35, EH2A35 et EH2A55 sont plus déformables que ceux obtenus avec l'alcool polyvinylique, en raison de la plus faible température de transition vitreuse de l'auxiliaire organique. Ces copolymères, qui se sont révélés être de bons dispersants, conduisent à des valeurs de densité relative, après pressage, supérieures à celles obtenues avec le PVA pour des concentrations allant de 1 à 3 % en masse. L'incorporation des copolymères chargés PV35 et EH2A35 dans la formulation céramique améliore de façon significative les propriétés mécaniques des produits crus et ce dès les faibles concentrations, de l'ordre de 1,5 %. La cohésion apportée par ces deux copolymères est supérieure à celle conférée par le PVA dans les mêmes conditions d'humidité.

L'adsorption des molécules de PV35 ou de EH2A35 à la surface de la poudre limite la migration du liant lors de l'atomisation et conduit à une plus grande quantité de polymère au sein des granules. L'amélioration de la résistance à la rupture par rapport au PVA peut alors être attribuée à la plus grande cohésion des granules eux mêmes, liée à la nature et à la

quantité de polymère présent au cœur des granules après atomisation. Le PV35 confère aux granules, et ensuite aux pièces pressées, une cohésion supérieure à celle obtenue avec le EH2A35.

En conclusion, ce travail a permis de mettre au point un polymère multifonctionnel (PV35) facilitant la préparation de suspensions d'alumine concentrées avec une viscosité et un comportement rhéologique adaptés à l'atomisation, et conférant une tenue mécanique élevée aux pièces pressées.

## **Résumé**

Les procédés d'élaboration des céramiques avancées nécessitent, de manière générale, l'utilisation d'auxiliaires organiques, dont la vocation est de conférer aux matériaux les propriétés d'écoulement ou de cohésion souhaitées.

La coexistence des différents additifs dans la suspension céramique de départ entraîne des interactions non seulement entre les additifs et la poudre mais aussi entre les additifs eux-mêmes. Dans le procédé de granulation des poudres de pressage par atomisation, la faible adsorption du liant, au regard de celle de dispersant engendre une distribution hétérogène de la phase organique dans les céramiques crues.

Notre étude a pour objectif la définition et la synthèse de nouveaux polymères, qui portent deux fonctions susceptibles de leur conférer à la fois le rôle de liant et de dispersant. Une attention particulière est portée d'une part, sur la compréhension des phénomènes d'interaction entre ces copolymères et la surface des poudres d'alumine en suspension aqueuse par l'étude des isothermes d'adsorption, des propriétés électrocinétiques et rhéologiques et, d'autre part, sur l'effet de ces interactions sur l'état de dispersion des poudres. Les propriétés mécaniques des pièces crues élaborées par pressage des poudres atomisées en présence des copolymères synthétisés sont ensuite évaluées et discutées en tenant compte de la nature des copolymères.

## **Abstract**

The forming of advanced ceramics generally requires the use of organic additives, in order to confer to the system desired properties of flow and cohesion. The introduction of different organics in the ceramic suspension often involves interactions not only between the additives and the particles but also between the additives themselves. In the spray-drying process of powders for die pressing, the weak adsorption of the binder in comparison to that of the dispersant generates a heterogeneous distribution of the organic phase in the ceramic green part.

The aims of this study is the definition and the synthesis of new polymers, which would carry two functions in order to confer both the role of binder and dispersant. A particular attention is paid in on hand, on the comprehension of the phenomena of interaction between these copolymers and the surface of the alumina powders in aqueous suspension with the study of the adsorption isotherms, the electrokinetic and rheological properties and, in the other hand, on the effect of these interactions on the state of dispersion of the powders. The mechanical properties of green parts pressed using spray dried powders with the synthesized copolymers are evaluated and discussed according to the nature copolymers.

## **Mots clefs**

Alumine – suspension aqueuse – dispersant – liant – copolymères - Isotherme d'adsorption – rhéologie – propriétés électrocinétiques - atomisation – propriétés mécaniques