



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbas LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
Département des Sciences de la Matière



N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière: Génie industriel

Spécialité: Génie des procédés de l'environnement

Contribution à l'amélioration des propriétés d'un composite par l'introduction de particules élastomères

Présenté le

Présenté par : CHERIFI Rayane
SLIMANI Abla

Membres de jury :

Dr : A. MAKHLOUF

Président

Dr. S. BAHLOULI

Rapporteur

Dr : A. MAKHLOUFI

Examineur

Année universitaire: 2022/2023

Remerciements

Nous remercieront tout d'abord à

Dieu *Tout puissant pour la volonté, la santé Et la patience qui*

Nous a donné pour terminer ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre cher encadreur, M. Bahloul Saïfuddin, de nous avoir fait découvrir ce sujet et pour son effort et son aide à notre égard, les précieuses informations qu'il nous a donné, Et les conseils qu'il a continué à nous donner, jusqu'à la fin de ce travail.

Nos remerciements vont également aux membres du corps professoral que nous honorerons en jugeant notre travail, ainsi qu'aux enseignants

Responsables de l'enseignement.

Je tiens également à remercier tous les enseignants, du primaire à l'université, pour toutes les informations qu'ils nous ont fournies, et je vous dis tous notre respect et notre appréciation.

Enfin, nous espérons que tous ceux qui ont contribué et participé à ce travail y trouveront un profond respect.

Dédicaces

Dédie ce travail à :

Mes parents, qui m'ont été proches pendant mes études, j'espère que Dieu leur accordera le bonheur, la santé et une longue vie;

Professeur M. Bahlouli Saïfuddin, qui a joué un rôle important dans la réalisation de ce travail et son soutien continu pour nous. Merci;

A mes frères et surtout, à ma sœur qui me soutient ;

Toute ma famille ;

Mon mari et mon compagnon;

Tous mes amis, Rayane, Lamia et Saeeda, Aïda, surtout mon chier ami Hakima;

ABLA SELIMANI

Dédicace

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont
chers,*

*A mes parents, mon père et ma mère, pour leur patience, leur amour,
leur soutien et leurs encouragements, j'espère que le dieu accordera le
bonheur, la santé et une longue vie.*

*A mon cher mari, il était le plus grand partisan de tout, Alors merci
de votre confiance en mon succès et de me pousser pour le meilleur.*

*A mon encadreur, M. Bahlouli Saïfuddin, pour l'effort qu'il a fait pour
terminer ce travail, et pour les précieuses informations qu'il nous a
données.*

*A mon cher frère et mes chères sœurs, et je n'oublierai pas les enfants
de ma sœur et son mari pour leur encouragements.*

A la belle famille,

*Ma grande mère, mes tantes, leurs filles et leurs enfants et aussi la
chère famille de mon mari et aussi mon cher oncle.*

*A mes amies, Farida, Khouloud, Tassnime, Khadidja, Ayda, Saïda,
Hakima, Alba, Assia, pour les beaux jours que nous avons passés.*

Rayane cherifi

Table des matières

Table des matières	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLAEUX	VII
LISTE DES SYMBOLES	VIII
Introduction générale	1

CHAPITRE I

GENERALISATION SUR LES POLYMERES

I.1.Historiquedes polymères	5
I.2.Définitions	6
I.2.1. Polymères	6
I.2.2.Monomère.....	6
I.3. Elaboration des polymères	6
I.4. Formulation	6
I.5.La classification des polymères.....	7
I.5.1. Selon l'origine	7
I.5.2. Selon leur nature chimique	7
I.5.3. Selon l'architecture macromoléculaire.....	7
I.5.4.Selon le comportement thermique	8
I.5.5. Selon la structure des chaines	10
I.6. Lestype de polymères.....	11
I.7. Applications des polymères	13
I.8. Les avantages et les inconvénients des polymères.....	14
I.9. Exemples de monomères et des polymères correspondants.....	14
I.10.Intérêt des polymères dans notre vie	15
I.11.Le polypropylène.....	15
I.11.1.Définition de polypropylène (PP).....	15

I.11.2 Structure des polypropylènes.....	16
I.11.3. Cristallisation du Polypropylène	17
I.11.4.La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes :	18
I.11.5.Structure configurationnelle : [24]	19
I.11.6.Caractéristiques principales :.....	20
I.11.7.Comment est fabriqué le polypropylène ?.....	21
I.11.8.Dans quels secteurs de l'industrie le PP est-il utilisé ?.....	21
I.11.9. Principaux avantages et inconvénients du PP.....	22
I.11.10. Les limitations du polypropylène	23

CHAPITRE II

COMPOSITE A CHARGE PARTICULAIRE

II.1. Historique.....	28
II.2. Définition des matériaux composites	28
II.3. Caractéristiques et propriétés des matériaux.....	29
II.4.Types des composites	30
II.4.1.Composites à grande diffusion:.....	30
II.4.2.Hautes performances:	30
II.5.Classification des Matériaux Composite	31
II.6.L'intérêt des matériaux composites	32
II.7. Les Matrices.....	33
II.8.les différent types de matrice	33
II.9. Les renforts :	36
II.9.1.Définition du renfort.....	36
II.9.2 Différents types de renfort :	36
II.9.3.Forme de renfort.....	38
II.9.4. Les structures des renforts.....	38
II.10.Les avantages du renforcement.....	40
II.11. les additifs :.....	40

II.12. Les Charges.....	41
II.12.1. Définition de la charge	41
II.12.2.Les types de charges.....	41
II.13. Architecteurs des composites :.....	44
II.14. le carbonate de calcium.....	44
II.14.1. définition de carbonate de calcium.....	44
II.14.2. Propriétés du carbonate de calcium :	45
II.14.3.Procédé de fabrication de carbonate de calcium	45
II.14.4. Utilisation du carbonate de calcium dans les polyoléfines	46
II.14.5.Variétés cristallographiques du carbonate de calcium	47
II.14.6.Paramètres influençant	50
II.14.7.la différence entre le carbonate de calcium lourd et le carbonate de calcium léger : 51	
II.14.8. Les applications industrielles :	52
II.14.9. Contexte Géologique :	53

CHAPITRE III

MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

III.1.Matériaux.....	61
III.1.1.Polypropylène	61
III.1.2.Ethylène-Propylène-Rubber (EPR).....	62
III.1.3. Carbonate de calcium CaCO ₃	63
III.2.Préparation des composites	63
III.3.Caractérisation des mélanges.....	66
III.3.1.Propriétés spectroscopique IRTF	66
III.3.2.Propriétés mécaniques	66
III.3.2.1.Essai de chocs.....	66
III.3.2.2.Essai de traction	67
III.3.3.Propriétés rhéologiques.....	68
III.3.4.Propriétés morphologiques	69

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Infra rouge à transformé de fourrier	72
IV.1.1. Identification du spectre du Polypropylène (PP)	72
IV.1.2. Identification du spectre du Ethylène-Propylène-Rubber (EPR).....	72
IV.1.3. Identification du spectre du carbonate de calcium CaCO_3	73
IV.2. Etude des propriétés mécaniques	74
IV.2.1. Etude des propriétés mécaniques en traction	74
IV.2.2. Etude des propriétés aux chocs	83
IV.3. Etude des propriétés rhéologiques.....	85
IV.4. Etude des propriétés morphologiques	87
Conclusion générale	93
Résumé	95

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia	8
Figure I.2: Plaque de thermoplastique Thermoplastique et Quelque produit	9
Figure I.3 : Quelques objets thermodurcissables	9
Figure I.4 : Quelques objets des élastomères	10
Figure I.5 : Différents exemples de polymères linéaires	10
Figure I.6 : Homopolymère ramifié (a); copolymère ramifié(b)	11
Figure I.7. Polymère réticulé avec un pont di-sulfure reliant deux chaînes	11
Figure I.8 : la structure amorphe et les polymères amorphes	12
Figure I.9 : Présentation du polymère cristallin	13
Figure I.10 : Présentation de polypropylène	16
Figure I.11 : Structure générale du polypropylène	17
Figure I.12 : Structure d'un polymère semi-cristallin	18
Figure I.13 : Illustration des différentes structures composant un cristal de polymère	19
Figure II.1: Matériaux composites	28
Figure II.2: Matériau composite	29
Figure II.3: Différentes familles de matrice	33
Figure II.4: Les matrices cèramiquis (Le CMC)	34
Figure II.5: Quelques applications des CMO "haute performance	34
Figure II.6: Différents types de fibres de verre	36
Figure II.7: Différente natures de renforts	37
Figure II.8: Structure aléatoire des fibres	38
Figure II.9: Structures unidirectionnelles (UD)	38
Figure II.10: Les principaux types d'armures utilisés pour le tissage des tissus	39
Figure II.11: Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation	44
Figure II.12: Le Carbonate de Calcium	45
Figure II.13: Un certain nombre d'impuretés peuvent affecter les caractéristiques physiques ou chimiques	48
Figure II.14: Différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium....	49
Figure II.15: Carbonate de calcium	51
Figure II.16: Craies et calcaires et marbres	52
Figure II.17: La calcite l'aragonite La dolomie	52
Figure III.1: Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives	64
Figure III.2 : Organigramme général d'élaboration et caractérisation des déférents mélanges	65

Figure III.3: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs.....	66
Figure III.4: Illustration de la déformation	67
Figure III.5 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité.....	68
Figure IV.1 : Spectre IRTF du Polypropylène PP.....	72
Figure IV.2 : Spectre IRTF de l'Ethylène-Propylène-Rubber (EPR).....	73
Figure IV.3 : Spectre IRTF de carbonate de calcium (CaCO ₃).....	73
Figure IV.4 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents matériaux.....	79
Figure IV.5: Variation de la Contrainte au seuil d'écoulement σ_{max} des différents mélanges	80
Figure IV.6 : Variation de l'allongement à la rupture des différents matériaux	81
Figure IV.7: Variation de l'allongement (ϵ_r) à la rupture des différents mélanges	82
Figure IV.8 : Variation de module d'élasticité (E) des différents matériaux	82
Figure IV.9 : Variation de module (E) des différents mélanges	82
Figure IV.10 : Variation de la résistance aux chocs α_k des différents matériaux	84
Figure IV.11 : Variation de la résistance aux chocs α_k des différents mélanges	85
Figure IV.12 : Variation de MFI des différents matériaux	86
Figure IV.13 : Variation de MFI des mélanges étudiés	87
Figure IV.14: Cliché MEB du composite (PP/EPR)	89
Figure IV.15 : Cliché MEB du composite ((PP/EPR)/ 5% CaCO ₃)	89
Figure IV.16: Cliché MEB du composite ((PP/EPR)/ 10% CaCO ₃)	90
Figure IV.17: Cliché MEB du composite ((PP/EPR)/ 15% CaCO ₃)	90

LISTE DES TABLAEUX

Tableau I.01: Les domaines d'application des polymères	13
Tableau I.02: De monomères et des polymères correspondants	15
Tableau II.01: Exemples de matériaux composites, pris au sens large	29
Tableau II.02: Principales propriétés du carbonate de calcium	45
Tableau III.1: Les caractéristiques physiques du polypropylène	61
Tableau III.2: Les caractéristiques physiques de l'éthylène-propylène	62
Tableau III.3: Propriétés physiques du Carbonate de Calcium nano-CaCO ₃	63
Tableau III.4: Composition chimique du Carbonate de Calcium nano-CaCO ₃	63
Tableau III.5: Différentes formulations	64
Tableau IV.1: Valeurs de la Contrainte au seuil d'écoulement (σ_{Max}) des différents matériaux	79
Tableau IV.2: Les valeurs des la Contrainte des différent mélanges	80
Tableau IV.3: Les valeurs des l'allongement à la rupture (ϵ_r) des différent mâtereaux	81
Tableau IV.4 : Les valeurs des Allongement à la rupture (ϵ_r) des différents mélanges	81
Tableau IV.5: Valeurs de module d'élasticité des défirent matériaux	81
Tableau IV.6: Valeurs de module d'élasticité (E) des différents mélanges	82
Tableau IV.7: Valeurs des la résistance aux chocs (α_k) des différents Matériaux..	83
Tableau IV.8: Les valeurs de la résistance aux chocs (α_k) des différents mélanges	84
Tableaux IV.9: Les valeurs de l'indice de fluidité (MFI) des matériaux	85
Tableaux IV.10: Les valeurs des Indice de fluidité (MFI) des déférents mélanges	86

LISTE DES SYMBOLES

a_K	:	Résistance aux chocs.
A_N	:	l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact.
CaCO₃	:	Le carbonate de calcium.
CaSO₄	:	Sulfate de calcium.
CCA	:	Le carbonate de calcium amorphe.
CCH	:	Le carbonate de calcium hexahydraté.
CCM	:	Le carbonate de calcium monohydraté.
CCP	:	Carbonate de Calcium Précipité.
CMC	:	Les matrices céramiques.
CMM	:	Les matrices métalliques.
CMO	:	Composites à matrice Organique.
D	:	Dureté Shore.
E	:	Module de flexion.
EPR	:	Ethylène-Propylène-Rubber.
Fe(OH)₃	:	L'hydroxyde de fer (III)
HDPE	:	Polyéthylène de haute densité.
IRTF	:	Infra rouge à transformé de fourrier.
M_n	:	Masse moléculaire.
MEB	:	Spectroscopie électronique à balayage.
MFI	:	Melt Flow Indexer
Mg(OH)₂	:	L'hydroxyde de magnésium.
M_v	:	Masse volumique.
PAN	:	Polyacrylonitrile.
PE	:	Polyéthylène.
PMMA	:	Polyméthacrylate de méthyle.
PNA	:	Polyacrylonitrile.
PPa	:	Le polypropylène atactique.
PPi	:	Le polypropylène isotactique.
PS	:	Le polystyrène.
PTFE	:	Polytétrafluoroéthylène.
PVC	:	Polychlorure de vinyle.
SiO₂	:	Oxyde de Silicium.
TD	:	Thermodurcissables.

T_f	:	Température de fusion.
T_g	:	Température de la transition vitreuse.
TP	:	Thermoplastiques.
UD	:	Structure unidirectionnelle.
UV	:	Le rayonnement ultraviolet.
ε_r	:	Déformation à la rupture.
χ	:	Taux de cristallinité.
σ_r	:	Contrainte à la rupture.
σ_y	:	Contrainte maximale.

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, produire de l'énergie, construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se protéger et se vêtir, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer [1].

Les polymères sont divisés en plusieurs catégories parmi ces catégories : le polypropylène est un polymère classique très utilisé en industrie et sa consommation mondiale augmente d'une année et une autre. Cependant, ces polymères (PP) sont combinés avec d'autres matériaux, pour permettre d'associer les propriétés de chacun d'eux. L'utilisation de matériaux composites, préférentiellement pour les matériaux traditionnels (polymères, céramiques, métaux et alliages), est justifiée par de meilleures propriétés spécifiques [2].

Les matériaux composites sont des matériaux à hautes performances mécaniques, façonnables à volonté au gré du concepteur et donc doué d'un potentiel illimité. Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de haute technologie [3].

Ces dernières années, un fort engouement est apparu quant au développement de matériaux polymères à renforts nanométriques, appelés nano-composites. Cette classe de matériaux peut être décrite comme une dispersion ultrafine de charges, présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, dans un milieu polymère. Différents types de particules, de nature et de facteur de forme variés, peuvent ainsi être incorporés aux matrices polymères. Ce sont généralement des particules inorganiques, comme des charges minérales. Parmi les charges inorganiques utilisées, le carbonate de calcium de taille nanométrique est déjà largement employé pour ajuster la propriété rhéologique ou d'écoulement de formulations. Néanmoins encore peu d'études ont été réalisées sur les propriétés physiques de composites à base de CCP.

L'utilisation de divers carbonates de calcium CaCO_3 utilisés comme renforts dans les matériaux composites, leur méthode de préparation et leurs propriétés physiques et chimiques. Dans le deuxième chapitre, les généralités des composés de la matrice polymère, leur classification, leurs techniques, détaillées avec quelques concepts sur les traitements de surface des charges, les facteurs d'appariement et leurs mécanismes d'action. Une synthèse a également été fournie sur l'intégration de CaCO_3 dans de nombreux polymères, en particulier dans le propylène [2]. Le CaCO_3 est intégré dans de nombreux polymères, en particulier PP.

L'objectif de notre étude est de renforcer et d'améliorer les propriétés du PP en terme de rigidité suite à l'ajout du CaCO_3 avec des taux 5, 10 et 15%, et d'autre part, des particules d'élastomères d'EPR pour améliorer la résistance aux chocs, tout ça pour des applications données comme dans les secteurs d'automobiles et d'articles ménagers.

Ce travail comprend quatre chapitres à savoir :

Le premier chapitre, nous avons présenté une recherche bibliographique sur les polymères en général, dans laquelle nous avons examiné (définition, élaboration des polymères, types, formulation, classification, applications, les avantages et les inconvénients des polymères...), puis on a pris le polypropylène comme model et matrice des différents composites élaborés dans notre étude.

Deuxième chapitre, consacré aux composites à charge particulaires à base de carbonate de calcium CaCO_3

Troisième chapitre traite d'une façon détaillé les matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation ; consacré aux différents résultats trouvés avec des discussions.

Quatrième chapitre consacré aux différents résultats trouvés et à leurs interprétations.

Référence bibliographique

[1].MOHELLEBI M, «Influence de la charge sur le comportement mécanique du polypropylène», Mémoire Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (Algérie), 1, 2016.

[2].LAMURE A, « Propriétés physico-chimiques et usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co- rayage », Thèse doctora, Université de Toulouse (France).3, 2008.

[3].MESSAI F, « Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique / carbonate de calcium », Mémoire Magister, Université Setif -1, Algérie, 3 ,2015.

CHAPITRE I

Généralisation sur les polymères

I.1. Historiques des polymères

Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1832 par Jöns Jacob Berzelius, En 1835, le français Henri Victor Regnault prépare du chlorure de vinyle à partir du dichlore et d'éthylène. Il observe que ce produit en ampoule scellée, se transforme progressivement en une poudre blanche, non cristalline, qu'il n'identifie pas encore comme étant du PVC. En 1863, un imprimeur américain John Wesley Hyatt et son frère, sont attirés par un concours doté de 10 000 dollars dont le but est de trouver une substance pour remplacer l'ivoire dans la fabrication des boules de billard. Après plusieurs années de tâtonnement, les frères Hyatt inventent le celluloïd en 1870, matière plastique issue d'un mélange à chaud de nitrocellulose et de camphre, plastifiant de la nitrocellulose. En 1897, apparaît la corne artificielle ou galalithe, un mélange caséine – formol [1].

Le premier polymère entièrement synthétisé date de 1907 ; Il est réalisé par Hendrick Baekeland. Cette résine urée-formol est baptisée bakélite. Elle bouleverse alors l'environnement domestique puisqu'on la rencontre dans la poignée de fer à repasser, les coques de téléphone. Puis apparaissent successivement en 1928, le plexiglas, une idée de l'allemand Otto Röhrner, en 1931 le PVC et le polystyrène (PS), en 1935 le polyéthylène (PE) et en 1937 le nylon.[2]. Il faut attendre la fin de la seconde guerre mondiale pour que l'essor des matériaux polymères devienne considérable grâce aux travaux d'Hermann Staudinger, le père de la chimie des macromolécules, de Carothers, puis de Ziegler et Natta Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires. C'est également à cette époque que la pétrochimie prend la relève de la carbochimie dans la production des polymères. En 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Aujourd'hui les matériaux polymères se trouvent dans tous les domaines, où ils se substituent aux matériaux usuels des céramistes et des métallurgistes [2].

I.2. Définitions

I.2.1. Polymères

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, de masse molaire très élevée formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères.

I.2.2. Monomère

Molécules de base qui réagit par des réactions dites de polymérisation. Le monomère peut être un composé organique instauré, un composé organique comportant un ou plusieurs fonctions réactives [3].

I.3. Elaboration des polymères

Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes des petites molécules, appelées molécules de monomère, molécules monomères ou plus simplement monomères [4].

I.4. Formulation

Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

- **stabilisants** : le polymère « pur » est fragile. Il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, radiations ionisantes, actions mécaniques lors de la transformation, etc.) des réactions de dégradation, qui se traduisent par une modification de la structure chimique (oxydation) et/ou une diminution de la masse molaire, et entraînent une altération des propriétés physiques. L'emploi de stabilisants permet de limiter ces phénomènes ;
- **additifs pour faciliter la transformation** : lubrifiants, agents de démoulage, etc. ;
- **colorants** : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone) ;
- **plastifiants** : pour rendre le matériau plus souple ;
- **charges (carbonate de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre)** : l'objectif peut être une réduction du coût, mais on cherche en général une amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité) ;

- **renforcement au choc** : nodules de caoutchouc ;
- **additifs anti-combustion**, etc

I.5. La classification des polymères

Il est possible de classer les polymères selon différents critères :

I.5.1. Selon l'origine

On peut classer les polymères en trois groupes :

- **les polymères naturels** : cellulose, caoutchouc naturel, etc.
- **les polymères synthétiques** : produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [5].

I.5.2. Selon leur nature chimique

On distingue

- **Polymères minéraux** : ils sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps Simple comme le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides poly phosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles.
- **Polymères organiques** : c'est la classe la plus riche, ils constituent la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyvinylyles, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes.
- **Polymères mixtes** : sont doués de propriétés intéressantes dont la résistance thermique est de (300- 350 ° C) [6].

I.5.3. Selon l'architecture macromoléculaire

Selon Tomalia [8] les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

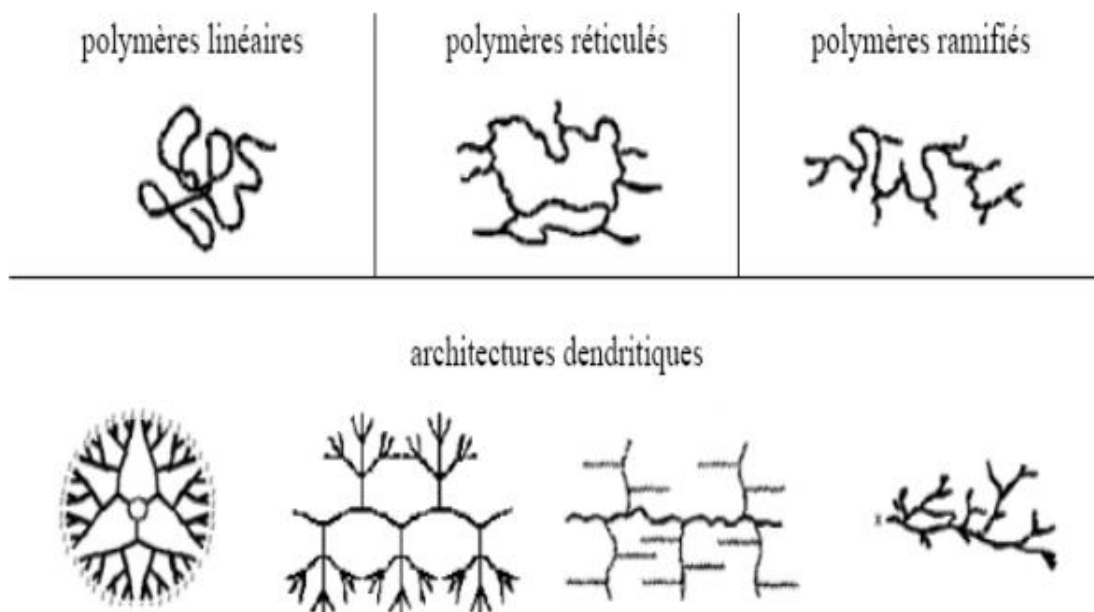


Figure I.1 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia[8]

- **Les polymères d'architecture linéaire** : sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne « vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).
- **Les architectures ramifiées** : découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques [7].

-L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, **les polymères réticulés** ou « crosslinked polymers ». Paul Flory [9] a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

I.5.4.Selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types: [10]

- **Les thermoplastiques** : Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur.

Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme, Exemples de thermoplastiques :



Figure I.2: Plaques de thermoplastique Thermoplastique et Quelques produit [11]

- **Les polymères thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé.



Figure I.3 : Quelques objets thermodurcissables [11]

- Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires. On introduit dans l'élastomère au cours de la vulcanisation du soufre, du carbone et différents agents chimiques. Différentes formulations permettent de produire des caoutchoucs de synthèse en vue d'utilisations spécifiques. Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, dessemelles de chaussures ou des pneus [11].



Figure I.4 : Quelques objets des élastomères [11]

I.5.5. Selon la structure des chaînes

a) Polymères linéaires ou mono dimensionnels

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes, Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

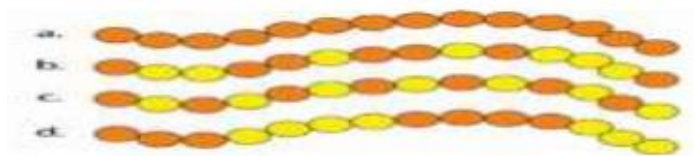


Figure I.5. Différents exemples de polymères linéaires. **a)** homopolymère, **b)** polymère statistique, **c)** copolymère alterné, **d)** copolymère séquencé

a) Polymères ramifiés

Des chaînes homos polymériques ou Co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. Il existe des polymères et copolymères greffés représentés en figure en bas.

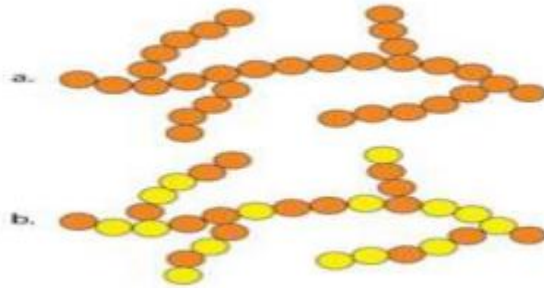


Figure I.6 : (a) Homopolymère ramifié ; (b) copolymère ramifié

b) Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (polymère tridimensionnel dur, non fusible et non soluble) ; représentés de la façon suivant

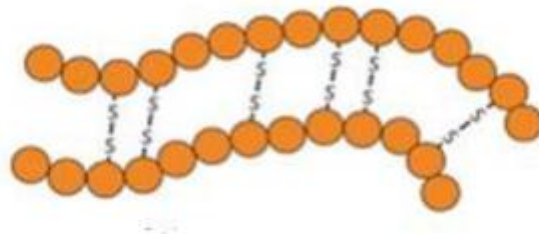


Figure I.7. Polymère réticulé avec un pont di-sulfure reliant deux chaînes [12]

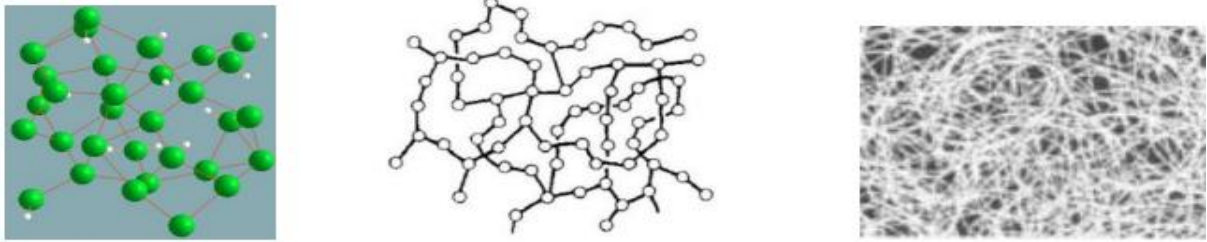
I.6. Les type de polymères

A l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou cristalline.

1) Polymère amorphe

Le mot amorphe dérive du mot grecque qui signifie sans forme. Un polymère est caractérisé, donc, par un arrangement sans forme, désordonné et irrégulier de ses unités constitutives. Les

forces intermoléculaires ne sont pas les mêmes, pas plus que les distances entre unités constitutives.



Structure amorphe polymère amorphe

Figure I.8 : la structure amorphe et les polymères amorphes

Dans un polymère amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. Cependant, il peut se produire quatre catégories de mouvements moléculaires :

- ❖ Une translation de molécules entières qui permet l'écoulement.
- ❖ Une flexion et une torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone qui conduisent à l'élasticité du matériau (Force de rappel).
- ❖ Un mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
- ❖ Une vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Cependant et contrairement à la structure cristalline, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe [12].

2) Polymère cristallin

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué. Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente [13].

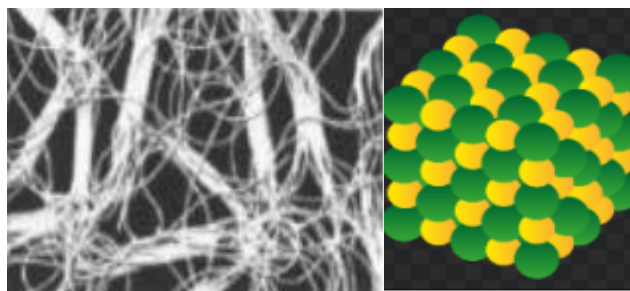


Figure I.9 : Présentation du polymère cristallin

I.7. Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau I.01).

Tableau I.01:Les domaines d'application des polymères [14]

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie.
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.

Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés. piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à ceufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires...; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

I.8. Les avantages et les inconvénients des polymères

Les avantages :

- ✓ Basse densité
- ✓ En faisant des atomes de carbone, on peut une variété infinie de matière plastique
- ✓ Généralement inertes
- ✓ Facilité de mise en forme et de moulage
- ✓ Bon isolant thermique

Les inconvénients

- ✓ Détérioration par UV
- ✓ Sensible à la température
- ✓ Mou (bas module d'élasticité)
- ✓ Susceptible au feu
- ✓ Matière première limitée [15]

I.9. Exemples de monomères et des polymères correspondants

Tableau I.02 : des monomères et des polymères correspondants [16]

éthylène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$
tétrafluoroéthylène	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n-$
propylène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polypropylène (PP) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
chlorure de vinyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polychlorure de vinyle (PVC) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
styrène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polystyrène (PS) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
acrylonitrile	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polyacrylonitrile (PAN) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
méthacrylate de méthyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{ }{\text{C}}}$	polyméthacrylate de méthyle (PMMA) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{ }{\text{C}}})_n-$

I.10. Intérêt des polymères dans notre vie

- Leur grande disponibilité et l'infinité de structures polymériques possibles ;
- Leur faible intensité, qui les rend bien plus légers que d'autres matériaux ;
- Leur facilité de traitement et leur faible consommation d'énergie ;
- Leur coût réduit et, le plus important,
- Leur ample spectre de propriétés spécifiques : conducteurs et isolants, transparents et opaques, souples et rigides, imperméables et perméables, avec dans certains cas une résistance similaire à celle des métaux [17].

I.11. Le polypropylène

I.11.1. Définition de polypropylène (PP)

Les polypropylènes sont des matériaux polymères thermoplastiques semi-cristallins. Les polypropylènes sont obtenus par polymérisation du propylène (conduisant aux homopolymères) ou par copolymérisation du propylène avec de l'éthylène (conduisant aux copolymères), à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques de type Ziegler-natta, à une pression modérée de 1 à 5 Mpa et une température de 50 à 110 C. Le polypropylène est formé de chaînes linéaires constituées des motifs propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) (le monomère) répétés par la polymérisation [18].



Figure I.10 : présentation de polypropylène [18]

Il existe deux familles de PP

- **Les homopolymères** : le même motif chimique se répète à l'infini:

A.A.A.A.A.A

- **Les copolymères** : qui est un mélange de deux produits différents

A.B.A.B.A.B

I.11.2 Structure des polypropylènes

Le polypropylène est avec un tonnage représentant 21 % du total des matières plastiques, l'un des quatre grands thermoplastiques avec le polyéthylène, le polystyrène et le poly(chlorure

de vinyle). Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds. Un homopolymère est préparé en liant chimiquement des unités toutes identiques, le propylène en l'occurrence. Un copolymère est un assemblage de plusieurs monomères, en général propylène et éthylène, suivant des proportions et des modes variables. Les compounds sont des mélanges plus ou moins complexe.

Les polypropylènes sont obtenus par polymérisation du propylène dont le groupement additionnel R est un groupement Méthyle et l'unité monomère $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (figure II.11) [19].

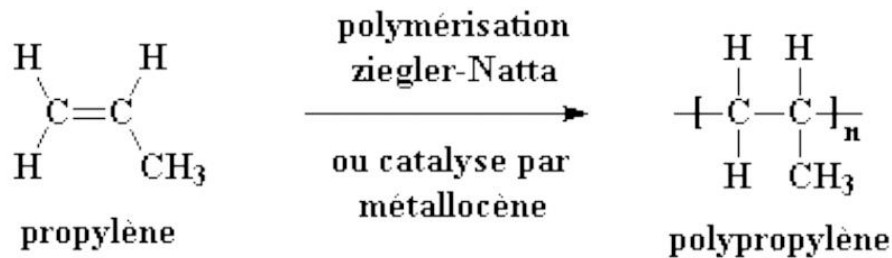


Figure I.11 : Structure générale du polypropylène

I.11.3. Cristallisation du Polypropylène

Le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin. Sa morphologie se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe, cela est montré sur (la figure II.2.3.) Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [20].

Les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir cristalliser lorsqu'ils se trouvent à des températures entre leur température de transition vitreuse T_g et leur température de fusion T_f . Néanmoins, seul une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines, le reste constitue la zone amorphe.

Il existe trois manières différentes de faire cristalliser un polymère semi-cristallin : La cristallisation non-isotherme, la cristallisation isotherme, appelée recuit, et enfin la cristallisation induite [21], [22].

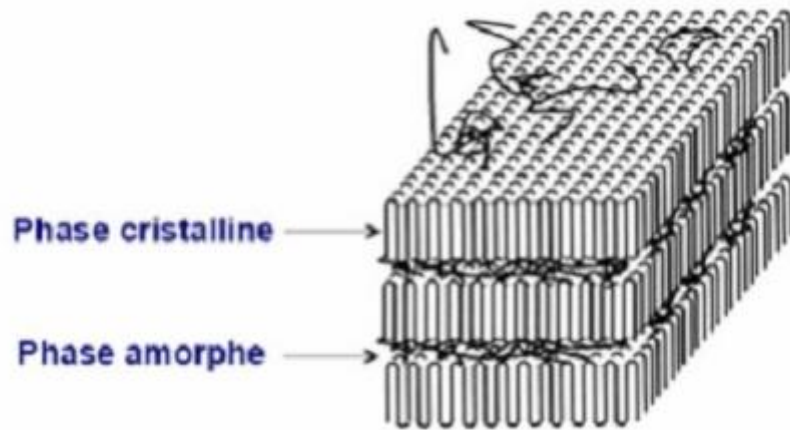


Figure I.12 : structure d'un polymère semi-cristallin [20]

I.11.4. La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes :

- Dans un premier temps, une partie des chaînes s'arrangent entre elles pour former des structures très organisées sous forme de lamelles cristallines constituées de mailles cubiques, orthorhombiques et hexagonales. Ces premiers arrangements constituent des germes de cristallisation.
- Les lamelles formées au cours de l'étape précédente croissent à partir du germe de manière radiale pour former à l'échelle supérieure une structure tri dimensionnelle : le sphérolite. Un échantillon de polymère semi-cristallin est constitué d'un nombre élevé de sphérolites. Au sein du sphérolite, la zone inter et intra-lamellaire est généralement constituée de phase amorphe.
- Dans un polymère semi-cristallin, les sphérolites sont contigus et leur diamètre est déterminé par le nombre de germes formés qui dépend des conditions de cristallisation. La figure présente un modèle de sphérolite avec une vision détaillée d'empilement de lamelles.

Les taux de cristallinité et la structure cristalline, en particulier la forme des sphérolites ainsi que la structure et l'organisation des lamelles de la nature du polymère (nature des chaînes), l'histoire thermique et les conditions de cristallisation [23].

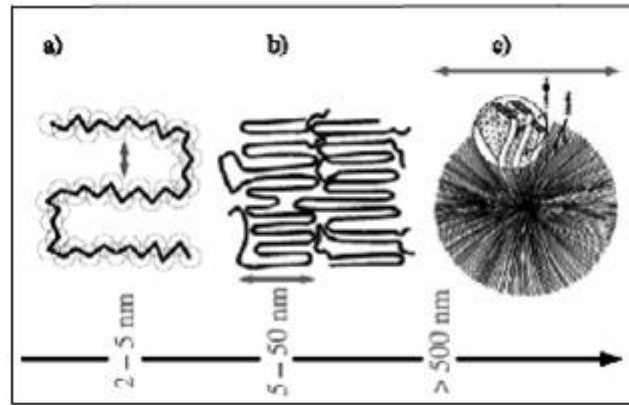


Figure I.13 : Illustration des différentes structures composant un cristal de polymère.

a) Modèle faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphéroïdique [23]

I.11.5. Structure configurationnelle : [24]

Une macromolécule se développe dans trois directions de façon semblable. Chaque maillon peut prendre certaines configurations. On peut distinguer trois types de polymères :

- **atactique** : les motifs de répétition qui renferment des carbones asymétriques se succèdent sans ordre donné (répartition aléatoire des substituants R). Un polymère atactique ne peut pas cristalliser. En effet, pour former un réseau cristallin, une chaîne moléculaire doit avoir une forme géométrique régulière constamment reproduite de maillon en maillon.

Exemple : le polypropylène atactique (PPa), une oligomère obtenue par les procédés de polymérisation conventionnels. Il présente de faibles propriétés thermomécaniques et, par conséquent, sa production industrielle est faible ;

- **isotactique** : la répartition des substituants sur les carbones asymétriques est semblable le long de la chaîne principale. Le polymère (ou l'oligomère) possède une symétrie élevée.

Un exemple connu est celui du polypropylène isotactique, obtenu essentiellement par catalyse stéréospécifique type «Ziegler-Natta» (polymérisation coordinative). Cette polyoléfine est aussi préparée par une catalyse à base de métallocènes, avec un rendement particulièrement élevé.

Le PPI est hautement cristallisable, il en résulte un réseau hélicoïdal dense ;

- **syndiotactique** : les substituants sont répartis alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne. Ce type d'enchaînement présent, lui aussi, une symétrie importante.

Exemples : le polypropylène et le polystyrène syndiotactique, préparés à partir de catalyseurs métallocènes.

I.11.6. Caractéristiques principales :

Le polypropylène est un polymère très versatile, donc une description exhaustive de toutes ses propriétés serait trop vaste. Ici, ne seront relatées que les propriétés reliées à cette étude.

➤ Propriétés physiques

Masse volumique

La masse volumique du polypropylène $\rho = 904 \text{ kg/m}^3$, c'est le polymère industriel moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

Indice de fluidité Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (MFI), mesuré à 230 °C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée de MFI correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire. Les températures de fusion des homopolymères sont d'environ 165 °C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisés. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant [25].

➤ Propriétés mécaniques

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée c'est-à-dire plus son indice de fluidité est faible, plus sa résistance à la rupture augmente. Lors d'un essai de traction sur une éprouvette haltère, on constate d'abord un allongement qui correspond à une déformation des sphérolites, puis un blanchiment au cœur de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration intersphérolitique [25].

Les propriétés mécaniques, comme la rigidité et la ductilité sont affectées par le degré de cristallinité. Ce dernier ne dépend pas seulement de la tacticité mais aussi de son parcours thermique. Ainsi un refroidissement rapide induit une plus grande partie à figer dans un arrangement amorphe, de plus les cristaux seraient petits. Un tel matériau serait moins dur qu'un

autre ayant subi un long refroidissement. Pour cela, quand les propriétés du polypropylène sont énumérées, il faut préciser les différents grades ou parler plus de valeurs moyennes [26].

Pour le polypropylène presque totalement isotactique, les chiffres les plus marquants sont :

- + température de fusion : 174° C
- + température de transition vitreuse : -17° C
- + densité de la phase amorphe à 25°C : 0.85 g/cm³
- + densité de la phase cristalline à 25°C : 0.95 g/cm³
- + contrainte de Young moyenne : 30.7 MPa
- + module de Young moyen : 1.9 GPa
- + température de service : jusqu'à 120°C

La résistance au choc du PP homopolymère dépend du taux d'isotacticité, de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants). Elle est très variable en fonction de la température [27].

I.11.7. Comment est fabriqué le polypropylène ?

Bien qu'il ait été découvert par Ziegler il y a pas mal d'années (1954) [28] et que de nouvelles techniques de fabrication sont apparues, la recette pour obtenir du PP reste la même. Pour fabriquer du polypropylène il est nécessaire de polymériser du propylène avec un catalyseur ou un métallocène. La présence du système catalytique de Ziegler-Natta reste le plus utilisé.

Avant de lancer la polymérisation, à savoir déterminer quelle pression, quelle température et quelle concentration de réactifs choisir, il est nécessaire de définir le grade du polymère.

La fabrication du polypropylène peut s'effectuer sous divers procédés. Chacun d'eux se rassemblant autour de quelques points communs. La méthode la plus économique et la plus flexible (possibilité d'utiliser une multitude de catalyseurs) est la phase gazeuse. L'autre technologie employée par certaines industries c'est la phase liquide [28].

I.11.8. Dans quels secteurs de l'industrie le PP est-il utilisé ?

Un certain nombre de branches de l'industrie moderne utilisent les avantages mentionnés ci-dessus du polypropylène lui-même et des matériaux produits à base de celui-ci. En fait, il serait difficile de trouver et d'identifier les industries qui n'utilisent même pas un peu le potentiel de ce matériau universel, durable et sûr. Les principaux domaines d'utilisation du PP dans l'économie moderne sont les suivants :

- l'industrie alimentaire et la production d'emballages, où le polypropylène est utilisé, entre autres, pour **la production de bouteilles** , de récipients et de **bidons** , d'articles ménagers, de tapis et même de certains jouets,
- l'industrie chimique et pharmaceutique, en particulier la production de canalisations et de conduites pour le transport d'eau et de fluides chimiquement agressifs. En outre, le PP est également utilisé pour produire des récipients de laboratoire, des filtres, des accessoires médicaux et des équipements de diagnostic, des récipients jetables et des seringues,
- production de valises, conteneurs, seaux et petits réservoirs, p.ex. pour les stations d'épuration à domicile,
- l'industrie textile, y compris la production de tapis, de moquettes, de tissus, de fibres synthétiques et de certains outils,
- industrie du meuble et de la construction, p.ex. isolation de structures de bâtiments, accessoires de salle de bain, câbles dans les installations de chauffage central et de gaz, fabrication de meubles et accessoires de meubles,
- l'industrie automobile, en particulier la production de pièces de carrosserie, de pare-chocs, d'éléments de rétroviseurs, de garnitures de cockpit.

De plus, le PP est utilisé pour produire, entre autres, des palettes et des articles de transport, des piscines et petits bassins, des caissons industriels, des accessoires pour machines de production, ainsi que des articles électriques et électrotechniques [29].

I.11.9. Principaux avantages et inconvénients du PP

Les avantages :

- Propriétés proches du PE avec rigidité supérieure
- Bonne résistance à l'impact

- Résistance en température (100°C), jusqu'à 140°C en pic
- Bonne résistance chimique
- Bonne résistance à la fatigue

Les inconvénients :

- Cassant à basse température
- Perméabilité aux gaz (CO₂)
- Faible résistance aux UV
- Faible résistance à l'essence and forts oxydants
- Faible résistance au fluage
- Fort retrait [30]

I.11.10. Les limitations du polypropylène**a. Les basses températures :**

Le polypropylène est peu adapté pour des applications dans des environnements où les températures sont basses. En effet, celles-ci affecteront négativement certaines de ses propriétés, telle sa résistance au choc. Dans ce cas, le polyéthylène de masse molaire très élevée sera plus adapté et demeurera performant même dans des environnements très froids. Par exemple, le TIVAR® 88 peut tolérer des températures allant jusqu'à -200 °C (-328 °F).

b. Sensible aux UV :

L'exposition aux rayons UV est une contrainte qui se doit d'être prise en considération, particulièrement lorsque le plastique est utilisé à l'extérieur. Les propriétés mécaniques du polypropylène seront affectées négativement par une exposition prolongée. Dans ce cas, il est préférable de choisir certains types de polyéthylènes de haute densité puisqu'ils sont dotés d'une grande résistance aux rayons UV. On opte d'ailleurs souvent pour des panneaux de jeu en HDPE lors de la conception de modules dans les parcs pour enfants [30].

Références bibliographiques

- [1].AOUABDI H, « Effet du brunissage sur les propriétés mécaniques d'un PEHD2050 concentré à 2.5% de noir de carbone », Mémoire master, université Badji Mokhtar, Annaba, (Algérie), 3, 2019.
- [2]. NKONGO J, « les polymères dans l'industrie université de Douala Cameroun », Mémoire online, 33, 2005.
- [3].SLAIM EL MOKHTAR A, MOHAMED EL AMINE ARABICHE H. «Etude du comportement mécanique et détermination des paramètres limites des tubes en PVC», mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (Algérie).3, 2019.
- [4].MERCIER J.P. et E. MARECHAL, Traité des Matériaux, vol. 13, Chimie des Polymères, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 30 ,1993.
- [5]. KHALIFA F, «Elaboration et Caractérisation d'un Composite à Base d'Amidon /Charge Naturelle», Mémoire de master, Université Mohamed Khider ,Biskra ,(Algérie),10, 2019.
- [6].ANNAB F. ZDIRA K, « Etude de la polymérisation cationique et modification du 4-vinyle chlorure de benzyle », mémoire de master, université Larbi Ben M' Hidi, Oum El Bouaghi (Algérie), 23,2015.
- [7]. FRANCOIS J ; «Homopolymerisation et copolymerisation catalyse de metaux de transition », Thèse de Doctorat , Université Louis Pasteur Strasbourg I,66, 2002.
- [8]. TOMALIA D A, FRECHET J. M .J.Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, 55, 2001.
- [9].FLORY P J. Principles of Polymer Chemistry; Ithaca, NY: Cornell University Press, 12, 1953.
- [10].AIT-ZOURA A. CHIKBOUNI S, « Modélisation de l'influence d'une charge minérale et d'un cycle de recyclage sur la diffusion de l'irganox 1076 dans un emballage alimentaire à base de polyéthylène haute densité», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (Algérie), 67, 2017.
- [11].JTHRI S, TEKLAL L, « caractérisation d'une géomembrane soudée utiliser pour l'étanchéité d'une station d'épuration des eaux usées», mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De TiziOuzou, Algérie , 34, 2016.

[12].AUZIAS F, BONNEL A, Pot D, Evolution des ciments dentaires : du ciment aux orthophosphates au ciment à l'ionomère de verre. Encycl .Med . Chir . (Paris–France), Odontologie , 23065 K10 ,14 ,(1989).

[13]. DERARDJA A, « propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères », Cours destiné aux étudiants de Master 1 Génie des matériaux, Université Batna 2, (Algérie) 2, 2020.

[14].ADAIKA A, « Elaboration et caractérisation des nouvelles formulations à base de PVC et déterminer leurs compositions », Mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 9,2022.

[15]. BOEHM-COURJAULT E, DR GUIDOUM A, GC 1ère année 2012-2013 https://www.epfl.ch/labs/lmc/wp-content/uploads/2018/06/POLYMERES_EBC.pdf

[16]. Yue Zhao, Cours chimie des polymères, Forces intermoléculaires dans les polymères, Université de SHERBROOKE, 463, 2008.

[17]. THIERRY H, Matériaux polymères- architecture macromoléculaire, Article, 20, 2016.

[18]. DUVAL C. Polypropylène PP. Technique de l'ingénieur, Article, AM3320 (2004)

[19].BOUTARA Y, « Comportement mécanique en traction et au choc d'un polymère PP » Université badji Mokhtar, Annaba,(Algérie),34,2011.

[20].NATTA G, “StereospezifischeKatalysenundisotaktischepolymerAngwandteChimie,” International Edition, vol. 68, 401, 1956.

[21].BASSET D C, and OLLEYR H, “On the lamellar morphology of isotactic polypropylene ”sphérolites. Polymer, vol. 25, 1984.

[22].HOFFMAN J D. DAVIES G T, and LAURITZEN J, “The rate of crystallization of linear polymers with chain folding,” , vol. 3,530, 1976.

[23].VETTOREL T. Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg, (2005).

[24].Techno- science, net ,<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Tacticite.html>

[25].DUVAL C, “Polypropylène” Techniques de l’Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3, 320.2007.

[26].SINNOTR K, COULSON and RICHARDSON’S, “Chemical Engineering”, Vol. 6, Butterworth-Heineman, Oxford, 301, 2000

[27].PIERRE J, Mercier Ernest maréchal, « Chimie des Polymères » ,Vol.13,chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,1993

[28].BRUGGEMAN P J,KUSHNER M J,LOCKE B R ,GARDENIERSJ.G.E ,GRAHAM W G, GRAVES B D. et al., “Plasma-Liquid Interactions: A review and Roadmap”, Plasma Sources Science and Technologies, 25, 2016, 053002 ;

[29].Fabrication de produits chimiques de spécialité
<https://www.products.pcc.eu/fr/blog/polypropylene-proprietes-application-et-tout-ce-que-vous-devez-savoir-a-ce-sujet/>

[30].Plastiques de performance <https://blogue.polyalto.com/les-avantages-et-les-applications-du-polypropyl%C3%A8ne>

CHAPITRE II :
Composite à charge
particulaire

II.1. Historique

Les matériaux composites sont vieux comme le monde, il y a plus de 4000 ans, les artisans de l'ancienne l'Egypte savaient améliorer les performances des briques fraîchement préparées plusieurs matériaux naturels comme les os (mélange complexe de cellulose et de phosphate de calcium), le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) le corps humain peuvent être considérés comme des matériaux composites. Depuis plus de 4 décades, les bateaux de plaisance sont fabriqués à l'aide de matériaux composites, et le développement actuel de ces matériaux à matrice organique et à renfort fibreux constitue un événement important dans l'histoire récente des matériaux, une gamme croissante de fibres et de résines est utilisée par l'industrie que ce soit dans l'automobile, dans l'aérospatiale, dans l'industrie navale ou en robotique etc... [1].

II.2. Définition des matériaux composites

Les matériaux composites sont des matériaux à très hautes performances mécaniques, qui peuvent être façonnés à volonté au gré du concepteur, de manière à obtenir les propriétés souhaitées en faisant un choix approprié des constituants. Ainsi, la possibilité de façonner à la carte les matériaux composites modifie considérablement l'approche conventionnelle du dimensionnement des structures habituellement utilisée pour les matériaux traditionnels. Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de hautes technologies [2].

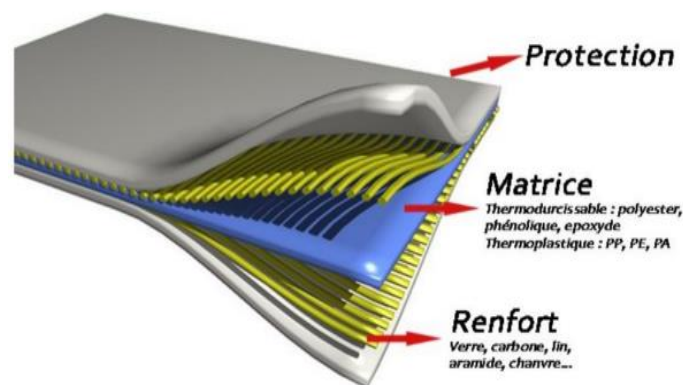


Figure II.1.1: matériaux composites [2]

II.3. Caractéristiques et propriétés des matériaux

Comment choisir un matériau pour fabriquer un objet?

Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue est appelée la matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant ‘Ces propriétés dépendent de beaucoup de facteurs qui résultent:

- ❖ des propriétés, de la nature, et de la quantité des constituants,
- ❖ de leur distribution géométrique,
- ❖ de leurs interactions, etc [3].

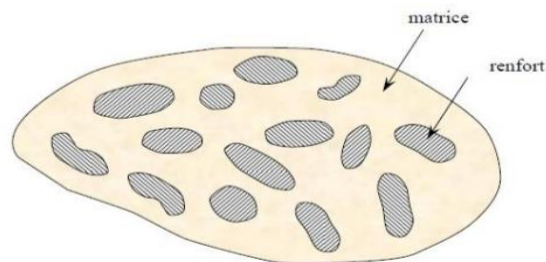


Figure II.1.2:Matériau composite

Tableau II.01:Exemples de matériaux composites, pris au sens large. [3]

Type de composite	Constituants	Domaines d’application
<p>1. Composites à matrice Organique</p> <p>Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibres Toiles enduites Matériaux d’étanchéité Pneumatiques Stratifiés Plastiques renforcés</p>	<p>Résine/ charges / fibres Cellulosiques Résine/ copeaux de bois Résines/ fibres de bois Résines souples /tissus Elastomères/ bitume /textiles Caoutchouc / toile/ acier Résine / charges / fibres de verre, de carbone, etc. Résines / microsphères</p>	<p>Imprimerie, emballage, etc. Menuiserie Bâtiment Sports, bâtiment Toiture, terrasse, etc. Automobile Domaines multiple</p>

<p>2. Composites à matrice Minérale</p> <p>Béton Composite carbone – carbone Composite céramique</p>	<p>Ciment /sable /granulats</p> <p>Carbone / fibres de carbone</p> <p>Céramique / fibres céramiques</p>	<p>Génie civil</p> <p>Aviation, espace, sports, biomédecine, etc</p> <p>Pièces thempmécaniques</p>
<p>3. Composites à matrice Métallique</p>	<p>Aluminium / fibres de bore</p> <p>Aluminium / fibres de carbone</p>	<p>Espace</p>
<p>4. Sandwiches Peaux Ames</p>	<p>Métaux, stratifiés, etc.</p> <p>Mousses, Nids d’abeilles, Balse, Plastiques renforcés, etc.</p>	<p>Domaines multiples</p>

II.4.Types des composites

Il s'agit de deux types des composites

II.4.1.Composites à grande diffusion:

Les matériaux composites à grande diffusion offrent des avantages essentiels, qui sont : optimisation des coûts par diminution des prix de revient, sa composition de polyester avec des fibres de verre longues ou courtes (sous forme de mat ou tissu) et la simplicité du principe d'élaboration des matériaux (moulage par contact, SMC et injection).

II.4.2.Hautes performances:

Les matériaux composites à hautes performances sont utilisés dans le domaine d'aéronautique où le besoin d'une grande performance déduite des hautes valeurs ajoutées. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%. Ces composites sont élaborés par les beaucoup de procédés encore manuels -drapage autoclave, enroulement filamentaire , RTM [4].

II.5. Classification des Matériaux Composite

Les composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou suivant la nature des composants.

II.5.1. Classification suivant la forme du constituant

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes: les matériaux composites à particules et les matériaux composites à fibres [5].

a) Composites à fibre:

Un matériau composite se dit "composite à fibres" si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes, etc. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan.

b) Composites à particules:

Un matériau composite se dit à "particules" lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, réduction du prix sans diminution des caractéristiques etc.

c) Composites à renforts de paillettes:

Les paillettes ont une dimension très faible. La dispersion de ces « particules minces » est généralement aléatoire. Cependant, les paillettes peuvent être rangées parallèlement l'une à l'autre pour avoir des propriétés plus uniformes dans le plan.

d) Composites stratifiés:

Un stratifié se compose d'au moins deux couches minces de matériau. Les couches peuvent être constituées de différents matériaux monolithiques comme dans les métaux plaqués ou de

même matériau composite empilé selon différentes orientations comme pour des stratifiés composites à renforts de fibre longues. Ce dernier devient une classe hybride des composites comportant à la fois le composite à renfort de fibres et la technique de stratification.

II.5.2. Classification suivant la nature des constituants

Les composites sont classés en trois catégories, selon la nature de la matrice

a) Composites à matrice organique (résine, charges) avec des fibres

- Minérales (verre, carbone);
- Organiques (Kevlar, polyamides);
- Métalliques (bore, aluminium).

Avec une température limite d'utilisation qui varie entre 200 et 300° C.

b) Composites à matrice métallique (alliages légers et ultras légers de l'aluminium de magnésium, de titane) avec des fibres

- Minérales (carbone, carbure de silicium (sic));
- Métalliques (bore);
- Métallo-minérales (fibre de bore revêtu de carbure de silicium) ;

c) Composites à matrice minérale (céramique), avec des:

- Fibres métalliques (bore)
- Particules métalliques (cermets)
- Particules minérales (carbures, nitrures)

Avec une température d'utilisation de 1000° C [6].

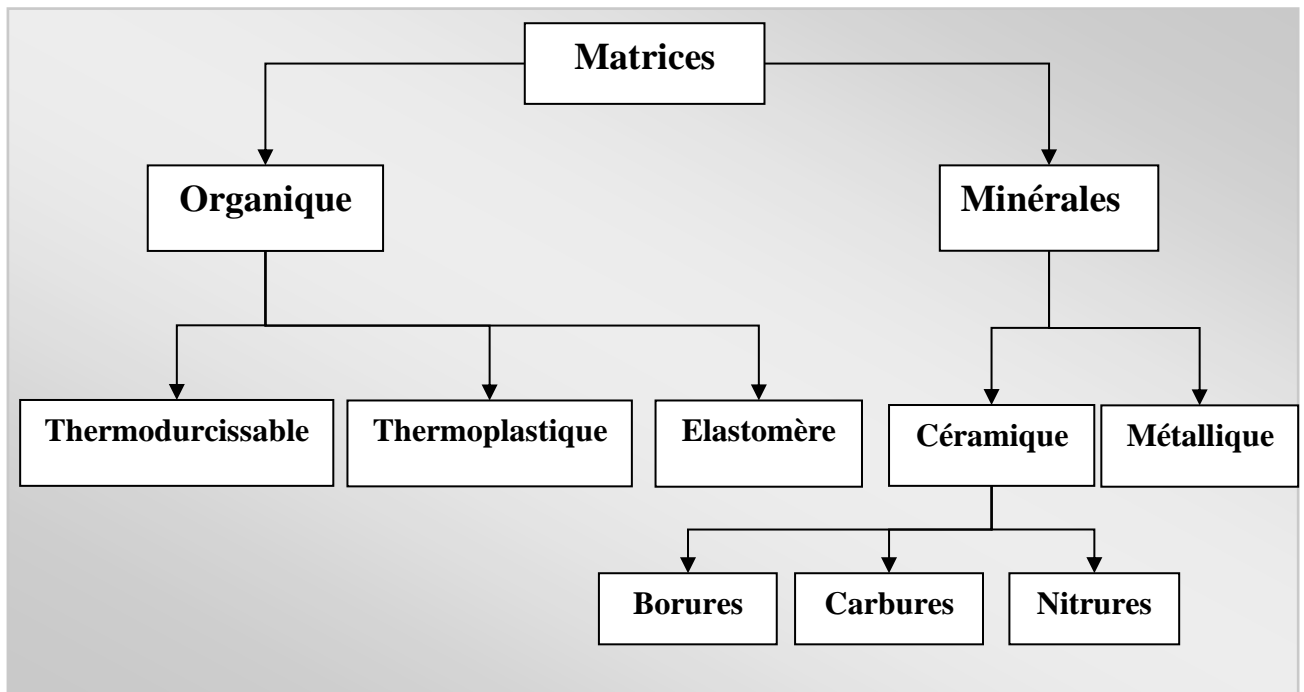
II.6. L'intérêt des matériaux composites

- Un des grands atouts des composites est que les propriétés sont ajustables en fonction des paramètres de conception tels que la nature, le taux, l'orientation et l'architecture des fibres, l'agencement des plis et la nature de la matrice.

- Le matériau composite peut être isolant ou conducteur électrique et/ou thermique, avoir un coefficient de dilatation thermique spécifique à l'application visée, être optimisé pour l'absorption d'énergie (impact, acoustique).
- Il peut prendre des géométries complexes et/ou avoir de grandes dimensions et intégrer de nombreuses fonctionnalités (inserts, éléments décoratifs, protection, ...). Il trouve des applications dans les domaines "lowcost" comme "hightech" [7].

II.7. Les Matrices

La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres, La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure (II.1.3) [8].



FigureII.3:Différentes familles de matrice

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques [9].

II.8.les différent types de matrice

Les matrices métalliques (le CMM)

L'imprégnation de renforts par un alliage liquide étant une opération techniquement délicate, en pratique seuls les alliages d'aluminium sont utilisés dans ce type de technique, associés à des fibres ou particules de graphite ou de céramiques. Ils sont faciles à mettre en œuvre car leur température de fusion est relativement basse. Le compromis obtenu entre la ténacité de la matrice métallique et la rigidité des renforts donne au composite des caractéristiques mécaniques intéressantes par rapport à l'alliage seul, surtout au-dessus de 200 °C. Leur coût de mise en œuvre élevé réserve les composites à matrice métallique aux applications aéronautiques et spatiales [10].

Les matrices céramiques (Le CMC):

Des composites à matrices céramiques peuvent être obtenus par imprégnation de préformés de fibres (métaux, verres, aramides, carbone, céramique) soit par des suspensions liquides, ensuite frittées en température sous haute pression, soit par des gaz réactifs permettant un dépôt entre les fibres (notamment pour les composites carbone-carbone) [10].



FigureII.4:Les matrices céramiques (Le CMC)

Matrices organiques des CMO

Les matrices en polymère de synthèse sont les plus couramment rencontrées dans les composites de grande diffusion. Associées à des fibres de verre, d'aramide ou de carbone, elles ont un faible module et une faible résistance à la traction, mais se prêtent facilement à l'imprégnation des renforts pour leur fabrication. La structure des thermoplastiques (TP) se présente sous forme de chaînes linéaires, ils ont besoin d'être chauffés pour les mettre en forme. Le refroidissement par contre permet de les fixer (les chaînes se bloquent). Pour le cas des thermoplastiques (TP) l'opération est réversible. La structure des thermodurcissables (TD) possède la forme d'un réseau tridimensionnel, le durcir dans ce cas est définitive, la transformation est donc irréversible matrice [10].



Figure II.5: Quelques applications des CMO "haute performance": (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane, (c) des skis de compétition (image de Thomas Grollier). [10]

Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaîne linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (Van der Waals ou hydrogène). Il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Elles ont des faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. [11] Les matrices thermoplastiques les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène donc ce sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans les meubles, emballage, la construction [12].

Les thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant [13].

Les thermodurcissables se solidifient de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Ils ne peuvent pas être remodelés plus tard par un nouveau chauffage. Les thermodurcissables sont

habituellement des polymères tridimensionnels dans lesquels le taux de réticulation entre les chaînes est très important une fois qu'ils sont durcis par la chaleur. Les réticulations restreignent les mouvements des chaînes et mènent à un matériau rigide, solide et résistant. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie automobile et les constructions. Ils servent également créer des jouets, des vernis, des coques de bateau et des colles [13].

II.9. Les renforts :

II.9.1. Définition du renfort

Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques) [14]

II.9.2 Différents types de renfort :

Les matériaux de renfort les plus couramment utilisés se présentent sous forme de fibres ou de formes dérivées, et la fraction volumique des matériaux composites est généralement comprise entre 0,3 et 0,7. Il existe de nombreuses formes commerciales de matériaux renforcés de fibres.

- Sous forme de mèche (fils, mandrins, etc.) : la mèche est un ensemble de fils de base parallèles sans torsion.
- Forme du tissu (taffetas, toile, serge, etc.) :
- Le tissu est entrelacé verticalement de mèches.
- Le poids du tissu mèche peut atteindre 800g/m².
- Sous forme de mats (lignes de découpe, lignes continues) : Les mats sont des mats découpés ou à lignes continues avec un agent d'encollage plastique, aggloméré par un adhésif qui a une solubilité rapide ou lente dans la résine [14].

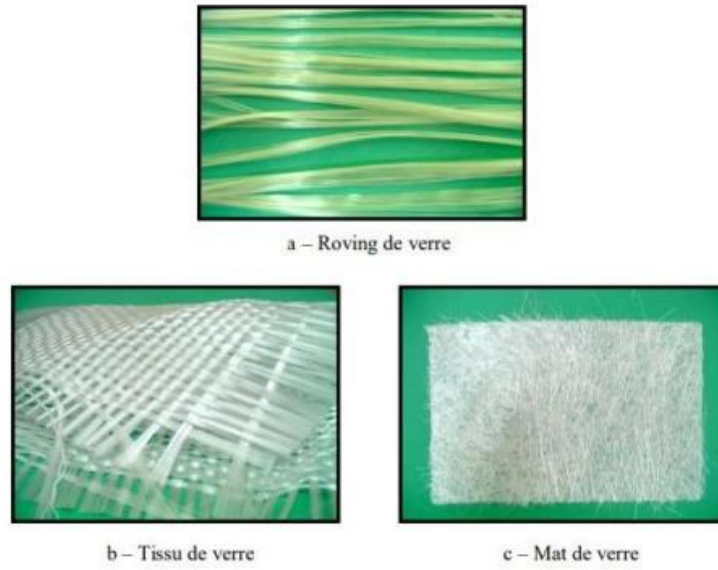


Figure II.6:différents types de fibres de verre

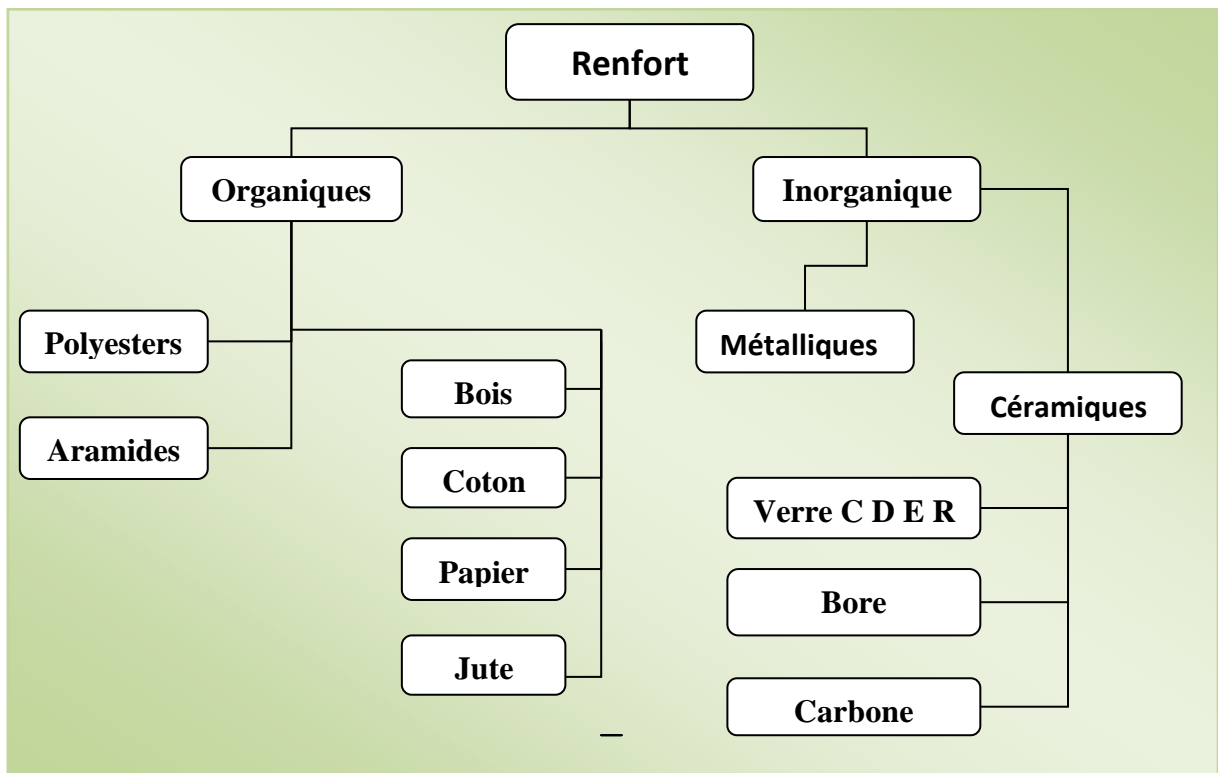


Figure II.7:Différente natures de renforts [14]

II.9.3. Forme de renfort

Les renforts fibres se présentent sous diverses formes commerciales;

- **La forme linéique** : files, mèches.
- **La forme surfacique** : tissu morts.
- **La forme multidirectionnelle** : Tresses, tissus complexes (3D 4D) [15].

II.9.4. Les structures des renforts

Le renfort peut se présenter suivant deux structures distinctes:

- a) **Les structures aléatoires.**
- b) **Les structures orientées.**

La structure du renfort est l'élément le plus déterminant du degré d'anisotropie du matériau composite [16].

a) Les structures aléatoires

Les structures aléatoires sont réalisées à partir de fibres coupées ou broyées. Ces fibres sont dispersées de façon aléatoire et maintenues par un liant soluble afin d'obtenir un mat à fibres courtes. Ce type de renfort est utilisé lorsqu'on recherche une bonne résistance à la compression. (**Figure II.8**).

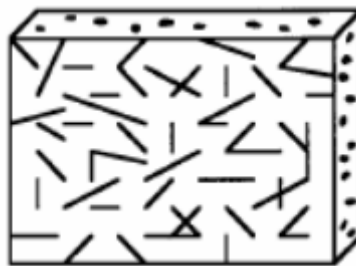


Figure II.8: structure aléatoire des fibres

b) Les structures orientées

Les structures orientées se divisent en deux catégories :

- ✓ **Les structures unidirectionnelles (UD)** : Dans ces structures, les fibres sont orientées dans une même direction qui sera la direction principale de sollicitation

(Figure II.9). Certaines propriétés physiques, telles que les conductivités électrique et thermique, d'un pli unidirectionnel sont plus grandes dans un sens que dans l'autre.

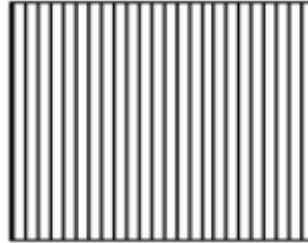
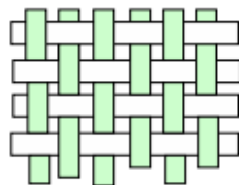
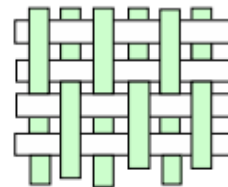


Figure II.9: structures unidirectionnelles (UD)

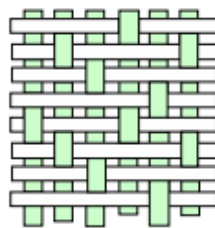
- ✓ **Les structures tissées :** Elles sont généralement obtenues par tissage (bi ou tri directionnel) ou par superposition de nappes unidirectionnelles. Les tissus diffèrent parable mode d'entrecroisement des fibres appelé armure. On distingue le satin, la serge et le taffetas, (représente par la figure II.10) Le satin est surtout employé lorsqu'on souhaite obtenir une grande résistance mécanique, le taffetas et la serge sont les plus couramment utilisés [17].



a) Taffetas



b) Serge



c)Satin

Figure II.10: Les principaux types d'armures utilisés pour le tissage des tissus

Comme un tissu est difficilement déformable sur une surface gauche, on réalise également pour des utilisations spécifiques de l'armure bi ou tridimensionnelle. Le

renfort se présente sous forme de filaments de longueur plus ou moins grande, dont les qualités recherchées sont les suivantes :

- Bonnes caractéristiques mécaniques ;
- Légèreté, résistance thermique, compatibilité avec les résines ;
- Adaptabilité aux procédés de mise en œuvre ;
- Faible prix [17].

II.10. Les avantages du renforcement

- la résistance, la ductilité et la déformation d'un béton renforcé sont plus élevées,
- la flexibilité des composites permet de confiner des colonnes de différentes géométries,
- Le poids de l'élément renforcé par les composites est peu modifié, vu la légèreté des composites
- L'enveloppe de composites ne modifie pas l'apparence des colonnes ou des structures.
- Certaines composites résistent très bien aux variations de température, aux cycles de gel dégel et à l'humidité [18].

II.11. les additifs :

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et intervient comme :

▪ **lubrifiants et agent de démoulage :**

Leur principale objectif est de faciliter le façonnage des résines et de diminuer leur adhérence aux moules et aux mandrins.

▪ **pigments et colorants :**

Se présentant sous formes de poudres ou de paillettes, Ils sont obtenus à partir d'oxydes ou de sels métalliques. Les colorants sont des composés organiques solubles dans un solvant adapté leur emploi est limité, du fait d'une mauvaise tenue chimique et thermique.

▪ **agent anti retrait :**

Les « low profile » et les « lowshrink » sont des produits spécifiques qu'on ajoute Pour diminuer et annuler les retraits résultant des polymérisations des résines duaux diminution des distances interatomiques du monomère initiales. Ces produits améliorent également l'écoulement de la matière dans certaines technique de moulage Ils sont des produits à base de thermoplastiques ou d'élastomères se présentant sous formes de poudre ou en solution dans des styrènes.

- **agent anti ultraviolets :**

Ils protègent les résines de l'action des rayons ultra-violets contenus dans les rayons solaires, absorbant ces rayonnements, ils évitent toute détérioration de la résine par rupture de liaison atomique ou par passage à un état excité qui favorise l'oxydation [19].

II.12. Les Charges

II.12.1. Définition de la charge

On appelle charge tout composé pulvérulent, fibreux ou en film non miscible avec le polymère et qui, ajoutée en quantité importante à celui-ci, améliore les caractéristiques mécaniques et thermomécaniques du matériau auquel il est incorporé. Ces charges peuvent apporter d'autres avantages tels que l'amélioration de l'aspect de surface, une réduction de la contraction volumique. Lorsqu'il n'y a pas d'interactions moléculaires fortes entre la matrice polymère et la charge, celle-ci est simplement incluse dans la matrice et joue le rôle de diluant, dans le cas contraire la charge peut avoir un rôle renforçant. L'influence de l'addition d'un renforcement minéral sur les propriétés des résines thermoplastiques dépend d'un grand nombre de facteurs [20].

II.12.2. Les types de charges

A) **Suivant leur nature chimique** on peut distinguer deux grandes familles de charges:

a) **Inorganiques** : dans cette catégorie, on y trouve du renfort de nature minérale ou métallique.

- ✚ **Minérales** : telles que les carbonates de calcium, les sulfates de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques [21].

La fusion puis le fibrage de divers minéraux permet de produire aussi des fibres ou des laines minérale les plus ou moins denses et stables. Il existe deux types de fibres minérales : celles qui sont directement tissées de roches (exemples : amiante, wollastonite, sépiolite) et celles qui sont artificiellement produites à partir de minéraux (exemples : fibre de verre ou laine de verre produites à partir de la silice, laine de roche, fibre céramique réfractaire, fibre d'alumine). Les minéraux recherchés pour produire des fibres le sont pour leurs qualités d'inertie chimique et/ou thermique, parfois pour leurs propriétés optiques ou piézoélectriques mais d'abord pour leurs propriétés vitrifiées [22].

- ✚ **Métalliques** : qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou d'améliorer leur comportement thermique, tels que des fils d'acier, particules de carbure de silicium, fibres de carbone, alumine, bore [23].

b) Organiques: dans cette catégorie, on y trouve des renforts naturels végétaux et animaux, mais aussi synthétiques.


- ✚ **Végétal** : qui comprennent des fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok) ; des fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ramie) ; des fibres dures extraites de feuilles (sisal), de troncs (chanvre de manille), d'enveloppes de fruits (noix de coco) [24], [25].
- ✚ **Animal** : qui proviennent des poils, telle que la toison animale, et des sécrétions telle que la soie [24].
- ✚ **Synthétique** : Ces charges ont un meilleur comportement en compactations que les renforts naturels. Ces renforts synthétiques sont moins rugueux, sont continus et sont dotés de fibres bien séparées, bien orientées et ayant des sections lenticulaires uniformes comme: (kevlar, polymérique, élastodiène, vinylal, polyurée, polyuréthane, polyamide) [26].


B) Suivant leur forme : Ces charges ou renforts peuvent être de nature variable et sont présentées sous différentes formes. Comme on a pu le constater des exemples précédents, les charges peuvent être renforçantes, si l'action est bénéfique sur les propriétés entre autre mécanique du matériau obtenu, ou inerte si l'effet se restreint, uniquement, au le coût de revient. On peut adopter cette répartition pour illustrer cela.

b) Charges Particulaires

Renforçantes

Elles sont constituées de très fines particules (sphères, écailles, paillettes, ...) qui, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice, permettent de répartir les contraintes dans la masse du composite. Dans ce type de charge, les plus utilisées sont les billes de verre, creuses ou non, de diamètre compris entre 10 et 150 μm . N'étant pas poreuses, elles n'absorbent pas la matrice et permettent donc de ne pas trop faire augmenter la viscosité; elles améliorent la résistance aux contraintes de flexion et de compression, la dureté superficielle et permettent aussi de diminuer la masse volumique du mélange. Elles ont la faculté d'augmenter les propriétés électriques des matériaux, mais aussi d'améliorer la rigidité mécanique et touchent les propriétés physico-chimiques en permettant au matériau d'avoir une meilleure tenue aux agents chimiques [25].

 **Inertes** : De par leur faible coût, leur rôle essentiel est de réduire le prix de revient du matériau. Elles permettent aussi d'améliorer la mise en œuvre et certaines propriétés telles que la dureté et la résistance à la rupture. Ce type de charge regroupe surtout les matières minérales telles que : les silices, les kaolins (silicates d'aluminium hydratés), le carbonate de calcium, la craie qui permet de diminuer le prix de revient des mélanges, le talc qui confère aussi aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux acides [25] [27].

 **Renfort Fibreux** : il est utilisé uniquement pour l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux composites entre autre à matrice polymérique [24].

D'origine organique, animale ou bien végétale, ou encore des fibres minérales, toutes sont couramment utilisées car ce sont les fibres les plus disponibles. Leur structure complexe est assimilable à celle des matériaux composites renforcés par des fibrilles de cellulose disposées en hélice [27].

II.12.3. Propriétés des charges

- Dureté élevée,
- Inertie chimique,
- Indice de réfraction proche de celui des matrices résineuses,

- Opacité contrôlée par addition de pigments de dioxyde de titane.

L'augmentation du pourcentage des charges à pour effets d'améliorer les propriétés mécaniques (surtout si le taux de charges est $> 60\%$ en volume), de réduire la rétraction de polymérisation, le coefficient d'expansion thermique, le coefficient d'absorption et la solubilité hydrique .L'augmentation du pourcentage des charges et la diminution de la taille de celles-ci ont pour effets d'améliorer l'état de surface

- ce qui améliore l'esthétique et diminue l'agressivité du matériau vis-à-vis du parodonte -
et d'augmenter la résistance à l'usure du matériau [28].

II.13. Architecteurs des composites :

La réalisation des pièces en matériaux s'effectue par surface (plaque, coque) et par stratification de couches successives. La structure composite est basée sur les monocouches, appelées parfois plis, et qui se caractérisent par la forme du renfort (fibre longue, courte, tissu) ; une superposition de plis unidirectionnels, tissés ou mats forme le stratifié, « chaque empilement ayant une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié ». La désignation des stratifiés dépend de l'angle d'orientation ou de la nature des fibres, le premier type est appelé stratifié à base de fils ou des tissus et le second est appelé stratifié hybride [29].

II.14. le carbonate de calcium

II.14.1. définition de carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un élément essentiel des roches sédimentaires, et un constituant majeur du tartre qui recouvre des surfaces métalliques ou non métalliques que l'on trouve soit dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution d'origine minérale (Figure A.II.5). Selon WALHA cité dans [30], il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon l'origine de l'eau, la température, les traitements qu'elle a subis, la nature et l'état des de corrosion des tuyauteries, Il s'agit, principalement des composés suivants : CaSO_4 , SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et des sels de divers métaux. Mais c'est toujours le carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous la forme colloïdale, parce que sa solubilité est inférieure à celle des autres [30] [31].



Figure II.11 : Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation métallique (a) et non métallique (b) [30]



Figure II.12 : Le Carbonate de Calcium

II.14.2. Propriétés du carbonate de calcium :

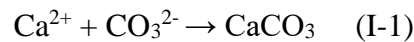
Tableau II.02. Principales propriétés du carbonate de calcium [29]

Apparence	Poudre blanche
Masse moléculaire	100,087 g/mol
Température de fusion	825°C (1098 K)
Solubilité	Insoluble (eau)
Densité	2,83 solides

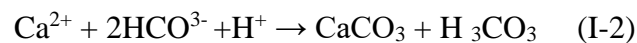
II.14.3. Procédé de fabrication de carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est composé d'un ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}), sa masse molaire est de 100 g/mole. C'est le composant principal du calcaire et de la

craie, mais également du marbre. C'est aussi le principal constituant des coquilles d'animaux marins et des escargots.

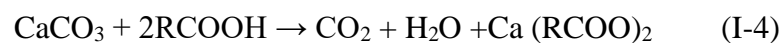
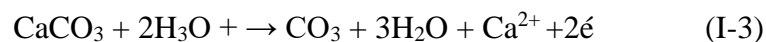


Le carbonate de calcium cristallise naturellement avec deux formes cristallines principales: l'aragonite et la calcite. L'ion bicarbonate est à la base de la formation du carbonate de calcium (CaCO_3) qui est insoluble dans l'eau et est le constituant principal du calcaire :



(H_2CO_3 est l'acide carbonique) Par contre, en milieu acide, le carbonate de calcium se transforme en bicarbonate de calcium ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ou $\text{Ca}^{2+}, 2\text{HCO}_3^-$), très soluble dans l'eau.

C'est donc formellement un sel, d'une base faible ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{PK}_a = 12,6$) et d'un acide faible (H_2CO_3 - $\text{pK}_a = 6,35$), capable de réagir avec les acides pour donner des sels de calcium, de l'eau et du dioxyde de carbone, qui est à la pression atmosphérique et à température ambiante, gazeux et volatil :



À partir de 800°C , il se produit une réaction de décomposition fortement endothermique:



La chaux vive CaO , qui fait l'objet d'une importante industrie. C'est d'ailleurs pour cette réaction que le carbonate de calcium porte, dans certaines industries, le nom de carbonate de chaux, qui était l'ancien nom avant que le calcium ne soit isolé [32].

II.14.4. Utilisation du carbonate de calcium dans les polyoléfines

La présence du carbonate de calcium dans les polyoléfines modifie évidemment à la fois les conditions de mise en œuvre des mélanges, les propriétés mécaniques et physico-chimiques, ceci est vrai quel que soit le mode de transformation considéré ou la nature du polymère de base. La raison principale des modifications de mise en œuvre dues à la présence de charge tient aux caractéristiques thermiques différentes des polymères et du carbonate de calcium. Il en résulte des échanges thermiques accélérés, en particulier un refroidissement plus rapide des

objets fini, ainsi il est possible de réduire le temps de refroidissement, qui permet un gain sur le temps de cycle qui se traduit par des cadences de production [33].

II.14.5. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium

1) Polymorphisme du carbonate de calcium

Le polymorphisme est l'aptitude d'un composé chimique à adopter différentes structures internes en réponse à des conditions de température et / ou pression différentes ou des impuretés présentes dans le milieu [34].

Le contexte pour bien comprendre les aspects pratiques du comportement de CaCO_3 dans les systèmes d'eau potable, il est important de commencer par examiner la chimie de la formation et de la dissolution de CaCO_3 . Les cristaux de CaCO_3 sont constitués d'ions de réseau Ca^{2+} et CO_3^{2-} , qui sont tous deux omniprésents dans les systèmes aquatiques naturels [35].

Le carbonate de calcium existe sous six formes, trois formes polymorphes cristallines anhydres, la calcite, l'aragonite et la vaterite et trois formes hydratées, le carbonate de calcium amorphe (ACC) le carbonate de calcium monohydraté (MCC) et le carbonate de calcium hexahydraté (CCH) [36].

2) Formes anhydres

➤ Calcite

C'est une variété cristalline de carbonate de calcium la plus stable à température et pression ambiante [37]. Elle précipite à froid et apparaît pour des coefficients de sursaturation les plus faibles, proche de l'équilibre calco-carbonique. Elle se cristallise dans un système rhomboédrique [38].

Selon les données de la littérature, la calcite peut présenter jusqu'à 700 formes de cristaux différents toujours dans le même système et aussi un certain nombre de macles (association intime de deux ou plusieurs cristaux selon des plans précis) [31].

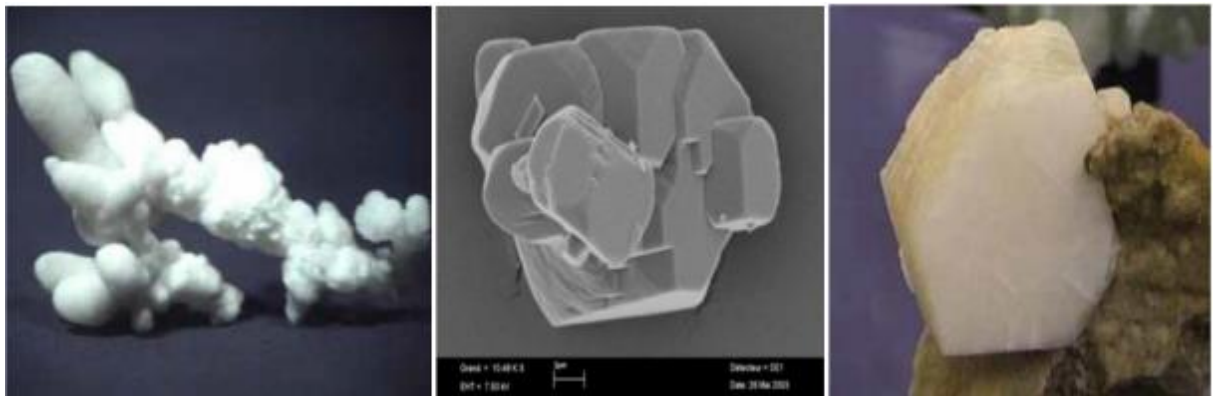
➤ Aragonite

Elle cristallise dans le système orthorhombique pseudo-hexagonal et se présente en général sous forme d'aiguilles plus au moins allongées [38].

A des températures supérieures à 400°C, l'aragonite se transforme en calcite. Elle précipite à chaud avec une prédominance au dessus de 60°C, et elle apparait pour des coefficients de sursaturation élevés, et en présence de magnésium a l'abri de l'air et par conséquent en l'absence de pression de CO₃, la proportion d'aragonite croit régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100°C [39].

➤ **Vatérite**

Cette variété cristallise dans le système hexagonal et présente une grande sensibilité au contact de l'eau à température ambiante, ce qui rend pratiquement impossible la détermination de ses caractéristiques physiques et son produit de solubilité. Cette variété cristallographique se présente généralement en lentilles et parfois en rose de sable. Elle se transforme en aragonite secondaire, sa transformation débute par les extrémités des lentilles puis elle éclate pour donner une forme de choux-fleurs. A 400°C la vatérite se transforme en calcite [40].



(a) L'aragonite

(b) La calcite

(c) La dolomie

Figure II.13 : Un certain nombre d'impuretés peuvent affecter les caractéristiques physiques ou chimiques

3) Formes hydratées

➤ **Carbonate de calcium amorphe (CCA)**

Le CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de CaCO_3 . Il est isotrope à la lumière polarisée, et difficile à se stabiliser dans les conditions normales de température et de pression et très soluble [40].

Le CCA correspond à la phase transitoire pour la formation des formes cristallines de carbonate de calcium. Il joue un rôle précurseur lors de la précipitation du carbonate de calcium dans des solutions calco-carboniques [39].

➤ **Carbonate de calcium monohydraté (CCM)**

Le CCM ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se cristallise dans le système hexagonal. Il semble invariablement précipiter sous forme de sphérolites d'un diamètre voisin de $100\mu\text{m}$. en milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens. Le CCM est instable en l'absence d'un inhibiteur et se transforme facilement en formes [40][39].

➤ **Carbonate de calcium hexahydraté (CCH)**

Le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ikaïte) peut être synthétisé au laboratoire, par double décomposition d'un mélange de deux solutions CaCl_2 et de NaCO_3 , en quelque mois, en présence de $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ de poly phosphate de sodium, comme il peut être rencontré en milieu naturel. Cette forme cristalline dans le système monoclinique, précipité sous forme de plaquette de taille importante de l'ordre de 4mm [39][40].

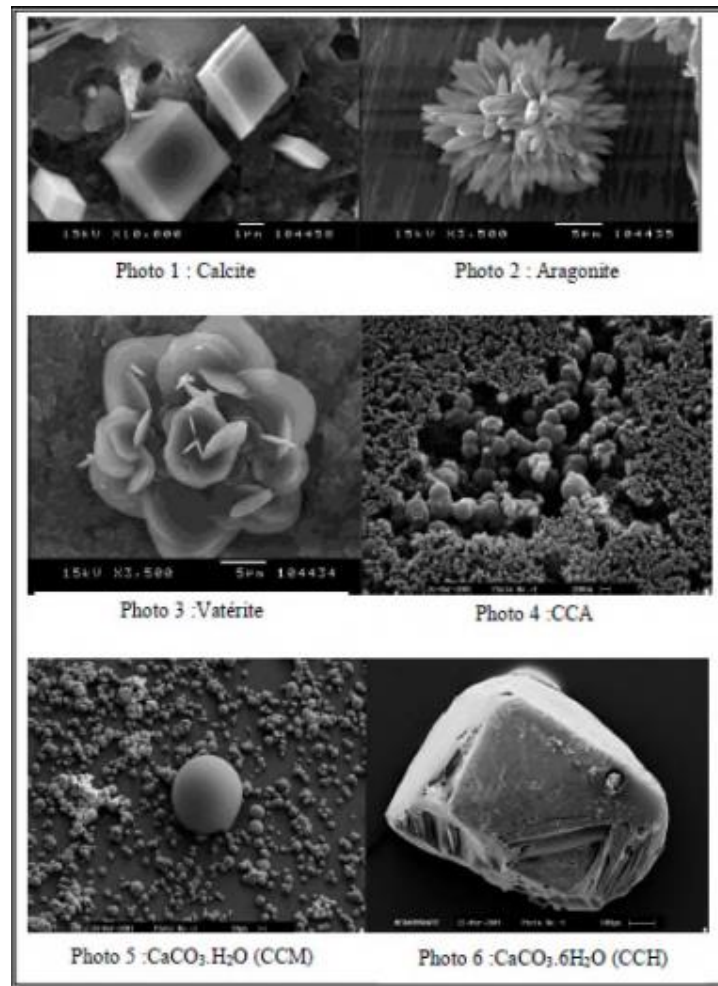


Figure II.14 : différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium

II.14.6. Paramètres influençant

Le phénomène d'entartrage Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi lesquels :

- la température,
- le pH,
- la composition chimique de l'eau,
- la nature du substrat [41]

II.14.7. la différence entre le carbonate de calcium lourd et le carbonate de calcium léger :

Source

Le carbonate de calcium lourd (ou ce qu'on appelle aussi le carbonate de calcium broyé) est fabriqué à partir de Broyage direct de calcite naturelle, calcaire, etc. Il est broyé mécaniquement (moulin Raymond (par exemple) et est dit lourd car sa taille de sédimentation est plus petite. Le carbonate de calcium léger (ou) comme on l'appelle aussi carbonate de calcium précipité, il est calciné calcaire et matières premières pour la production de chaux (oxyde de calcium). Et du dioxyde de carbone, et de l'eau est ajoutée pour digérer la chaux pour produire du lait de chaux (hydroxyde de calcium), puis du dioxyde de carbone est ajouté pour carbonater le lait de chaux pour former une précipitation de carbonate de calcium .Il a un volume de sédimentation plus important que son prédécesseur.

Densité de tassement est différente

La plus évidente entre le calcium lourd et le calcium léger est la grande différence de densité La densité du calcium lourd est supérieure à celle du calcium léger

La taille des particules est différente

Granulométries de carbonate de calcium lourd et léger à broyer. Le calcium léger a généralement une taille de 0,5 à 1,5 μm , il est donc difficile de mesurer avec précision. Quant au calcium lourd, il n'a pas atteint un degré de douceur dans le passé. Désormais, la granulométrie de cette personne pouvait parfaitement répondre aux besoins et était également plus précise que la précédente.



Figure II.15 : carbonate de Calcium

La fonction de modification est différente:

Il existe de légères différences entre les effets du modificateur pour le carbonate de calcium lourd et léger, le carbonate de calcium a une meilleure dureté, c'est-à-dire qu'en général, la

surface plastique contenant du carbonate de calcium léger est plus lisse et a une densité plus faible, et la fluidité de traitement du carbonate de calcium lourd est meilleure, et les propriétés des plastiques remplis de petites particules de calcium lourd sont également meilleures. Les lourds ont une meilleure résistance à la traction, tandis que le carbonate de calcium léger a une résistance aux chocs.

La blancheur est différente

En raison de la présence de nombreuses impuretés dans le produit carbonaté de calcium lourd. Sa blancheur est généralement de 93 à 89. Quant au calcium léger dont les produits sont fabriqués par synthèse chimique, de nombreuses impuretés sont éliminées, c'est-à-dire que sa pureté est très élevée. Pour cela, sa blancheur atteint 95 à 92. Jusqu'à 97% pour certains ses produits.

Différences de prix

Le carbonate de calcium lourd est principalement traité par concassage et broyage chimique. Quant au carbonate de calcium léger, il est produit par réaction chimique, et il est plus complexe que son prédécesseur, c'est-à-dire que ses exigences sont plus strictes que le calcium lourd. Environ 30% moins cher que le calcium léger [42].

II.14.8. Les applications industrielles :

Utilisés dans un premier temps pour remplacer des matières plus nobles et réduire ainsi les coûts de production, les carbonates de calcium sont indispensables aujourd'hui à la fabrication de nombreux produits comme le papier, les peintures, les enduits, les plastiques et les élastomères, pour ne citer que les plus importants.

Les plastiques et les élastomères sont un autre grand domaine d'emplois carbonates de calcium. Ils entrent dans les formules de nombreux "compounds" (mélanges de résines et d'additifs) pour en améliorer les propriétés d'usage comme la résistance thermique et mécanique, l'aspect et la finition des produits finis (PVC profilés blancs) et la résistance électrique (gaine d'isolation électrique). Le taux d'incorporation peut atteindre 80% en poids (revêtements de sol) et certaines applications nécessitent un contrôle strict de la granulométrie et des traitements de surface [43].

II.14.9. Contexte Géologique :

Les carbonates de calcium utilisés comme charge sont généralement obtenus par broyage de roches naturelles (par ordre de blancheur croissante : craies, calcaires et marbres)



Figure II.16: Craies et calcaires et marbres

Les calcaires utilisés comme charge contiennent le plus souvent plus de 95% de CaCO_3 . Le minéral le plus répandu est la calcite (système rhomboédrique), l'aragonite (système orthorhombique) est plus rare. La dolomie est un carbonate double de calcium et magnésium.



Figure II.17: La calcite l'aragonite La dolomie

Un certain nombre d'impuretés peuvent affecter les caractéristiques physiques ou chimiques de ces calcaires : le carbonate de magnésium (dans les calcaires dolomitiques), les argiles (calcaires marneux), le quartz (calcaires gréseux), la silice (cherts ou silex), les matières organiques (colorations brunes ou grises), les oxydes et sulfures.

Les calcaires et les craies sont des roches sédimentaires, déposées essentiellement en milieu marin ou lacustre. Parmi les roches contenant plus de 50% de CaCO_3 , on distingue selon leur origine :

- **les calcaires organiques**, résultant de l'activité d'organismes vivants : calcaires construits ou récifaux et calcaires bioclastiques. La craie résulte, quant à elle, de l'amoncellement de micro-organismes à test calcaire, les coccolites;

- **les calcaires d'origine bio ou physico-chimique**, formés par précipitation du carbonate de calcium en solution dans l'eau calcaires oolithiques et pisolithiques, concrétions de sources chaudes (tufs et travertins) ou de grottes (stalactites, stalagmites);
- **les calcaires d'origine détritique**, résultant de la cimentation de débris provenant de l'altération d'autres roches carbonatées. Les marbres proviennent du métamorphisme d'un calcaire. On constate souvent, lors de la recristallisation de la calcite, la migration plus ou moins poussée de certains des autres constituants minéralogiques du calcaire, pouvant localement donner des marbres plus purs que les calcaires d'origine.

Du carbonate de calcium très pur peut-être également obtenu par des procédés synthétiques. Il est connu sous le nom de Carbonate de Calcium Précipité (CCP) [44].

Références bibliographiques

- [1]. LADGHEM CHINKOUCHE M D, «Renforcement d'un polymère (polyester insaturé) par des fibres végétales (Arundo donax)», thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas (Sétif), 10, 2016.
- [2]. BERTHELOT J-M, Matériaux composites, « Comportement mécanique et analyse des structures », Lavoisier, Paris, 76 ,2012.
- [3]. BERTHELOT J-M, « Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures », 4ème édition, TEC;DOC, Le Mans Novembre 2010.
- [4]. BOUDENNE A, « Etude expérimentale et théorique des propriétés thermo physiques d'matériaux composites à matrice polymère », Université PARIS XII, 98, 2003.
- [5]. AMARI B, « Identification des défauts de délaminage dans des Structures en matériaux composites multicouches », Université, Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,(Algérie),15-16,2014.
- [6]. TAHI A.HENANE A, « Simulation numérique des orientations préférentielles d'un renfort dans un matériau », mémoire master, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (Algérie), 7, 2020.
- [7]. GUESMIA, « Caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibres de verre mat et tresse en flexion trois points statique », Mémoire master, Université Badji Mokhtar, Annaba, (Algérie), 2, 2016.
- [8].MELLE HADDADI M, « Etude numérique avec comparaison expérimentale des propriétés thermophysiques des matériaux composites à matrice polymère », Mémoire mastère, Université lhajj lakhdar, Batna, Algérie,78, 2011.
- [9]. BERTHELOT J-M, Mécanique et analyse des structure 5°édition 2012 Lavoisier.Paris IBBN : 978-2-7430-14507
- [10].«Glossaire des matériaux composites» - Centre d'animation régional en matériaux avances –Actualisation octobre 44 ,2006.
- [11].PANKAJ AGGARWAL K,« Influence of maleated polystyrene on the mechanical properties of bio-base des fibers-polystyrene composites ». Journal of the IndianAcademy of Wood Science , 82, 2011.

[12].BERTHELOT J M, « Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures». Editions Tec & Doc, 117, 2005.

[13]. MIAHJULHASH M., MUBARAKKHANA., and RUHUL. KHANA. « Fabrication and characterization of jute fiber reinforced lowdensitypolyethylene based composites: effects of chemical treatment ». Journal of ScientificResearch 3.2 ,2011.

[14].DJEBOUM Y, « Etude de la rupture en MODE I d'ouverture des matériaux composites », UMK, Biskra, Algérie,19, 2004.

[15].GUESMI A, « Caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibres de verre mat et tresse en flexion trois points statique », Mémoire de master, Université Badji Mokhtar, Annaba (Algérie) ,17 ,2016.

[16].MEZZOUAGHILAS M,« Etude d'une Sollicitation hors axe d'un composite unidirectionnel (verre e/époxyde) : cas de la traction », Mémoire de master, Université mouloud Mammeri, TiziOuazou, (Algérie),2012.

[17].BEN SAIDS,« Contribution à la caractérisation et à la modélisation électromagnétique et thermique des matériaux composites anisotropes », Thèse doctorat ; Université de Nantes, Français,13, 2006.

[18].BENZAID R, MESBAH H A, CHIK N-E, « Contribution à l'Étude des Matériaux Composites Dans le Renforcement et la Réparation Des Éléments Structuraux Linéaires en Béton » , thèse de doctorat, 21, 2013.

[19].GUESMI A,« Caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibres de verre mat et tresse en flexion trois points statique », Mémoire Master, Université Badji Mokhtar, Annaba (Algérie)2016.

[20].STIGTER L.A, « Renforcement minéral des polyamides », journée d'étude sur les hauts polymères, charges, renforts et comptabilisant », Organisée par la société française des ingénieurs plasticiens(SFIP), Paris, novembre, (1986).

[21]. ZAPATAM-MASSOT, C. «Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux», Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 26, 2004.

[22]. MALHAMM, « Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites « polymère thermoplastique renforcé par des fibres de Doum », Université Mohammed V.AGDAL, 2013.

[23]. FONTANA L, et al. « Exploitation des ressources et territoire dans le Massif central français au Paléolithique supérieur: approche méthodologique et hypothèses »,13,2009

[24].HAMDI K, « Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement». Thèse doctorat, Université de Technologie de Compiègne, Français. 27, 2017.

[25]. LEDRU Y, « Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques», thèse de doctorat, Université de Toulouse, 98, 2009

[26]. TOSSOU, ERIC. "Développement de nouveaux composites hybrides renforcés par des fibres de carbone et de lin: mise en œuvre et caractérisation mécanique". Diss. Normandie Université, 56, 2019.

[27]. COULIBALY M, « Modélisation micromécanique et caractérisation expérimentale du comportement des matériaux hétérogènes élastoviscoplastiques. Application à la valorisation des polymères recyclés », thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz ,102 .2008.

[28]. MESSAI F, « Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique /carbonate de calcium », Université Setif (Algérie) ,5-13-14 ,2015.

[29]. MAHMOUDI N, « Etude et modélisation du comportement mécanique des matériaux composites », Thèse doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, 29, 2010.

[30]. BOULAHLIBY.née BENDAOU, « contribution a l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures ». Thèse de doctorat, UFM, Constantine1, 23, 2015.

[31].KERARA, « Étude électrochimique et physico-chimiques des conduites d'eaux potable ». Thèse de doctorat, UFA-Setif 1, Algérie, 87, 2016.

[32].PRATC., « Carbonate de calcium», Journée d'étude sur les Hauts polymères, charges, renforts et comptabilisants. Organisée par la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP), G, Paris, (France), 18, 1986.

[33].RENARD J, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », Hermès Sciences Publications, Cachan, 18, 2005.

[34].SCHNEBELEN M., « Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium ». Thèsedoctorat, ULN, 9, 2015.

[35]. EDWARDS M. SUNILC, FEL WANGS, «Calcium carbonate formation in water distribution systems and autogenousrepair of leaks by inert particule clogging ». Thesis of the VirgintaPolytechnic Institute and State university in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science,Blacshburg 18,2016.

[36].ANTONYA. J.H. Low, S.Gray, A.E. Childress, P.Le-Clech,G.Leslie, « Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems ».Journal of Membrane Science 383,1-1,2011.

[37].AIDOUD R. « étude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira ». Thèse de doctorat, UFA ,Setif-1, Algérie ,16, 2017.

[38].HANAFI Y. « Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ». Mémoire de magister, Boumerdès 16, 2005.

[39].YANJIA C. « détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris,88,2016.

[40].BENSLIMANE S. « Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna) : développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l'étude des propriétés (équilibre calco-carbonique, corrosion, dépôts,...) et du traitement (deminéralisation, conditionnement...) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna, Algérie 71, 2017.

[41]. BELARBI,Z. « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia 45 , 2009.

[42].Carbonate de Calcium - Applications Plastiques, www.usinenouvelle.com .

[43]. Jean-Michel Négroni géologue groupe, Imerys « les carbonates blancs », 22, 2009.

[44].THAIBAOUIk, « Essais d'amélioration de l'indice de blancheur du minerai de carbonate de calcium du gisement d'EL-Khroub », Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (Algérie) ,14-15, 2009.

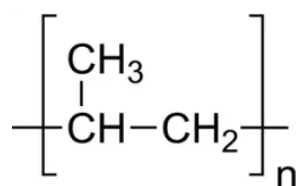
CHAPITRE III

Matériaux et méthodes de caractérisation

III.1. Matériaux

III.1.1. Polypropylène

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler-Natta qui produit du polypropylène iso tactique. Polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la société « ENIP-Skikda » (Algérie) **Tableau III.1.**



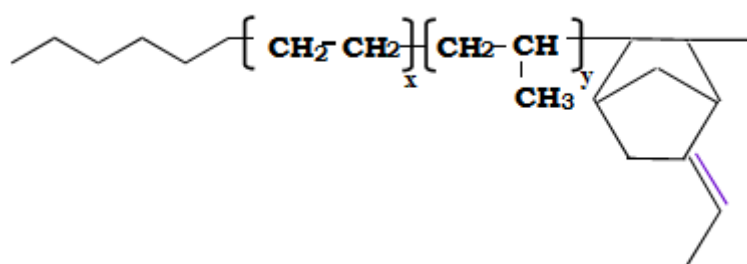
Polypropylène

Tableau III.1: Les caractéristiques physiques du polypropylène [1]

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (MFI), 230°C/2.16 kg	g/10min.	2.00	ASTM D 1238-826
Masse volumique, M_v	g/cm ³	0.902	ASTM D-1505
Masse moléculaire, \bar{M}_n	g/mol	32000	SPERATI et FRANTA
Taux de cristallinité, χ	%	48.00	DSC
Température de fusion, T_f	°C	169.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	Mpa	3.7	
Contrainte à la rupture, σ_r	Mpa	2.8	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ϵ_r	%	4.9	
Module de flexion, E	Mpa	1500	ASTM D-790
Dureté Shore D		68	ASTM D-2240
Résistance aux chocs, α_K Eprouvette entaillée à 23°C	KJ/m ²	4.4	ASTM D 25-673

III.1.2. Ethylène-Propylène-Rubber (EPR)

Les éthylène-propylène-rubber monomère noté **EPR** sont des élastomères constitués de chaînes flexibles qui possèdent d'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grande déformations. Ces polymères sont obtenus en copolymérisant dans des proportions variables l'éthylène et le polypropylène. Les **EPR** sont synthétisés par un procédé de polymérisation en solution en une seule étape, dans un hydrocarbure aliphatique (hexane), en présence d'un catalyseur de type **Ziegler-Natta**. L'EPR utilisé dans cette étude est délivré par « Dupont Dow Elastomers » (USA). **Tableau III.2.**



Ethylène-Propylène-Rubber

Tableau III.2: Les caractéristiques physiques de l'éthylène-propylène.[2]

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (MFI), 230°C/2.16 kg	g/10min.	2.00	ASTM D 1238-826
Masse volumique, M_v	g/cm ³	0.86	ASTM D-1505
Viscosité Mooney, $M_L(1+4)$		50	
Taux de cristallinité, χ	%	8	DSC
Température de fusion, T_f	°C	45	DSC
Contrainte maximale, σ_y	Mpa	0,21	
Contrainte à la rupture, σ_r	Mpa	0,17	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ϵ_r	%	825	
Module de flexion, E	Mpa	1500	ASTM D-790
Dureté Shore A		30	ASTM D-2240

Résistance aux chocs, a_K Eprouvette entaillée à 23°C	KJ/m ²	4.4	ASTM D 25-673
---	-------------------	-----	---------------

III.1.3. Carbonate de calcium CaCO₃

La charge étudiée est un carbonate de calcium de taille nanométrique (60nm) fournie par la entreprise Wunan-CHINE-.La phase préliminaire de sa production consiste a un concassage mécanique à sec qui permet la réduction des blocs de carbonate de calcium fragments plus petits, rendant l'opération de séchage plus aisée **Tableau III.3** et **III.4**.

Tableau III.3: Propriétés physiques du Carbonate de Calcium nano-CaCO₃[3]

Paramètres	Valeurs
Surface spécifique (m ² /g)	155
Taille des particules (nm)	60
Ph	8.5
Densité apparente (l/g)	
Humidité (%)	< 0.2
Absorption d'huile (ml/100g)	< 0.25
Forme de particules	Cubique
Blancheur	95

Tableau III.4: Composition chimique du Carbonate de Calcium nano-CaCO₃[3]

Composition chimique (% en poids)	
CaCO ₃	95
MgO (Magnésie)	0.8
Al ₂ O ₃ (Alumine)	0.3
Fe ₂ O ₃ (Oxyde de Fer)	0.3

III.2.Préparation des composites

Préparation des mélanges

Pour la préparation des mélanges PP/EPR/CaCO₃, nous avons utilisé le polypropylène, Ethylène-Propylène-Rubber EPR et du carbonate de calcium CaCO₃ avec des taux variant de 5,10 et 15%. Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne

de type : PLASTOGRAPH BRABENDER, (Figure III.1). La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 190 °C, 40 tours/min et 10 minutes, respectivement.

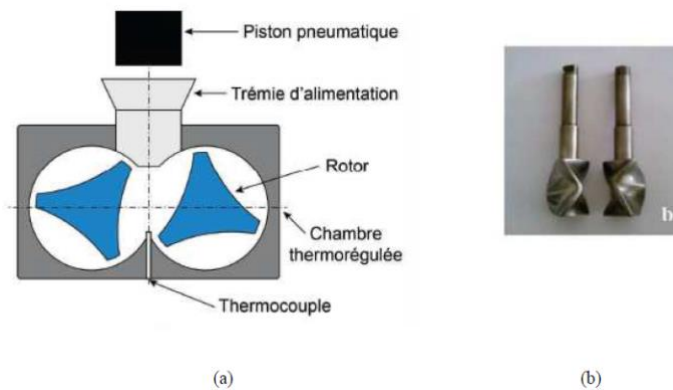


Figure III.1: Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatifs [4].

Les mélanges sont retirés et refroidis à l'air libre, puis broyés dans un broyeur de type Controlab pour être désignés aux différentes caractérisations.

Tableau III.5: Différentes formulations

Composites	PP	EPR	CaCO ₃
PP	100	-	-
EPR	-	10	-
PP/EPR	90	10	-
PP/EPR/CaCO ₃	85	10	5
PP/EPR/CaCO ₃	80	10	10
PP/EPR/CaCO ₃	75	10	15

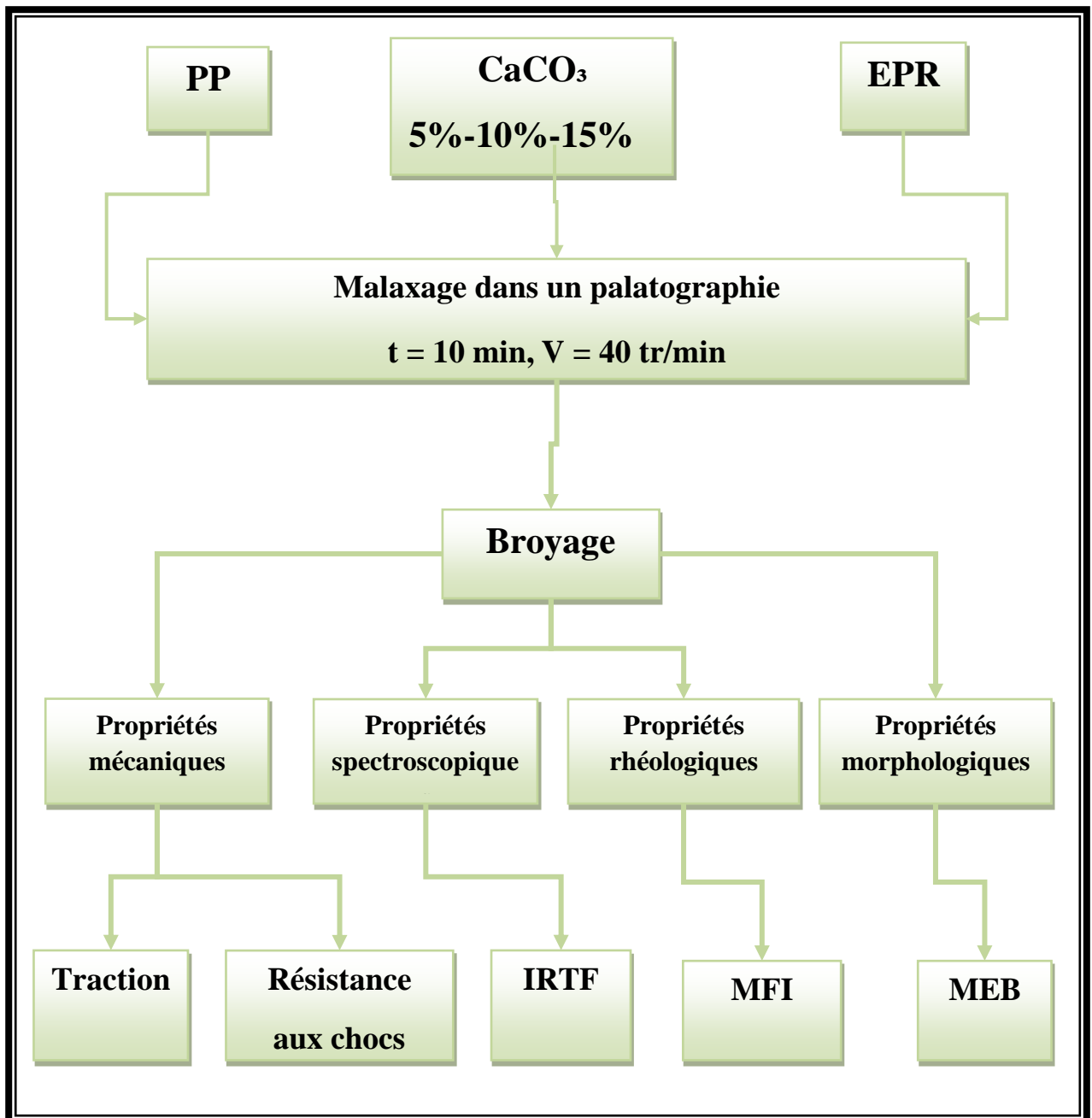


Figure III.2 : organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges

III.3. Caractérisation des mélanges

III.3.1. Propriétés spectroscopique IRTF

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau ; il s'agit d'un outil indispensable au suivi des modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé.

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « SHIMATZU » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) est stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres. La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4000 à 400 cm^{-1} . Le dépôt de l'agent de couplage sur la silice est analysé en transmission à partir des pastilles silice/KBr. La technique consiste à mélanger l'échantillon avec le bromure de potassium anhydre grade spectroscopique et les pastiller dans un moule sous une pression d'environ 6 tonnes/cm^2 . Les résultats sont obtenus en enregistrant les spectres infrarouges après 25 accumulations au minimum.

III.3.2. Propriétés mécaniques

III.3.2.1. Essai de chocs

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil type « IMPACTOR CEAST », et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7.5 Kg , un emplacement pour l'éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée aux cours du choc.

L'éprouvette préparée selon la norme ISO R-180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 3 mm , les dimensions sont $(63 \times 11 \times 2)$.

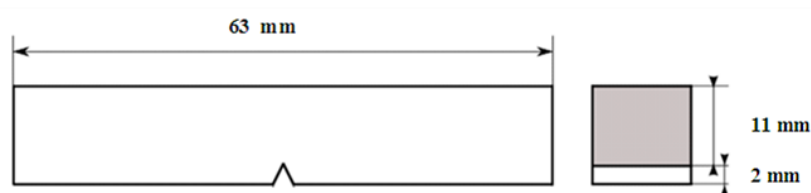


Figure III.3: Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de chocs [5]

L'énergie de fracture ou résilience est calculée selon l'équation suivante:

$$a_K = \frac{A_N}{b \cdot h}$$

Où : A_N : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en joule.

b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées suivant l'axe de l'entaille, en cm.

III.3.2.2. Essai de traction

L'essai de résistance à la traction est réalisé par l'étirement d'un spécimen et la mesure de la force employée pendant l'élongation. La finalité est une courbe de Contrainte-Elongation dont une variété des propriétés peut être extraite. Le spécimen universel de test à la forme d'une altère, 170 millimètres de long, avec la section centrale de 10 millimètres de large par 4 millimètres d'épaisseur par 80 millimètres de long **Figure III.3**.

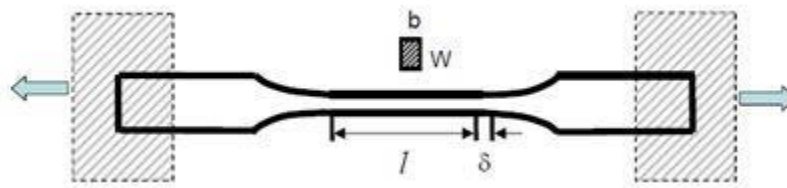


Figure III.4: Illustration de la déformation

Les spécimens sont placés dans les mâchoires de la machine universelle de type **ZWICK Z020** et étirés jusqu'à la rupture totale.

La vitesse d'étirement est de 30 mm/min pour la mesure de la résistance à la traction et l'élongation et de 1 mm/min pour la détermination du module de Young.

I. La contrainte

$$\sigma (Pa) = \frac{F (N)}{S_0 (m^2)}$$

II. La déformation

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

III. Le module d'Young

$$E (MPa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}$$

E : pente de la courbe contrainte/élongation en pascal (Pa) ;

F : charge maximale appliquée en Newton (N) ;

Δl : allongement de l'éprouvette en mètre (m) ;

l_0 : longueur de l'éprouvette en mètre (m).

III.3.3. Propriétés rhéologiques

Indice de fluidité (MFI)

L'indice de fluidité (Ang : Melt Flow Index) ou grade, renseigne sur les propriétés d'écoulement du polymère. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. Il est déterminé en mesurant à une température donnée, la masse de polymère écoulé sous une charge de 2,16 Kg, pendant 10 minutes dans un capillaire de dimensions données, voir **Figure III.4**.



Figure III.5 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité

La formule utilisée pour le calcul de MFI est ci-après détaillée:

$$\text{MFI (g/10 minute)} = W_m \times 600/t \text{ (sec)}$$

Avec W_m ; est le poids de l'échantillon après extrusion de 30 secondes (trois mesures). Des les résultats sont rapportées en grammes d'extrudât par 10 minutes ou de décagrammes par minute. Par exemple le polypropylène exige une température de 230°C et une charge de 2,16 kilogrammes.

III.3.4. Propriétés morphologiques

Spectroscopie électronique à balayage MEB

Les échantillons métallisés sont introduits dans la chambre sous vide (10^{-6} bar) du microscope électronique à balayage **QUANTA 200**). Les électrons sont émis par effet de champ électromagnétique, au niveau de la cathode (composée de tungstène revêtu d'oxyde de zirconium). Une tension d'accélération relativement faible de 3,0 KV est appliquée. Elle permet de limiter l'endommagement du matériau par le faisceau d'électrons. Un détecteur d'électrons secondaires est utilisé. Il capte les électrons émis à l'extrême surface de l'échantillon (< 50 nm de profondeur), donnant une information sur la topologie de l'échantillon. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de l'ordre de 10 mm.

Références bibliographiques

- [1]. Fiche technique du polyéthylène basse densité fournie par l'Entreprise Nationale des Industries Plastique, «ENIP», Skikda, 2022.
- [2]. Fiche technique de l'éthylène-Propylène-Rubber fournie par DupontDowElastomers », (USA), 2021.
- [3] Fiche technique du Carbonate de calcium fournie par Wunan, CHINE, 2022.
- [4]. Besson F., Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique», Thèse de Doctorat- l'école nationale supérieure des mines de Paris, 92, 2013.
- [5]. BAHLOULI S., Elaboration, Comptabilisation et Caractérisation de Systèmes Nanocomposites à base de Polyoléfine/Polyamide66/Charge, cas du système: PP/PA66/CaCO₃, Thèse de Doctorat-Université Ferhat ABBES, 102, 2021.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1. Infra rouge à transformé de fourrier

IV.1.1. Identification du spectre du Polypropylène (PP)

La **Figure IV.1** montre le spectre IRTF du polypropylène pur, les bandes caractéristiques suivantes ont été observées :

- L'apparition des bandes caractéristiques attribuées aux vibrations d'élongations du groupement -CH de -CH₂ dans la zone entre 2830-3298 cm⁻¹.
- L'apparition des bandes au environ de 1380-1470 cm⁻¹ attribuée à la déformation dans le plan de -CH des groupements -CH₂ et -CH₃.

Ceci confirme la structure chimique classique du polypropylène.

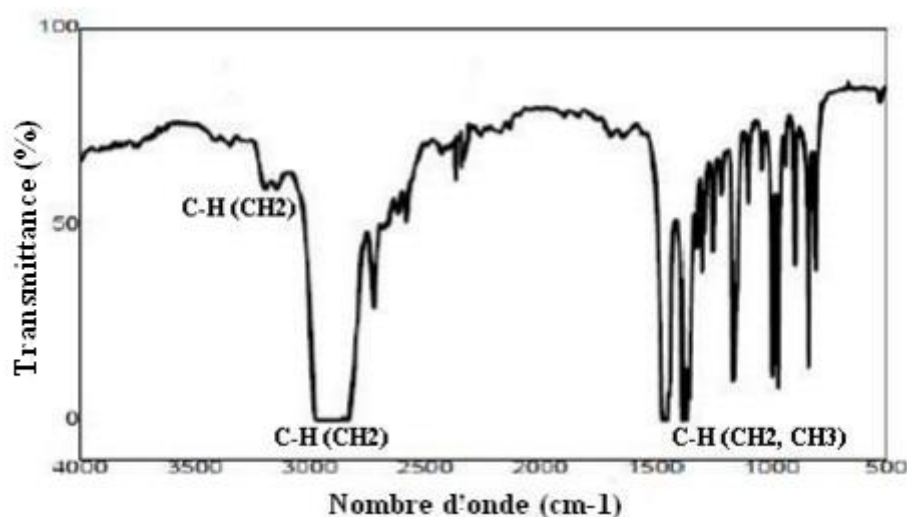


Figure IV.1 : Spectre IRTF du Polypropylène PP

IV.1.2. Identification du spectre du Ethylène-Propylène-Rubber (EPR)

La **Figure IV.2** montre le spectre montre des bandes caractéristiques du propylène avec des bandes (-CH₂ et CH₃) à 1380-1470 cm⁻¹ ainsi que celle du polyéthylène à 2948, 2917, 1376 et à 1352.4 cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation du groupe C=C. Des bandes centrées à 2017.8 1897.01 et à 1167 cm⁻¹ sont liée aux vibrations d'élongation du groupement C-H.

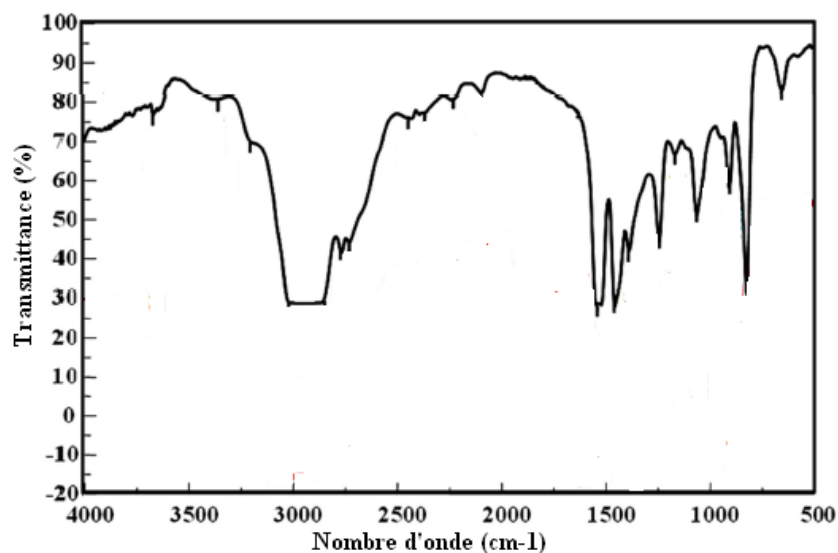


Figure IV.2 : Spectre IRTF de l'Ethylène-Propylène-Rubber (EPR)

IV.1.3. Identification du spectre du carbonate de calcium CaCO_3

Les pics caractéristiques des différents groupements du CaCO_3 selon leurs types sont représentés sur la Figure IV.3:

- Pour les deux types de charge, l'apparition des pics caractéristique de la calcite (CaCO_3 pur) à 710 cm^{-1} , 870 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , cette dernière correspond à la vibration ν_{3-3} du groupement CO_3^{2-} et la vibration ν_{3-4} du groupement CO_2^{3-} [1].

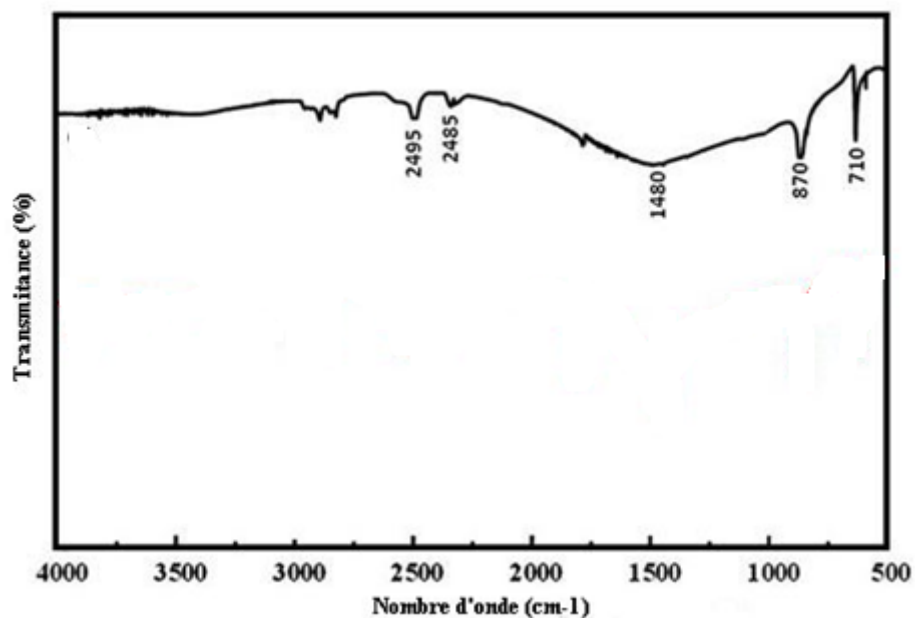


Figure IV.3 : Spectre IRTF de carbonate de calcium (CaCO_3)

IV.2. Etude des propriétés mécaniques

IV.2.1. Etude des propriétés mécaniques en traction

Parmi les différentes contraintes mécaniques agissant isolément ou en association auxquelles un matériau peut être soumis, l'attention porte souvent sur la traction, du fait que cet essai est applicable à tous les types de matériaux souples ou rigides, vient en second lieu l'essai de cisaillement. L'éprouvette de traction parallélépipédique ou cylindrique est un solide d'égale résistance entre têtes, toutes les sections droites étant également sollicitées.

Il n'en est pas de même lorsqu'une éprouvette parallélépipédique est sollicitée en flexion entre appuis, car dans ce cas, la section médiane supportant la contrainte la plus forte est normalement celle où se produira la rupture, alors qu'il serait souhaitable qu'elle ait lieu dans la section la moins résistante, parfois loin du plan médian.

D'autre part, le diagramme de traction est probablement celui dont l'interprétation est la plus simple et la plus caractéristique. Elle l'est particulièrement dans l'état rigide (cas des composites) puisque la courbe contrainte-déformation est une droite, l'aire du triangle représente l'énergie de rupture statique. D'ailleurs, il en est de même en flexion.

Cependant, même dans le domaine plastique, le diagramme de traction peut sembler fondamental, car il traduit mieux que dans le domaine rigide les différentes propriétés du matériau : élasticité, viscoélasticité, plasticité, mais dans les conditions de l'expérience.

Enfin, les grandeurs numériques obtenues sont d'un ordre qui traduit le comportement spécifique aux composites. Toutes ces raisons font que l'essai de traction est le plus adéquat dans la pratique.

Les propriétés ultimes en traction exprimées par la contrainte et la déformation à la rupture et au seuil d'écoulement ainsi que le module de Young ont été relevées pour approcher au mieux l'effet de l'incorporation des particules de taille nanoscopiques sur les propriétés mécaniques globales du mélange renforcé.

Il est bien établi que le comportement mécanique aux grandes déformations des polymères renforcés est assez complexe vu les nombreux paramètres intervenant dans les mécanismes variés. Au-delà du domaine élastique, se développent dans les polymères purs différents mécanismes de déformation, non réversibles instantanément : une partie de la réponse mesurée est de nature élastique, le reste est défini comme plastique.

L'ajout d'une phase inorganique au polymère introduit la possibilité d'un mécanisme supplémentaire: la décohésion à l'interface polymère-particule, suivie d'une possible cavitation à partir de l'interface cassée.

On note que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus faibles pour les mélanges chargés que pour la matrice pure, ce qui peut apparaître comme la manifestation macroscopique de la restriction de la fraction de phase capable de se déformer, du fait de l'introduction de particules rigides dans la matrice.

Les évolutions observées du comportement en essai de traction en fonction du taux de phase inorganique reflètent sans aucun doute la perte successive du caractère ductile de la phase polymère. L'augmentation des contraintes subies par les systèmes chargés se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice sans manifestation d'une déformation considérable. Des microcavités apparaissent et se réunissent formant des défauts macroscopiques menant ainsi à la rupture du matériau.

Dubnicova et al. [2] envisagent différentes combinaisons d'événement possibles suivant les valeurs relatives des contraintes de décohésion, et des seuils d'écoulement théoriques et conduisant au comportement mécanique global. A faible taux de renfort, les mécanismes restent locaux, et c'est la quantité de décohésions au démarrage de la plasticité qui fixe le niveau du seuil d'écoulement atteint. Au-delà d'un certain taux, les auteurs suggèrent, sur une base de minimum énergétique, que les mécanismes de décohésion se corrént et que la déformation plastique se concentre essentiellement dans ces zones particulières.

En effet, la décohésion commence au niveau des parties de CaCO_3 , des cavités se développent et progressent rapidement. La rupture survient lorsque la section de polymère assurant la structure du matériau subit une contrainte supérieure à la contrainte ultime de la matrice.

Parallèlement, les déformations au-delà du seuil d'écoulement deviennent inférieures à celles de la matrice. En effet, les mécanismes d'amplification des déformations amènent les chaînes à leur extension maximale ; seul le polymère immobilisé sur la charge peut encore participer au renforcement en intervenant sur le mécanisme d'amplification et de distribution des déformations. Ultérieurement, les chaînes commencent à se rompre, une rupture du matériau peut alors se produire. Ce sont alors les caractéristiques propres à la matrice qui deviennent prépondérantes ; le rôle du renfort se limitant à la modification des conditions de propagation de fissures. Comme souligné par [3] cette diminution de la capacité de déformation est révélatrice d'une forte adhésion interfaciale. L'auteur a en particulier étudiés le déplacement

des transitions fragile/ductile de divers polymères chargés en fonction de la qualité de l'interface.

Le comportement fragile se manifeste par un véritable éclatement dans une section de l'éprouvette. L'observation morphologique des faciès de rupture met en évidence le rôle des agglomérats de particules inorganiques dans le comportement.

La rupture est initiée au milieu de l'épaisseur de l'éprouvette. La zone d'amorce est légèrement blanchie due certainement à une forte déformation du polymère liée probablement à l'importante concentration de contraintes en cet endroit.

La présence des particules d'élastomère dans le polypropylène a pour but l'obtention d'un matériau aux propriétés de résistance à la rupture et à l'impact supérieures à celles de la matrice pure. La caractéristique principale de ces particules est leur capacité, sous certaines conditions de contraintes, de température, de vitesse de sollicitation, à caviter au niveau de la phase élastomère. Ce phénomène de cavitation de l'élastomère apparaît dès le début, parfois même avant l'écoulement plastique macroscopique. Il s'accompagne d'un blanchiment caractéristique lié à la diffusion multiple de la lumière sur les cavités.

Pour le mélange PP/EPDM, la courbe contrainte-déformation illustre le comportement d'un matériau ductile. Une couleur blanche caractéristique est observée, ainsi qu'un ligament totalement blanchi, signes de la présence d'une zone active (au sens dissipation d'énergie) qui se développe en avant de la fissure et qui la précède lors de la propagation.

En étudiant les mélanges PP/élastomères, un certain nombre d'auteurs rapportent que le comportement mécanique et plus généralement la ductilité des systèmes renforcés sont inversement proportionnels à la taille des nodules de la phase dispersée [4] mais augmentent également avec le pourcentage d'élastomère ajouté. Pukanszky et al. [5] ont montré que les petits nodules d'élastomères favorisent les déformations par bandes de cisaillement, tandis qu'une morphologie à plus gros nodules privilégie le mécanisme de micro craquelure.

Pour les nano composites à matrice (PP/EPR) les courbes présentées sur les **Figures IV.4, IV.5, IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9**, illustrent le comportement lors d'essais de traction des matériaux à charges inorganique avec des taux variant de 5, 10 et 15%.

De manière générale, l'introduction de particules rigides dans la matrice entraîne une hausse de la valeur de la contrainte associée au seuil conventionnel d'écoulement. Le transfert de charges entre polymère et charges inorganiques conduit à une augmentation de la contrainte au passage

dans le régime de déformation plastique. Ce renforcement de contraintes apparaît même aux faibles taux de particules introduites.

La contrainte au seuil d'écoulement augmente linéairement avec le taux de charge et une diminution de l'allongement à la rupture cet accroissement est fonction de l'état de dispersion des particules au sein de la matrice, mais aussi du potentiel d'interaction des agents de couplage avec la matrice polymère. De fortes interactions engendrent une rigidité excessive et limitent le transfert de contraintes, ce qui conduit à une décohésion des particules et la formation de vacuoles autour du renfort.

Reynaud et al [6] a tenté d'observer l'endommagement des matériaux composites par la mesure de la dilatation volumique et a par conséquent interprété l'allure de la courbe contrainte-déformation en considérant la décohésion et la formation de vides. La contrainte de démouillage dépend de l'état de l'interface, c'est-à-dire, du degré d'interaction entre la charge et la matrice ainsi que des propriétés de la matrice. Pour rendre compte de l'état d'adhésion entre le polymère et la charge. Les auteurs proposent deux mécanismes :

- Premier mécanisme : Faible concentration de renfort, une zone de déformation plastique se développe dans le matériau, sa morphologie est définie par les auteurs comme « micro homogène » ; étant donné la distance interarticulaires, les événements décohésion et cavitation affectent chaque particule de façon indépendante. Ils observent par étude morphologique une matrice fortement étirée, avec la présence de pores allongés contenant des particules, uniformément distribués.
- Deuxième mécanisme : L'augmentation de la fraction du renfort (réduction de la distance interarticulaires) entraîne selon les auteurs à une corrélation des événements locaux : la déformation se concentre alors dans des domaines particuliers de l'échantillon.

Les **Figures IV.6** et **IV.7** représentent les évolutions du module de Young respectives aux différents mélanges étudiés. Il ressort des résultats, une augmentation remarquable du module de Young des différents nano composites surtout aux taux de charge élevés.

Globalement, il ressort des résultats que l'incorporation du carbonate de calcium dans le mélange conduit à une plus grande rigidité élastique du matériau. Ce résultat met en évidence un mécanisme de distribution de la contrainte appliquée (transfert de charge) entre les différents constituants du matériau.

Tableaux IV.1 : Valeurs de la Contrainte au seuil d'écoulement σ_{\max} des différents matériaux.

Matériaux	Contrainte) au seuil d'écoulement σ_{\max} (MPa)
PP	38
EPR	135
(PP/EPR)	75

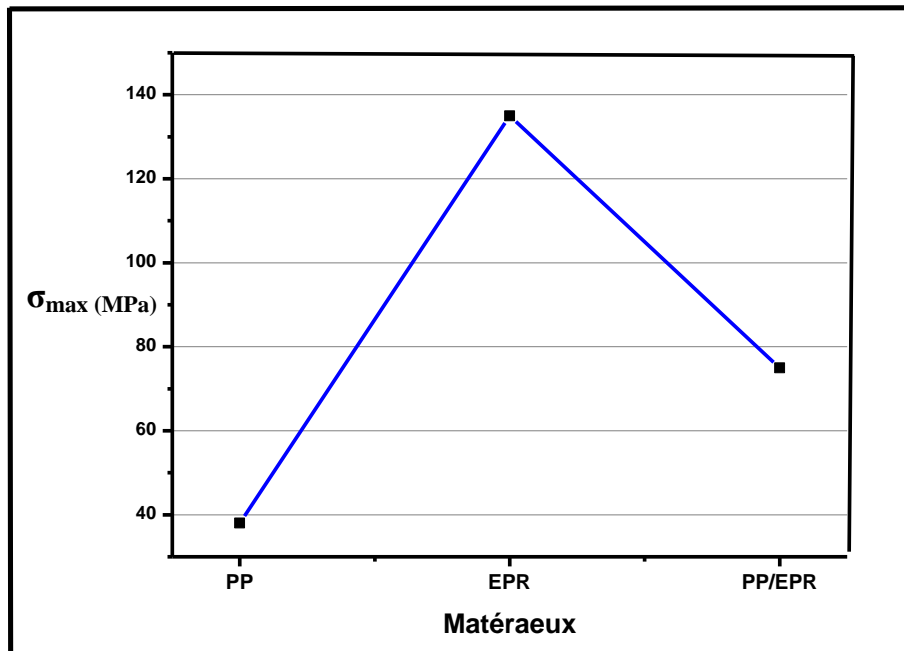
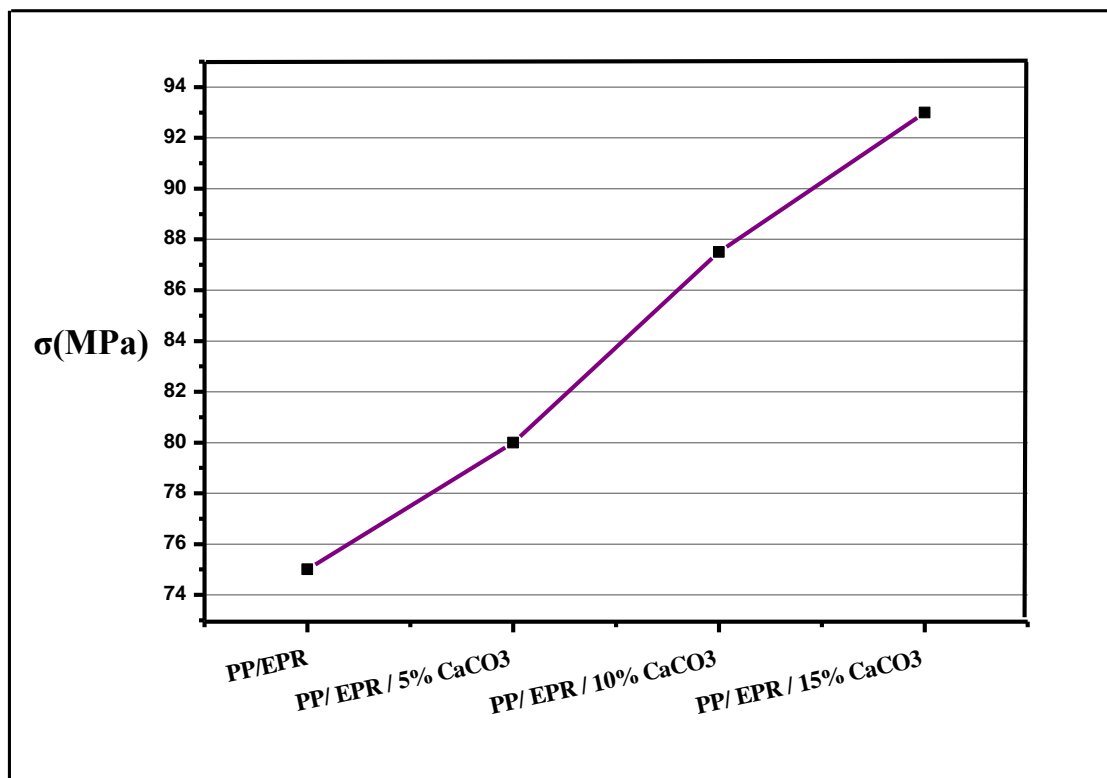


Figure IV.4 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des différents matériaux.

Tableaux IV.2: Les valeurs des la Contrainte des différent mélanges.

Mélanges	Contrainte au seuil d'écoulement σ_{\max} (MPa)
(PP/EPR)	75
(PP/EPR)/ 5% CaCO ₃	80
(PP/EPR)/ 10% CaCO ₃	87,5
(PP/ EPR) / 15% CaCO ₃	93

Figure IV.5: Variation de la Contrainte au seuil d'écoulement σ_{\max} des différents mélanges.

Tableaux IV.3: Les valeurs de l'allongement à la rupture (ϵ_r) des différents matériaux.

Matériaux	Allongement à la rupture (ϵ_r)(%)
PP	45
EPR	650
(PP / EPR)	168

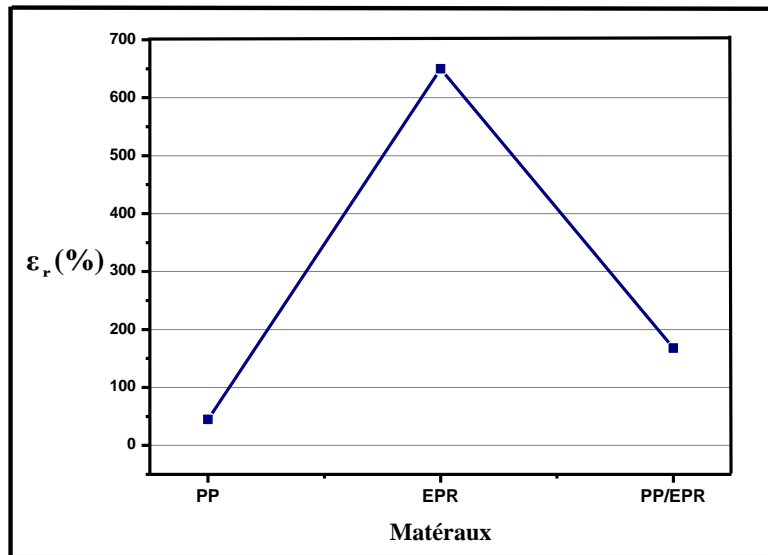


Figure IV.6 : Variation de l'allongement à la rupture des différents matériaux.

Tableaux IV.4 : Les valeurs de l'allongement à la rupture (ϵ_r) des différents mélanges.

Mélanges	Allongement à la rupture (ϵ_r)(%)
(PP / EPR)	168
(PP/ EPR)/ 5% CaCO ₃	152
(PP/ EPR) / 10% CaCO ₃	143
(PP/ EPR) / 15% CaCO ₃	139

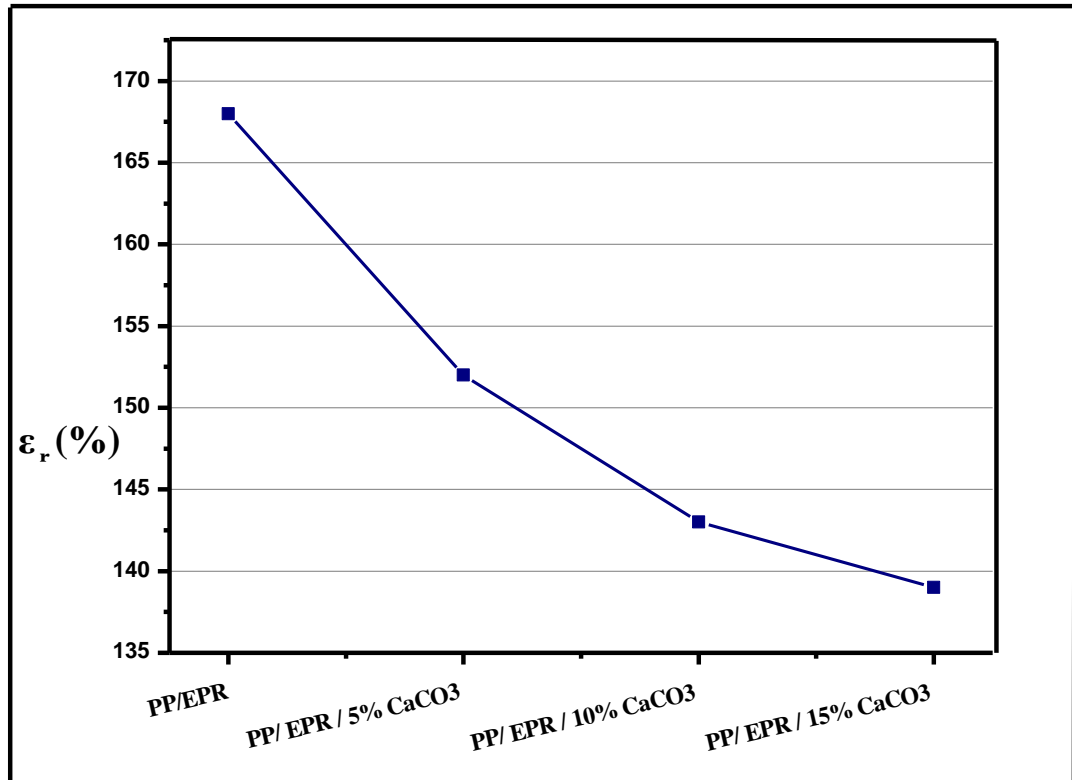


Figure IV.7: Variation de l'allongement à la rupture (ϵ_r) des différents mélanges.

Tableau IV.5 : Valeurs de module d'élasticité des différents matériaux

Mélanges	Module d'élasticité E(MPa)
PP	730
EPR	1400
(PP/EPR)	1050

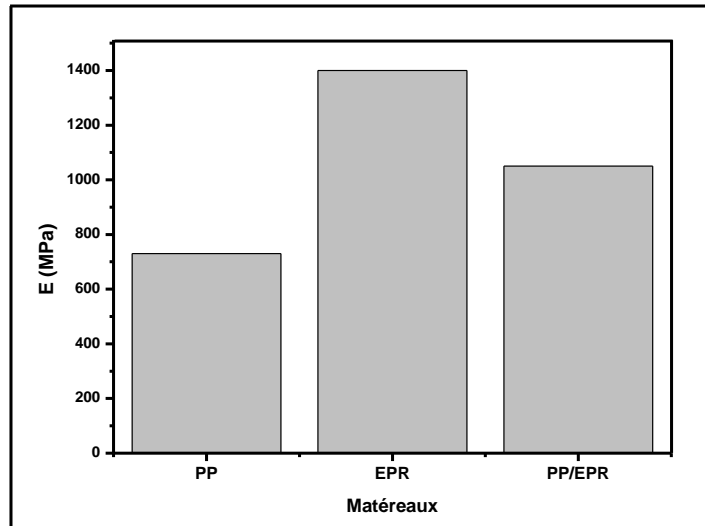


Figure IV.8 : Variation de module d'élasticité (E) des différents matériaux.

Tableau IV.6 : Valeurs de module d'élasticité (E) des différents mélanges.

Mélanges	Module d'élasticité E(MPa)
(PP/EPR)	1050
(PP/ EPR) / 5% CaCO ₃	1120
(PP/ EPR) / 10% CaCO ₃	1175
(PP/ EPR) / 15% CaCO ₃	1235

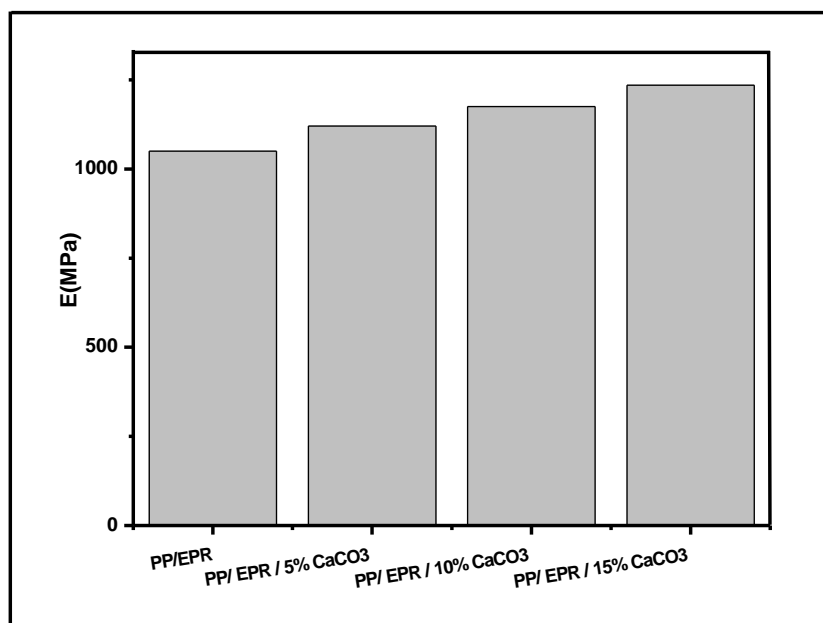


Figure IV.9 : Variation de module (E) des différents mélanges.

IV.2.2. Etude des propriétés aux chocs

La présence de CaCO_3 nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite à base de PP, les valeurs de l'énergie d'impact sont inférieures par rapport à celle de la matrice vierge (sans charge). Pour les teneurs massiques supérieures, on observe une diminution de la résistance d'impact.

Il peut être envisagé que le partage de l'énergie absorbée entre les différentes phases soit responsable du renforcement observé étant donné la distance inter particulaire qui reste plus au moins important étant que le taux de charge est faible. La forte fragilisation est enregistrée avec des nano-composites élaborés à partir de 15 % CaCO_3 . Cette régression pourrait être due à un phénomène de mouillabilité ou de compatibilité entre deux matériaux complètement dissemblables, de ce fait le carbonate de calcium forme sa propre phase. **Figures IV.10 et IV.11**

Bahlouli [7] dans son étude sur le mélange (PP/EPDM) a enregistré une grande diminution de la résistance aux chocs suite à l'ajout de micro- CaCO_3 résultant d'absence d'interaction particule-charge et de la non disponibilité de beaucoup de sites sur la matrice suite à la taille des micro-charge, mêmes résultats sont trouvés par Boufassa [8] dans son étude sur le mélange (PP/PEHD/micro- CaCO_3). Les Tableaux **IV.7** et **IV.8** résument les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.

Tableaux IV.7: Valeurs de la résistance aux chocs (α_k) des différents Matériaux.

Matériaux	Résistance aux chocs α_k (KJ/cm ²)
PP	6,03
EPR	22,14
(PP/EPR)	11,75

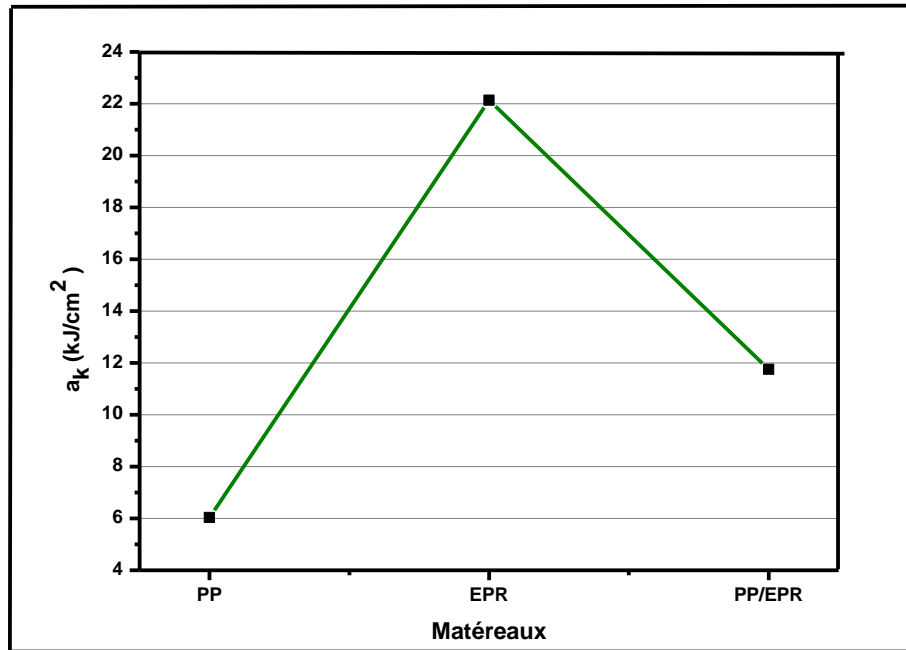


Figure IV.10 : Variation de la résistance aux chocs (α_k) des différents matériaux

Tableaux IV.8 : Les valeurs de la résistance aux chocs (α_k) des différents mélanges.

Mélanges	Résistance aux chocs α_k (KJ/cm ²)
(PP/EPR)	11,75
(PP/ EPR) / 5% CaCO ₃	10,95
(PP/ EPR) / 10% CaCO ₃	10,22
(PP/ EPR) / 15% CaCO ₃	9,64

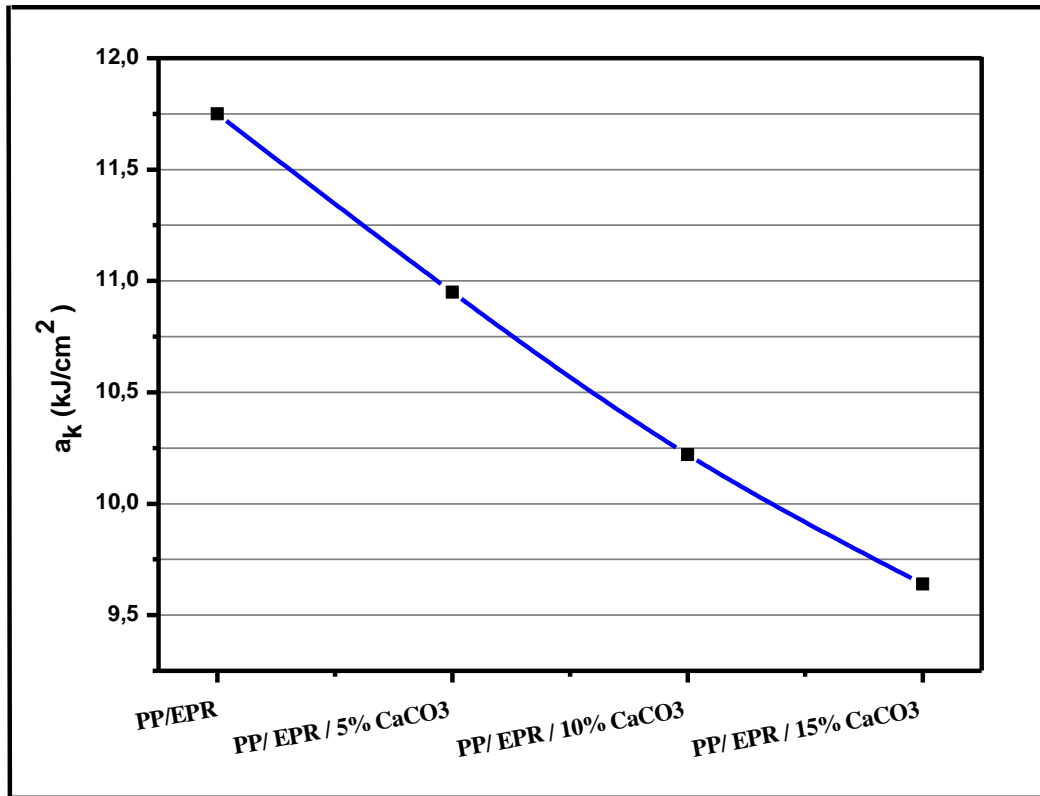


Figure IV.11 : Variation de la résistance aux chocs α_k des différents mélanges.

IV.3. Etude des propriétés rhéologiques

Indice de fluidité MFI

Le MFI est une mesure de l'indice de fluidité des polymères fondus et, selon la réduction énergétique de la viscosité, un maximum est observé pour les mélanges. Un MFI plus élevé (viscosité inférieure) indiquant que les deux homopolymères étaient non-miscibles avec l'un ou l'autre dans le mélange considéré. Cette augmentation énergétique de MFI (réduction de viscosité) a été corrélée avec la présence de la dislocation entre les deux phases non-miscibles en raison de l'interaction réduite et de l'adhérence faible.

Tableaux IV.9: Les valeurs de l'indice de fluidité (MFI) des matériaux.

Matériaux	MFI (g/10min)
PP	2,00
EPR	1,80
(PP/EPR)	1,95

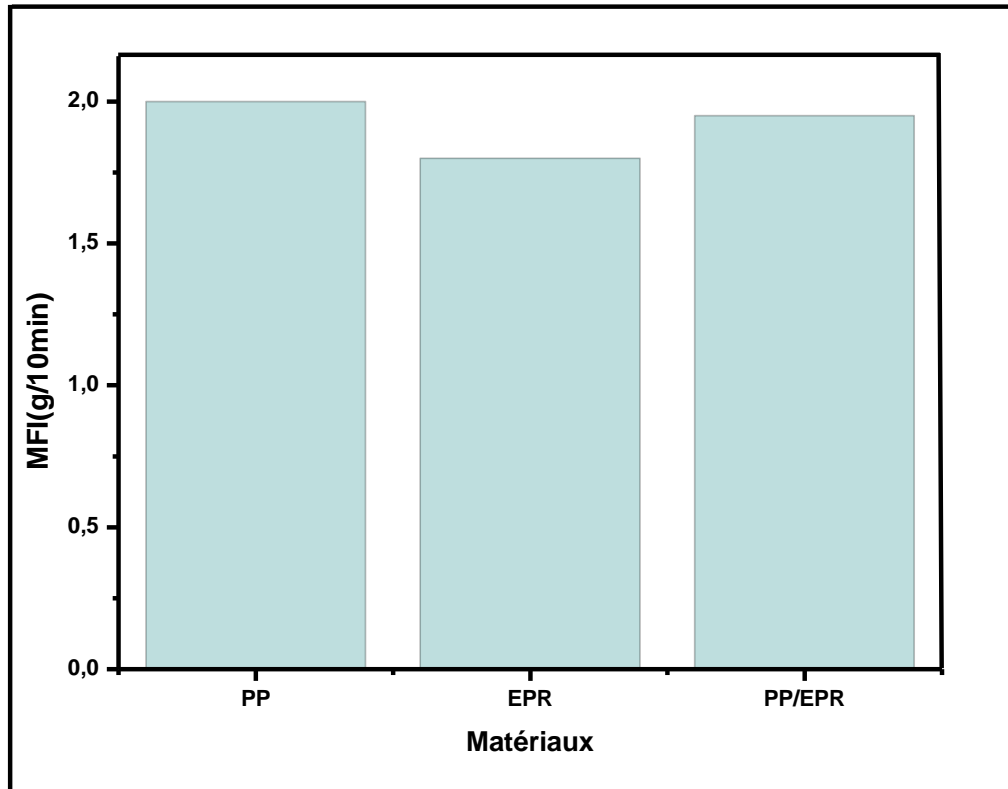


Figure IV.12 : Variation de MFI des différents matériaux.

Tableaux IV.10: Les valeurs des Indice de fluidité (MFI) des différents mélanges.

Mélanges	MFI (g/10min)
(PP/EPR)	1,95
(PP/ EPR) / 5% CaCO ₃	1,88
(PP/ EPR) / 10% CaCO ₃	1,76
(PP/ EPR) / 15% CaCO ₃	1,69

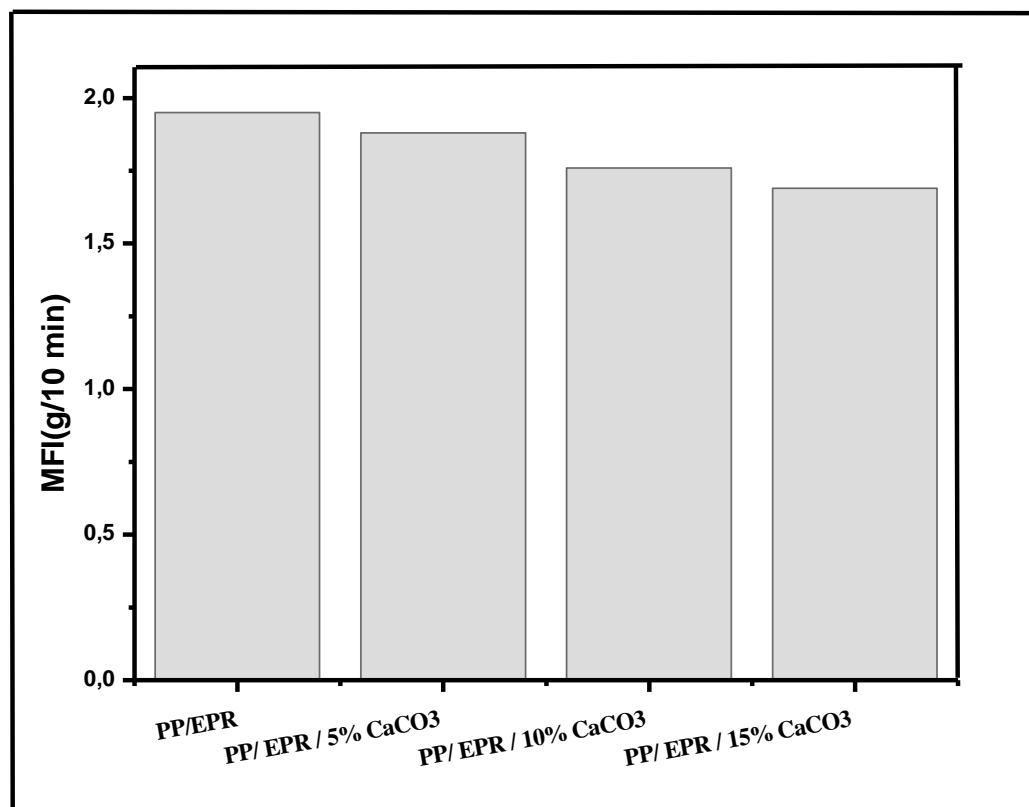


Figure IV.13 : Variation de MFI des mélanges étudiés.

Les **Figures IV.12** et **IV.13**, **Tableaux IV.9** et **IV.10** montrent l'évolution de l'indice de fluidité de l'ensemble des mélanges (PP/EPR), (PP/EPR/CaCO₃). Le mélange (PP/EPR) présente un indice de fluidité plus élevé que celui du mélange chargé à 15% , la valeur varie de 1,95 à 1,65g /10 min L'addition du carbonate de calcium fait diminuer l'indice de fluidité et par conséquent augmentation de la viscosité pour l'ensemble des mélanges (PP/EPR)/CaCO₃, cette augmentation est plus marquée aux taux d'amidon élevés (15%). Ce résultat est expliqué par l'apparition de forces de frottements qui s'opposent au mouvement des chaines c'est-à-dire établissent de fortes interactions entre la matrice et la charge minérale.

IV.4. Etude des propriétés morphologiques

De nombreuses études expérimentales montrent que la morphologie d'un mélange constitué d'un élastomère et d'une matrice polypropylène est la résultante de plusieurs paramètres. Parmi les plus déterminants, on cite : **a/** les conditions de mise en œuvre, **b/** le comportement lors de la transformation à l'état fondu, **c/** les propriétés interraciales et **d/** les proportions de chaque constituant dans le mélange.

Pukanszky et al.[9] notent des différences morphologiques pour les mélanges PP/EPDM selon que l'élastomère est statistique ou séquencé. Dans le premier cas, le système est formé de nodules de petits diamètres alors que pour les copolymères séquencés, les nodules sont plus gros. Par contre, la stabilité dans le temps de ces derniers est plus forte que celle des petits nodules. Les mêmes auteurs, constatent que l'évolution de la taille des nodules de la phase dispersée EPDM lors du cycle thermomécanique de malaxage et de plastification en extrudeuse était principalement liée aux paramètres de mise en œuvre (vitesse, température...). De ce fait, ils ont pu noter que la taille des nodules évolue en permanence lors du processus de transformation.

Pour obtenir de bonnes propriétés à partir d'un mélange de composants chimiquement incompatibles, tel que le système PP/EPR, il est nécessaire de créer une émulsion stable de nodules d'élastomères noyés dans la matrice PP semicristalline cette condition indispensable implique la présence d'agents interfaciaux en quantité suffisante dans le mélange, mais aussi la formation d'interactions physiques et/ou de liaisons chimiques assurant la continuité à l'interface entre les deux phases.[10]

Dans le cas des composites (PP/EPR), le mélange à l'état fondu entraîne la formation d'une morphologie à deux phases. Pour l'évaluation qualitative de l'adhésion, il est possible de distinguer deux cas de figures : si l'adhésion est mauvaise, les particules apparaissent très distinctes de la matrice, et peuvent même être délogées lors de la rupture cryogénique laissant des cavités à la place. Dans le cas inverse, les nodules restent bien immergées (noyées) dans la matrice et il sera difficile de les confondre avec la matrice ; ces particules sont ancrées dans la matrice et peuvent même engendrer la formation d'une « **interphase** ».

La **Figure IV.14** présente la microscopie du mélange (PP/EPR). L'observation révèle une « morphologie nodulaire » qui est probablement expliqué par la forte « tension superficielle » qui doit être vraisemblablement liée à l'immiscibilité des constituants formant le mélange.

Les **Figures IV.15** représentent les morphologies des mélanges (PP/EPR) en présence de 15 % de CaCO₃. Dans le cas des mélanges (PP/EPR)/15 % CaCO₃, les observations montrent que l'échantillon présente un contraste très important témoignant de l'existence de zones riches en feuillettes et très agrégés et des zones où il y en a très peu. Cette mauvaise dispersion est due à la forte tension superficielle des nanocharges qui ont tendance à se regrouper et à former des agrégats de taille plus ou moins importante.

Il est à noter que l'ajout de nanocharges dans le mélange initialement immiscible a entraîné une augmentation de la taille et du nombre des cavités vides correspondant à l'arrachement des nodules. En effet, ces vides provoquent une concentration de contraintes à leur niveau lors de l'application d'une sollicitation et fragilisent ainsi le comportement mécanique du matériau en facilitant l'initiation et la propagation des fissures.

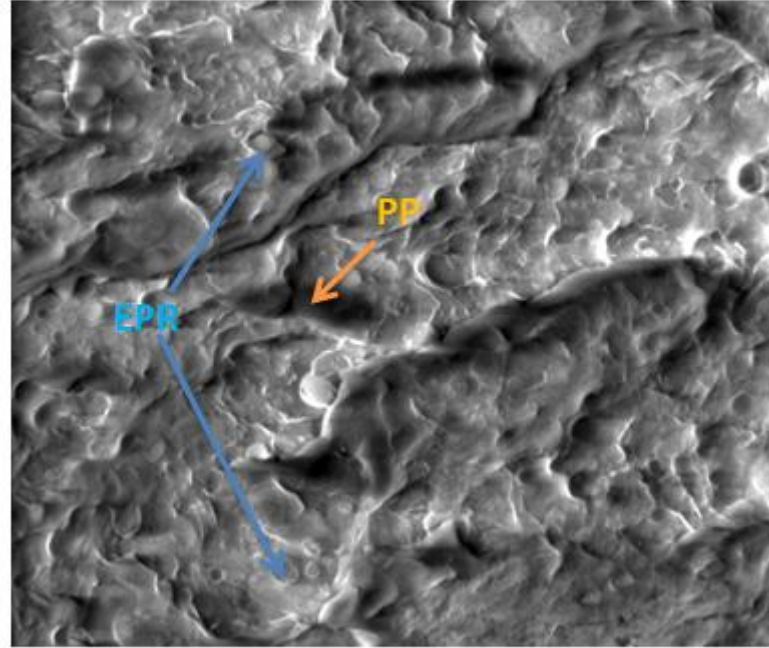


Figure IV.14: Cliché MEB du composite (PP/EPR)

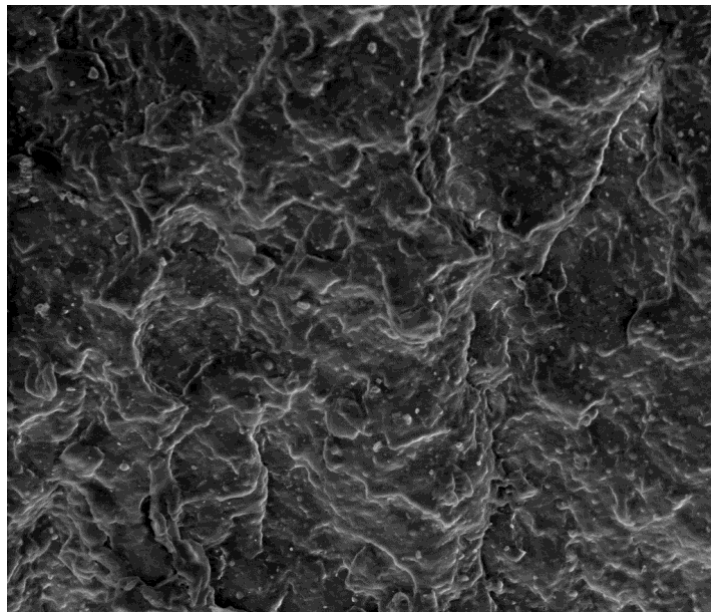


Figure IV.15 : Cliché MEB du composite ((PP/EPR)/ 5% CaCO₃)

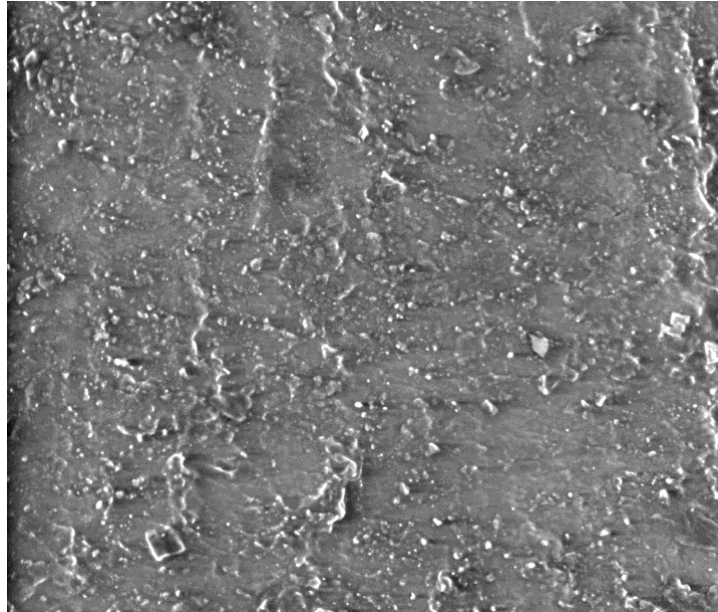


Figure IV.16: Cliché MEB du composite ((PP/EPR)/ 10% CaCO_3)

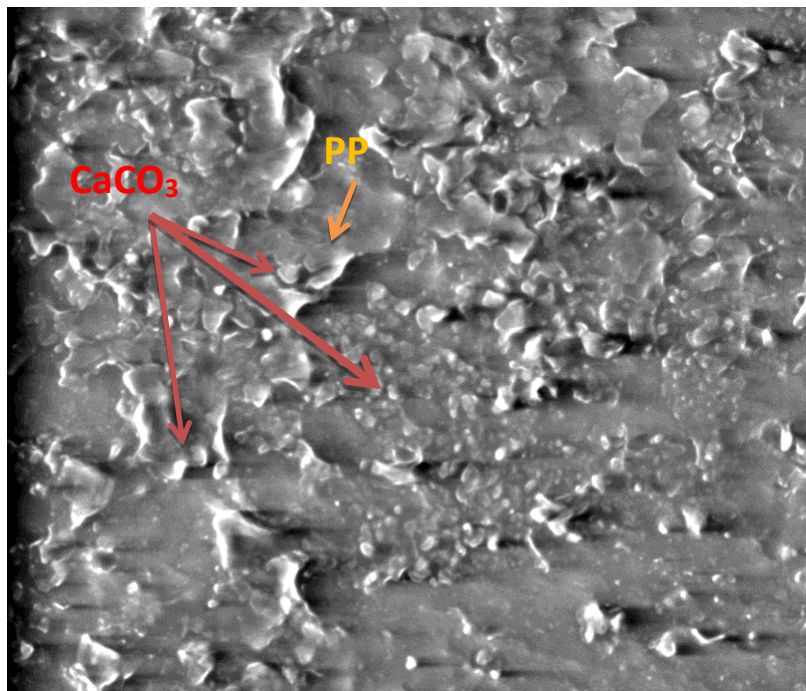


Figure IV.17: Cliché MEB du composite ((PP/EPR)/ 15% CaCO_3)

Références bibliographiques

- [1] SEPET H., TARAKCIOGLU N., and MIASRA R., «Determination of the mechanical, thermal and physical properties of nano-CaCO₃ filled high-density polyethylene nanocomposites produced in an industrial scale». *Journal of Composite Materials*, 2016, 22, 1–12.
- [2] DUNICOVA L., «Interactions polymer/charge ». *Journal of Polymer Engineering and Science*, 1997, 37, 287-304.
- [3] EL KORSO F., « Etude des propriétés physico-chimiques de nouveaux systèmes micellaires », Thèse de magistère, Université Ahmed Ben Bella Oran, page 07, 2020.
- [4] ZOUKRAMI F., «Effect of compatibilizer on the dispersion of untreated silica in polypropylene». *Journal of Polymer International*, 2008, 57, 756-763.
- [5] PUKANSZKY B., «Influence of reaction on the ultimate tensile properties». *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 15, 31-38.
- [6] REYSZ J., «Surface-directed spinodal decomposition modified by a surface active copolymer». *Journal of Macromolecules*, 2000, 40, 503-508.
- [7] BAHLOULI S., «Contribution à la compatibilisation des mélanges à base de polyoléfines/charge». Thèse de Magister, 2011, 45-48.
- [8] BOUFASSA S., «Etude des relations morphologie-propriétés des composites hybrides polymère-charge minérale: application au renforcement mécanique du mélange PP/PEHD». Thèse de Magister, UFA-SETIF, 2009, 45-51.
- [9] PUKANSZKY B., «Influence of reaction on the ultimate tensile properties». *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 15, 31-38.
- [10] BAHLOULI S., «Elaboration, Compatibilisation et Caractérisation de système nanocomposites à base de PP/PA66/ CaCO₃». Thèse de Doctorat, UFA-SETIF 2021, 82-95.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Conclusion générales

Les travaux développés dans le cadre de ce travail de Master, portent sur l'amélioration et la compréhension des propriétés mécaniques, morphologiques rhéologiques d'une nouvelle classe de matériaux nano composites à savoir Polypropylène renforcé par des nano charges de carbonate de calcium et de particules d'élastomères d'EPR.

Pour cela, nous avons choisi un polymère classique à savoir le polypropylène PP car il possède des propriétés très intéressantes. De plus, on a pensé à renforcer ce polymère par des nano charge car, les nano composites constituent actuellement une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux. Ceci a été démontré en ce qui concerne la tenue thermomécanique par exemple. De ce seul point de vue, ils représentent donc un intérêt pour leur utilisation dans des secteurs où des performances mécaniques et de tenue en température sont exigées.

Cependant, l'expérience acquise sur les nano composites montre que le gain de rigidité produit par l'incorporation d'une phase rigide de taille nanométrique est contrebalancé par l'apparition de concentrations de contraintes aux interfaces qui provoquent une diminution de la résistance à la propagation de fissures dans le matériau, pour ce ci on a penser de corrigé ce déficit par l'incorporation de particules d'élastomères d'EPR.

Notre objectif dans ce travail était de contribuer à évaluer que peuvent apporter l'incorporation du carbonate de calcium nanométrique et des particules d'EPR.

Le premier volet de ce travail a porté sur une étude bibliographique sur le polymère plus précisément le polypropylène en montrant leurs caractéristiques et propriétés. Le deuxième volet de ce travail a été précisément consacré à la charge qui était du carbonate de calcium de taille nanométrique avec des taux de 5, 10 et 15%.

L'étude de la structure par IRTF a montré les groupements caractéristiques du PP à savoir C=C, C-H. La caractérisation de la charge a permis de mettre en évidence la structure chimique du CaCO_3 .

Les résultats mécaniques en traction et la résistance aux chocs ont été étudiés. Il ressort des résultats que les propriétés obtenues sont très sensibles à l'état de dispersion du CaCO_3 au sein des mélanges mais également du potentiel d'interactions développées conjointement entre la phase minérale et la phase organique.

Conclusion générale

L'étude du comportement au seuil d'écoulement et à la rupture a permis de dégager d'une part, l'influence de l'incorporation du CaCO_3 nanoscopique sur les propriétés des mélanges et d'autre part, les particules d'EPR.

L'étude des propriétés rhéologiques par le biais de la mesure de l'indice de fluidité, à montrer une diminution de la fluidité de PP suite à l'ajout des nano charges de CaCO_3 cette diminution conduit à une augmentation de la viscosité. En dernier, l'étude des propriétés microscopiques a mis en évidence la complexité de ces mélanges de polymères pour lesquels la morphologie est fortement affectée par un grand nombre de paramètres.

Ce travail, qui n'est une fin en soi, peut s'inscrire dans une étude plus globale pour laquelle quelques perspectives de recherche peuvent être proposées. Comme travaux futurs, il serait intéressant d'utiliser d'autres agents de traitement de la charge (par des organosilanes ou par exemple) et d'utiliser des agents compatibilisant pour améliorer l'interface.

Résumé

Ce travail porte sur le développement d'un système nano composite à base de polypropylène PP, renforcé par des nano charges de carbonate de calcium CaCO_3 et des particules d'élastomère. L'analyse par spectroscopie FTIR a confirmé la structure chimique du PP et du CaCO_3 ainsi que de l'EPR. L'étude de ces systèmes à travers les propriétés mécaniques (traction/allongement et résistance aux chocs) a montré un bon renforcement de notre système notamment en ce qui concerne les propriétés de traction contrairement aux propriétés d'impact qui ont connu une diminution surtout aux taux de charge élevés. Les nanocharges ont eu un bon impact sur ces propriétés en assurant une bonne continuité dans la matrice PP/EPR et CaCO_3 . L'étude des propriétés rhéologiques, par la mesure de l'indice de fluidité a montré que l'ajout de CaCO_3 diminue la fluidité en fonction du taux de charge de toutes les formulations étudiées et par conséquent augmente la viscosité. L'analyse morphologique a montré la complexité des systèmes dont la morphologie est affectée par un grand nombre de paramètres (fraction de chaque phase, viscosité, taux de CaCO_3 , etc.).

Mots-clés : Polypropylène, carbonate de calcium, Ethylène/propylène/Rubber, nano composite.

Abstract

This work focuses on the development of a nano composite system based on polypropylene PP, reinforced with nano fillers of calcium carbonate CaCO_3 and elastomer particles. FTIR spectroscopy analysis confirmed the chemical structure of PP and CaCO_3 as well as EPR. The study of these systems through the mechanical properties (tensile / elongation and impact resistance) have shown a good reinforcement of our system especially with regard to the tensile properties unlike the impact properties which have experienced a decrease especially at the rates high load. The nanofillers had a good impact on these properties by ensuring good continuity in the PP/EPR and CaCO_3 matrix. The study of the rheological properties, by measuring the melt index showed that the addition of CaCO_3 decreases the fluidity according to the loading rate of all the formulations studied and consequently increases the viscosity. Morphological analysis has shown the complexity of systems whose morphology is affected by a large number of parameters (fraction of each phase, viscosity, CaCO_3 level, etc.).

Key words: Polypropylene, calcium carbonate, Propylene/Ethylene/Rubber, nano composites

ملخص.

يركز هذا العمل على تطوير نظام مركب نانو يعتمد على مادة البولي بروبيلين PP، معززة بحشوات نانوية من كربونات الكالسيوم CaCO_3 وجزيئات المطاط الصناعي. أكد التحليل الطيفي FTIR التركيب الكيميائي لـ PP و CaCO_3 وكذلك EPR. أظهرت دراسة هذه الأنظمة من خلال الخواص الميكانيكية (الشد / الاستطالة ومقاومة الصدمات) تعزيزاً جيداً لنظامنا خاصة فيما يتعلق بخصائص الشد على عكس خصائص التأثير التي شهدت انخفاضاً خاصة عند ارتفاع معدلات الحمل العالي. كان للحشوات النانوية تأثير جيد على هذه الخصائص من خلال ضمان استمرارية جيدة في مصفوفة PP/EPR و CaCO_3 .

أظهرت دراسة الخواص الريولوجية، بقياس مؤشر الذوبان، أن إضافة كربونات الكالسيوم تقلل من السيولة وفق معدل تحميل جميعاً لتركيبات التي تمت دراستها وبالتالي تزيد من اللزوجة. أظهر التحليل المورفولوجي تعقيداً لأنظمة التي يتأثر شكلها بعدد كبير من المعلمات (كسر كل مرحلة، اللزوجة، مستوى CaCO_3 ، الخ).

الكلمات المفتاحية: البولي بروبيلين، كربونات الكالسيوم، البروبيلين / الإيثيلين / المطاط، مركبات النانو.