

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES & DE LA
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE
INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. :/...../2022

Mémoire

Présenté par : ABROUK CHAHINEZ & LACHEKHAB AMINA

Pour obtenir le diplôme de MASTER (LMD)

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Thème

**Formulation et étude des propriétés d'un
composite PEBD/nano-CaCO₃**

Devant le jury

Dr. MAKHLOUFI. A

Président

U.A.L. K.

Dr. MAKHLOUF.A

Examineur

U.A.L. K.

Dr. BAHLOULIS

Rapporteur

U.A.L. K.

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le fruit de sacrifices et de participation de gens sans qui, il ne serait bien fait.

Je tiens donc à remercier sincèrement les personnes suivantes :

Nous remercions chaleureusement notre cher encadreur et

Enseignant :

Dr. BAHLOULI SAFIEDDINE

Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes de nous avoir

Aidés durant la réalisation de ce travail de près et de loin.

Nous remercions tous les professeurs de notre spécialité

"GENIE DES PROCÉDÉS"

Nous remercions tous ceux qui méritent d'être cités sur cette page.

Dédicace :

Je dédie ce travail

A ma tendre mère et mon très cher père pour tous leurs sacrifices, leur amour,
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A ma sœur : Rayen , pour son encouragements constants et son soutien
moral, et pour les accompagner tout au long de mon parcours universitaire.

A mes frères : Yahia , Halim , pour son soutien et ses encouragements.

A toute mes chères amies.

A toute la familles Lachekhab et Siad.

Tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Que dieu vous la garde a toute ma famille.

LACHEKHAB AMINA

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chères parents, mon père et ma mère ,

Quoi que je fasse ou que je dis, je ne saurai point te remercier comme il se
doit

Pour tous leurs sacrifices et leur amour

A mon marie Belkacem ,

Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles

A Mes sœurs, Marwa , djihene et Ritedje , A mon chers frère Machaale,

Pour leur appui et leur encouragement

A toute mes chères amies,

Merci d'être toujours là pour moi

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite

ABROUK CHAHINEZ

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Le polymère linéaire

Figure I.2 : Polymère ramifié

Figure I.3 : Polymère réticulé

Figure I.4 : Les différents types d'homopolymères

Figure I.5 : Les différents modes de copolymères

Figure I.6 : La structure de PE

Figure I.7 : Polymérisation du polyéthylène

Chapitre II

Figure II.1 : Fibre de verre, nanotubes de carbone

Figure II.2 : Dimension à l'échelle du nanomètre

Figure II.3 : À l'échelle du nanomètre

Figure II.4 : A) alignement parfait des nano argile B) intercalation et exfoliation C) nanoparticules de carbonate de calcium

Figure II.5 : Illustration schématique de la méthode de polymérisation in situ

Figure II.6 : Illustration schématique de la méthode de mélange des solutions

Figure II.7 : Effet du cisaillement sur la dispersion des nanoparticules pendant le mélange en fusion

Figure II.8 : Calcite

Figure II.9 : L'aragonite

Figure II.10 : La vaterite

Figure II.2 : Configuration schématique de la formation de PCC dans l'étude

Figure II.3: Manifestation schématique de la réaction à l'interphase du tube de membrane de dialyse et des gouttelettes w/o dans l'étude

Chapitre III

Figure III.1 : Organigramme de traitement du carbonate de calcium avec l'acide stéarique

Figure III.2 : Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives

Figure III.3 : Organigramme du traitement des nano-CaCO₃ par l'acide stéarique

Figure III.4 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectre IRTF du Polyéthylène basse densité PEBD

Figure IV.2 : Spectres infrarouge (a) CaCO₃ vierge, (b) CaCO₃ traitée

Figure IV.3: Variation du module de Young des composites à charge brute

Figure IV.4: Variation du module de Young des composites à charge modifiée

Figure IV.5: Variation de la contrainte aux seuils d'écoulement des composites à charges brute

Figure IV.6: Variation de la contrainte aux seuils d'écoulement des composites à charges modifié

Figure IV.7: Variation de l'allongement à la rupture des composites à charges brut

Figure IV.8: Variation de l'allongement à la rupture des composites à charges modifiée

Figure IV.9 : Variation de la résistance aux chocs des composites à charge brute

Figure IV.10 : Variation de la résistance aux chocs des composites à charge modifiée

Figure IV.11: Variation de l'indice de fluidité des composites à charge brute

Figure IV.12: Variation de l'indice de fluidité des composites à charge modifiée

Figure IV.13: Morphologie du Polyéthylène basse densité

Figure IV.14: Morphologie du Polyéthylène basse densité/ 5% CaCO₃ brute

Figure IV.15: Morphologie du Polyéthylène basse densité/5% CaCO₃ modifiée

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Les types de polymères.

Tableau I.2 : Les différents domaines d'application.

Chapitre II

Tableau II.1 : Disponibilité des cristaux de carbonate de calcium.

Tableau II.2 : Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse du carbonate de calcium.

Chapitre III

Tableau III.1 : Les caractéristiques physiques du polyéthylène basse densité.

Tableau III.2 : Propriétés physiques du Carbonate de Calcium nano-CaCO₃.

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

Tableau III.4 : Caractéristiques principales de l'acide stéarique.

Tableau III.5 : Composition des mélanges à matrice (PEBD/CaCO₃)

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Valeurs du module de Young des composites à charge brute

Tableau IV.2 : Valeurs du module de Young des composites à charge modifiée

Tableau IV.3 : Valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement des différents composites

Tableau IV.4 : valeurs de l'allongement à la rupture des différents composites

Tableau IV.5 : Valeurs de la résistance aux chocs des composites à charge brute

Tableau IV.6: Valeurs de la résistance aux chocs des composites à charge modifiée

Tableau IV.7 : Valeurs de l'indice de fluidité des composites à charge brute

Tableau IV.8 : Valeurs de l'indice de fluidité des composites à charge modifiée

LISTE DES ABRIVIATIONS

Liste des abréviations

ADN	Acide Désoxyribo Nucléique.
DP	Le degré de polymérisation.
Ni	La fraction molaire de macromoléculaires.
Mi	Une masse moléculaire.
M _w	La masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules.
°C	Le degré Celsius.
CH ₃	Méthyle.
g	Gramme.
cm	Centimètre.
PEHD	Polyéthylène haute densité.
Ans	Années.
mm	Millimètre.
CaCO ₃	Carbonate de calcium.
nm	Nanomètres.
CMM	Composites à matrices métalliques.
PLA	L'acide poly lactique.
Ca(OH) ₂	D'hydroxyde de calcium.
PE	Polyéthylène
PEBD	polyéthylène basse densité.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES i
LISTE DES TABLEAUX v
LISTE DES ABREVIATIONS vii
INTRODUCTION GENERALE..... 1

Chapitre I

I.1. Généralité sur les polymères
I.1.1. Introduction 4
I.1.2. Définition 4
I.1.3. Classification de polymère 5
 I.1.3.1. Selon l'origine 5
 I.1.3.2. Selon la structure 5
 I.1.3.2.1. Polymère linéaire 5
 I.1.3.2.2. Polymère ramifié 6
 I.1.3.2.3. Polymère réticulé 6
 I.1.3.3. Selon les propriétés 7
 I.1.3.3.1. Polymères thermoplastiques 7
 I.1.3.3.2. Élastomères 7
 I.1.3.3.3. Les élastomères thermoplastiques 7
 I.1.3.3.4. Polymères thermodurcissables 7
 I.1.3.4. Selon le nombre de monomère 7
 I.1.3.4.1. Les homopolymères 7
 I.1.3.4.2 Les copolymères 8
I.1.4. Polymérisation 8
 I.1.4.1. Polycondensation 9
 I.1.4.2. La polymérisation en chaîne 9
I.1.5. Le degré de polymérisation 10

I.1.6. Domaine d'application.....	11
I.2.Polyéthylène.....	11
I.2.1. Introduction.....	11
I.2.2. La définition de PE	12
I.2.3. Les différents types PE	12
I.2.4. Polymérisation du polyéthylène.....	13
I.2.5. Polyéthylène basse densité PEBD	13
I.2.5.1. Production du PEBD	13
I.2.6. Propriétés du PEBD	14
I.2.6.1. Propriétés mécaniques.....	14
I.2.6.2. Propriétés Physiques	14
I.2.6.3. Propriétés thermiques.....	14
I.2.6.4. Propriétés électriques	14
I.2.6.5. Propriétés chimiques	14
I.2.7. Applications du PEBD	14

Chapitre II

II.1. Les nanocomposites :	
II .1.1. Introduction	17
II .1.2. Définition	18
II .1.3. Classe de nanocomposites	19
II .1.3.1. Nanocomposites à matrice métallique	19
II .1.3.2. Les procédés d'élaboration des nanocomposites céramiques	20
II .1.3.3. Nanocomposites à matrice polymère	20
II .1.3.3.1. Les nanocomposites à renforts de nanofeuillets d'argile	20
II .1.3.3.2. Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées	21
II .1.3.3.3. Les nanocomposites à d'autres types de renforts et les oxydes de métal	21
II .1.4.2. Biopolymères pour nanocomposites	22

II .1.5. Traitement des nanocomposites de polymères	22
II .1.5.1. Polymérisation in situ	22
II .1.5.2. Mélange	23
II .1.5.2.1. Mélange en solution.....	23
II .1.5.2.2. Mélange à l'état fondu	24
II .1.6. Application	25
II .1.7. Les avantages de nanocomposite	25
II.2. Nano carbonate de calcium.....	26
II.2.1. Définition	26
II.2.2. Le polymorphisme du carbonate de calcium	26
II.2.2.1. La calcite	26
II.2.2.2. L'aragonite	27
II.2.2.3. La vaterite	27
II.2.3. Synthèse de nanoparticules de carbonate de calcium précipité en phase aqueuse	28
II.2.3.1. Paramètres affectant la taille et la morphologie des particules synthétisées par précipitation	29
II.2.4. Synthèse par double microémulsion au moyen d'une technique de membrane liquide modifiée	30
II.2.5. Synthèse par des techniques de sonication	31

Chapitre III

III.1 Matériaux	34
III.1.1. Polyéthylène basse densité	34
III.1.2. Carbonate de calcium CaCO ₃	35
III.1.3. Agent de couplage: acide stérique (AS)	37
III.2. Traitement de carbonate de calcium par l'acide stérique.....	37
III.3. Préparation des mélanges	40
III.4. Caractérisation des mélanges	42

III.4.1. Propriétés spectroscopique IRTF.....	42
III.4.2. Propriétés mécaniques	43
III.4.2.1. Résistance aux chocs.....	43
III.4.2.2. Essai de traction	43
III.4.3. Propriétés rhéologiques	44
III.4.3.1. Indice de fluidité à l'état fondu (MFI)	44
III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	44

Chapitre IV

IV. Résultats et discussions	46
IV.1. Infra rouge à transformer de fourrier	46
IV.1.1. Identification du spectre du Polyéthylène basse densité vierge	46
IV.1.2. Identification du spectre du carbonate de calcium CaCO ₃ brute et traitée par l'acide stéarique.....	46
IV.2. Etude des propriétés mécaniques	47
IV.2.1. Etude des propriétés en traction	47
IV.2.2. Résistance aux chocs	53
IV.3. Etude des propriétés rhéologiques	56
IV.3.1. Indice de fluidité MFI.....	56
IV.4. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage.....	57
Conclusions générales et perspectives	62
Références bibliographiques	65

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les polymères qui dominent actuellement le marché des matières plastiques ne permettent pas de satisfaire toutes les applications et les attentes des utilisateurs potentiels. Cependant, si la synthèse de nouvelles macromolécules est assez rare et parfois trop coûteuse, un grand intérêt scientifique et industriel est aujourd'hui porté à la modification et au mélange de polymères existants. Le but ultime est d'obtenir des matériaux innovants présentant des propriétés nouvelles ou améliorées.

En effet, une mise en œuvre assez simple comparée à une synthèse chimique parfois coûteuse, moins flexible et moins accessible, rend ces mélanges très intéressants. On peut aussi penser qu'un mélange de polymères connu sera plus facilement accepté par le transformateur et l'utilisateur qu'un matériau totalement nouveau. Enfin, le principal avantage des mélanges est d'offrir un éventail de propriétés difficile à réunir sur une même molécule avec possibilité de fabriquer un matériau « **sur mesure** ». Dans certains cas, il est possible de faire varier les propriétés du matériau de façon continue avec la composition ; dans d'autres cas, on observe des synergies.

Or, si l'idée de mélanger des polymères est séduisante, sa mise en application n'est pas évidente : la réalisation de mélanges est un processus complexe. En effet, la non miscibilité des polymères entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux. Heureusement, on sait aujourd'hui qu'il n'est pas nécessaire d'avoir miscibilité pour obtenir d'excellentes propriétés ; au contraire une démixtion et une morphologie biphasique contrôlées peuvent être à l'origine de synergies surprenantes [1].

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 [2]. 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 les propriétés rhéologiques ou d'écoulement de formulations. Néanmoins encore peu d'études ont été réalisées sur les propriétés physiques de composites à base de CCP.

L'objectif de ce mémoire est de renforcer les propriétés particulières du PEBD sans que cela n'entraîne une baisse trop importante des autres caractéristiques d'une part, et d'autre part démontrer par des combinaisons spécifiques entre charge et polymère permettaient de combler les défauts technologiques.

Pour ce le travail de notre thèse se divise en quatre grands chapitres :

Le premier est une bibliographie sur les polymères, en particulier le polyéthylène basse densité PEBD car il possède des propriétés très intéressantes et aussi un polymère classique de forte consommation ;

Le deuxième chapitre consacré à une bibliographie sur la charge (renfort) qui est le carbonate de calcium ;

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

Le quatrième chapitre, on présente les différents résultats trouvés et leurs interprétations.

Chapitre I :
Généralités sur les polymères

I.1. Généralité sur les polymères

I.1.1. Introduction

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'Homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. [3].

Un polymère peut être naturel (exemples : polysaccharides, ADN) ; artificiel, obtenu par modification chimique d'un polymère naturel (exemples : acétate de cellulose, méthylcellulose, galalithe) ; ou synthétique, préparé par polymérisation de molécules monomères (exemples : polystyrène, poly isoprène synthétique).

Il est issu de l'enchaînement covalent d'un grand nombre de motifs monomères identiques ou différents.

Les polyoléfines, représentées principalement par les polymères thermoplastiques de grande consommation polyéthylène et polypropylène, constituent la plus importante famille de polymères [4].

I.1.2. Définition

Les polymères – du grec 'poly' (beaucoup) et 'meros' (parties) – sont un groupe de produits chimiques qui partagent un même principe de formation. Ils consistent en de longues chaînes de molécules appelées macromolécules, qui comportent un grand nombre d'unités de répétition pro-métaboliques. Les molécules formées d'un nombre inférieur de monomères sont souvent appelées 'oligomères', ce qui signifie 'quelques parties' [5].

Macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères. (Cette définition n'est plus juste vu le développement des polymères supramoléculaires).

Un motif monomère (unité répétitive) est la plus petite unité constitutive dont la répétition décrit un polymère.

Les monomères appartenant majoritairement au groupe des composés organiques fabriqués en grand volume sont habituellement issus d'intermédiaires pétrochimiques (pétrole

brut ou gaz), exception faite des matériaux cellulose produits à partir de fibres de coton, de fibres de bois ou de produits biodégradables issus de matières premières renouvelables [6].

I.1.3. Classification de polymère

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification [7].

I.1.3.1. Selon l'origine

Il existe différents types de polymères : les polymères naturels et les polymères synthétiques.

Tableau I.1: Les types de polymères

Les Polymères naturels	Les Polymères synthétiques
<ol style="list-style-type: none"> 1. Protéines 2. Acides nucléiques 3. Enzymes 4. Celluloses 5. Caoutchouc naturel 6. la laine 7. la soie 8. le bois 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Plastiques 2. Caoutchoucs et élastomères 3. Fibres 4. Peintures 6. Adhésifs

I.1.3.2. Selon la structure

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.1.3.2.1. Polymère linéaire

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

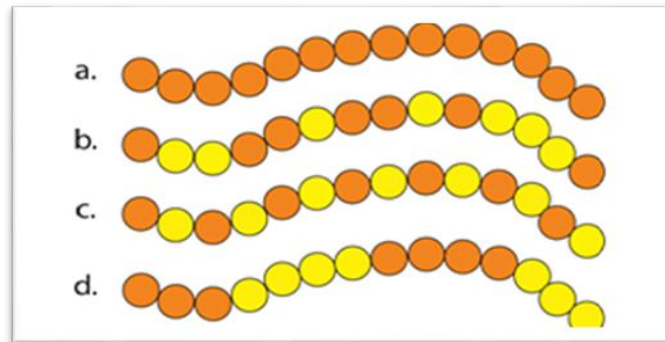


Figure I.1 : Le polymère linéaire

I.1.3.2.2. Polymère ramifié

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques 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.

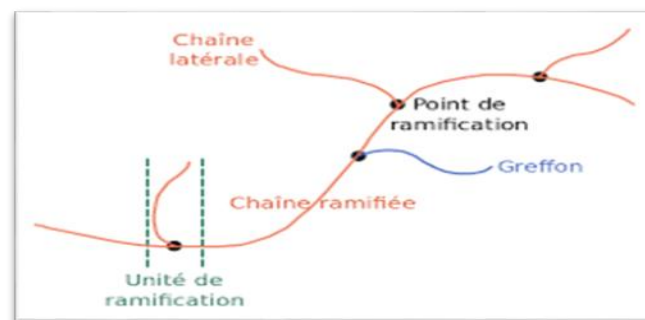


Figure I.2 : Polymère ramifié

I.1.3.2.3. Polymère réticulé

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 [8].

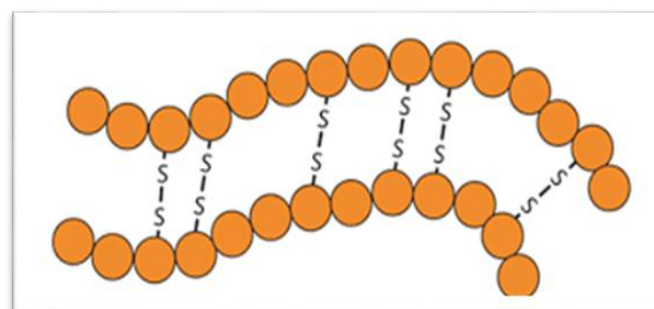


Figure I.3 : Polymère réticulé

I.1.3.3. Selon les propriétés

I.1.3.3.1. Polymères thermoplastiques

Passant de l'état rigide à l'état malléable par une élévation de température ; polymères linéaires ou ramifiés ; fusible et soluble (recyclable).

I.1.3.3.2. Élastomères

Polymères linéaires faiblement réticulés (3D), ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles ; très grande déformabilité.

I.1.3.3.3. Les élastomères thermoplastiques

Appartiennent à une nouvelle catégorie de polymères qui allient la déformabilité des élastomères au recyclage des thermoplastiques.

I.1.3.3.4. Polymères thermodurcissables

Réseaux 3D fortement réticulés ; cuisson ; infusible et insoluble (non recyclable) ; propriétés mécaniques généralement supérieures. Ne peuvent pas être recyclés, car leur forme, conférée dans un moule selon un processus chimique, est définitive. Les principaux polymères thermodurcissables sont : les époxydes, les phénoliques et les polyamides [9].

I.1.3.4. Selon le nombre de monomère

Il existe deux types de polymères

I.1.3.4.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère. Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

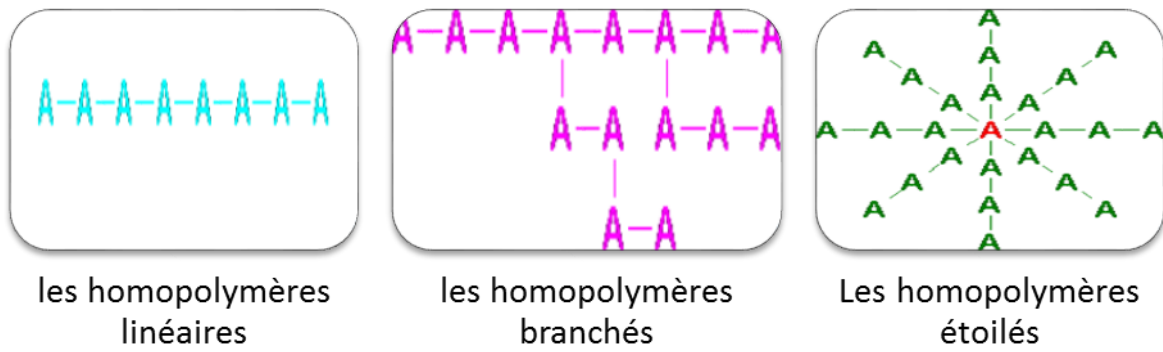


Figure I.4 : les différents types d'homopolymères

I.1.3.4.2 Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères [10] :

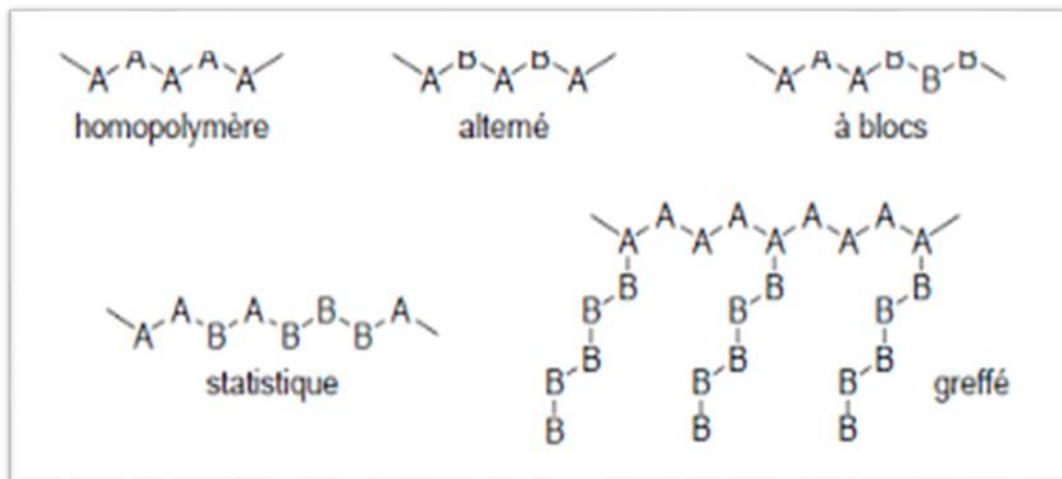


Figure I.5 : Les différents modes de copolymères.

I.1.4. Polymérisation

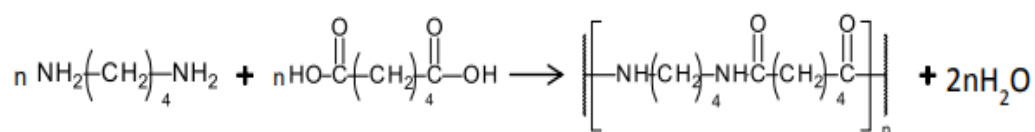
Polymérisation peuvent être classées selon deux critères : la polymérisation par étapes (polycondensation), et la polymérisation en chaîne [11].

I.1.4.1. Polycondensation

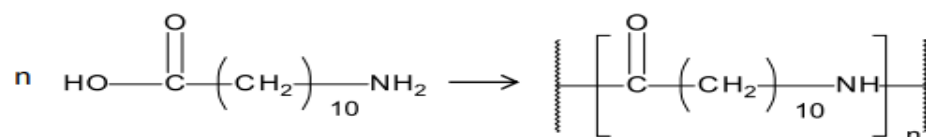
Des molécules comportant deux ou plusieurs fonctions susceptibles de réagir entre elles peuvent s'associer en chaînes, avec élimination de petites molécules : eau, ammoniac, anhydride carbonique, hydracides, etc.

L'exemple le plus typique et le plus cité est celui qui mène à l'obtention des polyamides : [12]

- A partir de molécules différentes :



- A partir de molécules identiques :



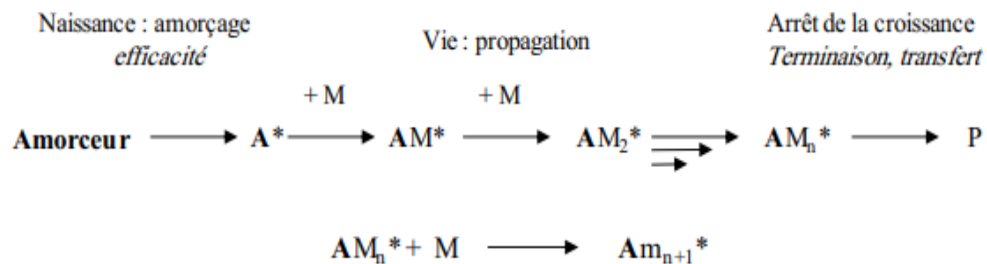
Polyamide

I.1.4.2. La polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne, comme toute réaction en chaîne, comprend trois étapes élémentaires qui sont l'amorçage¹, la propagation et la terminaison, auxquelles s'ajoutent des réactions secondaires telles que, par exemple, celles désignées sous le terme générique de transfert. Elle nécessite la création de centres actifs (en général par utilisation d'un réactif appelé amorceur). Selon la nature chimique du centre actif utilisé, on parlera de polymérisations radicalaire ou ionique (anionique ou cationique).

- L'amorçage consiste en la création d'un centre actif porté par la première molécule de monomère.
- La croissance de la macromolécule se fait alors par additions successives de molécules de monomères sur les centres actifs localisés en extrémité de chaîne ; c'est la phase de propagation.

- Si leur structure chimique le permet, les centres actifs peuvent disparaître deux par deux lors de réactions de terminaison par couplage ou dismutation (cas de la polymérisation radicalaire).
- Une chaîne en croissance peut aussi subir une réaction secondaire et transférer son centre actif à une nouvelle espèce. Celle-ci peut alors devenir à son tour centre actif et réagir éventuellement avec le monomère [13].



I.1.5. Le degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) définit la longueur d'une chaîne polymère. DP est le nombre d'unités monomères (unités répétitives) constitutives de cette chaîne. Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la masse molaire du polymère. Il est exceptionnel qu'un polymère synthétique soit constitué de chaînes de même degré de polymérisation, on a plutôt une distribution de chaînes de longueurs différentes ; on parle plus exactement de degré de polymérisation moyen en nombre, \overline{DP}_n ou \overline{X}_n . Il est égal au rapport de la masse molaire moyenne en nombre du polymère à la masse molaire de l'unité monomère, soit :

$$\overline{DP}_n = \frac{M_n}{M_0}$$

- **La masse molaire**

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n est déterminée par la relation suivante :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

N_i est la fraction molaire de macromoléculaires qui ont une masse moléculaire M_i .



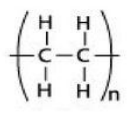

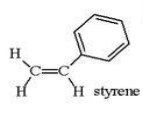

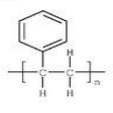

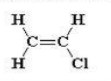




M_w est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau [14].

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

I.1.6. Domaine d'application

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité [15] :

Tableau I.2 : Les différents domaines d'application

Monomère	Code	Polymère	Exemples d'application
Ethène ou éthylène $H_2C=CH_2$	 LDPE  HDPE	polyéthylène 	Film d'emballage 
Styrène 	 PS	Polystyrène 	
Chlorure de vinyle 	 PVC	Polychlorure de vinyle	
Propène $H_2C=C(CH_3)$	 PP	Polypropylène	

I.2. Polyéthylène

I.2.1. Introduction

Le polyéthylène (PE) est l'un des plastiques les plus utilisés au monde, et concerne un nombre incalculable d'industries, de segments et d'applications. Le PE permet d'emballer les produits alimentaires de façon économique tout en prolongeant leur durée de vie, de transporter et de distribuer des produits chimiques en toute sécurité, d'acheminer l'eau potable auprès des populations, de protéger les carrosseries des voitures

neuves contre les rayures, et pléthore d'autres applications utiles de la vie quotidienne [16].

I.2.2. La définition de PE

Le PE est un polymère semi cristallin composé de parties cristallines dans lesquelles les chaînes se replient sur elles-mêmes pour former des segments réguliers qui s'empilent selon un réseau cristallin pour former des cristallites, et de parties amorphes qui séparent les lamelles cristallines et dans lesquelles se trouvent des boucles de repliements, des bouts de chaînes, des enchevêtrements ainsi que des molécules liens. L'organisation et la régularité des chaînes macromoléculaires dans la zone cristalline impliquent une exclusion de tout agent étranger au PE (agents stabilisants...). [17]

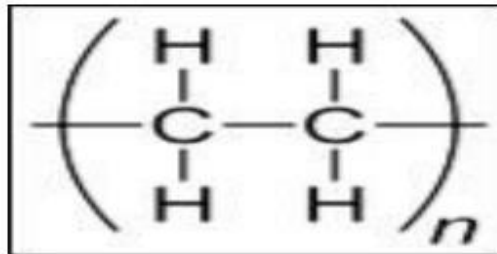


Figure I.6 : La structure de PE

I.2.3. Les différents types PE

Il existe de nombreux types de polyéthylène et principalement trois grandes familles qui définissent en fonction de leur masse volumique :

- Polyéthylène basse densité ou PEBD.
- Polyéthylène haute densité ou PEHD.
- Polyéthylène moyenne densité ou PEMD.
- Polyéthylène à masse molaire élevée ou PE-UHPM.
- Polyéthylène réticulé ou PE-R.
- Polyéthylène réticulé à haute densité ou PE-RHD.
- Polyéthylène à très basse densité ou PE-TBD [18].

I.2.4. Polymérisation du polyéthylène

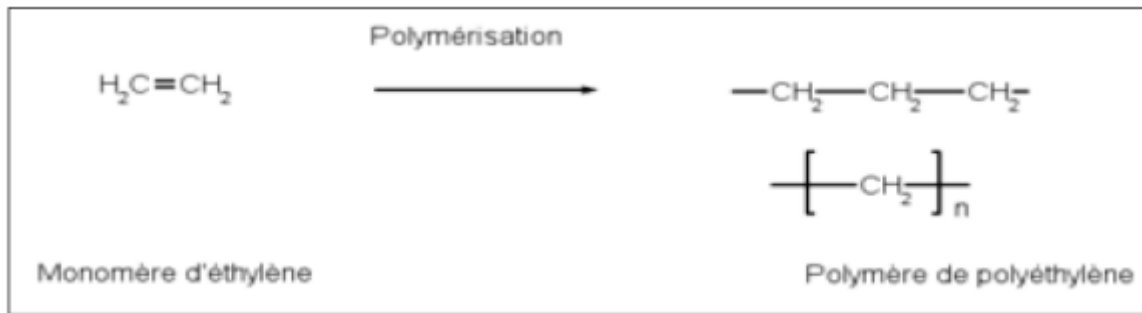


Figure I.7 : Polymérisation du polyéthylène.

Mais selon les différents modes de polymérisation on obtient plusieurs natures de polyéthylène par exemple :

- A partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse-densité PEBD
- A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEHD (linéaire donc plus compact que le précédent d'où son nom).

I.2.5. Polyéthylène basse densité PEBD

Polyéthylène basse densité PEBD Ce polymère thermoplastique de grande consommation est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène (éthane) en opérant sous haute pression à environ 200°C. Le PEBD est produits sous haute pression (82_276MPa) et sous haute température (132_332°C) avec un initiateur de radical libre (tel que le peroxydes et l'oxygène) et contient quelques longues et courtes branches. Dans le PEBD serait une chaîne complètement ramifiée de groupement (-CH₂-). Cette structure donnant ainsi une densité plus faible et une flexibilité plus grande à celle quand peut obtenir dans le cas de PEHD.

I.2.5.1. Production du PEBD

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et à des températures de 150 à 350°C (dans ces conditions, la masse volumique de l'éthylène est de 400 à 600kg/m³ et sa concentration de 13 à 21 mol/l.

I.2.6. Propriétés du PEBD

I.2.6.1. Propriétés mécaniques

- Contrainte à la rupture : 9-12 MPa
- Déformation à la rupture : 400-600%
- Module d'élasticité : 200-300 MPa

I.2.6.2. Propriétés Physiques

- Masse volumique : 0.915-0.93 g/ cm³
- Taux de cristallin : 65-70%
- Perméabilité aux gaz La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Les PEBD sont peu perméables à la vapeur d'eau ; par contre, leurs propriétés barrières sont assez faibles pour d'autres gaz.

I.2.6.3. Propriétés thermiques

- Température de fusion : 110-125 °C
- Transition vitreuse (Tg) : -110 °C

I.2.6.4. Propriétés électriques

Le PEBD est une substance non polaire, caractérisée par une permittivité relative, un faible facteur de dissipation diélectrique et une rigidité diélectrique élevée. Il est largement employé en câblerie en tant qu'isolant.

I.2.6.5. Propriétés chimiques

En général, le PEBD présente une bonne résistance chimique du moment qu'il est :

- très résistant aux acides faibles ;
- résistant aux acides forts non oxydants ;
- très résistant aux bases faibles et fortes ;
- résistant aux solvants organiques au-dessous de 80 °C.

Le PEBD est sensible à la lumière et, de ce fait, pour des applications de longue durée (1 an), il doit être protégé par du noir de carbone (câblerie, films pour ensilage) ou par des adjuvants anti UV-IR (films pour couverture de serres. [19].

I.2.7. Applications du PEBD

Emballage alimentaire

Emballage produits hygiéniques

Isolation câbles d'énergie

Articles ménagers

Bouchons/Couvercles

Sacs cabas

Transport de l'eau

Revêtement de pipe-line. [20]

Chapitre II : Généralités sur les nano composites et nano CaCO₃

II.1. Les nano composites

II .1.1. Introduction

Les matériaux nano composites à base de silicate ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micros et macro-composites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, ...), l'interaction renforts-polymère [21].

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micro nique (ex : talc, fibre de verre, nanotubes de carbone et de nano plaquettes, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge [22].

Les nano composites sont des alternatives possibles aux micros composites et aux matériaux monolithiques. En raison de leurs propriétés exceptionnelles. Cependant, les techniques de préparation des nano composites présentent des défis en raison du contrôle de la composition élémentaire et de la stœchiométrie dans la nano phase. En outre, la découverte des nanotubes de carbone en 1991 et leur utilisation dans la fabrication des nano composites ont ajouté un nouvel élément intéressant à ce domaine [23].

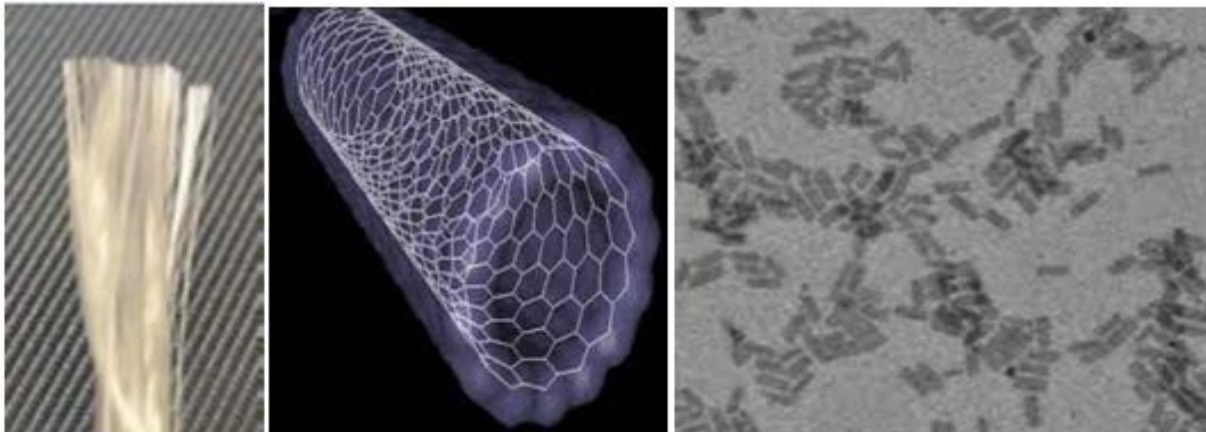


Figure II.1 : Fibre de verre, nanotubes de carbone.

II .1.2. Définition

Les nano composites sont une catégorie de nouveaux matériaux, des composites pour lesquels au moins l'un des constituants affiche des dimensions de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, la matrice est généralement massive et le renfort nanométrique. Un tel matériau peut se présenter sous la forme de particules, de trichites, de fibres, de tubes, etc.

C'est notamment grâce à un rapport surface/volume élevé de leur renfort que les nano composites intéressent chercheurs et industriels. De fait, une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ainsi, un renfort de nanotubes de carbone améliore les conductivités électrique et thermique [24].

Un nano composite il est un matériau multi phase solide où l'une des phases a un, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nanomètres (nm), ou des structures ayant des distances qui se répètent le nano-échelle dans les différentes phases constituant le matériau. Au sens le plus large cette définition peut inclure les milieux poreux, colloïdes, gel, les copolymères et des mélanges de polymères (mélanges de polymères différents), mais en général, elle se réfère à la combinaison solide d'une matrice grossière (partie du composite continu qui donne une forme à la matière). Les propriétés catalytiques, mécanique, électrique, thermique, optique, électrochimique, du nano composite peut être clairement distinguée de celles des matériaux des composants [25].

Des limites de taille pour ces effets ont été proposées :

<5 nm pour l'activité catalytique

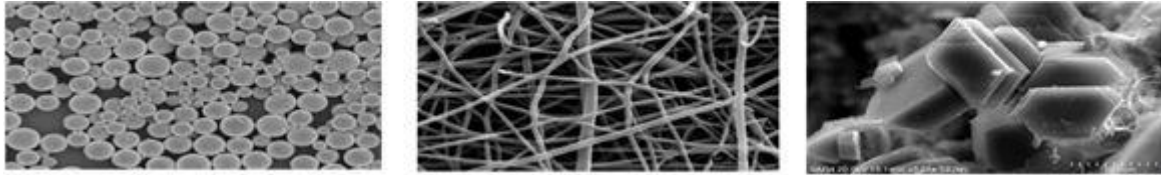
<20 nm pour rendre doux un matériau magnétique dur

<50 nm pour les changements d'indice de réfraction

<100 nm pour obtenir un super paramagnétisme, un renforcement mécanique ou une restriction du mouvement de dislocation de la matrice.

Les constituants ont au moins une dimension à l'échelle du nanomètre.

- Nanoparticules (trois dimensions à l'échelle nanométrique)
- Nano fibres (deux dimensions à l'échelle nanométrique)
- Nano argile (une dimension à l'échelle nanométrique) [26].



a) Nano particules

b) nano fibres

c) nano argile

Figure II.2 : Dimension à l'échelle du nanomètre.

II .1.3. Classe de nano composites

Les nano composites sont classés selon les types de matériaux de renforcement et de matrice utilisés dans leur construction. Selon le type de matériau de la matrice, les nano composites sont généralement classés dans les trois classes suivantes les matériaux de renforcement et les matériaux de matrice.

Généralement classés dans les trois classes suivantes :

- Nano composites à matrice métallique Ni/PZT (domaine d'utilisation : jusqu'à 1000°C).
- Nano composites à matrice céramique SiO_2/Fe (domaine d'utilisation : jusqu'à 600°C).
- Nano composites à matrice polymère (domaine d'utilisation : 200 à 300°C) [27].

II .1.3.1. Nano composites à matrice métallique

Les matériaux composites à matrices métalliques (CMM) ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été menés aux États-Unis et en France dans les années 60 autour d'une fibre mono filamentaire de bore, sans véritable développement industriel ultérieur. Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques a relancé les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise.

Les matériaux composites à matrices métalliques (CMM) ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été menés aux États-Unis et en France dans les années 60 autour d'une fibre mono filamentaire de bore, sans véritable développement industriel ultérieur. Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques a relancé les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise [28].

II .1.3.2. Les procédés d'élaboration des nano composites céramiques

Une large variété de techniques a été employée. Leur élaboration fait appel à différentes technologies de mise en forme en fonction de la nature des inclusions et de la matrice. Les nano renforts sont soit incorporés (nano fils ou nanoparticules) dans la matrice à travers différents procédés ou soit formés (nano cristaux) de façon « in-situ » dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés (mécaniques, optiques...) [29].

II .1.3.3. Nano composites à matrice polymère

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. On peut classer les nano composites à matrice polymère en trois sous familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

II .1.3.3.1. Les nano composites à renforts de nano feuillets d'argile

Depuis les travaux d'une équipe de recherche de Toyota à la fin des années 80, l'utilisation d'argiles lamellaires en tant que charges dans des matrices polymères suscite une attention particulière. En effet, le haut facteur de forme ainsi que la forte surface spécifique développée par ces argiles permettent d'obtenir une amélioration significative des propriétés de la matrice, telles que les propriétés mécaniques (résistance aux chocs et à la traction), la résistance au feu, l'imperméabilité ou encore les propriétés barrières, et ce pour de très faibles taux de charges (moins de 5 % en masse) [30].

II .1.3.3.2. Les nano composites à renforts de nano charges carbonées

Depuis une dizaine d'années, de nouveaux objets nanométriques présentant eux aussi une structure de type fibres longues tortueuses ont inspiré de nombreux travaux sur les nano composites à matrice polymère : les nanotubes de carbone. Après avoir rappelé la structure et les propriétés des nanotubes de carbone, le présent chapitre présente les enjeux et les perspectives de ces objets comme nouveau type de renfort [31].

II .1.3.3.3. Les nano composites à d'autres types de renforts et les oxydes de métal

Nanoparticules composite core / shell ou nanoparticules modifiées en surface des nanoparticules peuvent être considérées comme un type spécial de nano composites. Dans ce cas, le noyau inorganique peut être un métal ou un oxyde de métal, et la coque organique soit un monomère polymérisé, un chromophore, un détergent ou agent tensio-actif, le carbone, ou une molécule organique. Particules de ce type, constituées d'un noyau d'oxyde métallique et une coque organique polymérisable, ont été signalées dans le milieu et la fin des années 90 par Vollath [32].

II.1.4. Type de nano composites

II .1.4.1. Nano composites naturels

Une large variété de nanostructures et nano composites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; Les nano bio composites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium [33].

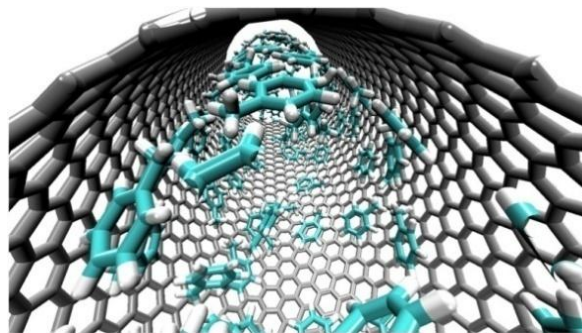


Figure II.4 : À l'échelle du nanomètre.

II .1.4.2. Bio polymères pour nano composites

Une étude préliminaire utilisant un bio polymère, l'acide poly lactique (PLA), et deux charges de taille "nano" (argiles et carbonate de calcium), a été développée par Gacitua et Zhang (2005). [33]

Un effort important est d'améliorer les propriétés générales du PLA, qui a un avenir considérable en tant que polymère ou polymère renforcé pour l'automobile et d'autres applications durables dans quelques années seulement.

En utilisant seulement 2,5 % de nano-argiles ou de nanoparticules de calcium, ils ont constaté une amélioration significative des propriétés physiques et mécaniques de ces nano-argiles. propriétés physiques et mécaniques de ces nano composites. Dans ces formulations, un copolyester biodégradable (Ecoflex) a été utilisé, à raison de 10 % en poids [33].

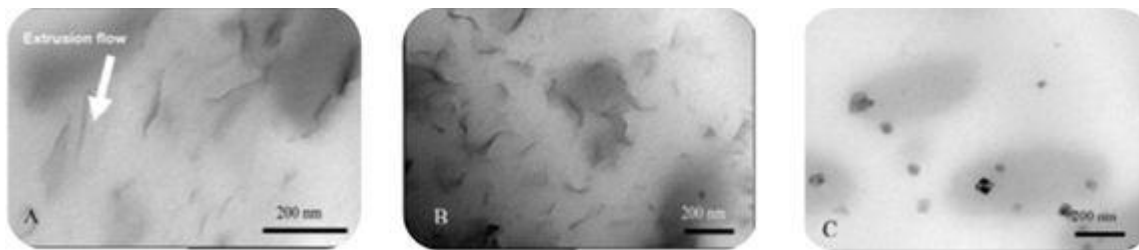


Figure II.5 : A) alignement parfait des nano argile B) intercalation et exfoliation C) nanoparticules de carbonate de calcium

II .1.5. Traitement des nano composites de polymères

Les nano composites polymères peuvent être produits par trois méthodes : polymérisation in situ, solution fusion. Une méthode appropriée est choisie en fonction du type de polymère matrice, nano filler et les propriétés souhaitées pour les produits finaux.

II .1.5.1. Polymérisation in situ

Pendant la polymérisation in situ, le nano filler doit être correctement dispersé dans la solution monomère avant le début du processus de polymérisation, assurant que le polymère sera formé entre les nanoparticules.

La polymérisation peut être amorcée à l'aide de plusieurs techniques (chaleur, utilisation d'un initiateur approprié, etc.). En utilisant cette technique, un polymère greffé nanoparticule et charge élevée de nano fillers sans agrégation peut être effectuée.

Des modificateurs organiques peuvent être utilisés pour faciliter la dispersion des nanoparticules et participer à la polymérisation. Il peut s'agir d'une solution de recharge pour la production de nano composites utilisant des polymères non solubles ou thermiquement instable. Dans certains cas, cette technique peut être appliquée sans solvant. C'est aussi une technique qui peut donner lieu à des produits plus performants. La polymérisation de mini-émulsion est basée sur la création de gouttelettes monomères qui sont dispersées dans une solution à l'échelle nanométrique [34].

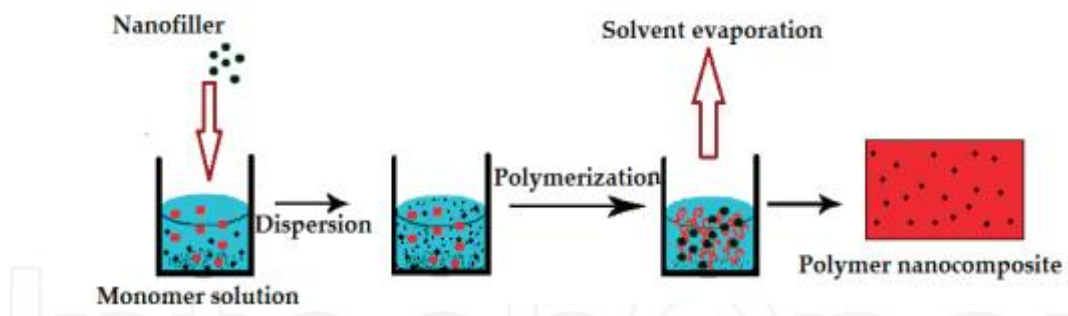


Figure II.6 : Illustration schématique de la méthode de polymérisation in situ

II .1.5.2. Mélange

Cette méthode est largement utilisée pour la production de nano composites polymères en raison de sa simplicité. Cependant, l'obtention d'une dispersion correcte de la nano charge dans la matrice polymère peut être plus difficile par rapport aux autres méthodes :

II .1.5.2.1. Mélange en solution

Le mélange en solution est en fait un système comprenant le polymère et la nano charge, qui sont facilement dispersés dans un solvant approprié. L'irradiation par ultrasons, l'agitation magnétique ou même le mélange par cisaillement peuvent être utilisés pour disperser le polymère. Mélange par cisaillement peuvent être utilisés pour disperser la nano charge dans le polymère. Dans cette méthode, Lorsque le solvant s'évapore, la nanoparticule reste dispersée dans les chaînes du polymère, comme le montre la **figure II.6**.

Le nano composite produit peut également être obtenu sous forme de film mince. Le mélange en solution pose certains problèmes d'un point de vue économique et environnemental. Une décision appropriée doit être prise pour choisir une méthode correcte en fonction de la situation et du produit souhaité [34].

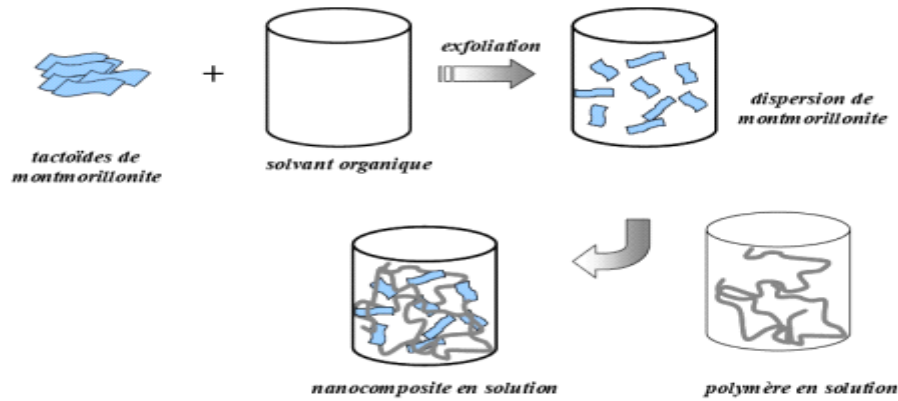


Figure II.7 : Illustration schématique de la méthode de mélange des solutions.

II .1.5.2.2. Mélange à l'état fondu :

Dans la méthode de mélange à l'état fondu, les nano charges sont directement dispersées dans le polymère fondu. Pendant le mélange à l'état fondu, la contrainte que le polymère applique sur les particules dépend de son poids moléculaire et de sa distribution pondérale. Des niveaux élevés de contrainte de cisaillement réduisent la taille des agglomérats. Initialement, les grands agglomérats se décomposent et forment des agglomérats plus petits dispersés dans la matrice polymère. Le transfert de la contrainte du polymère vers ces nouveaux agglomérats entraîne un cisaillement plus fort, qui les brise en particules individuelles.

Cette étape dépend fondamentalement du temps et de l'affinité chimique entre le polymère et la surface du substrat. Entre le polymère et la surface des nanoparticules [34].

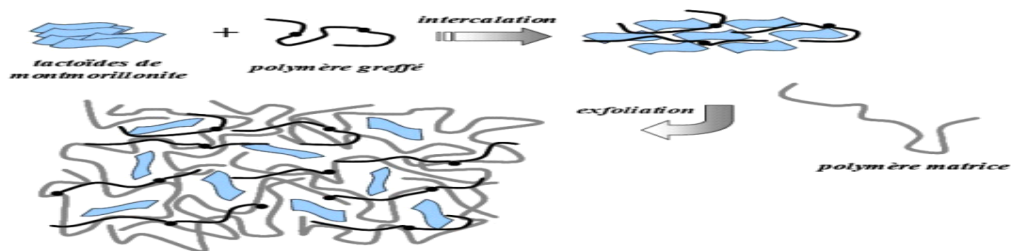


Figure II.8: Effet du cisaillement sur la dispersion des nanoparticules pendant le mélange en fusion.

II .1.6. Application

Nano composites ; une enquête sur les candidatures : L'enquête suivante sur les applications des nano composites vous présente de nombreuses utilisations explorées, notamment : Produire des batteries avec une plus grande puissance de sortie. Des chercheurs ont mis au point une méthode pour fabriquer des anodes pour batteries lithium-ion à partir d'un composite formé de nano sphères de silicium et de nanoparticules de carbone. Les anodes en nano composite silicium-carbone établissent un contact plus étroit avec l'électrolyte au lithium, ce qui permet une charge ou une décharge plus rapide de l'énergie. Accélérer le processus de guérison des os cassés. Les chercheurs ont montré que la croissance de l'os de remplacement est accélérée lorsqu'un nano composite nanotube-polymère est placé comme une sorte d'échafaudage qui guide la croissance de l'os de remplacement. Les chercheurs mènent des études pour mieux comprendre comment ce nano composite augmente la croissance osseuse.

Production de composants structuraux avec un rapport résistance/poids élevé. Par exemple, un époxy contenant des nanotubes de carbone peut être utilisé pour produire des pales d'éolienne en composite nanotube-polymère. Il en résulte une lame solide mais légère, ce qui rend les pales d'éoliennes plus longues pratiques. Ces pales plus longues augmentent la quantité d'électricité générée par chaque éolienne [35].

II .1.7. Les avantages des nano composite

Avantages des matériaux nano composites, les nano composites présentent de nombreux avantages techniques sur les polymères et copolymères synthétiques. Certains de ces avantages sont :

- Renforcement de la résine résultant en une résistance à la traction accrue, résistance Wexural, compression
- Résistance, résistance aux chocs, rigidité et combinaison de ces propriétés.
- Stabilité dimensionnelle accrue.
- Retard Ver amélioré.
- Protection contre la corrosion.
- Propriétés électriques améliorées ; réduction de la constante diélectrique.
- Coloration.
- Processabilité améliorée ; viscosités maîtrisées . [36].

II.2. Nano carbonate de calcium

II.2.1. Définition

Le carbonate de calcium est un composé chimique de formule CaCO_3 formé de trois éléments principaux : le carbone, l'oxygène et le calcium. C'est une substance commune trouvée dans les roches de toutes les régions du monde (notamment sous forme de calcaire) et est le principal composant des coquilles d'organismes marins, des escargots, des boules de charbon, des perles et des coquilles d'œufs. CaCO_3 existe sous différents polymorphes, chacun avec une stabilité spécifique qui dépend d'une diversité de variables [37].

Les nanoparticules, nano points ou nano poudres de carbonate de calcium (CaCO_3) sont des particules cubiques ou hexagonales à haute surface spécifique. Les nanoparticules de carbonate de calcium ont généralement une taille de 10 à 80 nanomètres (nm) avec une surface spécifique (SSA) comprise entre 30 et 60 m^2/g .

Les nanoparticules de carbonate de calcium sont également disponibles sous forme passivée et ultra haute pureté et sous forme enrobée et dispersée. Elles sont également disponibles sous forme de pâte de nanoparticules ou de nano fluide par le biais du groupe de production AE Nano fluide.

Les nano fluides sont généralement définis comme des nanoparticules en suspension dans une solution, soit en utilisant un tensioactif ou une technologie de charge de surface. D'autres nanostructures comprennent les nano rods, les nano whiskers, les nano horns, les nano pyramides et autres nano composites. Les nanoparticules fonctionnalisées en surface permettent aux particules d'être adsorbées préférentiellement à l'interface de la surface à l'aide de polymères liés chimiquement [38].

II.2.2. Le polymorphisme du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium précipité existe sous trois formes : la calcite, la vaterite et l'aragonite.

II.2.2.1. La calcite

Fait référence au carbonate de calcium cristallisé, principal constituant de roche sédimentaire telle que le marbre, le calcaire. La calcite étant la forme la plus stable thermodynamiquement et de structure rhomboédrique [39].

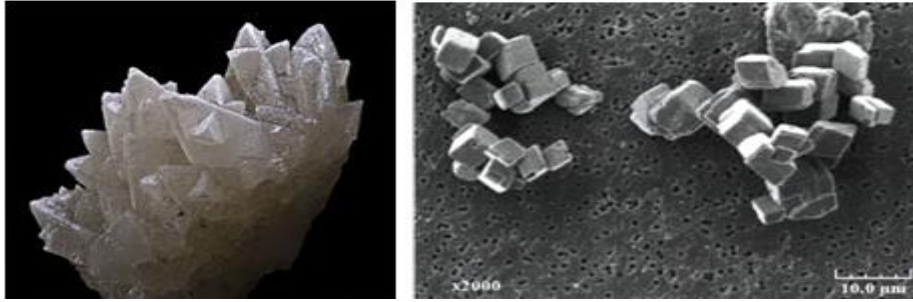


Figure II.9 : Calcite.

II.2.2.2. L'aragonite

L'aragonite est un minéral composé de carbonate de calcium de formule CaCO_3 . Elle se distingue de la calcite par son système cristallin (système orthorhombique). L'aragonite est souvent blanche ou jaunâtre présentant parfois des rayures. Sa dureté est de 3,5 à 4 sur l'échelle de Mohs [40].

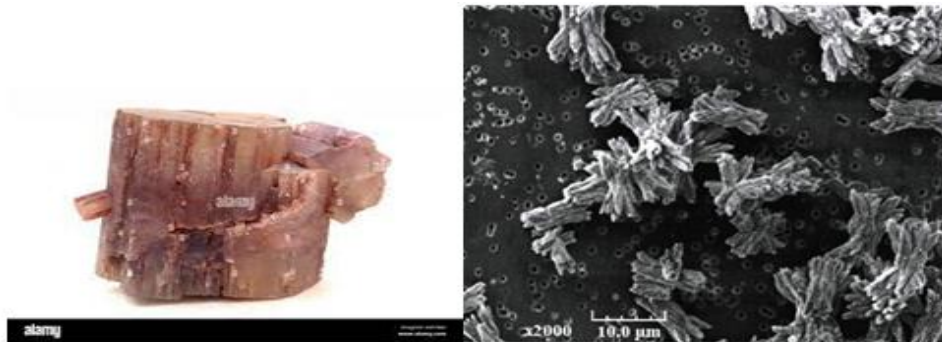


Figure II.10: L'aragonite.

II.2.2.3. La vatérite

La vatérite est un minéral, un polymorphe du carbonate de calcium (CaCO_3). Il a été nommé d'après le minéralogiste allemand Heinrich Vater. Il est également connu sous le nom de carbonate de mu- calcium ($\mu\text{-CaCO}_3$) et a un numéro JCPDS de 13-192. La vatérite appartient au système cristallin hexagonal, tandis que la calcite est trigonale et l'aragonite est orthorhombique [41].

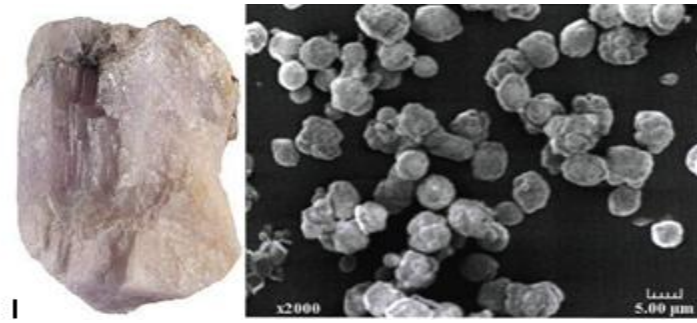


Figure II.11 : La vatérite.

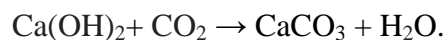
Tableau II.1 : Disponibilité des cristaux de carbonate de calcium

	Biologique	Non biologique
Calcite (C)	Très commun	Très commun
Aragonite (A)	Très commun	Rare
Vatérite (V)	Rare	Très Rare
Carbonate de calcium non Cristallin	Rare	Non existant

II.2.3. Synthèse de nanoparticules de carbonate de calcium précipité en phase aqueuse

Il existe deux méthodes de précipitations décrites dans la littérature. La seule différence qui les caractérise est le produit chimique utilisé :

- La première méthode : consiste en la préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ et en sa carbonatation avec des bulles de CO₂ pour former le CaCO₃. [42]

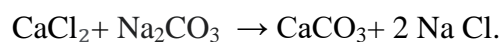


Dans ce procédé, de l'hydroxyde de chaux est mis en présence de fibres. L'hydroxyde de chaux est ajouté sous forme solide. Les fibres sont présentes sous forme d'une suspension, elles doivent présenter des fibrilles à leur surface afin de permettre de retenir ultérieurement le carbonate de calcium. L'ensemble est mélangé sous agitation pendant un temps de l'ordre d'une dizaine de minutes. Le gaz carbonique est alors insufflé sous agitation pour carbonater la chaux. Cette phase d'agitation est inévitable; elle assure l'uniformité de la réaction et la production de particules de carbonate de calcium uniformes. Le temps de réaction dépend de la proportion de chaux ajoutée et de la concentration du gaz carbonique ; il est en général de

l'ordre de 30 minutes. Ce procédé, s'il a l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de lavage, reste complexe à mettre en œuvre en continu. En particulier, lors de la première étape, il est nécessaire de préparer le lait de chaux au contact des fibres et surtout de fibrilles, en milieu relativement concentré et généralement, on ajoute en quantité pondérale, plus de chaux vive que de fibres.

Dans la deuxième étape, très délicate à conduire, on a recours à une agitation très importante et déterminante pour que le gaz carbonique injecté dans la suspension de fibres et de chaux éteinte, puisse réagir avec l'hydroxyde de chaux, afin de former ensuite des amas de cristaux emprisonnant les fibrilles. Les fibres seront d'autant mieux solidarisées aux cristaux que ceux-ci seront en plus forte concentration [43].

○ La combinaison chimique alternative : utilise un mélange de solutions aqueuses de carbonate de sodium (Na₂CO₃) et de chlorure de calcium (CaCl₂) ou de nitrate de calcium (Ca(NO₃)₂) qui au contact l'une de l'autre forment également le CaCO₃. [42]



L'imprégnation du chlorure de calcium dans les fibres permet alors de précipiter le carbonate de calcium dans les fibres, ou autour des fibres. Le chlorure de sodium, produit secondaire issu de la réaction, doit être éliminé par lavage, ce qui complique la mise en œuvre industrielle. un procédé décrivant selon ce même principe, une précipitation « in situ » du carbonate de calcium à partir de chlorure de calcium, ce procédé introduisant une étape de lavage des fibres avant l'ajout de carbonate de sodium afin d'éliminer le chlorure de calcium situé à l'extérieur des fibres et de précipiter plus spécifiquement le carbonate de calcium dans la partie creuse des fibres, le lumen [43].

II.2.3.1. Paramètres affectant la taille et la morphologie des particules synthétisées par précipitation

Qu'elles soient synthétisées par carbonatation des solutions aqueuses de Ca(OH)₂ ou par mélange de solutions aqueuses de Na₂CO₃ et de CaCl₂, la taille et la morphologie des particules de carbonate de calcium sont sujettes à l'influence de divers paramètres dont la présence des surfactants et additifs, le pH, la température de carbonatation, le débit de CO₂, (Feng et al., 2007; Han et al., 2006).

○ **Effet des surfactants et additifs** : L'utilisation des surfactants et additifs durant la précipitation peuvent modifier certaines propriétés du précipité final. Ainsi, Xiang et

al. (2002) ont utilisé le terpinol pour accélérer l'adsorption du CO_2 sur les cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et ont constaté que le diamètre des particules de CaCO_3 obtenues diminuait de 150 à 90 nm après l'ajout de 0,1-10% v/v de terpinol.

- **Effet du pH :** Dans le processus de carbonatation, le pH initial de la solution a des effets sur la morphologie des particules comme le montre une étude menée par Cheng et al. (2004) L'influence du pH sur les particules de CaCO_3 est minime aux environs de pH 9 mais à des pH élevés (pH=12), les particules produites sont des agrégats irréguliers.
- **Effet de la température de carbonatation :** Yu et al. (2004) ont réalisé des précipitations à 25 et 80 °C et ont indiqué que la température influence légèrement la morphologie et la taille des particules de CaCO_3 .
- **Effet du débit de CO_2 :** Spanos et Kousoukos (1991) tout comme Brecevic et Nielsen (1990) ont utilisé un mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ contenant 33% en volume de CO_2 pour expliquer l'effet du débit de CO_2 sur la taille et la morphologie des particules de carbonate de calcium. Lorsque le débit est de 0,03 L/min, seules les particules en forme de losange ont été observées [42].

II.2.4. Synthèse par double microémulsion au moyen d'une technique de membrane liquide modifiée

Comme démontré dans notre étude précédente, la taille des particules de PCC peut être contrôlée par la quantité de chargement du ou des réactifs dans un espace de réaction restreint (concept de restriction de masse) dans un procédé typique à membrane liquide en émulsion (ELM). Les gouttelettes de liquide internes dans l'ELM ont été conçues comme des microréacteurs individuels dans lesquels la concentration ou la masse totale des réactifs a été délibérément conçue. Bien que des particules de PCC de taille nanométrique aient été synthétisées à l'aide d'ELM auparavant, la coalescence de l'émulsion et le gonflement de la membrane d'huile au cours du processus ont été observés.

Afin de mieux comprendre et contrôler les processus de cristallisation se produisant dans les microgouttelettes en utilisant la méthode ELM, nous avons remplacé la phase aqueuse externe dans ELM par un tube à membrane de dialyse (DMT) dans cette étude **Figure II.11** Comme le montre la **Figure II.12**, les ions Ca^{2+} doivent traverser deux membranes dans ce système,

C'est-à-dire un DMB et un ELM. Comme il n'y a pas de contact direct entre les deux

phases aqueuses contenant respectivement Ca^{2+} et CO_3^{2-} , dans ce système à deux membranes, le Ca^{2+} ne peut réagir avec le CO_3^{2-} , que lorsqu'il diffuse à la surface de la gouttelette interne.

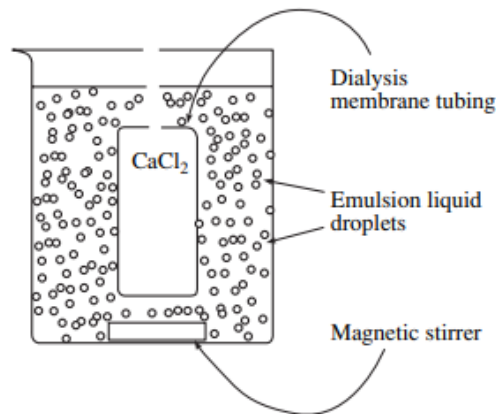


Figure II.11: Configuration schématique de la formation de PCC dans l'étude

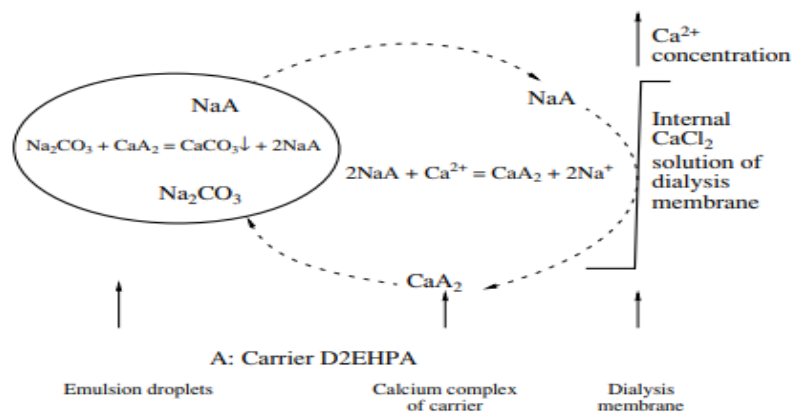


Figure II.12: Manifestation schématique de la réaction à l'interphase du tube de membrane de dialyse et des gouttelettes w/o dans l'étude.

II.2.5. Synthèse par des techniques de sonication

Cette technique consiste à faire subir un traitement thermique en utilisant des ultrasons pendant une certaine durée aux particules en cours de synthèse. Elle s'applique aussi bien aux particules synthétisées par précipitation en phase aqueuse, par carbonations de solutions aqueuses ou par émulsion.

La sonication a pour objectif d'assurer une bonne dispersion des particules afin d'éviter les agglomérations pouvant avoir lieu en solution et aboutir à des particules de grosse taille.

Ainsi, Zhou et al. (2003) ont réalisé la synthèse du carbonate de calcium consistant en de l'aragonite avec différentes morphologies à partir de solutions aqueuses de chlorure de calcium et de carbonate de sodium. Le gaz carbonique CO_2 a été injecté aux solutions puis l'ensemble a été soumis à la sonication à différentes intensités (40, 50 et 100%) et pendant des durées de temps différents. Ils ont observé que l'amplitude de sonication avait une influence significative sur la proportion des polymorphes obtenus. À 40% par exemple, un mélange de calcite et d'aragonite était obtenu tandis que dès que l'amplitude passait à 50%, uniquement de l'aragonite était obtenue [42].

Tableau II.2 : Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse du carbonate de calcium

Méthode de synthèse	Avantages	Inconvénients
Précipitation en phase aqueuse ou carbonatation	- facilité d'exécution	Obtention de particules de grosse taille (de l'ordre du micromètre).
	-Simplicité de la méthode	
	- moins coûteuse	
Synthèse par microémulsion Double	- Le système à deux émulsions distinctes permet de régler le problème d'instabilité.	- Très coûteuse. - Laborieuse car elle est très difficile à mettre en place et à reproduire
	- Obtention de particules nanométriques et de plusieurs polymorphes	- Reprochable du point de vue environnemental

Chapitre 3 :
Partie Expérimentale
(Matériaux et Techniques de
caractérisation)

Tableau III.1: Les caractéristiques physiques du polyéthylène basse densité [44]

Caractéristiques	Unités	Valeurs	Méthodes
Indice de fluidité à chaud (IF), 230°C/2.16 kg	g/10min.	12.52	ASTM D 1238-826
Masse volumique, Mv	g/cm ³	0.962	ASTM D-505
Masse moléculaire, \bar{M}_n	g/mol	26000	SPERATI et FRANTA [2]
Taux de cristallinité, χ	%	8	DSC
Température de fusion, T_f	°C	118.00	DSC
Contrainte maximale, σ_y	MPa	12,7	
Contrainte à la rupture, σ_r	MPa	10,5	ASTM D-638
Déformation à la rupture, ϵ_r	%	425	
Module de flexion, E	MPa	1500	ASTM D-790
Dureté Shore D		45	ASTM D-2240
Résistance aux chocs, aK Eprouvette entaillée à 23°C	KJ/m ²	4.4	ASTM D 25-673

III.1.2. Carbonate de calcium CaCO₃

La charge étudiée est un carbonate de calcium de taille nanométrique (**20-50nm**) fournie par la entreprise « **XIAMEN HAITAIDE-Chine**» vendue sous le désignation **NCC-602**. 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.

Cette opération s'effectue dans un courant d'air chaud jusqu'à élimination presque totale de l'humidité, le produit ainsi obtenu se présente sous la forme de particules assez grossière et dure, offrant la possibilité d'un broyage très poussé en particules plus divisées. [45]

III.1.2.1. Propriétés du carbonate de calcium

Il est important de caractériser minutieusement le carbonate de calcium vu qu'il est appelé être utilisé comme charge dans un mélange polymérique.

Les propriétés physiques et la composition chimique de nano-CaCO₃ sont illustrés dans les **Tableaux III.2** et **III.3**.

Tableau III.2: Propriétés physiques du Carbonate de Calcium nano-CaCO₃ [46]

Paramètres	Valeurs
Surface spécifique (m ² /g)	175
Taille des particules (nm)	20-50
Ph	8.0-9.0
Densité apparente (l/g)	
Humidité (%)	< 0.2
Absorption d'huile (ml/100g)	< 0.25
Forme de particules	Cubique
Blancheur	92

Tableau III.3: Composition chimique du Carbonate de Calcium nano- CaCO₃ [46]

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

La structure du solide est déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante 25°C au moyen d'un diffractomètre Philip, utilisant la raie $\text{CuK}\alpha$.

Lors de l'enregistrement, le domaine angulaire 2θ varie de 3 à 60° . Les résultats obtenus sont tout à fait conformes à ce qui est attendu pour un tel renfort. L'importance de la détermination de telles caractéristiques chimiques (groupes de surface ou impuretés minérales) réside dans le rôle que peuvent jouer ces éléments constitutifs sur les propriétés de surface et leurs répercussions sur la réactivité chimique proprement dite, étant donné que cette charge est destinée) être modifiée par greffage au moyen des agents de couplage.

Par conséquent, cette surface aura des caractéristiques et une capacité d'interaction qui sera fonction de la nature et des taux d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques présents dans le solide.

III.1.3. Agent de couplage: acide stérique (AS)

L'agent de traitement de surface utilisé dans le cadre de cette étude est l'acide stérique. Parmi les composés organiques utilisés, on retrouve essentiellement des acides gras et principalement l'acide stérique, acide gras saturé, ou l'un de ses sels. L'acide stérique est le plus fréquemment utilisé et pour lequel le nombre d'études bibliographiques est le plus important [Buc94, Muh04]. L'acide stérique utilisé dans cette étude est fourni par la firme « HENRY FRANC-France », sa formule chimique : $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH})$. Les caractéristiques principales sont résumées dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4: Caractéristiques principales de l'acide stérique [47]

Caractéristiques	
Forme	Poudre Blanche
Point de fusion	$69,6^{\circ}\text{C}$
Température de décomposition	300°C

III.2. Traitement de carbonate de calcium par l'acide stérique

Les applications des carbonates de calcium sont basées sur ses propriétés telles que son module, sa surface spécifique et la réactivité de sa surface [48]. Ces caractéristiques peuvent être combinées à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques spécifiques par

modification chimique de sa surface. L'agent traitant utilisé est l'acide stéarique, étant donné que le toluène est un bon solvant pour l'acide stéarique, le toluène est utilisé pour avoir la dissolution totale, de l'agent traitant à une température ambiante, le protocole expérimental de fonctionnalisation est le suivant [49]:

- L'acide stéarique (1%) et le carbonate de calcium sont mélangés dans un volume de 350 cm³ Toluène ;
- Le mélange a été soumis sous une agitation de 50 tpm, pendant 12 heures et à température ambiante ;
- Après le mélange est filtré et lavé, étuvé pendant 24 heures à 60°C ;
- Le carbonate de calcium traité est prêt à être caractérisés (**Figure III.1**).

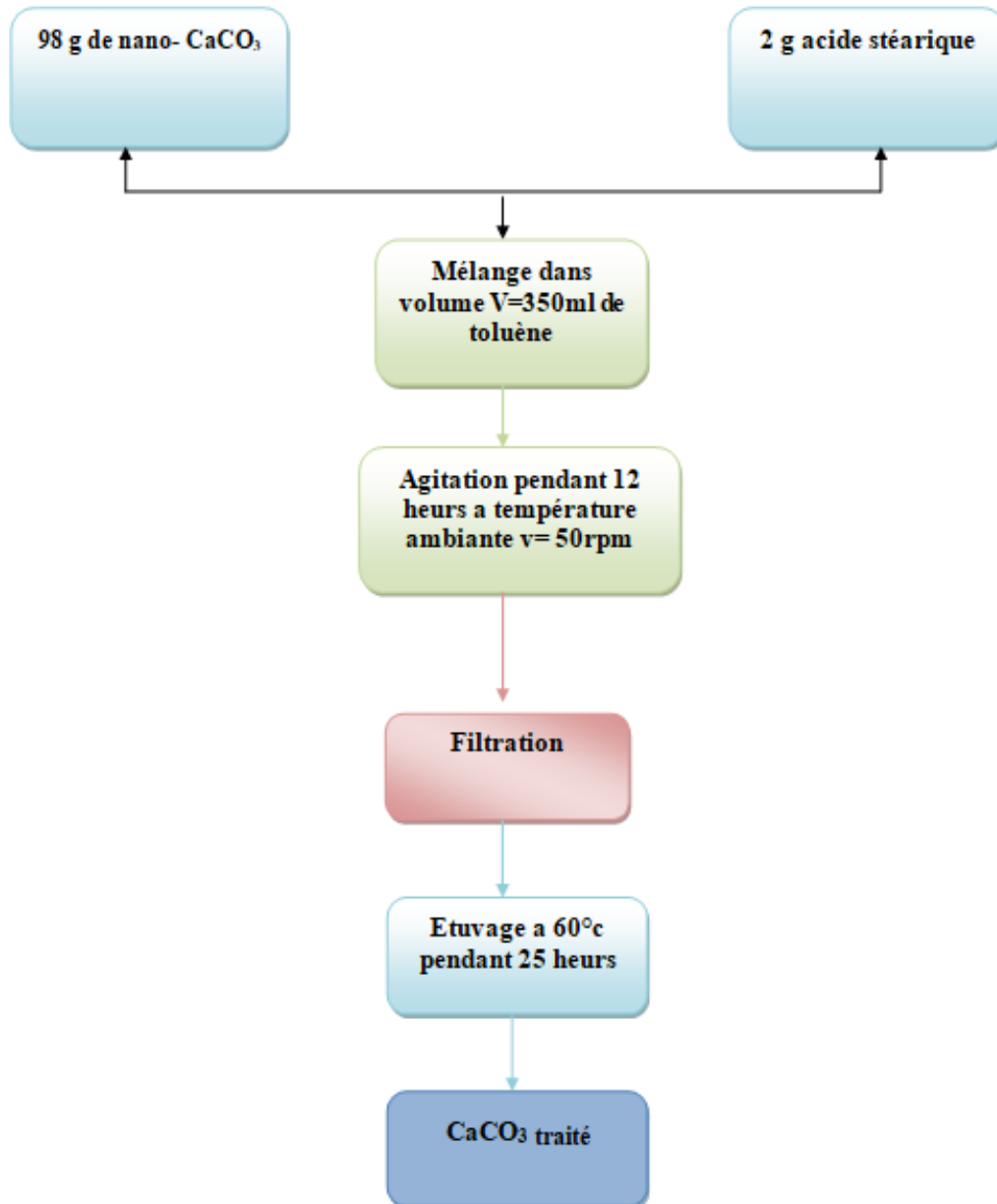


Figure III.1: Organigramme de traitement du carbonate de calcium avec l'acide stéarique.

III.3. Préparation des mélanges

Pour la préparation des mélanges PEBD/ CaCO_3 , nous avons utilisé le polypropylène, la CaCO_3 (Trt et Ntrt) avec des taux variant de 1,3 et 5%. Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur interne de type : PLASTOGRAPH BRABENDER (**Figure III.2**). La température de malaxage, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélangeage sont 200°C , 60 tours/min et 10 minutes, respectivement.



Figure III.2: Image d'un mélangeur interne : (a) Chambre de malaxage, (b) Géométrie des rotors contrarotatives.

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

Tableau III.5: Composition des mélanges à matrice (PEBD/ CaCO_3)

Mélanges	PEBD	CaCO_3 NTRT	CaCO_3 TRT
PEBD	100	0	0
PEBD/ 1 % CaCO_3 NTRT	99	1	0
PEBD/ 3 % CaCO_3 NTRT	97	3	0
PEBD/ 5% CaCO_3 NTRT	95	5	0
PEBD/ 1 % CaCO_3 TRT	99	0	1
PEBD/ 3 % CaCO_3 TRT	97	0	3
PEBD/ 5 % CaCO_3 TRT	95	0	5

NTRT: non traitée, TRT: traitée

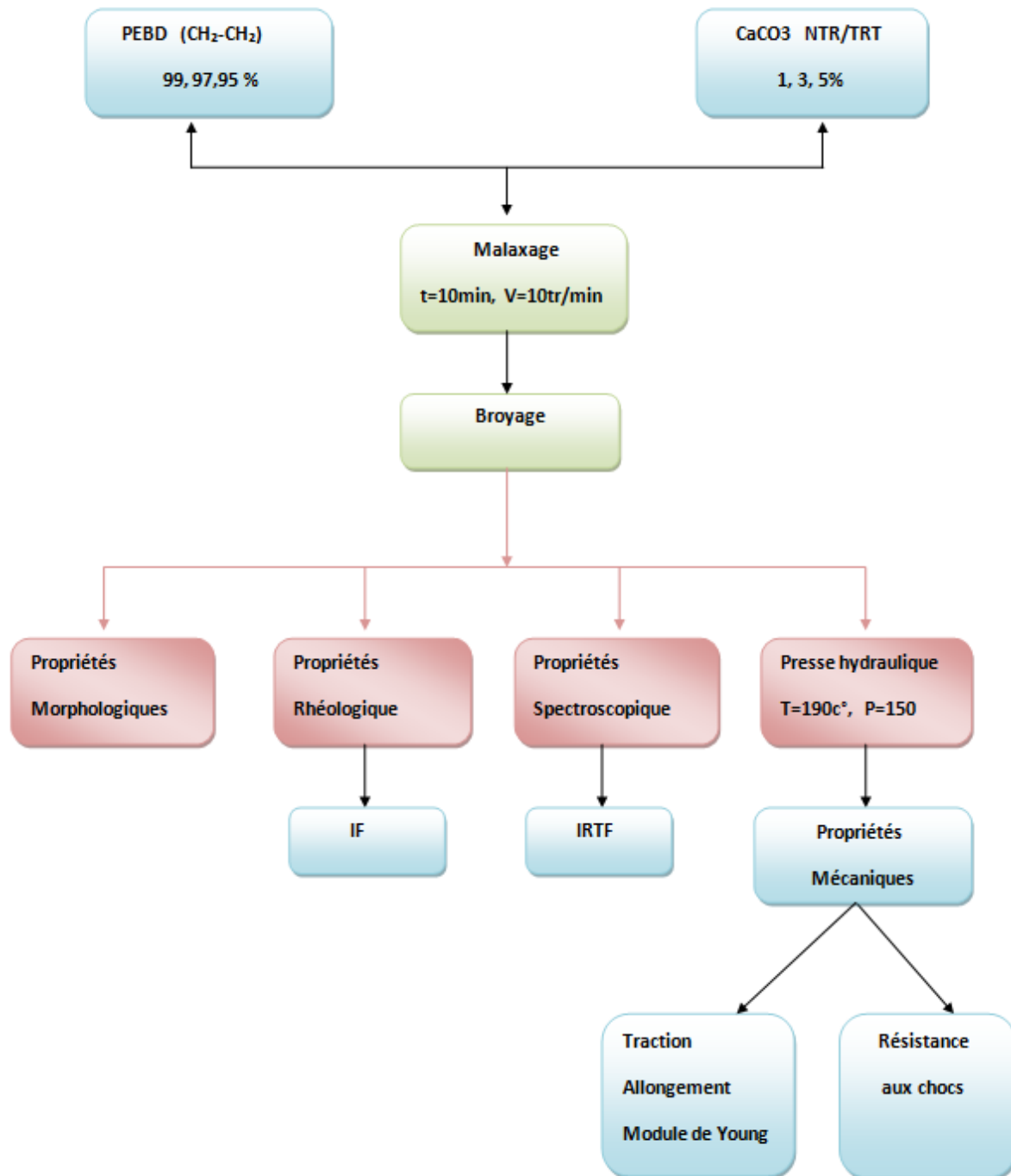


Figure III.3: Organigramme général d'élaboration et caractérisation des différents mélanges

III.4. Caractérisation des mélanges

III.4.1. Propriétés spectroscopique IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit: radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon.

Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration.

La majorité des études IR effectuées aujourd'hui fait intervenir une transformée de Fourier.

La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour produire Un spectre suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier. Cette méthode permet d'améliorer la résolution à 0,01 cm^{-1} et a l'avantage être rapide.

III.4.2. Propriétés mécaniques

III.4.2.1. Résistance aux chocs

L'essai de la résistance au choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse de percussion avec une énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déduire dans des conditions expérimentales données, la fragilité ou la ductilité du matériau.

Les essais ont été réalisés sur un appareil de type Resil Impactor, consistant en une pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour l'éprouvette et un dispositif de lecture de l'énergie de rupture, sur des éprouvettes entaillées, ayant les dimensions (65/15/ 4) mm³, selon la norme ISO180. Le choc est donné au centre de l'éprouvette au moyen d'un marteau de 7,5 Kg. L'énergie de fracture ou résilience est calculée selon l'équation suivante :

$$a_k = \frac{A_k}{e l}$$

a_k Est l'énergie cinétique en joule absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact alors que l , e sont, respectivement, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette au milieu de l'entaille.

III.4.2.2. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes d'une forme haltère ayant les dimensions (150 x 14.5 x 2.3) mm³ sur une machine universelle d'essai mécaniques type JINGMI modèle WDT-W assisté par micro-ordinateur.

Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression à une vitesse d'essai de 5 mm/min, dans une gamme de force de 0 à 10.000 N, pour évaluer les caractéristiques en traction selon la norme ISO 527-1-2, notamment, la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ϵ_r .

La contrainte à la rupture exprime la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_r = \frac{f}{S}$$

F: Charge de traction supportée par l'éprouvette (N), **S:** Section initiale (m²).

La déformation à la rupture est indiquée en pourcentage sous la forme suivante :

III.4.3. Propriétés rhéologiques

III.4.3.1. Indice de fluidité à l'état fondu (MFI)

L'indice de fluidité (Malt 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**.

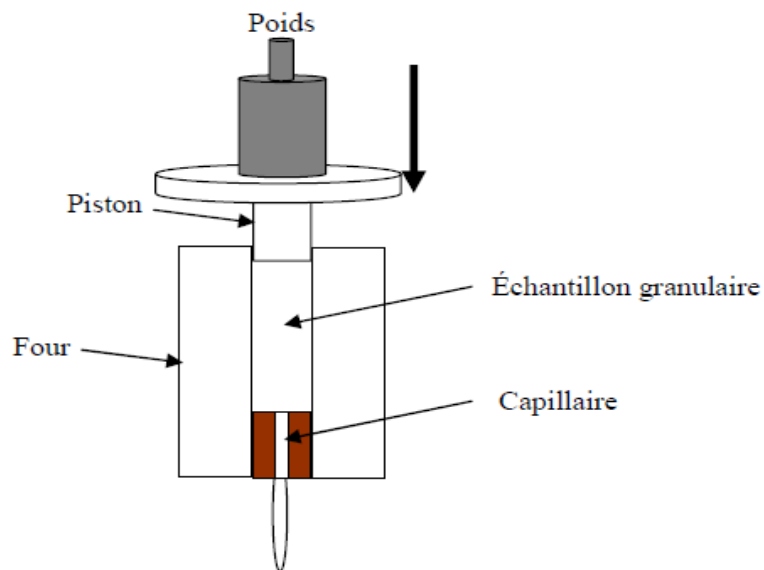


Figure III.4 : Appareil de mesure de l'indice de fluidité

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). Dès 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, alors que le polyamide 66 exige une température de 275 °C et une charge de 5 kilogrammes.

III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage doit pouvoir nous permettre d'obtenir une visualisation des particules de silice dans les nanocomposites et ainsi de connaître leurs états

de dispersion. En utilisant différents niveaux de grossissements nous pouvons recueillir des informations importantes concernant la nanostructure.

Un microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons (en général un filament de tungstène) muni d'un convergent qui fournit un faisceau monochromatique parallèle à l'axe optique. Ce faisceau est ensuite condensé sur l'échantillon, puis projeté sur un écran fluorescent. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une partie de son énergie est absorbée par le matériau, et cette partie est directement proportionnelle à la densité atomique du matériau. La caractérisation morphologique des échantillons par microscopie électronique à balayage est réalisée sur les facettes de fracture obtenue à basse température, en utilisant l'azote liquide dans l'objectif de voir la dispersion de la charge et de l'élastomère dans les matrices polypropylène et polyéthylène sur un microscope électronique marque **QUANTA 200**.

Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

IV.1. Infra rouge à transformé de fourrier

IV.1.1. Identification du spectre du Polyéthylène basse densité vierge

La **Figure IV.1** présente les spectres infrarouges du polyéthylène basse densité. Des bandes situées 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 liées aux vibrations d'élongation du groupement C-H. Ces résultats confirment la structure chimique de PEBD.

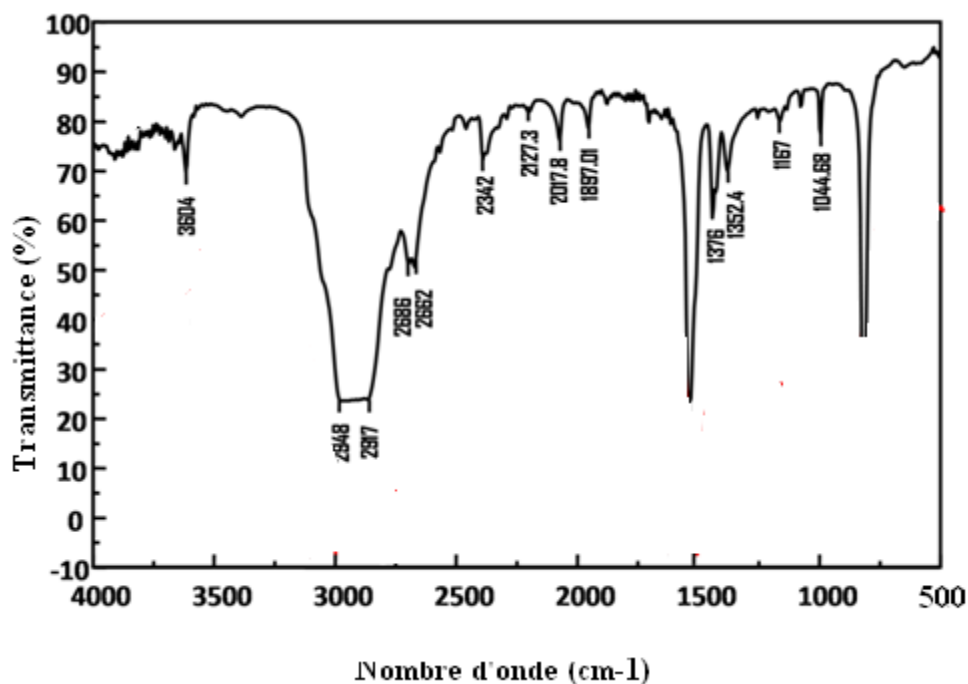


Figure IV.1: Spectre IRTF du Polyéthylène basse densité PEBD

IV.1.2. Identification du spectre du carbonate de calcium CaCO_3 brute et traitée par l'acide stéarique

Les pics caractéristiques des différents groupements du CaCO_3 selon leurs types sont représentés sur la **Figure IV.2**:

- 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} . L'apparition d'une bande à l'environ de 1740 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle ($\text{RC}=\text{O}$) du carbonate de calcium et on constate que l'intensité de ce pic est augmentée en présence de l'acide stéarique. Shi et al [50] ont traité le carbonate de

calcium précipite par l'acide stéariques et ont trouvé que la fonction $\text{RC}=\text{O}$ de l'acide apparaît à l'environ de 1709cm^{-1} .

- Le spectre infrarouge du CaCO_3 modifié montrent des bandes intenses à 2930 et 2860 cm^{-1} , celles-ci sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements alkyl ($-\text{CH}$, RCH_2 , RCH_3) asymétriques et symétriques. Indique que l'acide a réagi dans le système.

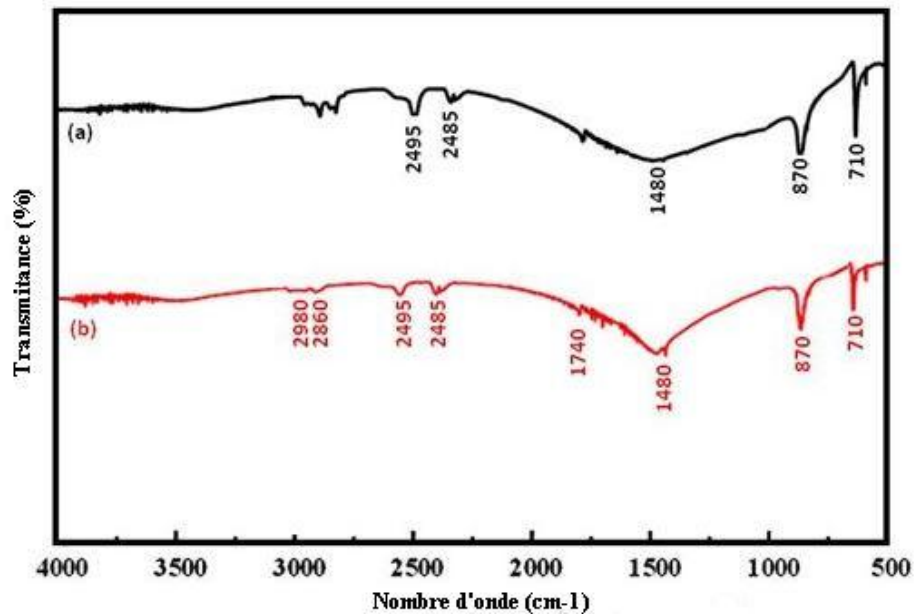


Figure IV.2: Spectres infrarouge (a) CaCO_3 vierge, (b) CaCO_3 traitée

IV.2. Etude des propriétés mécaniques

IV.2.1. Etude des propriétés en traction

Les propriétés d'un nano composite dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des constituants primaires : renfort et matrice. Mais le comportement résultant du matériau ne peut pas être représenté comme une combinaison simple des propriétés de chacun des constituants. D'autres facteurs aussi importants que le choix des constituants sont liés directement à la performance du nano composite: le procédé de fabrication de ce composite et les propriétés de l'interface entre la particule et la matrice [51].

En effet, il est reconnu que le comportement mécanique des nano composites à matrice polymère et à renfort particuliers dépend fortement de la liaison charge/matrice qui s'établit entre les constituants lors de l'élaboration du matériau. Cette liaison est constituée d'une ou plusieurs interphases et interfaces.

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 types de matériaux souples ou rigides [52].

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 de la charge et en conséquence de restriction de matière organique sur les propriétés mécaniques du polymère chargé, et d'un autre côté, de dégager l'influence de la modification chimique de la charge avec les agents de couplage sur les propriétés des régions inter faciales.

Les **Figures (IV.3, IV.4)** montrent les évolutions du module de Young des différents composites et nano composites étudiés et les **Tableaux (IV.1, IV.2)** résume les valeurs du module relatif de l'ensemble des matériaux étudiés.

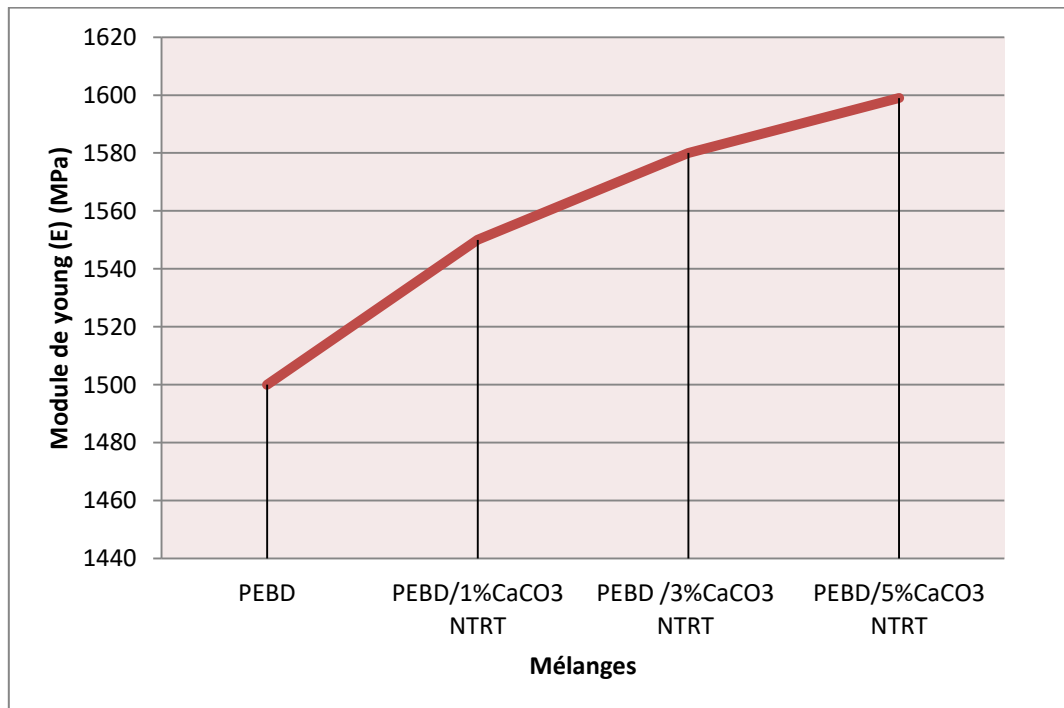


Figure IV.3: Variation du module de Young des composites à charge brute

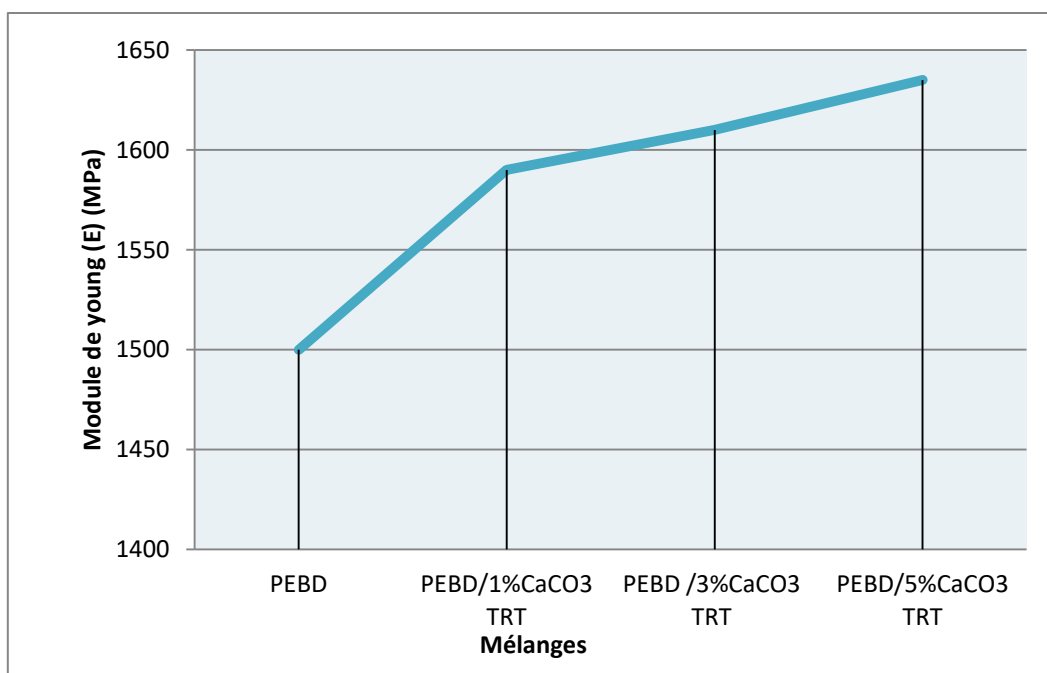


Figure IV.4: Variation du module de Young des composites à charge modifiée

Tableau IV.1: Valeurs du module de Young des composites à charge brute

Mélanges	Module de Young (E) (MPa)
PEBD	1500
PEBD/1% CaCO ₃ NTRT	1550
PEBD/3% CaCO ₃ NTRT	1580
PEBD/5% CaCO ₃ NTRT	1599

Tableau IV.2: Valeurs du module de Young des composites à charge modifiée

Mélanges	Module de Young (E) (MPa)
PEBD	1500
PEBD/1% CaCO ₃ TRT	1590
PEBD/3% CaCO ₃ TRT	1610
PEBD/5% CaCO ₃ TRT	1635

L'introduction des nano charges à différents taux dans la matrice PEBD, fait augmenter le module de Young d'une manière progressive, ceci est due au caractère rigide de la charge de fort module apporter au sein de la matrice. Il est à noter aussi que l'augmentation du module est plus remarquée dans le cas du renforcement par les nano CaCO₃ traitée par l'acide stéarique. La présence des nano charges brutes conduit à une diminution du caractère

ductile du polymère, l'augmentation des contraintes subies par le mélange chargé se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice, avant tout autre mécanisme de déformation des microcavités apparaît et se réunissent formant des défauts macroscopiques conduisant ainsi à la rupture du matériau ceci est confirmé par la microscopie électronique à balayage pour des taux de charge de 5% en poids.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Wang et al [53] montrent que la présence de charges minérales dans un mélange (PEBD/EPDM) augmente le module de Young en traction.

L'influence de la présence de CaCO_3 se manifeste sur les valeurs de contraintes au seuil d'écoulement. L'incorporation des particules dans la matrice se traduit par une augmentation.

Les Figures IV.5, IV.6, IV.7 et IV.8 montrent les évolutions de la contrainte au seuil d'écoulement et de l'allongement à la rupture des composites à base de PEBD à charge brute et modifiée par l'acide stéarique. Globalement, l'ajout de CaCO_3 au mélange conduit à une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement surtout avec les nano composites formulés avec la charge modifiée. Cette augmentation met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice.

L'étude sur les nano composites (PEBD/ CaCO_3) montre une évolution de la contrainte et de la déformation, ceci peut traduire d'une part, la manifestation de la phase inorganique rigide incapable de se déformer et d'autre part l'établissement d'une adhésion inter faciale remarquable entre les différents constituants des systèmes nano composites, et qui est le reflet d'un important mécanisme de transfert de charge entre particules et matrice (interface rigide), cette évolution est plus remarquable sur les nano composites à charge modifiée probablement due à une affinité entre les phases en présence, cette amélioration est plus marquée à 5 % de la charge.

La présence de l'agent de couplage sur la charge brute modifiée conduit à une diminution du caractère ductile du polymère, l'augmentation des contraintes subies par le mélange chargé se traduit localement par une décohésion des particules de la matrice, ce résultat a été confirmé par l'étude de la résistance aux chocs.

Ahn et al [54] ont observés une amélioration de la contrainte pour un nano composite (PEBD/ CaCO_3) en fonction de l'augmentation de taux de charge.

Il a été enregistré une augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et la diminution de la déformation à la rupture de la matrice (PEBD) en présence de la charge les valeurs varient de 45 MPa et 18 % aux 50 MPa et 9 % respectivement, une répartition et transfert de contraintes difficile qui ne seront pas essentiellement supporté par l'interface.

La présence du comptabilisant PEBD-g-MAH assure une continuité entre les phases en présence (PEBD et les nano charges) par formation d'un copolymère à l'interface. Les auteurs notent que le seuil d'écoulement est atteint à des déformations plus élevées pour le composite que pour la matrice. Les **Tableaux (IV.3, IV.4)** présentent les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et de l'allongement à la rupture de l'ensemble des matériaux étudiés.

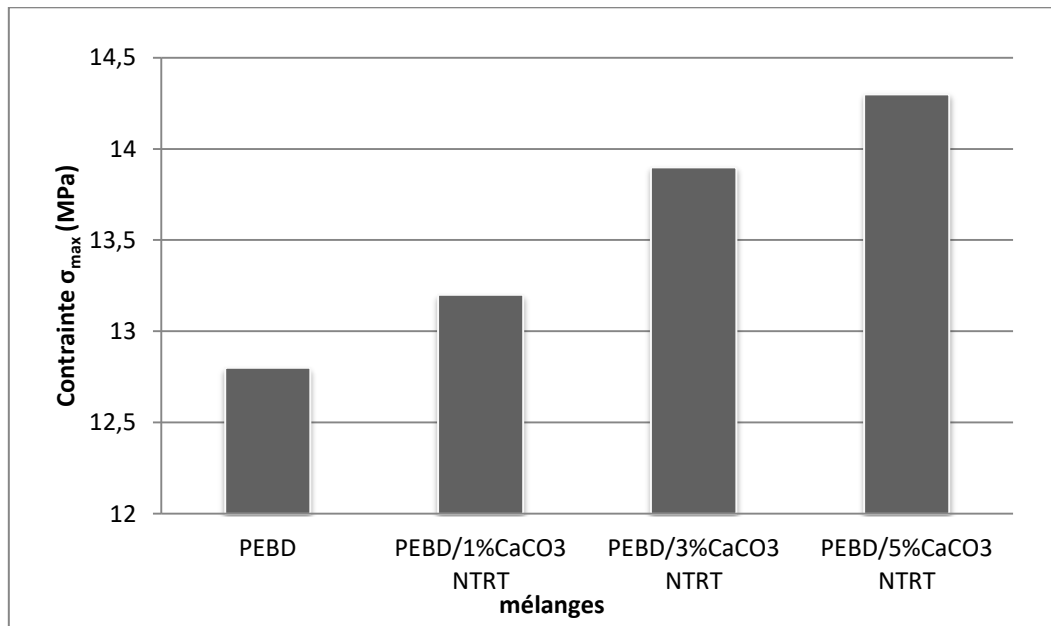


Figure IV.5: Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des composites à charges brute

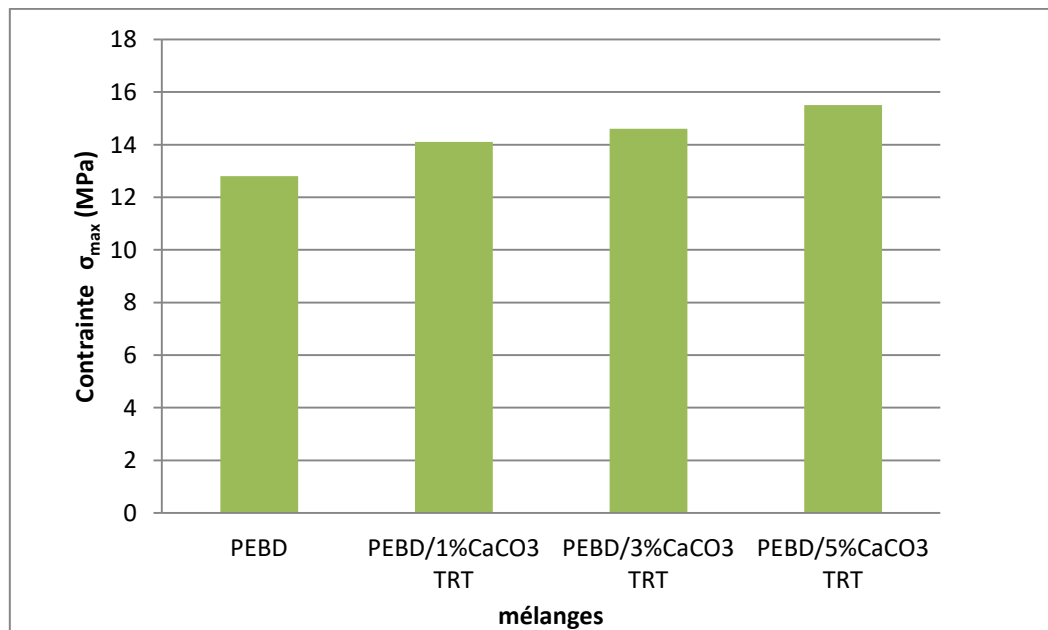


Figure IV.6: Variation de la contrainte aux seuils d'écoulement des composites à charges modifié.

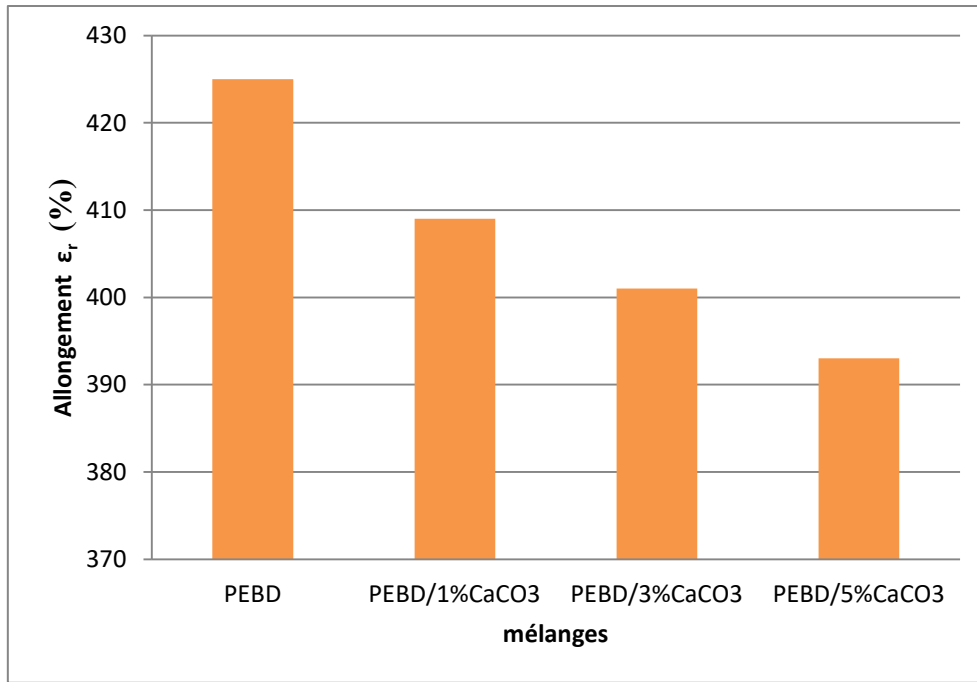


Figure IV.7: Variation de l'allongement à la rupture des composites à charges brute

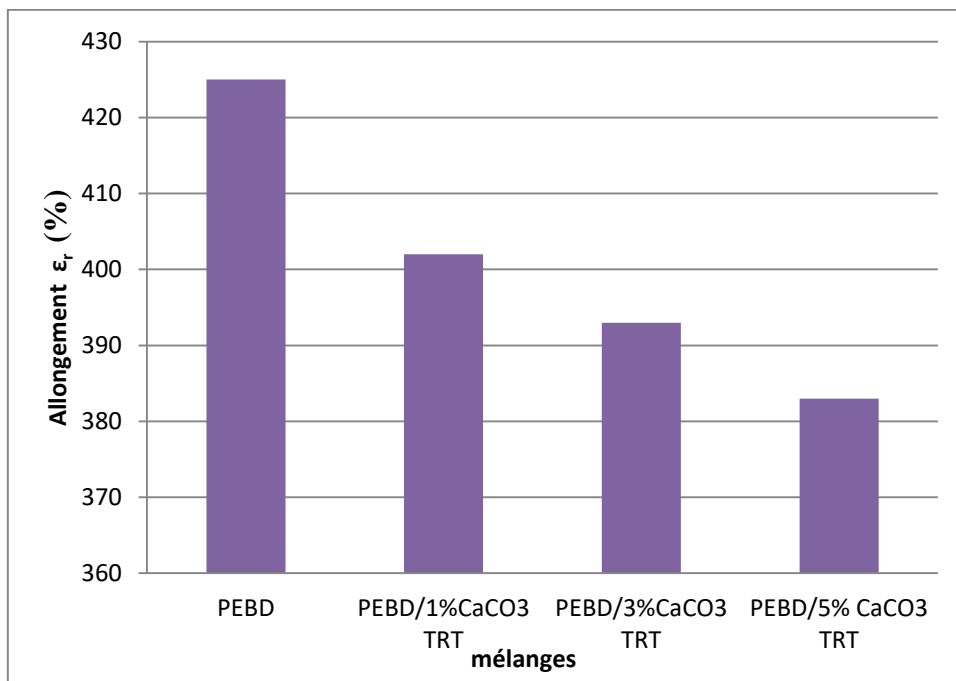


Figure IV.8: Variation de l'allongement à la rupture des composites à charges modifiée

Tableau IV.3: Valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement des différents composites

Mélanges	Contrainte maximale σ_{max} (MPa)	
	NTRT	TRT
PEBD	12.8	12.8
PEBD/1% CaCO ₃	13.2	14.1
PEBD/3% CaCO ₃	13.9	14.6
PEBD/5% CaCO ₃	14.3	15.5

Tableau IV.4: valeurs de l'allongement à la rupture des différents composites

Mélanges	Allongement a la rupture ϵ_r (%)	
	NRTR	TRT
PEBD	425	425
PEBD/1% CaCO ₃	409	402
PEBD/3% CaCO ₃	401	393
PEBD/5% CaCO ₃	393	383

IV.2.2. Résistance aux chocs

La présence de CaCO₃ nanométrique affecte notablement les propriétés d'impact du composite à base de PEBD, 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 [55].

La forte fragilisation des nano-composites élaborés à partir de CaCO₃ traitée par l'acide stéarique est néanmoins attribuée à une forte rigidifiassions de la zone inter faciale. Des valeurs très moyennes de la résistance aux chocs sont obtenues avec la charge brute. 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 ça propre phase.

Cependant, une diminution accentuée de la résistance à l'impact est observée avec la modification chimique de nano- CaCO_3 dans le PEBD.

Cette chute de la résistance aux chocs est enregistrée pour les nano composite formulés à partir des taux de nano- CaCO_3 les plus élevés d'une part, et d'autre part due à la forte fragilisation des nano composites élaborés à partir de CaCO_3 traitée par l'acide stéarique attribuée à une forte rigidification de la zone inter faciale, dont les particules enrobées sont isolées de matrice (voir **Figure IV.9, IV.10**). Bourmel [56] dans son étude sur le mélange (PP/PEBD) 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 [57] dans son étude sur le mélange (PP/PEHD/micro- CaCO_3). Les Tableaux (IV.5 et IV.6) résumant les valeurs de la résistance aux chocs de l'ensemble des matériaux étudiés.

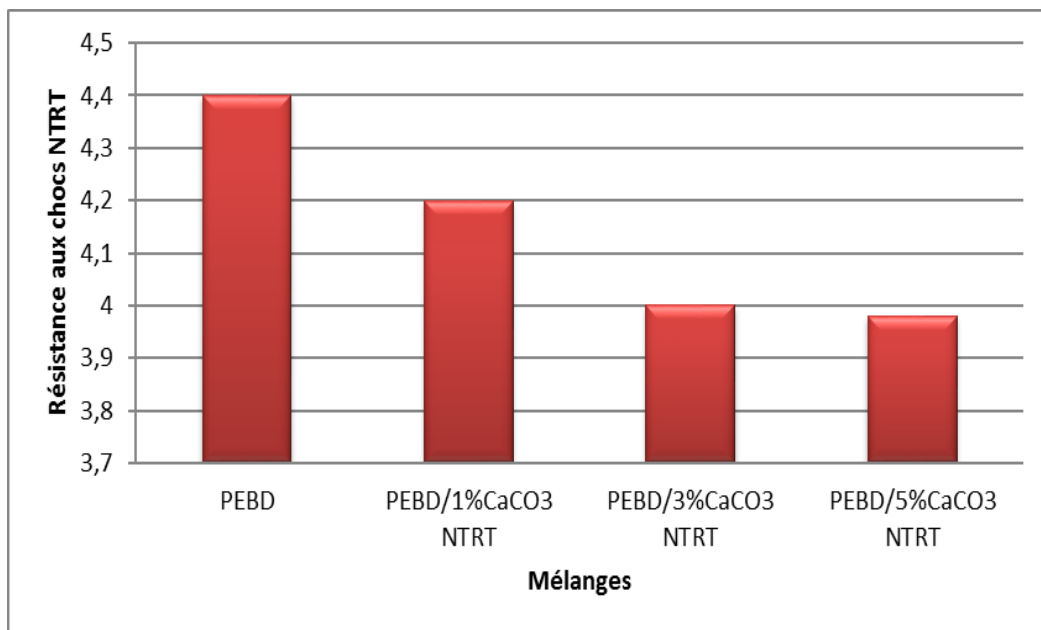


Figure IV.9: Variation de la résistance aux chocs des composites à charge brute

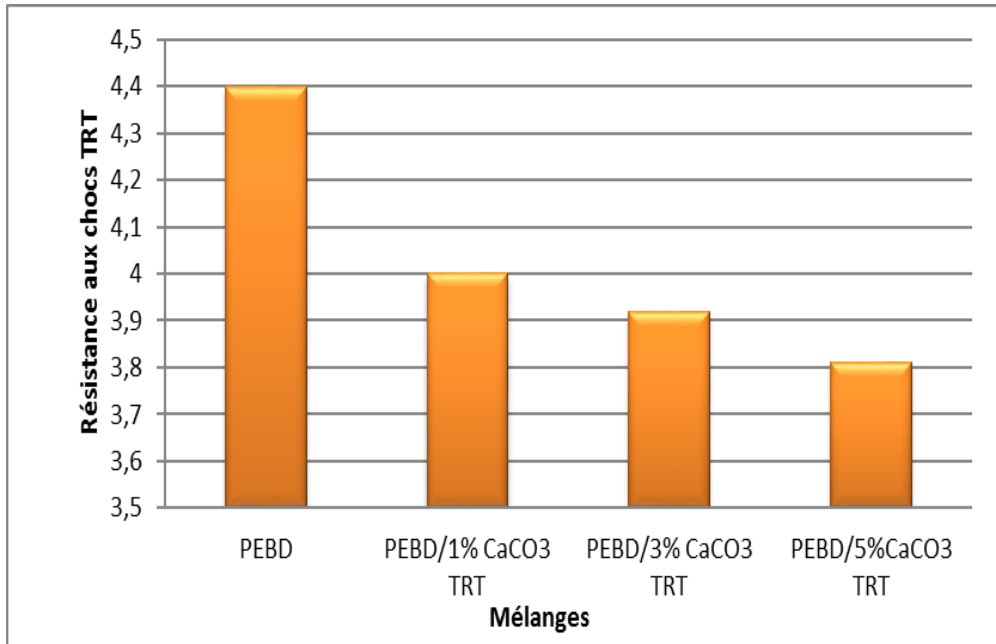


Figure IV.10: Variation de la résistance aux chocs des composites à charge modifiée

Tableau IV.5: Valeurs de la résistance aux chocs des composites à charge brute

Mélanges	Résistances aux chocs a_K (KJ/m ²)
PEBD	4.4
PEBD/1% CaCO ₃ NTRT	4.2
PEBD/3% CaCO ₃ NTRT	4.0
PEBD/5% CaCO ₃ NTRT	3.98

Tableau IV.6: Valeurs de la résistance aux chocs des composites à charge modifiée

Mélanges	Résistances aux chocs a_K (KJ/m ²)
PEBD	4.4
PEBD/1% CaCO ₃ TRT	4.0
PEBD/3% CaCO ₃ TRT	3.92
PEBD/5% CaCO ₃ TRT	3.81

IV.3. Etude des propriétés rhéologiques

IV.3.1. Indice de fluidité MFI

L'indice de fluidité est une mesure de l'indice de fluidité des polymères à l'état fondu. Un MFI élevé (viscosité élevée) indiquant que les deux homopolymères sont non-miscibles avec l'un à l'autre a été corrélée avec la présence de dislocation réduite et l'adhérence faible.

Les Figures (IV.11, IV.12) montrent les représentations graphiques de l'indice de fluidité en fonction des différents composites et les Tableaux IV.7 et IV.8 récapitules les valeurs calculées.

Le polyéthylène basse densité à une valeur de la résistance aux chocs qui vaut 2 g/10min. L'introduction de la charge brute diminue cette résistance surtout aux taux de charge élevé. Cette diminution est plus marquée avec l'introduction des nano-charge de CaCO_3 modifiées en surface qui diminue l'MFI et par conséquent augmentation de la viscosité, cette augmentation est plus remarquée avec la charge modifiée surtout avec le taux de 5%, ceci est due à la présence d'affinité entre la charge modifiée et le PEBD. Ce résultat est en accord avec des travaux trouvés en littérature [58]

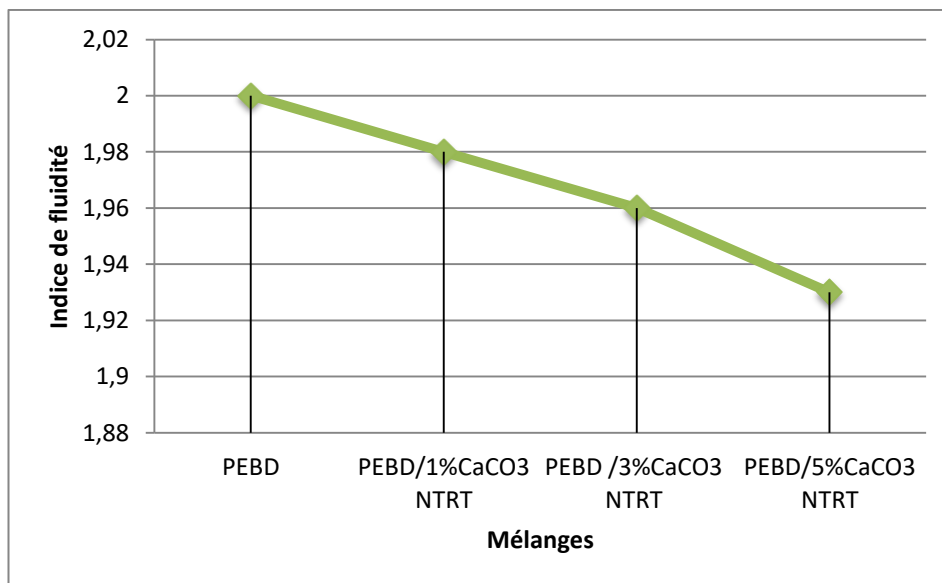


Figure IV.11: Variation de l'indice de fluidité des composites à charge brute

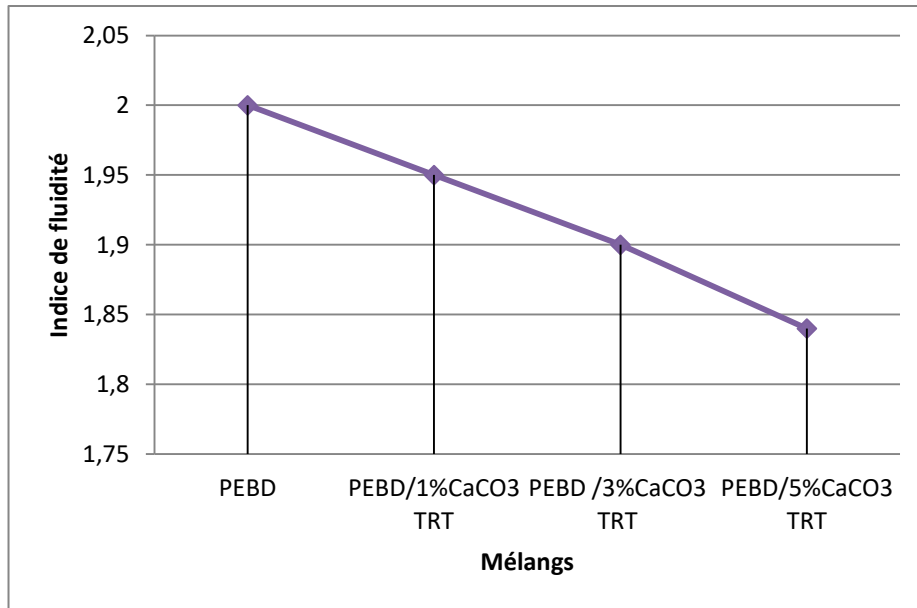


Figure IV.12: Variation de l'indice de fluidité des composites à charge modifiée

Tableau IV.7: Valeurs de l'indice de fluidité des composites à charge brute

Mélanges	Indice de fluidité (IF)
PEBD	2.00
PEBD/1% CaCO ₃ NRT	1.98
PEBD/3% CaCO ₃ NRT	1.96
PEBD/5% CaCO ₃ NRT	1.93

Tableau IV.8: Valeurs de l'indice de fluidité des composites à charge modifiée

Mélanges	Indice de fluidité (IF)
PEBD	2.00
PEBD/1% CaCO ₃ TRT	1.95
PEBD/3% CaCO ₃ TRT	1.90
PEBD/5% CaCO ₃ TRT	1.84

IV.4. Etude morphologique par microscopie électronique à balayage

Les morphologies possibles pour les mélanges de polymères sont très nombreuses, leur description consiste en une définition de la distribution spatiale des constituants, de la distribution des tailles et facteurs de forme (longueur/épaisseur), et de la nature des interfaces.

Dans le cas des polymères incompatibles, le mélangeage entraîne en général la formation d'une morphologie à deux phases, qui va gouverner les propriétés finales du matériau [59]. Les morphologies types souvent rencontrées dans ce genre de mélanges, sont des structures nodulaires, fibrillaires ou co-continues. Les différentes morphologies obtenues peuvent avoir des applications ciblées, par exemple, les structures nodulaires auront principalement des propriétés aux chocs exacerbés, alors que les structures co-continues seront plutôt utilisées pour des propriétés de conduction (une des phases est alors chargée d'un composant conducteur percolant).

Morphologie des mélanges chargés

Lors de l'étude bibliographique, la majorité des auteurs se sont focalisés sur le contrôle des morphologies en agissant sur les interactions physico-chimiques développées aux interfaces. Ces études mettent également en évidence le faible niveau d'interactions créées entre les nano charges fonctionnalisées et les matrices apolaire. Le groupement fonctionnel polaire peut interagir avec la surface des nano charges et les chaînes hydrocarbonées peuvent interagir avec celles de même nature que la matrice par inter diffusion et ou Co-cristallisation.

La **Figure IV.13** présente la morphologie du PEBD vierge, le cliché montre un faciès de rupture ductile, ce ci est le résultat de la nature de ce polymère.

Pour les mélanges à charge brute (**Figure IV.14**), la rupture cryogénique montre un faciès de rupture fragile et une dispersion non uniforme de particules de CaCO_3 , ce ci est due à la tension inter faciale élevée de le charge car les particules CaCO_3 montrent une énergie superficielle importante ce qui favorise le regroupement et l'agglomération des particules.

La **Figure IV.15** montre la morphologie des composites à charge modifiée, l'observation par MEB montre un faciès de rupture rigide et moins d'agglomérations par rapport aux composites à charge brute. Le traitement a fait diminuer la tension inter faciale, ce qui lui a permet d'établir des liaisons avec le polymère PEBD. L'ajout du CaCO_3 nano scopique entraîne principalement l'augmentation de la taille et du nombre de nodules.

Il est à préciser qu'une meilleure dispersion est obtenue avec la CaCO_3 modifiée en surface. Dans le travail de Lemany [60] sur un système PEBD/PP/ CaCO_3 , il a été enregistré une morphologie de type fragile a cause de l'absence d'interactions entre les constituants du mélange ainsi la présence d'agglomérations de particules de CaCO_3 dans le mélange à cause de la tension inter faciale élevée des nano charges. Dans une autre recherche, Zhang et al [61] dans le cas des mélanges (PP/EOC) (copolymer-Ethylen-Octen), l'adhésion entre la matrice et

les particules est bonne avec les CaCO_3 à écorce acide stéarique comparativement à des nano- CaCO_3 non traitées.

En effet, l'énergie libre de la surface est plus importante dans le cas des nano-charge non traitées ce qui minimise les interaction charge/polymère. En effet, avec les fonction -COOH, on peut avoir formation de liaisons hydrogène entre les particules acides stéarique en surface des nano- CaCO_3 . BAHLOULI [62] dans son travail de recherche sur le polyéthylène a montré une bonne dispersion de sa charge suite au traitement apporté et par conséquent l'amélioration des propriétés morphologiques.

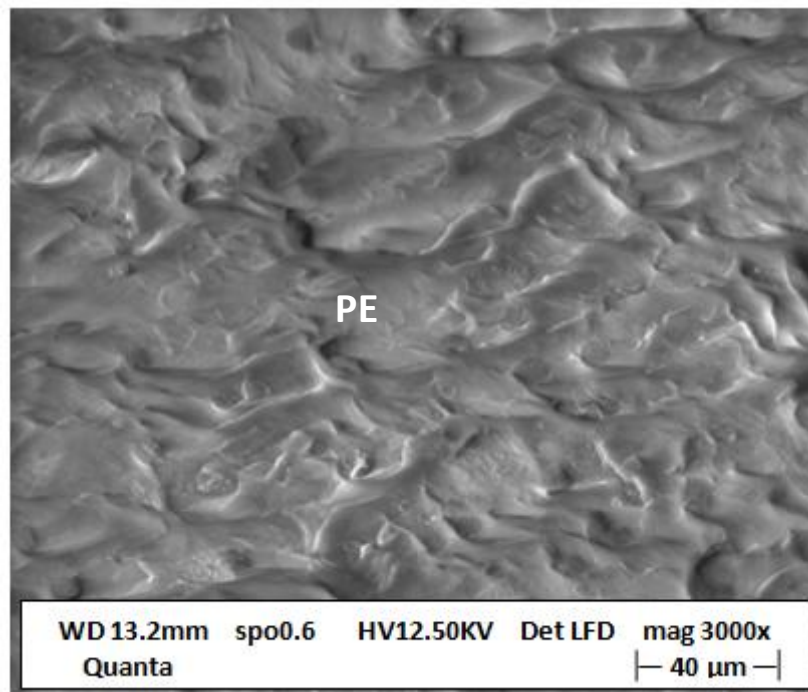


Figure IV.13: Morphologie du Polyéthylène basse densité

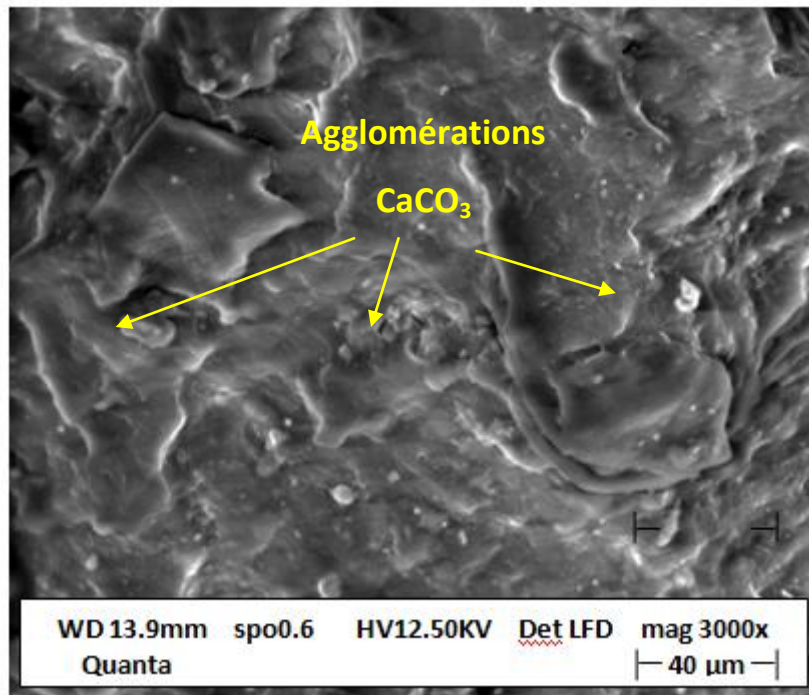


Figure IV.14: Morphologie du Polyéthylène basse densité/ 5% CaCO₃ brute

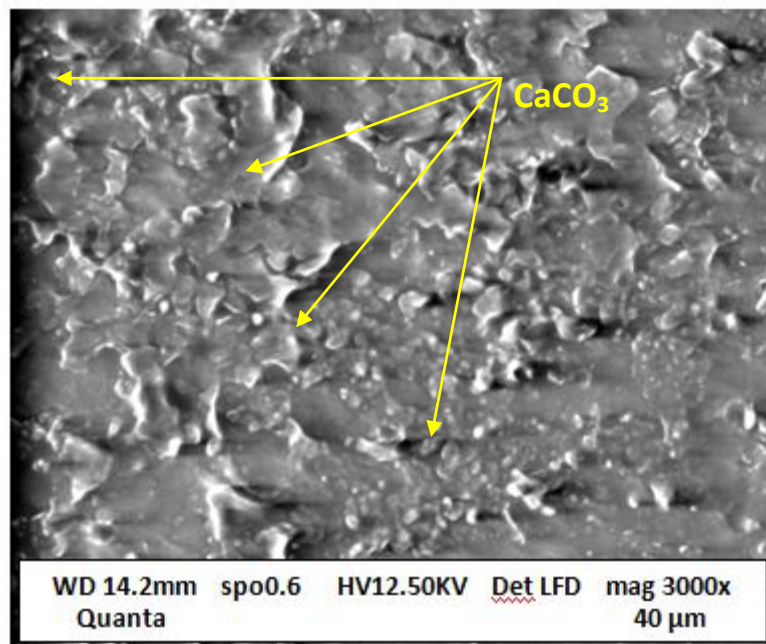


Figure IV.15: Morphologie du Polyéthylène basse densité/5% CaCO₃ modifiée

Conclusions générales

Conclusions générales et perspectives

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 Polyéthylène basse densité renforcé par des nano charges de carbonate de calcium traité et non traité par l'acide stéarique.

Pour cela, nous avons choisi un polymère classique à savoir le polyéthylène basse densité PEBD 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 choisi de traiter ces nano charge par l'acide stéarique par ce que cette méthode à pour objectif de diminuer la tension inter faciale et par conséquent assurer une meilleurs dispersion.

Notre objectif dans ce travail était de contribuer à évaluer que peuvent apporter l'incorporation du carbonate de calcium nanométrique traitée et non traitée dans le polyéthylène basse densité.

Le premier volet de ce travail a porté sur une étude bibliographique sur le polymère plus précisément le polyéthylène basse densité 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 traitée et non traitée par un acide gras à savoir l'acide stéarique.

L'étude de la structure par IRTF a montré les groupements caractéristiques du PEBD à savoir C=C, C-H. La caractérisation de la charge a permis de mettre en évidence les propriétés du traitement de surface appliqué au CaCO_3 par l'acide stéarique ont conduit à des structures

complexes en surface des nanoparticules. Les résultats obtenus par IRTF montrent la formation des structures polymérisées et compactes à la surface de 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.

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, de mettre en évidence le rôle du traitement sur les propriétés de la région interfaciale.

L'étude des propriétés rhéologiques par le biais de la mesure de l'indice de fluidité, à montrer une diminution de la fluidité de PEBD suite à l'ajout des nano charges de CaCO_3 en particulier les modifiées, 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 compatibilisants pour améliorer l'interface.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] PLATTIER J., «Viscosity-induced filler localization in immiscible polymer blends». *Polymer*, 2015, 56, 260-269.
- [2] 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.
- [3] Wikipedia, polymère «<https://fr.wikipedia.org/wiki/Polymer>», consulté le 01/03/2022.
- [4] BERNARD JY., techno-science.net «<https://www.techno-science.net/apropos.html> » consulté 03/03/2022.
- [5] COMMISSION EUROPÉENNE, Fabrication des polymères «https://aida.ineris.fr/sites/default/files/directive_ied/pol_bref_1006_VF_0.pdf », consulté le 03.03.2022.
- [6] ZHAO Y., «chimie des polymères» https://zhao.recherche.usherbrooke.ca/cours/polymer_introduction.pdf», consulté le 03/03/2022.
- [7] El KORSO F., « Etude des propriétés physico-chimiques de nouveaux système micellaires»,Thèse de magistère , Université Ahmed Ben Bella Oran, page 07, 2020.
- [8] WEISS P., Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, «<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>»,consulté le 04/03/2022.
- [9] MANSOURI N, « Mécanique des prothèses dentaires totale », Thèse de magistère , Université Batna 2, Faculté de Technologie, 22 , 2009.
- [10] Chimie. Sup, Généralité sur les polymères , «<http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr/polymeres>»(29 mai 2014),consulté le 05/03/2022.
- [11] Wikipedia, polymérisation «<https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9risation>», consulté le 10/03/2022.
- [12] INRS: Santé et sécurité au travail, Définitions, préparation des composés macromoléculaires ,«<https://www.inrs.fr>», consulté le 11/03/2022.

- [13] THIERRY H., LAURANT F., Jean-L., «Chimie des polymères », : 2eme édition, DONOD, 12-15, 2014.
- [14] WEISS P., Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD)(2010), «<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/3.html>», consulté le 12/03/2022.
- [15] VIVIEN L, Les polymères Définition Polymères naturels et synthétiques « <https://slideplayer.fr/slide/13221465/>», consulté le 14/03/2022.
- [16] RESINEX, Polyéthylène , «<https://www.resinex.fr/types-de-polymeres/pe.html>», consulté le 15.04.2022.
- [17] AMAZOUZ L., «Etude comparative des propriétés de deux polymères (PEHD et PEBD) et de leur mélange» , mémoire de licence, , université Akli Mohand BOUMERDES, 50, 2015.
- [18] CHALAL SA., «Étude des propriétés mécaniques d'un composite PEBD à base d'une charge en céramique modifiée» , mémoire de master , Génie des procédés , université M'hamed Bougara de BOUMERDES, page 3., 04/07/2017.
- [19] NAYHALI S., Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEHD et PEbd «<https://www.chemphys.fr/mpb/teach/PEHD/index.html>», consulté le 17.04.2022.
- [20] GOUASMIA L, BOUGUERRA B., « Dégradation thermique des polymères thermoplastique » Mémoire de fin d'étude, , Université de M'sila, 29, 2021.
- [21] CHAOUI S., « élaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère approche expérimentale» ,thèse de Doctorat , université Ferhatt ABBES-Sétif-1,2-2012.
- [22] ILAIIILlaik A., «synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL) » , thèse en chimie des sciences des matériaux , université Blaise Pascal, 7, 2016.
- [23] ACHABY M., «nanocomposites graphène-polymère thermoplastique fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques», thèse de doctorat, Université de Rabat, 85, 2012.

- [24] Nanocomposite , qu'est-ce que c'est ? ,« <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/nanoscience-nanocomposite-15290/> » , consulté le 16.02.2022.
- [25] Nanocomposite, « <https://boowiki.info/art/nanomateriaux-2/nanocomposite.html>» , consulté le 16.02.2022.
- [26] ZHAO S., «introduction to nanocomposites. Mechanical & materials» , university of nebraska-lincoln , consulté le 17.02.2022.
- [27] KHAN W., Hamadne, N., KHAN N., Waqar a, « polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties» , saudi arabia, department of mechanical & industrial engineering, september 2016. , consulté le 17.02.2022.
- [28] Matériaux composites à matrices métalliques , « <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-caracterisation-et-d-analyse-des-metaux-et-alliages-42532210/materiaux-composites-a-matrices-metalliques-m250/>» , consulté le 18.02.2022.
- [29] ROUST T., VANESSA R., « élaboration de nanocomposites céramiques carbures/nitrures à partir de polymères» , these de Doctorat en chimie,74, 2016
- [30] DOMENECH O., PEUVREL D., and VERGNES B., « comportement rhéologique de nanocomposites à matrice polymère» , mines paristech, centre de mise en forme des matériaux , consulté le 19.02.2022.
- [31] DAMAS T., « composites à matrice polymère et nanorenforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques», 18 novemvre 2005 , consulté le 20.02.2022.
- [32] ZEGGAI F., « synthèse et caractérisation de nanocomposites par différentes polymérisation d'isomères de l'amino benzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée» , Thèse de Doctorat , 54, 2016.
- [33] ZHANG W., « polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review» , Polymer, 25, 2012
- [34] BEATRICE B., « polymer nanocomposites with different types of nanofiller» , Polymer, 41, 2014 .

- [35] Understanding nano, Nanocomposites, their Uses and Applications « <https://www.understandingnano.com/nanocomposites-applications.html>», 29-07-2019, consulté le 22.02.2022.
- [36] AZAD A., « polymer nanocomposites», research project for bsc student», mai 2014 , consulté le 23.02.2022.
- [37] Al OMRI M., . «Calcium carbonate. Profiles of drug substances, excipients and related methodology», Polymer, 31, 2018.
- [38] American elements, «<https://www.americanelements.com/calcium-carbonate-nanoparticles-471-34-1>» , consulté le 23.02.2022.
- [39] Linternaute, « <https://www.linternaute.fr/dictionnaire/fr/definition/calcite/>» , consulté le 24.02.2022.
- [40] Actu environnement, «[https:// www.actuenvironnement.com /ae/ dictionnaire_ environnement /definition/aragonite.php4](https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/aragonite.php4)» , consulté le 25.03.2022.
- [41] STRING F., « <https://stringfixer.com/fr/vaterite> » , consulté le 25.03.2022.
- [42] ROMUALD S., « synthese de nanoparticules de carbonate de calcium », québec, departement de sols et de genie agroalimentaire, page 11, 2010.
- [43] RICHARD S., «Procédé de synthèse de carbonate de calcium, produit obtenu verfahren zur synthese von kalziumcarbonat und hergestelltes produkt calcium carbonate synthesis method and resulting produc», fascicule de brevet europeen, page 3,1999.
- [44] Fiche technique du polyéthylène basse densité fournie par l'Entreprise Nationale des Industries Plastique, «ENIP» , Skikda, 2008.
- [45] SPERATI C., «The effect of chain branching and molecular weight on physical properties». Journal of Applied Polymer Science, 1988, 88, 6127-6133.
- [46] Fiche technique du carbonate de calcium fournie par la société internationale «XIAMEN HAITAIDE-Chine», Ningbo (Chine), 2017.
- [47] BAHLOULI S., «Elaboration, Compatibilisation et Caractérisation de Systèmes Nano composites à base de Polyoléfine/Polyamide66/Charge, cas du système: PP/PA66/CaCO₃».Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 85, 2021.

- [48] CAVALIER K., «Carbonate de calcium, additif multifonctionnel». Techniques de l'ingénieur, 2010, AM322.
- [49] ZOKRAMI F., «Elaboration du composite à base de PP/CaCO₃». Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 65, 2009.
- [50] SHI C., and LAZEERI R., «On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium ». Polymer, 2010 , 26, 8474-8482.
- [51] PUKANSZKY B., TUDES F., «Effect of interfacial interactions on the deformation and failure properties of PP/CaCO₃ composites». Journal of New Polymeric Materials, 1992, 3, 205-211.
- [52] PUKANSZKY B., «Influence of reaction on the ultimate tensile properties». Journal of Applied Polymer Science, 1991, 15, 31-38.
- [53] WANG X., and SUN J., «Influence of the compounding route on properties of PP/CaCO₃/EPDM composites». Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99, 2268-2272.
- [54] AHN Y., JEONHENEPALLI T., PARK JH., AHN J and HAN C., «Effects of modified LDPE on physico-mechanical properties of HDPE/CaCO₃ composites». Korean Journal Chemistry Engineering, 2016, 33(11), 2258-2266.
- [55] BAHLOULI S., «Contribution à la compatibilisation des mélanges à base de polyoléfines/charge». Thèse de Magister, 2011, 45-48.
- [56] BOUREMEL C., «Etude du comportement mécanique et morphologique des mélanges à base de PP/PEBD avec une charge minérale». Thèse de Magister: UFA-SETIF, 2004, 65-66.
- [57] BOUFASSA S., «Etude des relations morphologie-propriétés des composites hybrides polymère-charge minérale: application au renforcement mécanique du mélange PP/PEHD». These de Magister, UFA-SETIF, 2009, 45-51.
- [58] DUVALL J., SELLITTI C., «Interfacial Effects Produced by crystallization of polypropylene with polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers». J. Appl. Polym. Sci, 2014, vol. 52, p. 207-216.
- [59] SUNDARARAJ U., MACOSKO C., «Morphology development in polymer blends». Journal of Polymer Engineering and Science, 1992, 1814-1823, 181.

[60] LEMANY D., and SOULESTIN J., « Nano composites based on Polypropylene /Polyamide: effect of nano clay on morphological and mechanical properties». These de Doctorat: 2011: UP-Poitier-France, 95-99.

[61] ZHANG X., and LI J., «Crystallization behavior of poly (propylene)/Polyamide 1010 blends using poly (propylene- graft glycidyl) methacrylate as compatibilizer». Journal of macromolecules, 2017, 2481, 89-100.

[62] BAHLOULI S., «Elaboration, Compatibilisation et Caractérisation de Systèmes Nano composites à base de Polyoléfine/Polyamide66/Charge, cas du système: PP/PA66/CaCO₃».Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 145-155, 2021.

Résumé:

Le présent travail porte sur l'élaboration d'un système nano composite a base de Polyéthylène basse densité PEBD, renforcé par des nano charge de carbonate de calcium CaCO_3 non traitée et traitée par l'acide stéarique. L'analyse par spectroscopie IRTF a confirmé la structure chimique du PEBD et du CaCO_3 , ainsi que traitement par l'acide stérique sur les nano charge par l'apparition des groupements caractéristiques. L'étude de ces systèmes a travers les propriétés mécaniques (traction/allongement et résistance aux chocs) ont montré un bon renforcement de notre système surtout en ce qui concerne les propriétés en traction contrairement aux propriétés aux chocs qui ont connus une diminution surtout aux taux de charge élevée. Les nano charges traitées avaient un bon impacte sur ces propriétés en assurant une bonne continuité en la matrice PEBD et CaCO_3 . L'étude des propriétés rhéologique, par la mesure de l'indice de fluidité a montré que l'ajout de CaCO_3 diminue la fluidité de l'ensemble des formulations étudiées et par conséquent augmentation de 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).

Mots clé : Polyéthylène basse densité, carbonate de calcium, acide stéarique. Nano composite.

Abstract: This work focuses on the development of a nano composite system based on Low Density Polyethylene LDPE, reinforced with nano fillers of calcium carbonate CaCO_3 untreated and treated with stearic acid. Analysis by FTIR spectroscopy confirmed the chemical structure of LDPE and CaCO_3 , as well as treatment with steric acid on the nano charges by the appearance of characteristic groups. The study of these systems through the mechanical properties (tensile / elongation and impact resistance) has 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 treated nano fillers had a good impact on these properties by ensuring good continuity in the LDPE 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 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.....).

Key words: Low Density Polyethylene, calcium carbonate, stearic acid, nano composites.

ملخص

يركز هذا العمل على تطوير نظام مركبات نانوية يعتمد على البولي إيثيلين منخفض الكثافة منخفض الكثافة، معززة بحشوات نانوية من كربونات الكالسيوم غير المعالجة CaCO_3 ومعالجتها بحمض دهني. أكد التحليل بواسطة التحليل الطيفي FTIR التركيب الكيميائي لـ LDPE و CaCO_3 ، وكذلك العلاج بحمض الستريك على الشحنات النانوية من خلال ظهور المجموعات المميزة. 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 معدلات الحمل العالي. كان للمركبات النانوية المعالجة تأثير جيد على هذه الخصائص من خلال ضمان استمرارية جيدة في مصفوفة LDPE و CaCO_3 . أظهرت دراسة الخواص الريولوجية بقياس معامل الذوبان أن إضافة كربونات الكالسيوم تقلل من سيولة جميع التركيبات المدروسة وبالتالي تزيد من اللزوجة. أظهر التحليل المورفولوجي مدى تعقيد الأنظمة التي يتأثر شكلها بعدد كبير من المعلمات (جزء من كل مرحلة، لزوجة، مستوى كربونات الكالسيوم، إلخ)

الكلمات المفتاحية: بولي إيثيلين منخفض الكثافة، كربونات الكالسيوم ، حامض دهني ، مركبات نانوية.