

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

KADRI Nabila

CHOUABIA Meryem

=====
**Elaboration et caractérisation d'une matrice de
PEHD/SiO₂**
=====

Sous la Direction de :

Dr BENGOURNA Nadjette

Année : 2020

Remerciements

Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et de nous avoir accordé la patience pour achever ce travail.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés à faire ce travail. Surtout,

Dr. Bengourna Nadjette notre encadreur, pour sa patience, ses conseils et sa disponibilité tout au long de cette recherche, son soutien et la pertinence de ces remarques.

Nous exprimons également notre gratitude à Alidra Hanane et à tous les membres du laboratoire "CP2K", ainsi qu'au Frère Yassin, Karim, le directeur, le directeur adjoint, et tous ceux qui nous ont aidés dans ce travail.

Nos remerciements vont également à Dr Aouici Samia de l'université de Skikda

A tous nos professeurs qui nous ont fait découvrir les valeurs authentiques comme preuve d'un profond respect et d'un amour profond !!

Un merci à tous ceux dont nous n'avons pas cité, qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

Nous remercions toute personne qui nous a aidées de près comme de loin pour réaliser ce travail.

Merci à tous.

Dédicace

Grâce à Dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire.

Je dédie ce travail à :

A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la

Responsabilité merci MÈRE.

À qui j'espère voir (mon père)

À mon cher mari (Mohamed)

À mes sœurs bien-aimées

Dans mon cœur, Yaqin et Sajud

À toute ma famille et à la famille de mon mari, sans exception

À mes amis sans exception.

À tous ceux que ma plume n'a pas mentionnés et que mon cœur n'a pas oubliés, à tous.....

Kadri nabila

Dédicace

Merci Allah de m'avoir donné la capacité décrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire « Ya Rahman »

J'ai l'honneur de dédier ce mémoire :

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée

Pour mon bonheur, à ma mère FATMA.

A mon père MOHAMED (Allah yarhmou), école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protégé.

A mes frères : Kamal, Youssef, Halim et les petits : Yaakoub, Mouaadh.

A mes sœurs : Linda, Assia, Hanane, Nor el houda et Sana.

A mon directeur de mémoire, je vous remercie da m'avoir permis de réaliser ce travail. Vos qualités professionnelles et votre rigueur sont pour moi des exemples à suivre.

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux dont j'ai de l'estime

CHOUABIA Meryem

Sommaire

Remerciement	
Sommaire.....	i
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures.....	v
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Polymères et polyéthylènes	
I.1.Introduction	2
I. 2. Définitions	2
I. 2. 1. Polymère	2
I. 2. 2. Monomère	2
I. 2. 3. La polymérisation	2
I. 2. 4. Degré de polymérisation	3
I.3. Différents famille de polymère	3
I.3.1. Les homopolymères	3
I.3.2. Les copolymères	3
I. 4. Classification des polymères organiques	4
I. 4. 1. Selon leur origine	4
a) Les polymères naturels	4
b) Les polymères artificiels	4
c) Les polymères synthétiques	4
I.4. 2. Selon leurs domaines d'applications	4
a) Les polymères de grande diffusion	5
b) Les polymères techniques	5
c) Les polymères spéciaux	5
I.4. 3. Selon leur structure (dimensionnalité)	5
a) polymères linéaires (ou monodimensionnels)	5
b) Polymères bidimensionnels	6
c) Polymères tridimensionnels	6
I.4.Les propriétés thermomécaniques	7
I.4.1. Les Thermoplastiques	7
I.4.2. Les Thermodurcissables	7
I.4.3. Les Elastomères :	7
I.5. Applications des polymères	8
I.6. Polyéthylène	9
I.6.1. Définition	9
I.6.2. Différent types de polyéthylènes	9
I.6.2.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)	10
I.6.2.2. Polyéthylène haute densité (PEHD) :	10
I.6.2.2. 1. Définition	10
I.6.2.2.2. Synthèse du polyéthylène haute densité	11
I.6.2.2.3. Principales propriétés du PEHD	11
a) Propriétés mécanique	11
b) Propriétés physiques	12
c) Propriétés thermiques	12

d) Résistances chimique	12
e) Comportement aux rayonnements	12
I.6.2.2. 4. Avantages et Inconvénients du PEHD :	12
I.6.3. Applications du PEHD	13
Référence chapitre I	14

Chapitre II : Charges et nanocharges

II.1. Introduction	15
II.2. Généralités sur les charges et nano charges	15
II.3. Classification des charges	15
II.3.1. Classification selon l'origine des charges	16
II.3.1.1. Charges organiques	16
A) Charges organiques naturelles	16
B) Charges organiques synthétiques	16
II.3.1.2. Les charges minérales	16
II.3.2. Classification selon l'objet	17
II.4. Paramètres caractéristiques des charges	17
II .4.1. Structure	17
II .4.2. Surface spécifique	18
II .4.3. Nature de l'interaction	18
II.5. Nanocharges	18
II.5.1. Définition	18
II.5.2. Nanoargiles	20
II.5.3. Nanotubes de carbone(CNTS)	21
II.5.4. Nanoparticules inorganiques	21
II.6. Nanocharges de silices	22
II.6.1. Généralités	22
II.6.2. Silices naturelles	22
II.6.3. Silices synthétiques	23
II.7. Modes de préparation des silices	24
II.7.1. Silices de précipitation	24
II.7.2. Gels de silice	25
II.7.3. Silices de pyrohydrolyse ou pyrogènes (silice fumée)	27
II.8. Propriétés physiques des silices	29
II.9. Conclusion	31
Références du chapitre II	32

CHAPITRE III: Démarche Expérimentale

III.1.Introduction	34
III.2.Matériaux utilisés	34
III. 2.1. Matrice (Résine)	34
III. 2. 2. Renfort (Charge)	35
III. 3. Méthode de préparation des échantillons	35
III. 3. 1. Malaxage et Broyage	35
III. 3. 2. Compression	36
III. 3. 3. Préparation des éprouvettes	36

III. 3.3.1.Poinçonneuse	37
III. 3.3.2.Entailleuse (Notch Vis) :	37
III. 4. Caractérisation des mélanges PEHD/ SiO ₂	38
III. 4. 1. Analyses physiques	38
Densité	39
III. 4. 2. Analyses mécaniques	39
II.5.Caractérisation par spectroscopie infrarouge	42
III.5.1.Analyse Infrarouge (ATR)	42
III.5.1.Analyse Infrarouge (ATR)	42
II.5.2. Principe	42
III.5.Conclusion	44
Références chapitre III	45

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1. Introduction	46
IV .2 .Préparation des mélanges PEHD/SiO ₂	46
IV .2.1.Protocole expérimental	46
IV .3.Propriétés physiques	47
IV .3.1.Densité	47
IV.3.1.1 Interprétations	47
IV .4.Propriétés mécaniques	48
IV.4.1.Dureté Shore D	48
IV.4.1.1 Interprétations	48
IV.4.2.Résistance au choc IZOD	49
IV.4.2.1 Interprétations	50
IV.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	50
IV.4.2.1 Interprétations	51
Conclusion	52
Références chapitre IV	53
Conclusion générale	54
Résumé	55

Liste des tableaux

Tableau I.1	: Les domaines d'application des polymères.....	8
Tableau I.2	: Différents types de polyéthylène	10
Tableau II.1	: Propriétés physiques des diverses silices.....	30
Tableau III.1	: Caractéristiques essentielles de PEHD.....	34
Tableau III.2	: Données physico-chimique de l' Aérosil OX 200.....	35
Tableau III.3	: Conditions de travail de la presse hydraulique.....	36
Tableau III.4	: Différentes éprouvettes préparées.....	38
Tableau IV.1	: Présentation des mélanges PEHD/ SiO_2	46
Tableau IV.2	: Conditions opératoires de la presse de PEHD / SiO_2	47
Tableau IV.3	: Densité en fonction de taux de SiO_2 (%).....	47
Tableau IV.4	: Dureté shore D en fonction de taux de SiO_2 (%).....	48
Tableau IV.5	: Résultats de la travaille pour les mélanges PEHD/ SiO_2	49
Tableau IV.6	: Résultats de la Résilience IZOD pour les mélanges PEHD/ SiO_2	49
Tableau IV.7	: Principales vibrations du PEHD.....	51

Table des figures

Figure I.1 :	modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	3
Figure I.2 :	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	6
Figure I.3 :	Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel.....	6
Figure I.4 :	Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.....	7
Figure I.5 :	Molécule polyéthylène.....	9
Figure I.6 :	Structure de polyéthylène basse densité PEBD.....	10
Figure I.7 :	Structure de polyéthylène haute densité PEHD.....	11
Figure II.1 :	Présentation de trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions.....	19
Figure II.2 :	Structure de la montmorillonite.....	20
Figure II.3 :	Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) NFC-R (type "ruban"), b) NFC-P (type "plateau"), c) NFC-H (type "arêtes de poisson"), d) MWNTCs (multi-parois), e) SWNTCs (mono-paroi) et f) NTCs (type "bamboo").....	21
Figure II.4 :	Enchaînement de tétraèdres SiO ₄	22
Figure II.5 :	Principales catégories de silices synthétiques.....	24
Figure II.6 :	Différentes échelles de taille de la silice de précipitation.....	25
Figure II.7 :	Préparation de la silice par un procédé sol/gel.....	27
Figure II.8 :	Schéma fonctionnel de fabrication de la silice fumée.....	28
Figure II.9 :	: a) Le processus de formation et la structure multi-échelle des silices fumées, b) Image MEB d'un agrégat de la silice isolé.....	30
Figure II.10 :	Formation d'un agrégat par la formation des liaisons hydrogène entre les groupes silanols de la silice.....	31
Figure III.1 :	Différents pourcentages d'oxyde de silicium dans le PEHD.....	35
Figure III.2 :	Procédés de malaxage.....	36
Figure III.3 :	Photo représentatif d'une presse hydraulique automatique et une Plaque de PEHD /SiO ₂	37
Figure III.4 :	Entailleuse de marque CEAST type 6951.....	37
Figure III.5 :	Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.....	38
Figure III.6 :	Appareillage de mesure de la dureté SHOR D.....	40
Figure III.7 :	La géométrie du pénétrateur de la dureté Shore D.....	40
Figure III.8 :	Équipement pour le calcul de la résilience.....	41
Figure III.9 :	Appareillage pour le test IZOD.....	42
Figure III.10 :	Eprouvette pour l'essai de choc IZOD (avant et après le test de résilience.....	42
Figure III.11 :	Schéma illustrant la réflexion interne à l'interface cristal/échantillon.....	43
Figure III.12 :	Modes vibrationnels.....	44
Figure IV.1 :	Dureté shore D en fonction du pourcentage de SiO ₂	48
Figure IV.2 :	Dureté shore D en fonction du pourcentage de SiO ₂	49
Figure IV.3 :	Spectre infrarouge du PEHD pur.....	50
Figure IV.4 :	Spectre infrarouge du PEHD /SiO ₂ , Avec différents pourcentage de silice (0%, 4%, 6%, 15%, 25%).....	51

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les polymères ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des industriels. L'objet était d'aboutir à la production et la mise sur le marché de nouveaux matériaux possédants des propriétés thermomécaniques améliorées.

Actuellement, les matériaux polymères offrent une facilité de transformation et sont donc largement utilisés dans tous les secteurs industriels. Leurs propriétés intrinsèques étant cependant relativement faibles, il est nécessaire de les améliorer grâce à des adjuvants (colorant, charges, renforts, déroulants ...).

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de petites tailles (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, carbonate de calcium ... etc.), encore appelées charge. L'introduction de charge permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice (polymère).

Notre étude se focalise sur l'étude d'un thermoplastique semi-cristallin, le polyéthylène haute densité, de grande consommation à l'échelle mondiale, renforcé par une charge minérale, le dioxyde de silicium (Aérosil OX 200). L'utilisation du polyéthylène haute densité comme matrice s'explique en raison de sa tenue mécanique en température.

Notre travail est consacré à l'étude des effets de l'incorporation de charge de silice à différents pourcentages sur le comportement mécanique et physique du polyéthylène haute densité (PEHD).

Ce travail est présenté en deux parties l'une théorique et l'autre expérimentale.

La partie théorique comporte deux chapitres:

- Le premier chapitre consiste en un rapport général sur les polymères et plus précisément le PEHD.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des charges et se focalise sur les propriétés de ces derniers.

La partie expérimentale comporte deux chapitres :

- Un troisième chapitre consacré aux méthodes et techniques expérimentales.
- Avant de conclure ce travail, un quatrième et dernier chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre I :
Polymères et polyéthylènes

I.1. Introduction

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement des différentes civilisations qu'a connues l'homme, les progrès techniques étant en général tributaires de la mise au point de matériaux nouveaux aux performances améliorées. Les polymères s'intègrent dans cette optique [1].

I.1.1. Définitions

I.1.1.2. Polymère

Une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères(ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes [2].

Réaction qui enchaîne des molécules de faible masse moléculaire (monomères) pour en faire des composés de masse moléculaire élevée (macromolécules) [3].

I.1.1.3. Monomère

Un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [2].

Constitué de molécules simples, et capable de se combiner à d'autres molécules semblables ou différentes pour former un polymère [4].

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

I.1.1.4. La polymérisation

La réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [2].

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère [2].

I.1.1.5. Degré de polymérisation

Est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

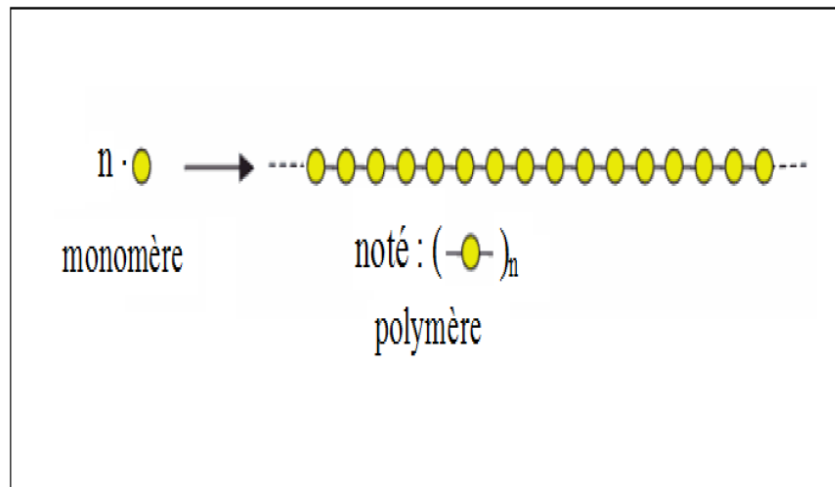


Figure I.1: modèle schématique de la synthèse d'un polymère [5].

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation ».

I.2. Différents famille de polymère

Il existe deux familles de polymères :

I.2.1. 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 [6].

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

- Les homopolymères linéaires.
- Les homopolymères branchés.
- Les homopolymères étoilés.

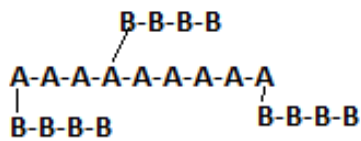
I.2.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités.

Comme pour les homopolymères peuvent se classer dans différentes famille. On parle alors de modes de copolymères. Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons :

- **Le mode statistique** A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B
- **Le mode alterné** A-A-R-A-R-R-R-A-A-R-A
- **Le mode séquencé** 1-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

- **Le mode greffé**



Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères. Peuvent être réticulés.

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler[6].

I. 3. Classification des polymères organiques

I.3.1. Selon leur origine : On peut les classer en trois catégories

a. Les polymères naturels

Sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.

b. Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique [7].

c. Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

I.3.2. Selon leurs domaines d'applications

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

a. Les polymères de grande diffusion

Appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

b. Les polymères techniques

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses application ; les polyamides, les polyacétals....font partie de cette famille ;

c. Les polymères spéciaux : (ou polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc. Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

I.3.3. Selon leur structure (*dimensionnalité*)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

a. polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.2) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme de poly molécularité.

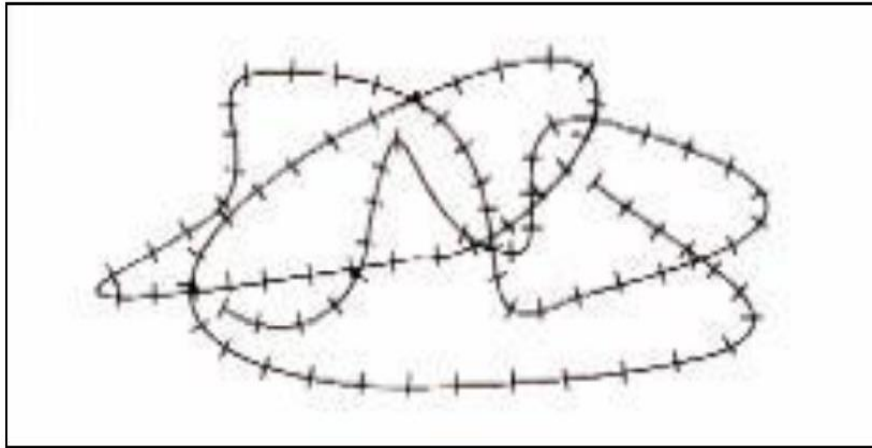


Figure.I.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire[7]

b. Polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.3).

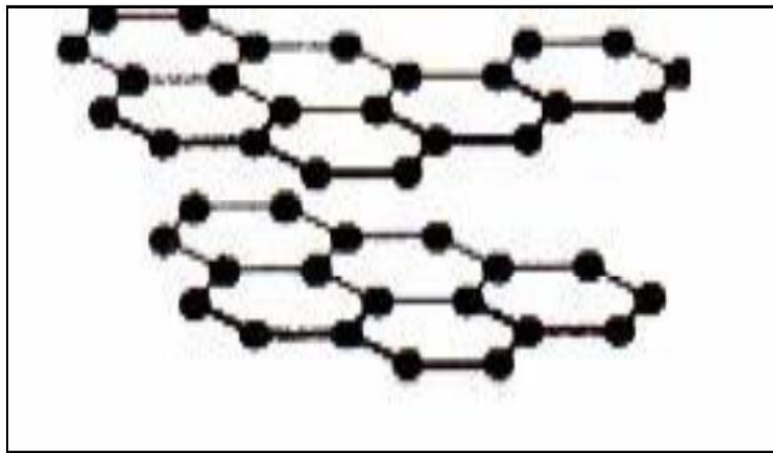


Figure. I.3: Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel [7].

c. Polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la *réticulation* (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se

développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure I.4.

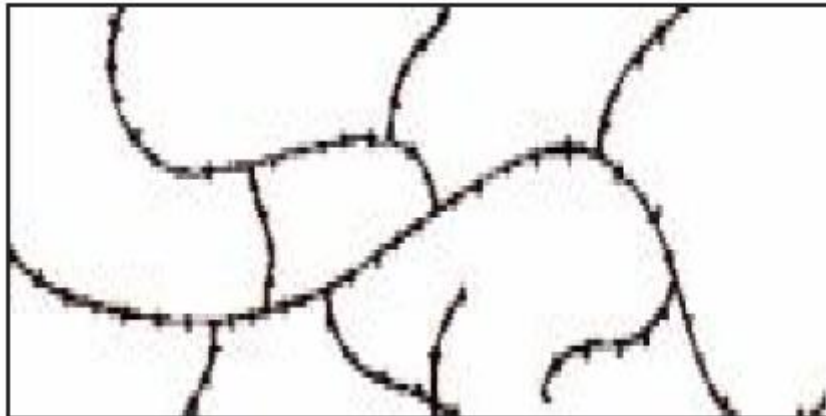


Figure.I.4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel [7].

I.4. Les propriétés thermomécaniques

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.4.1. Les thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Sous l'action de la chaleur le polymère redevient malléable et peut être remis en forme. Exemple : PE, PVC, PP... [8].

I.4.2. Les Thermodurcissables

Ou thermodurs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles, exemple : résines phénol/formol [9].

I.4.3. Les Elastomères

Sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères [5].

I.5. Applications des polymères

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

Tableau I.1. Les domaines d'application des polymères [10].

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménager	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie de l'automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similibuir, non tissés.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à oeufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

I.6. Polyéthylène

I.6.1. Définition

Le polyéthylène ou polythène, fait partie de la famille des plastiques, d'origine pétrochimique et plus précisément de la famille des polyoléfines. Le polyéthylène est un des polymères les plus simples et les moins chers.

C'est un matériau semi cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène gazeux issu du craquage thermique des produits pétroliers [11]. D'autre part, le polyéthylène est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS).

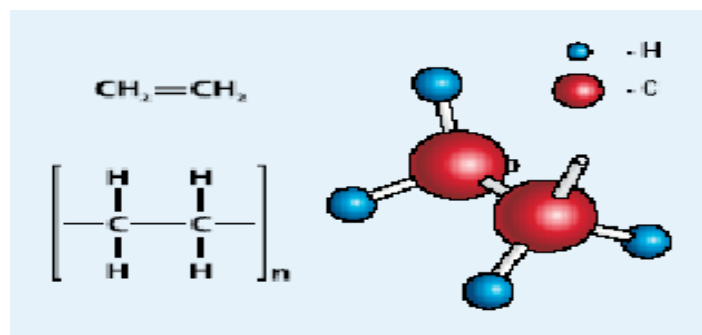


Figure I.5: Molécule polyéthylène [11].

I.6.2. Différent types de polyéthylènes

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentés sur les chaînes moléculaires [12].

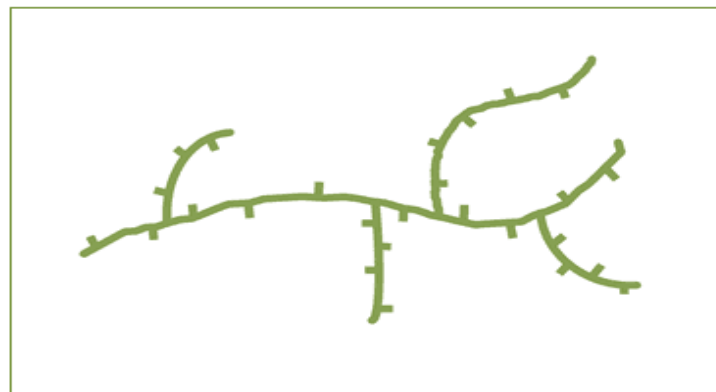
Il existe différents types de polyéthylène :

Tableau I.2 : différents types de polyéthylène [12].

PE-BD	Polyéthylène basse densité
PE-BDL	Polyéthylène à basse densité linéaire
PE-HD	Polyéthylène haute densité
PE-UHPM	polyéthylène à masse molaire élevée
PE-R	Polyéthylène réticulé
PE-RHD	Polyéthylène réticulé à haute densité
PE-MD	Polyéthylène à moyenne densité
PE-TBD	Polyéthylène à très basse densité

I.6.2.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le PEBD ou polyéthylène basse densité synthétisé sous forte pression par polymérisation radicalaire. Contrairement au PEHD, le PEBD présente un nombre élevé de ramifications relativement importantes (de l'ordre de 60% carbone) directement responsables de sa faible masse volumique (de 0.915 et 0.935 g/cm³).

**Figure I.6** : Structure de polyéthylène basse densité PEBD [13].

I.6.2.2. Polyéthylène haute densité (PEHD)

I.6.2.2.1. Définition

Le PEHD ou polyéthylène haute densité synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée à base de titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1% carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications.

Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970 g/cm³.



Figure.I.7 : Structure de polyéthylène haute densité PEHD [13].

I.6.2.2.2. Synthèse du polyéthylène haute densité

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour l'obtention de polyéthylène haute densité (PEHD) telle que la polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. Dans laquelle, on utilise principalement les catalyseurs de Ziegler-Natta et les catalyseurs à base de chrome réduits et activés à haute température [14].

I.6.2.2.3. Principales propriétés du PEHD

a) Propriétés mécanique

➤ Rigidité

La rigidité d'une pièce en PEHD est d'autant plus élevée que la cristallinité du polymère est importante. Du fait que, l'augmentation de la masse molaire s'accompagne d'une baisse de la cristallinité 'K', la rigidité décroît quand la masse molaire augmente [14].

➤ Comportement au choc

La résistance au choc varie en sens inverse de la rigidité.

La résistance au choc d'une pièce en PEHD est d'autant meilleure que :

- sa masse molaire est plus importante (mais sa transformation est plus difficile),
- la température est plus élevée (mais la rigidité décroît fortement avec la température),
- la distribution des masses molaires est plus étroite (pour les pièces injectées) [14].

b) Propriétés physiques

La différence entre le PEHD et le PEBD est le point de ramollissement, puisqu'il se situe au-dessus du point d'ébullition de l'eau pour l'un et au-dessous pour l'autre. Les articles fabriqués, avec le polyéthylène de haute densité, peuvent ainsi être stérilisés à la vapeur.

c) Propriétés thermiques

La température de fusion du PEHD est comprise entre 125 et 135°C [14]. Sa température de transition vitreuse (Tg) est d'environ -110°C [15]. Ses caractéristiques ainsi que le point de ramollissement Vicat sont d'autant plus élevés que le taux de cristallinité est important.

L'enthalpie de fusion du PE dépend de la structure moléculaire induite par le procédé de polymérisation ainsi que du procédé de mise en forme et plus précisément des conditions de refroidissement/ cristallisation [14].

d) Résistances chimique

A cause de sa nature paraffinique non polaire, le PEHD résiste bien aux acides forts et aux bases fortes. Cette résistance chimique est exploitée pour le transport des matières dangereuses dans des fûts extrudés-soufflés en PEHD de masse molaire élevée. La résistance chimique augmente avec le taux de cristallinité et dans une moindre mesure avec la masse molaire. Elle diminue fortement quand la température augmente. En revanche, le PEHD gonfle légèrement dans les solvants aliphatiques et davantage dans les solvants aromatiques dans lesquels, il se dissout partiellement à haute température [14].

e) Comportement aux rayonnements

Le PEHD est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement, dans le domaine UV. Après une exposition prolongée, le vieillissement se traduit par une baisse de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture [14].

I.6.2.2.4. Avantages et Inconvénients du PEHD**a) Avantages**

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.

- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire

Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [16].

- *Inconvénients*
- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [16].

I.6.3. Applications du PEHD

Les principales applications du PEHD sont citées comme suit :

- Articles ménagers, jouets, tuyauterie.
- Casiers de manutention (bouteilles à boissons).
- Isolation électrique, réservoirs, chaudronnerie anticorrosion.
- Flacons (détergents, cosmétiques).
- Emballages.
- Canalisation (eau, gaz).

Références

- [1] J.Nkongo, Université de douala- Cameroun, maîtrise. 2005.
- [2] Cours de Pr. BENRABAA Rafik (IAP : institut algérien du pétrole), 2015.
- [3] Dictionnaire électronique "Petit Larousse".
- [4] Dictionnaire électronique "Petit Robert".
- [5] Cerclé Claire, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, Université de Montréal École Polytechnique de Montréal, mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées, génie chimique, octobre 2009, 33-40
- [6] S.Mechtouf. Mémoire de master « Etude d'amélioration des caractéristiques mécanique et physique du PEHD. Université de Skkida 2017.
- [7] M.Fontanille et Y.Gnanou. « Chimie et physico-chimie des polymères ». Edition DUNO. 2005.
- [8] M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim. Documents de Plastics Europe France.
- [9] Mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catego.htm. consulté le 10/08/2020
- [10] Cite web <http://univ-biskra.dz/>.10/08/2020
- [11] Catalogue technique de Groupe CHIALI
- [12] « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM , october1995
- [13] V.Chaffraix ,2002Etude de l'extrusion du PET et de ses mélanges non-comptabilisés avec le PEHD Application au recyclage. Thèse de doctorat décembre2012. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [14] R.Dossogne, « PEHD », Vol. A 3315, techniques de l'Ingénieur, Paris, 1995, pp.2-10.
- [15] J.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski , M.P.Peraid, « Matières plastiques : Structure, propriétés,mise en œuvre,normalization », Ed Nathan ,paris,1996, pp.53-59.
- [16] E.Postaire , « Les matières plastiques à usage pharmaceutique », Editée médicales internationales, Paris, (2000),pp.145.

Chapitre II :
Charges et Nanocharges

II.1. Introduction

Les polymères sont souvent mélangés à des petites particules solides qui peuvent améliorer leurs propriétés et réduire leur coût: ce sont les charges. Les charges peuvent être des charges minérales (carbonate de calcium, kaolin, talc, silice, trihydrate d'alumine, ...), des poudres métalliques (aluminium, cuivre, fer, ...), des sous-produits organiques (à base de bois, de riz, de blé, ...) ou des composés inorganiques synthétiques.

En ajoutant des charges aux polymères beaucoup de ses caractéristiques peuvent être améliorées [1].

C'est ainsi que, le développement des nano composites à matrice polymère peut être considéré comme un avancement technologique significatif dans l'industrie des plastiques au cours de ces dernières années.

II.2. Généralités sur les charges et nano charges

Les charges sont généralement des substances solides, inorganiques ou organiques, qui sont dispersées dans une matrice polymère sous forme de poudres ou fibres, destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface et éventuellement, à diminuer le prix de revient du produit final. Elles varient beaucoup selon leur prix, leur composition et leurs caractéristiques physiques et chimiques. Alors que pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé par l'application du produit fini ; les substances utilisées comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences [2] :

- Compatibilité avec la résine de base : non-toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimiques, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- Uniformité de qualité et de granulométrie et bas prix de revient
- Stabilité thermique et facilité de manipulation.

II.3. Classification des charges

Il n'y a pas un système unique et pratique pour classer les charges Particulaires destinées à l'industrie des polymères et pour faciliter leur distinction on assiste généralement à des classifications d'ordre technique.

II.3.1. Classification selon l'origine des charges

II.3.1.1. Charges organiques

Elles sont moins coûteuses, elles s'emploient pour les résines phénoplastes et aminoplastes ainsi que les résines thermodurcissables. Ces charges améliorent la résistance au choc et diminuent le retrait au moulage, elles donnent des produits d'une grande régularité de surface et de brillance moyenne. On peut les diviser en deux classes :

A) Charges organiques naturelles

- Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes) et thermoplastiques. Les avantages de ces matières
- cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.
- Farine de bois et de coton.
- Farine d'écorce de fruit et de noyaux.
- Fibres végétales.
- Pâte de cellulose.
- Amidons.

B) Charges organiques synthétiques

On constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères comme par exemple : l'addition de matières thermoplastiques finement divisées, telle que le polyéthylène, à un taux entre 1 et 2% améliore les caractéristiques de surface des résines polyester.

II.3.1.2. Les charges minérales

Ces charges offrent certains avantages par rapport aux charges organiques, mais les deux types de charges sont à plusieurs points de vue complémentaires l'un avec l'autre. Leurs principaux avantages par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et une plus grande résistance aux produits chimiques. Dans cette classe, on trouve les craies, les carbonates, les silices, les talcs, la wollastonite, les argiles, les aluminosilicates, les oxydes, les hydrates métalliques et le verre [3].

Les argiles et les aluminosilicates sont constitués d'une grande partie de silice (42 à 70%) et de l'alumine (14 à 45%). On trouve dans cette catégorie: la vermiculite, le mica et le kaolin.

II.3.2. Classification selon l'objet

Lorsque la charge considérée améliore les propriétés. On dit qu'elle est renforçant. Lorsque son rôle est simplement de diminuer le prix de revient des mélanges, on dit qu'elle est inerte ou diluant.

Une charge renforçant est une charge qui, par addition au polymère, augmente son module et ses propriétés ultimes, contrainte à la rupture, résistance à la déchirure et à l'usure, et sur tout l'énergie de rupture qui est un critère important de renforcement.

La classification des charges en type inertes et renforçâtes est seulement une convention qui est réellement non convenable et inadéquate. Actuellement, il n'existe pas de charge complètement inerte car les propriétés du polymère changent toujours par addition de la charge. L'amélioration dans quelques propriétés est souvent accompagnée par une détérioration dans d'autre.

Généralement, chaque charge peut être considérée comme étant active et qui ajuste la valeur demandée pour une propriété donnée. Cependant, la détérioration dans les propriétés ne peut être d'une façon ambigu. Par exemple si 30% de charge sont ajoutés au polymère et la détérioration de la propriété observée n'est qu'à 20%, mais le prix diminue par plus de 30%, on peut considérer ceci comme un effet d'amélioration cause par la charge. Cependant, ceci est seulement une approche purement pratique [4].

II.4. Paramètres caractéristiques des charges

I.4.1. Structure

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de la taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégats indivisibles. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats, mène à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations [5].

I.4.2. Surface spécifique

C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse [5]. Plus la taille de particule est petite plus la surface spécifique est grande, elle est de l'ordre de 10 à 40 m²/g pour les kaolins, et de 400 m²/g pour certaines silices.

I.4.3. Nature de l'interaction

L'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être fait par le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la charge et le polymère, d'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage permet d'améliorer l'état de dispersion des charges. Pour les renforts utilisés dans les nanocomposite on trouve principalement :

- La silice
- Les nanoparticules de silicate comme les fluosilicates (par exemple l'argile)
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles).

Ces trois paramètres caractéristiques des charges à savoir la structure, la surface spécifique et la nature de l'interaction sont déterminés lors de l'incorporation et la dispersion de la charge au sein de la matrice polymérique. Ainsi, dans le cas des charges renforçantes avec une grande surface spécifique, la mise en œuvre nécessite un cisaillement très fort afin de réduire la taille des agglomérats et de mouiller le maximum de surface des particules de la charge [5].

II.5. Nanocharges

II.5.1. Définition

Les nanocharges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions, inférieure à 100 nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie (Figure II.1).

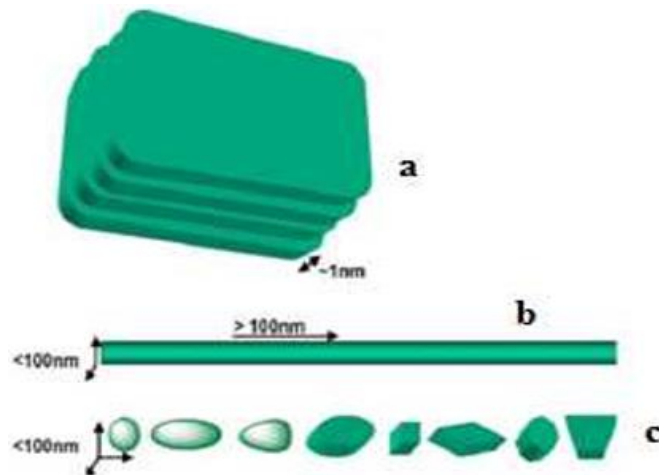


Figure II.1 : Présentation de trois catégories de nanocharges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions [6].

- ***Nanocharges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuilletts) (Figure II.1a):***

Dans ce cas, une des dimensions est de l'ordre du nanomètre; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (la pointe) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison de l'augmentation importante de la viscosité avec le taux de la charge élevé.

- ***Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres) (Figure II.1b).***

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième, est largement plus grande ($> 100\text{nm}$), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

- ***Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) (Figure II.1c).***

Les trois dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules iso dimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice). Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes

sont préférées (structures lamellaires) [7]. Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice.

II.5.2. Nanoargiles

L'argile appartient à une grande famille de minéraux aluminosilicates appelée phyllosilicates. Ces derniers sont formés de particules dont les unités de bases sont des feuillets infinis, bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires [8]. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques dont le centre est occupé par le silicium et entouré d'oxygène et de couches octaédriques comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre et entouré d'oxygène et d'hydroxyde. Les deux grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT). Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel, les propriétés de gonflements les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates 2:1. La désignation 2:1 vient du fait que les constituants de base sont des feuillets aluminosilicatés formés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (figure II.2). Cette aptitude permet leur emploi pour la réalisation des composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux organophiles [8].

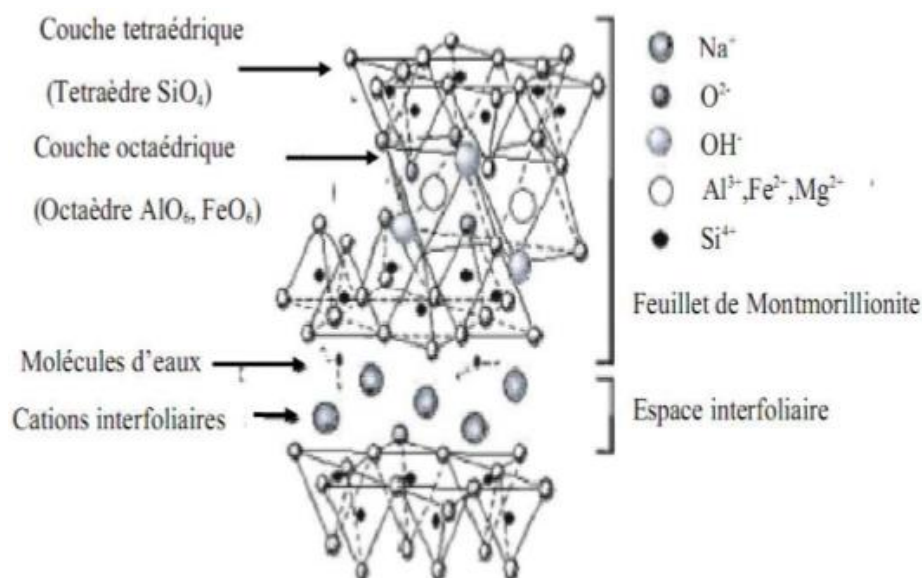


Figure II.2 : Structure de la montmorillonite [8].

II.5.3. Nanotubes de carbone(CNTS)

Les nanotubes de carbone peuvent être décrits comme étant constitués d'un ou de plusieurs plans de graphène enroulés et refermés sur eux-mêmes, formant ainsi un ou des cylindres coaxiaux uniquement constitués d'atomes de carbone. Ils ont été observés au microscope électronique à transmission (MET) en 1991 par S.Iijima lors de ses travaux sur les fullerènes [9]. Plusieurs types de carbone filamenteux existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène. Ils sont classiquement classés en deux grandes familles (Figure II.3) : les nanotubes de carbone, mono-paroi (SWNTCs) ou multi-parois (MWNTCs) et les nanofibres de carbone (NFCs). Des structures intermédiaires, comme des NTCs de type "bamboo" sont parfois aussi obtenus.

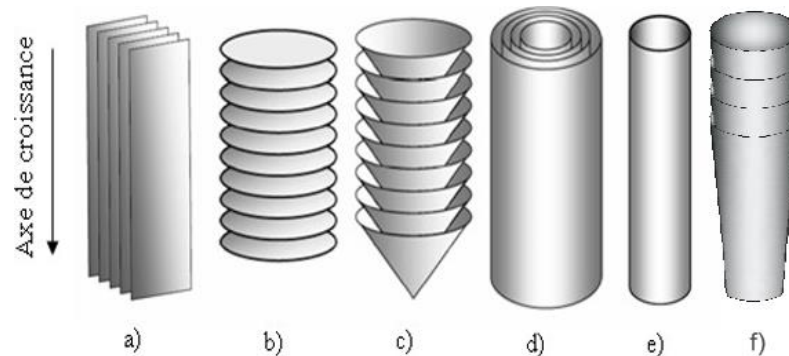


Figure II.3: Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) NFC-R (type "ruban"), b) NFC-P (type "plateau"), c) NFC-H (type "arêtes de poisson"), d) MWNTCs (multi-parois), e) SWNTCs (mono-paroi) et f) NTCs (type "bamboo") [9].

II.5.4. Nanoparticules inorganiques

Les nanoparticules sont définies comme des particules ayant un diamètre ≤ 100 nm, les particules de taille nanométrique qui ont été faites à partir de différentes particules inorganiques donnent des propriétés améliorées aux matériaux composites. Différentes particules ont été employées pour préparer les nanocomposites de type polymère/particules inorganiques, telles que :

- Les nanoparticules des métaux (Al, Fe, Au, Ag, etc) ;
- Les nanoparticules des oxydes de métaux (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, etc.) ;
- Les nanoparticules non métalliques.

Le choix des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, mécaniques, électriques et de l'application désirée des nano composites. Les nano α -Al₂O₃ sont, par exemple, choisies

comme charges pour le polypropylène dus à leurs propriétés chimiques et physiques particulières, telles que, leur excellente résistance à la chaleur et à l'usage, la résistance spécifique élevée et la bonne résistance à l'oxydation [10,11].

II.6. Nanocharges de silices

II.6.1. Généralités

La silice, ou dioxyde de silicium est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre [12]. C'est un polymère inorganique de formule générale SiO_2 ou $(\text{SiO}_2, x\text{H}_2\text{O})$, consistant en un assemblage de molécules d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensées en géométrie tétraédrique. Elle est abondamment présente à l'état naturel dans des minéraux, tels que le quartz, dans des plantes comme le bambou et le riz ou les organismes marins, par exemple les éponges et les diatomées. Il a été également démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères. Elle peut être d'origine naturelle ou synthétique, amorphe ou cristalline [13].

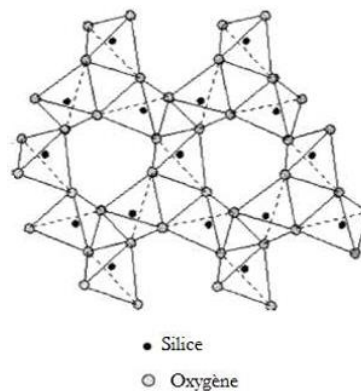


Figure II.4: Enchaînement de tétraèdres SiO_4 [14].

II.6.2. Silices naturelles

À l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Cette dernière se caractérise par un degré d'organisation élevé et une structure dense. Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice est de l'ordre de quelques m^2/g [13].

La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux. A l'état naturel, la silice se présente principalement sous forme cristalline.

Plusieurs phases peuvent exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation.

Ainsi, à pression atmosphérique, la silice cristalline se présente sous quatre phases différentes en fonction de la température. Le quartz est la forme la plus stable en dessous de 1143K, la tridymite entre 1143K et 1743K, la cristobalite entre 1743K et 1973K. Au-dessus de 1973K la cristobalite se transforme en verre de silice amorphe [12].

II.6.3. Silices synthétiques

Contrairement aux silices naturelles, ces silices sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une surface spécifique de l'ordre de (30 jusqu'à 800m²/g) et une surface active beaucoup plus importantes que les silices cristallines, ceci confère des propriétés de surface intéressantes, notamment en termes de réactivité ou des interactions physico-chimiques.

La surface spécifique, la taille des particules, le volume et la taille de pores sont autant de facteurs qui gouvernent la réactivité de la silice. Il existe une grande différence entre la silice cristalline et amorphe. La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée, et sa surface active permet des interactions chimiques et physiques limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions, la surface spécifique est limitée donc à la surface géométrique.

C'est tout à fait le contraire pour les silices amorphes, en raison de l'arrangement aléatoire des tétraèdres de SiO₄ et de leur porosité. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en termes de réactivité [14].

Les silices de synthèses, sont obtenues principalement par deux grandes voies :

- voie humide : Les silices précipitées et les sols de silice;
- voie thermique : Les silices thermiques ou de pyrogénéation (silice fumée).

La figure II.5 présente les différentes catégories de silice de synthèse classées suivant leur mode de préparation [15].

Les silices de précipitation, ont été développées au début des années 1940 comme charge de renforcement blanche pour les caoutchoucs. L'usage de ces silices a constamment augmenté depuis, et 75% de la production est encore destinée au renforcement des caoutchoucs [17].

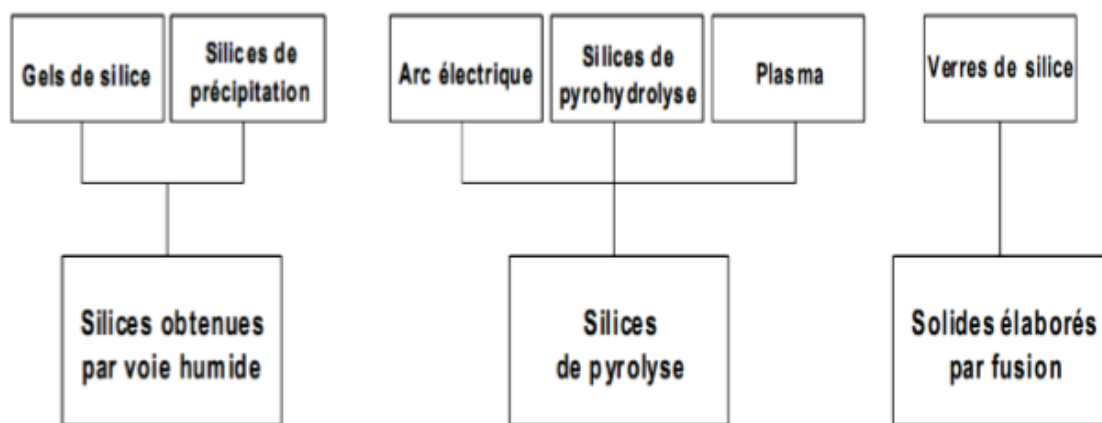


Figure II.5: Principales catégories de silices synthétiques [16].

II.7. Modes de préparation des silices

II.7.1. Silices de précipitation

En général, les silices de précipitation sont peu coûteuses et ont une taille de particules supérieure à 10 μm . Les silices de précipitation sont obtenues par voie humide, c'est-à-dire que les silicates sont traités avec des acides minéraux, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, pour produire après précipitation de fines particules de silice hydratées selon la réaction suivante [17].



A l'échelle du nanomètre, cette silice est composée de particules élémentaires dont les dimensions varient entre 5 et 40 nm. Ces particules cohèrent et forment des agrégats qui sont des objets indestructibles par broyage ou par dispersion dans une matrice. Leur taille varie entre 50 et 500 nm [18]. Les agrégats à leur tour s'agglomèrent pour donner des amas d'agrégats de taille allant de 0,2 à 30 μm .

Ce sont les conditions de réaction et de séchage qui déterminent la porosité, la surface spécifique, la chimie de surface et le degré d'impuretés dans la silice de précipitation. Durant la préparation de ces silices, l'état de gel macroscopique est évité et des particules individuelles sont obtenues [19].

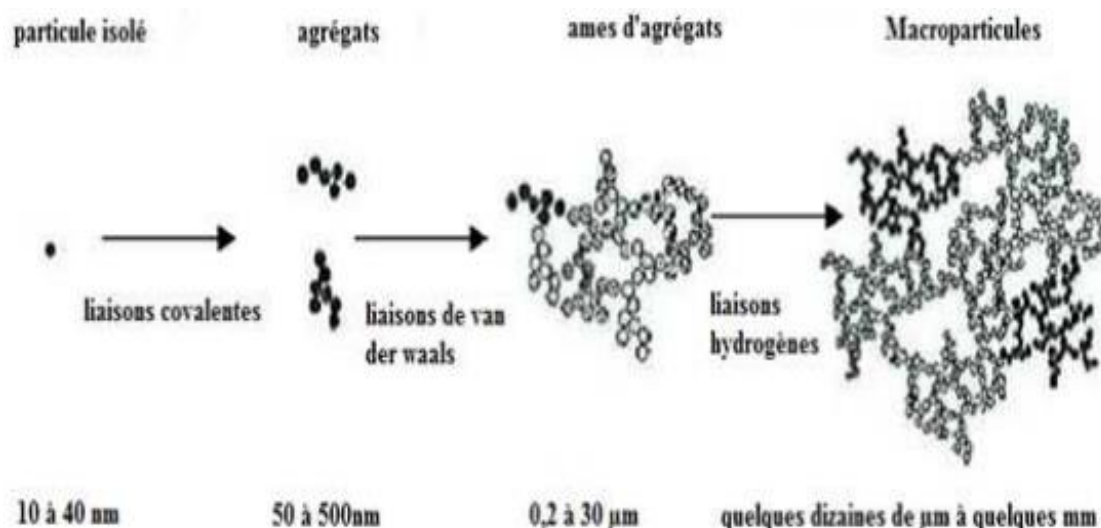


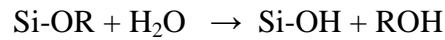
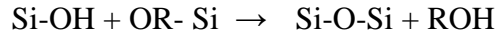
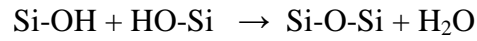
Figure II.6: Différentes échelles de taille de la silice de précipitation [18].

Les silices précipitées sont utilisées principalement pour le renforcement des élastomères tels que ceux employés dans les semelles des chaussures de sport, en remplacement du noir de carbone qui présente l'inconvénient de laisser des traces noires sur le sol. Elles sont utilisées également dans les pneumatiques (pneus verts), en association avec le noir de carbone. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organosilane. Des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir de carbone peuvent être colorés dans la masse [17].

II.7.2. Gels de silice

Le procédé sol-gel est celui qui est le mieux décrit dans la littérature. Un de ses avantages est qu'il conduit à un produit pur et homogène à faibles températures [19]. Le procédé sol-gel fait intervenir deux réactions courantes de la chimie, l'hydrolyse et la condensation pour former un réseau siloxane.

Un silicate tel que le silicate de sodium est couramment utilisé comme matière première, même si plus récemment l'utilisation d'alkoxysilanes de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R pouvant être CH_3 , C_2H_5 , ou C_3H_7) [19]. C'est par hydrolyse de ces molécules que l'on obtient des silanols qui peuvent ensuite donner naissance par condensation à des liaisons siloxanes. L'hydrolyse et la condensation ont lieu simultanément dans la solution aqueuse, formant des particules stables de taille colloïdale selon les réactions suivantes :

Hydrolyse:**Condensation:**

On peut ainsi favoriser au choix, la croissance des particules ou le pontage des particules pour donner naissance à des chaînes [19]. Dans ce dernier cas on peut, à partir d'un certain point, passer d'un sol à un gel, où l'on a un comportement élastique. Ce gel est appelé hydrogel dans le cas où le solvant est l'eau, ou alcogel dans le cas où le solvant utilisé est un alcool. La structure de l'hydrogel est contrôlée par la température, le pH du milieu, la nature du solvant, le type d'électrolyte employé et le type de silicate ou alcoxyde.

La famille des silices granulaires, comprend principalement les xérogels et les aérogels. Les xérogels (du grec Xêros : sec) sont obtenus par séchage de silices hydrogel (silices imprégnées d'eau), tandis que les aérogels sont formés après chauffage des organogels (silices imprégnées de solvant organique) [20].

Les aérogels et xérogels ont été très étudiés au cours de ces dernières années. En décrivant les applications récentes ou en cours de développement telles que :

- l'isolation phonique, l'optique, l'électronique,
- les membranes filtrantes (particulièrement les xérogels),
- l'encapsulation, le stockage des déchets nucléaires.

La figure (II.7) schématise les différentes étapes du procédé sol/gel. Ce procédé conduit, selon le degré d'avancement de l'étape de condensation, aux espèces suivantes : les silices sol, les silices précipitées et les silices hydrogels ou organogels, celles-ci donnant, après évaporation du solvant, les xérogels ou aérogels. Dans les silices précipitées les particules forment des agrégats volumineux et apparaissent en solution comme un précipité. Les silices xérogels et aérogels remplissent la solution entière de telle sorte que le volume du liquide soit entièrement occupé et un gel solide est formé [20].

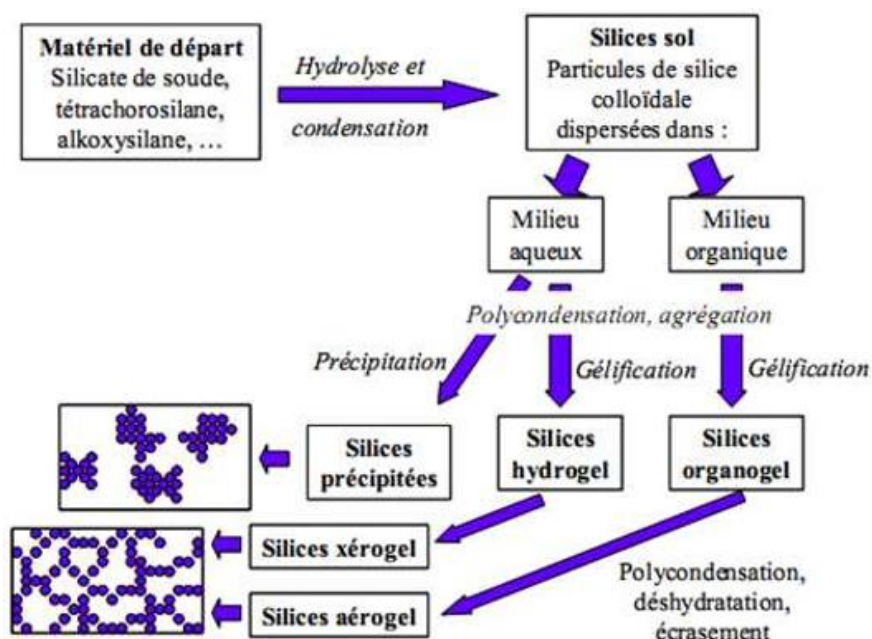


Figure II.7 : Préparation de la silice par un procédé sol/gel [20].

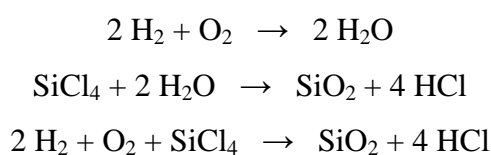
Les silices obtenues par procédé sol-gel sont utilisées pour la fabrication de films, de fibres, de poudres, de composites ou encore de matériaux poreux. Les applications les plus intéressantes sont celles qui nécessitent la formation d'objets purs et homogènes de porosité contrôlée à faible température [20].

II.7.3. Silices de pyrohydrolyse ou pyrogènes (silice fumée)

Les silices de pyrohydrolyse ont été préparées pour la première fois par le chimiste allemand Klopfer en 1941, en essayant de créer une charge de renforcement de couleur blanche pour les caoutchoucs [21].

La silice pyrogène est une poudre amorphe très fine, blanche, inodore, insipide. Les silices de pyrohydrolyse, ou bien les silices fumées (fumed silica) sont préparées par hydrolyse des composés de silicium (ex. SiH_4 , HSiCl_3 ou SiCl_4) dans un état de vapeur à haute température, dans une flamme d'oxygène et hydrogène entre 1200-1500°C.

Les silices pyrogénées commercialisées sous la marque **AEROSIL®** (Société Degussa), sont synthétisées selon un processus d'hydrolyse de tétrachlorure de silicium :



Lors de la réaction chimique, une quantité très importante de chaleur est évacuée dans une zone de refroidissement. Le seul sous-produit formé est l'acide chlorhydrique qui est séparé de la silice en sortie du procédé (Figure II.8). Celui-ci peut ensuite être recyclé pour former, par réaction avec le silicium, du tétrachlorure de silicium [21].

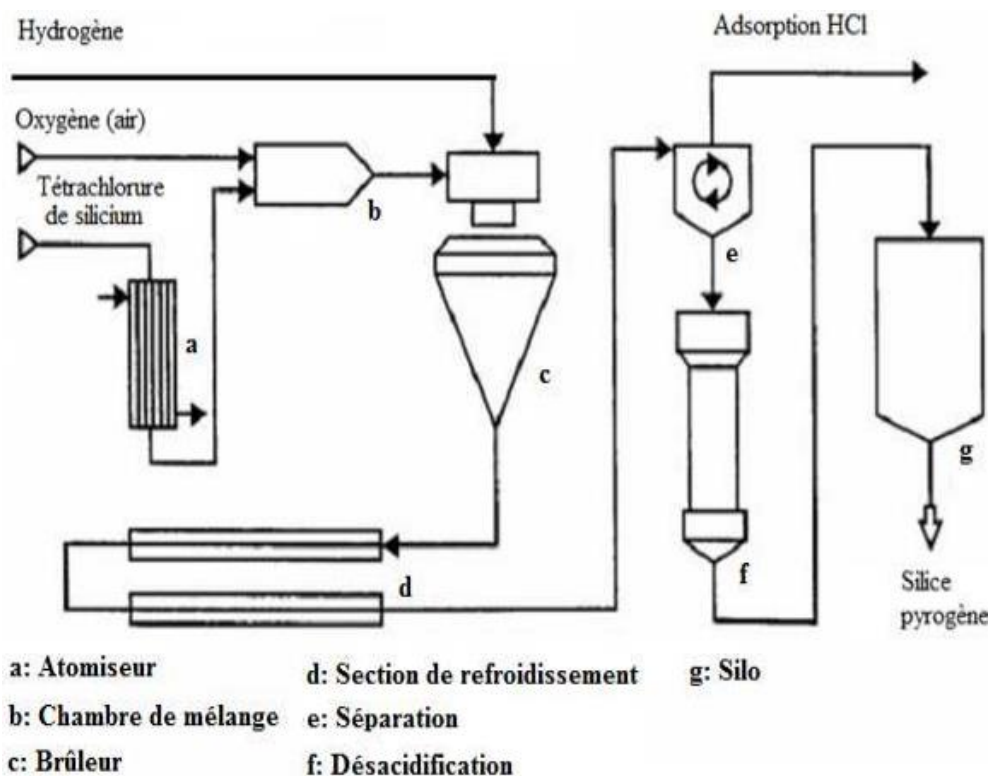


Figure II.8: Schéma fonctionnel de fabrication de la silice fumée [21].

Ce procédé conduit à des silices très pures. Le mélange gazeux étant homogène, les conditions de formation sont les mêmes pour chaque particule. Il en résulte notamment une distribution relativement étroite en diamètre de particules primaires (agrégation et agglomération dans la flamme elle-même) [22]. De plus, en faisant varier la concentration des produits réactionnels, la température de la flamme et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer dans de larges limites la taille des particules, leur répartition, les surfaces spécifiques et l'état de surface des silices.

En 1958, une nouvelle silice pyrogénée du nom de **CAB-O-SIL®** est apparue sur le marché. Sa synthèse, mise au point par la société Cabot, est fondée sur le procédé **AEROSIL®** [23]. La taille, la surface spécifique et l'état de surface des particules peuvent être modulés en variant la concentration en SiCl_4 , la température de la flamme et la durée d'exposition dans celle-ci [24]. Ces différentes préparations fournissent un vaste choix de

silices qui possèdent des propriétés très particulières et spécifiques. Du fait que leurs caractéristiques intrinsèques peuvent être modulées en fonction de la méthode de préparation, leurs applications sont nombreuses et variées. Elles peuvent être utilisées comme :

- Charges pour le renforcement des polymères,
- Agent thixotrope utilisé pour augmenter la viscosité de systèmes liquides,
- Matériaux de base pour la préparation des phases stationnaires en chromatographie,
- Matériaux d'isolement et substrats filtrants, supports de catalyseurs, gels optiques [23].

L'intérêt de ce type de procédé est de fournir une gamme de silices disposant des surfaces spécifiques pouvant atteindre jusqu'à 400 m²/g. La surface spécifique de la silice étant la surface disponible pour être mise en contact avec une matrice.

En effet, la concentration en tétrachlorure de silicium, la température de fusion, le temps de passage des germes de SiO₂, déterminent ses caractéristiques (la taille des particules élémentaires, la surface spécifique et les agglomérations secondaires) [24].

En outre, les silices pyrogènes présentent une bonne dispersion dans les matrices silicones mais restent difficiles à manipuler lors du mélangeage avec le caoutchouc naturel ou synthétique car elles sont très volatiles. Par ailleurs, leur prix de revient reste relativement élevé (4,5 dollars par kilo en moyenne).

II.8. Propriétés physiques des silices

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration [25]. Les caractéristiques physiques déterminantes sont en particulier la surface spécifique, la taille des particules primaires et des agrégats, ainsi que la porosité. Le tableau II.1 rassemble les principales caractéristiques physiques des silices en fonction de leur mode de préparation.

Tableau II.1: Propriétés physiques des diverses silices [25].

caractéristiques	Silice obtenues par voie thermique		Silice obtenues par voie humide		
	Silice fumée	Silice de l'arc	Silice de précipitation	Xérogels	Aérogels
Surface spécifique BET (m ² /g)	50-600	25-300	30-800	100-250	250-400
Dimension des particules primaire (nm)	5-50	5-500	5-100	3-20	3-20
Dimension d'agrégat-agglomérat (µm)	*	2-15	1-40	1-20	1-15
Densité (g/cm ³)	2.2	2.2	1.9-2.1	2.0	2.0
Volume (ml/100g)	1000-2000	500-1000	200-2000	100-200	800-2000

La silice pyrogène est obtenue par l'intermédiaire d'un processus à haute température (figure II.8). Une partie de l'acide chlorhydrique formé est évaporée mais les restes excessifs physiquement absorbé sur la surface de silice expliquent son caractère légèrement acide (3,5 < pH < 4,3) [25].

La différence des propriétés physiques des silices dépendent fortement de la manière dont les particules sont agrégées ou agglomérées. En effet, on peut distinguer trois échelles de structure dans les silices. Les particules primaires, dont la taille varie de 5 à 30 nm de diamètre, n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales, pour donner naissance à une seconde structure de particules secondaires, les agrégats (figure II.9).

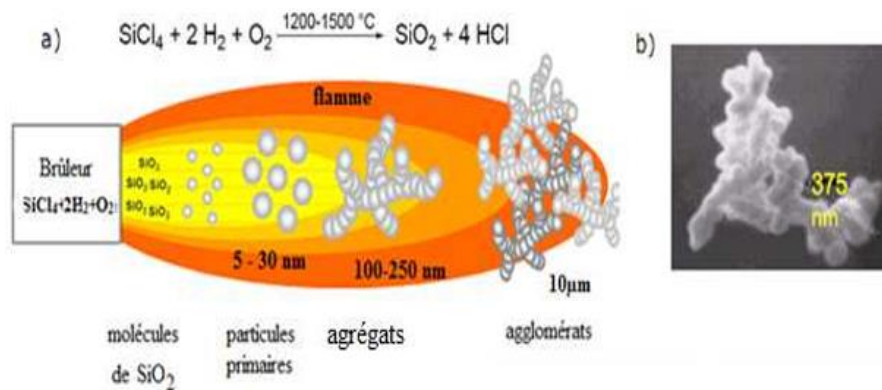


Figure II.9: a) Le processus de formation et la structure multi-échelle des silices fumées
 b) Image MEB d'un agrégat de la silice isolé [21].

La figure (II.10) schématise la formation d'un agrégat entre les particules adjacentes d'une silice fumée, des liaisons hydrogènes entre les groupements silanols de la surface sont formées. Ainsi, les atomes de silicium développent des liaisons covalentes avec quatre atomes d'oxygène directement adjacents.

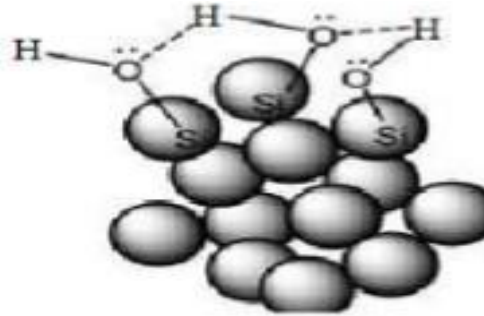


Figure II.10 : Formation d'un agrégat par la formation des liaisons hydrogène entre les groupes silanols de la silice [21].

La taille des particules primaires, ainsi que la densité et le degré d'aggrégation et d'agglomération détermine la porosité et la surface spécifique des silices.

L'agglomération des silices fumées sous forme de chapelets, conduit à une structure non poreuse, ne présente pas de surface interne contrairement aux gels de silice.

Les gels ont donc généralement une surface spécifique plus élevée que les silices fumées.

Or, les propriétés de renforcement des élastomères proviennent du rôle joué par la surface externe, ce qui explique que l'on utilise plutôt les silices pyrogènes. Par ailleurs, plus les particules primaires sont petites, plus la formation d'agrégats est marquée.

II.9. Conclusion

Il existe une grande panoplie de charges qui peuvent être utilisées pour le renforcement ; mais ce qui a guidé notre choix vers la silice ce sont ses propriétés particulières, telle que la surface spécifique élevée et ses propriétés thermiques exceptionnelles font de ces nanoparticules un agent de renforcement prometteur, ce qui peut fournir des propriétés thermiques, mécaniques ou optiques améliorées pour différentes matrices.

Références

- [1] W. Stoy., « Fillers ». Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Edited by J.Viley, 1985, Vol 7.
- [2] C.A. Naudin, C.C. Clozza. « Les Charges ». Techniques de l'ingénieur, Vol. A 3 220, 1996
- [3] O. Bouriche., « Elaboration et Caractérisation de systèmes Modèles à Matrice Polymère Renforcée Par Des Nanoparticules Minérales ». Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas Sétif, 2010.
- [4] J. Ramier., « Comportement mécaniques d'élastomères, influence de l'adhésion charge polymère, influence de la morphologie ». Thèse de Doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées, INSA de Lyon (France), 2004..
- [5] A. Moumen, Mémoire de magister « Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène » Université Ferhat Abbas. Sétif 1, 2014.
- [6] H. Hua, L. Onyebueke, A. Abatan. « Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation ». *J. Miner, Mater, Charac. Engi*, 9, 4, 275-319, 2010.
- [7] B. Friederich. Thèse de doctorat « Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement ». Université Paul Verlaine de Metz, 2011. Consulté le 09.06.2019.
- [8] A. Habi. Thèse de doctorat « Etude des nanocomposites binaires PBAT /nanocharges et ternaires PBAT/PLA/Nanocharges : Elaboration et caractérisation » Université A. Mira – Bejaia, 2013.
- [9] T.T. Nguyen. Thèse de doctorat « Utilisation de nanotube de carbone pour la préparation de catalyseur confinés » Université de Toulouse, 2013.
- [10] R.V. Kurahatti, A.O. Surendranathan, S. A. Kori et Al. « Defense applications of polymer nanocomposites ». *Def. Sci. J*, 60, 5, 551-563, 2010.
- [11] F. Mirjalili. « Effect of filler on flexural properties and scanning electron microscopic analysis of fractured surfaces of nanocomposites ». International Conference On Innovations In Chemical Engineering And Medical Science (ICICEMS'2012)" Dubai, UAE, 26-27 December 2012, Pp 6-10.
- [12] A. Bennani. Thèse de doctorat « Élaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice ». Ecole des Mines de Paris, 2006. Consulté le 10.05.2020.
- [13] S. G. Renaudin. Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands Dithiocarbamate Et Cyclame ». Université Henri Poincaré, Nancy I. 2007. Consulté le 18.06.2019.
- [14] L.P. De Serres. Mémoire de la maîtrise en sciences des pâtes et papiers « Adsorption des contaminants de l'eau blanche sur des silices colloïdales ». Université du Québec A Trois-Rivières. Canada, 2007. Consulté le 18.06.2019.
- [15] H. Zou, S. Wu, J. Shen. « Polymer/Silicananocomposites: preparation, characterization, properties and applications ». *Chem. Rev*, 108, 9, 3893–3957, 2008.
- [16] AG. Degussa « Basic characteristics of AEROSIL® Fumed Silica ». Vol. 11, Frankfurt, 2007, 72. Technical Bulletin: Fine Particles. Disponible sur: < [Http://Fr.Scribd.Com/Doc/61036310/SR-11-AE-Us-Basic-Characteristics-Of-AEROSIL-2006-04](http://Fr.Scribd.Com/Doc/61036310/SR-11-AE-Us-Basic-Characteristics-Of-AEROSIL-2006-04) >. Consulté le 18.06.2020
- [17] J. N. Paquien. Thèse Doctorat « Étude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice ». INSA De Lyon, 2003. Consulté Le 23.06.2020

- [18] I. J. Boudimbou. Thèse doctorat « Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère ». Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2011.
- [19] A.G. Ouaret. Mémoire de master «Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol_gel» Université A. Mira. Bejaia, 2017.
- [20] S Calace Etienne. Thèse de doctorat « Matériaux issus du procédé sol-gel : aérogels et couche hybrides organique-inorganique, Université de Montpellier, 2012.
- [21] S. Lasmi. Mémoire de magister «Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice» Université Sétif-1, 2014.
- [22] A. Rafael, H. Bruce, Hs. Susan. « An overview of polylactides as packaging materials ». *Macromolecular Bioscience*, (2004); 4 (9), 835-64.
- [23] F. Bénard. Thèse de doctorat « Etude de l'influence des charges de silice sur le vieillissement des résines époxyde sous irradiation ». Université du Maine, 2004.
- [24] S. H. Patel. « Surface property modifiers". In: M. Xanthos."Functional fillers for plastics ». 2nd ed. New Jersey, USA, Wiley-VCH, 2009.
- [25] F. Peditto. Thèse de doctorat « Photopolymerized micro- and nano-Composites: Interface chemistry and its role on interfacial adhesion ». Lyon, 2004.

Chapitre III :
Démarche expérimentale

III.1. Introduction

Ce chapitre présente la procédure expérimentale dans laquelle sont précisés les outils conceptuels utilisés dans cette étude (méthode de préparation des échantillons, ainsi que les principales caractérisations nécessaires).

En effet, cette étude se déroule en deux temps qui sont le choix des matériaux à étudier (polymère : PEHD et renfort : SiO₂) et l'élaboration (malaxage, broyage et compression). Ensuite la réalisation des essais tels que la densité, la dureté et la résilience permettant la détermination du comportement des matériaux élaborés (mélanges PEHD / SiO₂) dans les conditions opératoires choisies.

III.2. Matériaux utilisés

III.2.1. Matrice (Résine)

La résine utilisée dans cette étude est le Polyéthylène haute densité, (PEHD). Ce produit commercialisé se trouve dans «*le complexe pétrochimique(CP2K)*» de Skikda. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudres ou granulés dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Caractéristiques essentielles de PEHD.

Caractéristiques	Méthodes	Valeur
Indice de fluidité (2,16 kg/190°C)	ASTM D 1238	0,25 g/10 min
Densité (à 23°C)	ASTM D 1505	0,9561 g/cm ³
Dureté shore D	ASTM D 2240	65
Résistance à la traction à la rupture (50 mm/min)	ASTM D 638 Type IV	28 MPa
Elongation à rupture (50 mm/min)	ASTM D 638 Type IV	> 600 %
Module de flexion	ASTM D 790	200 MPa
Température de fusion		194 à 216 °C

III. 2. 2. Renfort (Charge)

La charge utilisée est l'oxyde de silicium (**Aérosil OX 200**). C'est une charge caractérisée par sa blancheur éclatante, sa pureté et son pourcentage élevé de fines particules.

Tableau III.2 : Données physico-chimique de l'Aérosil OX 200 [1].

Propriétés	Valeurs indicatives
Surface spécifique (BET)	$200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$
Densité	environ 50 g/l
Teneur en humidité (2 h à 105°C)*	$\leq 1,5 \%$ en masse
Perte à calcination	$\leq 1,0 \%$ en masse
PH	3,7- 4,5
Teneur en SiO ₂	$>99,8 \%$ en masse

*Sortie usine

Nous avons pris quatre pourcentages de SiO₂ (4%, 6%, 15% et 25%). Chaque pourcentage est mélangé avec 150 g de PEHD.



Figure III.1 : Différents pourcentages l'oxyde de silicium dans le PEHD [2].

III.3. Méthode de préparation des échantillons

III.3.1. Malaxage et Broyage

La préparation des composites a été faite par le mélangeur à deux cylindres, avec une vitesse de rotation de 32 tr/min à la température de mise en œuvre la mieux adaptée au

polyéthylène haute densité (190°C), et un temps de mélangeage de 20 min à l'aide d'une spatule jusqu'à fusion du polymère puis incorporation de la charge.

Après le processus de malaxage nous avons obtenu un mélange de PEHD/SiO₂ que nous découpant en petits morceaux (2 à 3 cm) pour être placés dans des moules pour la fabrication de feuilles dans les dimensions sont les suivantes : (210 x 210 x 2) mm³ ou (210 x 210 x 3) mm³ [2].

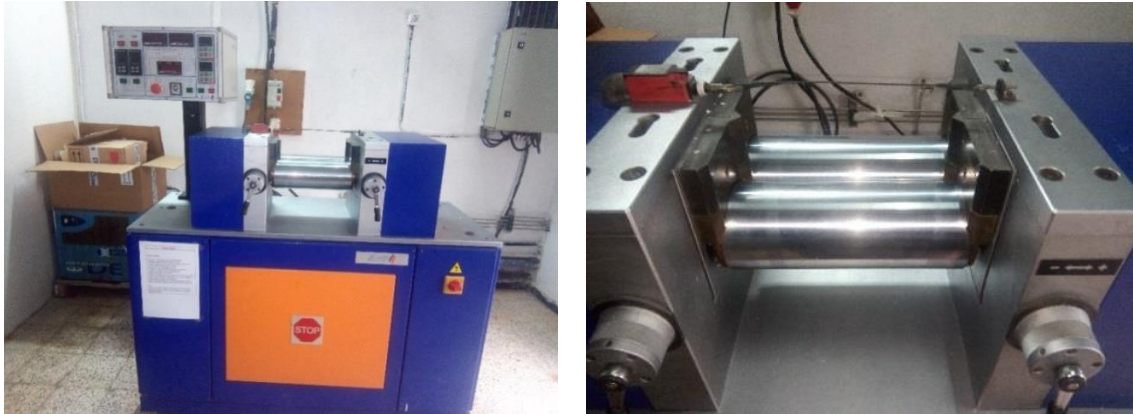


Figure III.2 : Procédés de malaxage [2].

III.3.2. Compression

A partir des différents composites, on a fabriqué des plaques à l'aide d'une presse automatique sous une pression de 100 Kg/cm², une température de 177°C, un temps préchauffage de 10 min, dégazage 1 min et compression 7 min. Ensuite, Les plaques sont coupées en éprouvettes pour les tests de résilience et de dureté selon les normes.

Tableau III.3 : Conditions de travail de la presse hydraulique [2].

La température initiale (°C)			177
Le taux de refroidissement (°C /min)			15
Phase	Temps (min)	Température (°C)	Pression (bar)
1	1	177	10
2	3	177	50
3	7	80	100
4	5	40	50
5	2	30	1



Figure III. 3 : Photo représentatif d'une presse hydraulique automatique et une Plaque de PEHD /SiO₂ [2].



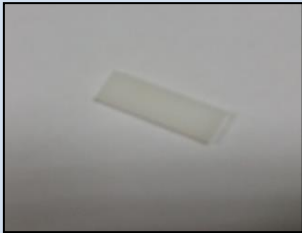
III.3.3. Entailleuse (Notch Vis)

L'appareil représenté dans la figure III.4 est de marque CEAST type 6951, son principe est de faire une entaille de 2,5 mm de forme « V » dans une éprouvette de dimension (127x12,7 x 3mm) après les avoir préparées comme décrit la norme ASTM D 256 pour faire le test IZOD. On place l'éprouvette sous l'étau et on la centre avec la lame puis on règle le zéro du micromètre, on fermant la portière et en appuyant sur le bouton START pour faire avancer l'échantillon vers la lame tout en tournant le bras du micromètre cinq tours jusqu'à l'apparition d'une entaille de 2,5 mm et d'un angle de 45°.



Figure III.4 : Entailleuse de marque CEAST type 6951 [2].

Tableau III.4 : Différentes éprouvettes préparées

<i>Tests et Normes</i>	<i>Traction / norme ASTM D638</i>	<i>IZOD/ norme ASTM D 256</i>	<i>SHOR D/norme ASTM D2240.</i>
Eprouvettes			

III.4. Caractérisation des mélanges PEHD/ SiO₂

III.4.1. Analyses physiques

a) Densité

Dans cette étude on mesure la densité par la technique de la colonne à gradient de densité. Cette colonne est constituée d'un mélange de deux liquides miscibles (eau et éthanol), de composition variable de haut en bas de la colonne, formant ainsi un gradient de densité comprenant les densités extrêmes de la série de matériaux à étudier.

L'introduction des billes de densité certifiée avec une précision de 10^{-4} permet d'étalonner la colonne. Les valeurs de la densité obtenues sont des moyennes sur trois essais.



Figure III.5 : Appareillage des deux colonnes à gradient de densité [2].

- *Protocole expérimental*

Cette méthode d'analyse est effectuée en accord avec la méthode ASTM D- 1505. Prendre environ 7 g de PEHD et faire une petite plaque circulaire de 3 mm d'épaisseur et de 3 cm de diamètre à l'aide de la presse. Couper un petit morceau circulaire de 3X3mm et l'imbiber dans l'isopropanol puis le plonger dans la colonne de densité.

Après 15 min on prend la hauteur mentionnée puis on calcule la densité selon la formule suivante :

$$\text{Densité} = (Y / Z) \times (B - A) + A$$

Avec :

Y : Distance entre le spécimen et le flotteur de densité basse ;

Z : Distance entre les deux flotteurs (petites boules);

A : Densité du 1er flotteur ;

B : Densité du 2ème flotteur.

III.4.2. Analyses mécaniques

a) *Dureté SHOR D*

C'est une propriété complexe à mesurer qui exprime la résistance à la pénétration. Elle est normalement déterminée selon des méthodes légèrement modifiées initialement employées dans les essais des métaux, les normes applicables étant les normes ASTM D 785-51 et ASTM D-2240 [2].

Le principe de ces essais est la mesure de l'entaille provoquée par l'application d'une bille en acier ou d'un cône en diamant sous une charge standard.

Des dispositifs de pénétration de tailles différentes sont employés pour les différentes gammes de dureté [2].

- *Protocole expérimental*

Selon la norme ASTM D-2240 les échantillons en plaque de 3 mm d'épaisseur sont préparés à l'aide de la presse, ils sont placés ensuite sous le pénétrateur. En agissant sur le bras du levier jusqu'à la pénétration de la bille en acier ou du cône en diamant, on peut lire la valeur indiquée par celle-ci (Figure III.6 et III.7).

Trois essais sont réalisés en différents points, puis la moyenne est calculée.



Figure III.6 : Appareillage de mesure de la dureté SHOR D [2].

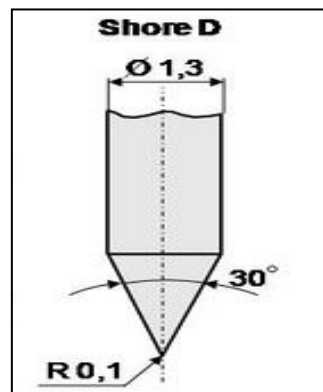


Figure III.7 : La géométrie du pénétrateur de la dureté Shore D

b) Comportement au choc

• *Principe des essais*

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau-échantillon, la fragilité étant d'avantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture. Le résultat dépend du processus de relaxation moléculaire associé au temps de rupture et à la température, ainsi que de la géométrie (entailles) et de l'hétérogénéité (défauts) qui engendrent des concentrations de contraintes [2].

Tous les équipements actuels de laboratoire et les méthodes normalisées associées découlent directement de l'étude des métaux. Ils correspondent à l'application d'une

énergie par percussion (pendule ou chute d'une masse) et à la mesure, dans le meilleur des cas, de son affaiblissement après rupture.

- **Méthodes pendulaires**

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doué d'une énergie cinétique suffisante. On utilise une masse à mouvement pendulaire. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. Chaque appareil est généralement équipé de plusieurs pendules (marteaux) interchangeables, correspondant à divers niveaux d'énergie. Une gamme de 0.5 à 50 J s'applique à l'ensemble des plastiques [2].

- **Méthode IZOD**

La méthode la plus courante est connue sous la référence IZOD (ISO 180). Elle est très utilisée aux Etats-Unis (ASTM D-256), mais limitée en France à la caractérisation des polystyréniques (T51-911 identique à la norme ISO 180 et voisine de la norme ASTM D-256) (figures III.8, 9 et 10) [2].

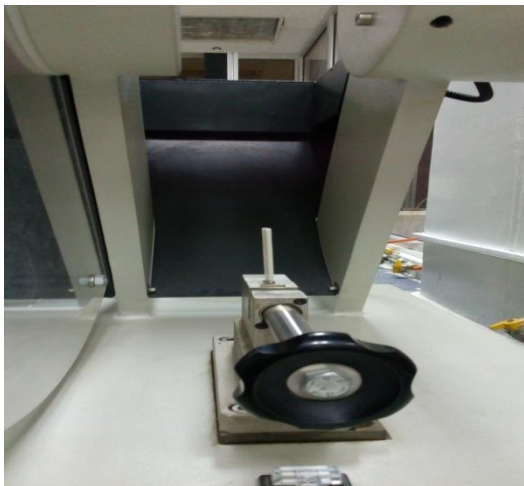


Figure III.8. Equipement pour le calcul de la résilience [2].

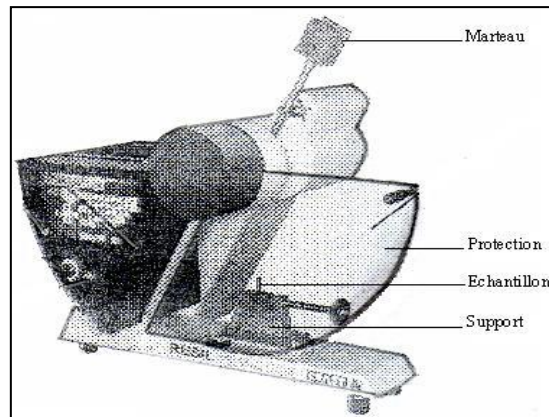


Figure III.9. Appareillage pour le test IZOD [2].

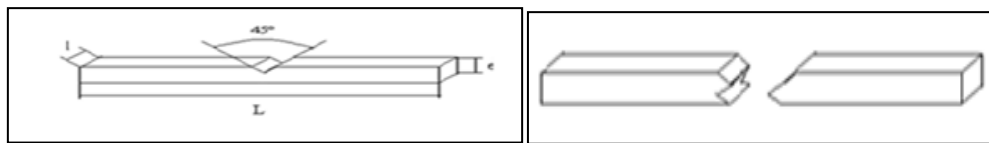


Figure III.10 : Eprouvette pour l'essai de choc IZOD (avant et après le test de résilience).

Afin de calculer la résilience, nous utilisons la formule suivant :

$$\text{Résilience} = \text{Travail nécessaire} / \text{l'épaisseur}$$

Le symbole général de la résilience est **R en (J/cm)**.

II.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

III.5.1. Analyse Infrarouge (ATR)

La spectroscopie infrarouge est connue comme une méthode d'analyse efficace dans l'étude composition chimique des revêtements organiques [3].

II.5.2. Principe

Cette méthode permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) infrarouge absorbés par l'échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. Se basant sur ce principe, il existe différentes techniques, mais la méthode ATR (Réflexion Totale Atténuée) est la plus adaptée pour analyser la couche superficielle de quelques microns du revêtement qui a directement subie le vieillissement photochimique [4].

Dans cette méthode, l'échantillon est placé en contact intime avec un cristal absorbant IR dont l'indice de réfraction est supérieur à 2,5 (germanium, silicium...), L'onde incidente,

quand elle atteint l'échantillon, se réfléchit totalement comme le montre la (Figure III.11), Toutefois, cette onde étant légèrement absorbée à l'interface, on lui donne le nom de réflexion totale atténuée.

Le spectrophotomètre mesure l'intensité de cette radiation en fonction de la longueur d'onde pour obtenir le spectre d'absorption caractéristique de l'échantillon, Il existe plusieurs facteurs influençant l'intensité d'absorption: le nombre de réflexion, le coefficient d'absorbance de l'échantillon à longueur d'onde donnée, la surface de contact et son efficacité (il doit être « intime ») et la profondeur de pénétration du faisceau incident,

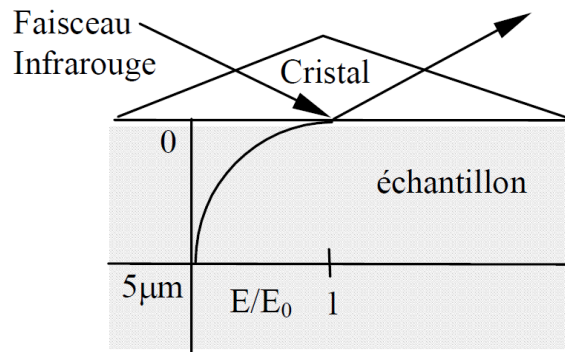


Figure III.11 : Schéma illustrant la réflexion interne à l'interface cristal/échantillon

La profondeur de pénétration (d_p) est donnée par la relation suivante.

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Avec :

λ = longueur d'onde du faisceau incident

θ = angle incident du faisceau (45°)

n_1 = indice de réfraction du cristal

n_2 = indice de réfraction de l'échantillon à analyser.

Selon cette équation, la profondeur de pénétration n'est pas équivalente pour toutes les longueurs d'onde absorbées, Pour les constituants caractérisés par les bandes d'absorption à grande longueur d'onde (faible fréquence), l'analyse est plus profonde, En pratique, la profondeur d'analyse est de l'ordre de $3 d_p$ [5].

Les groupes d'atomes où au moins deux atomes sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire c-à-d symétrique et asymétrique, de plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Exemple: Modes vibrationnels du groupement méthylène (CH_2) [6].

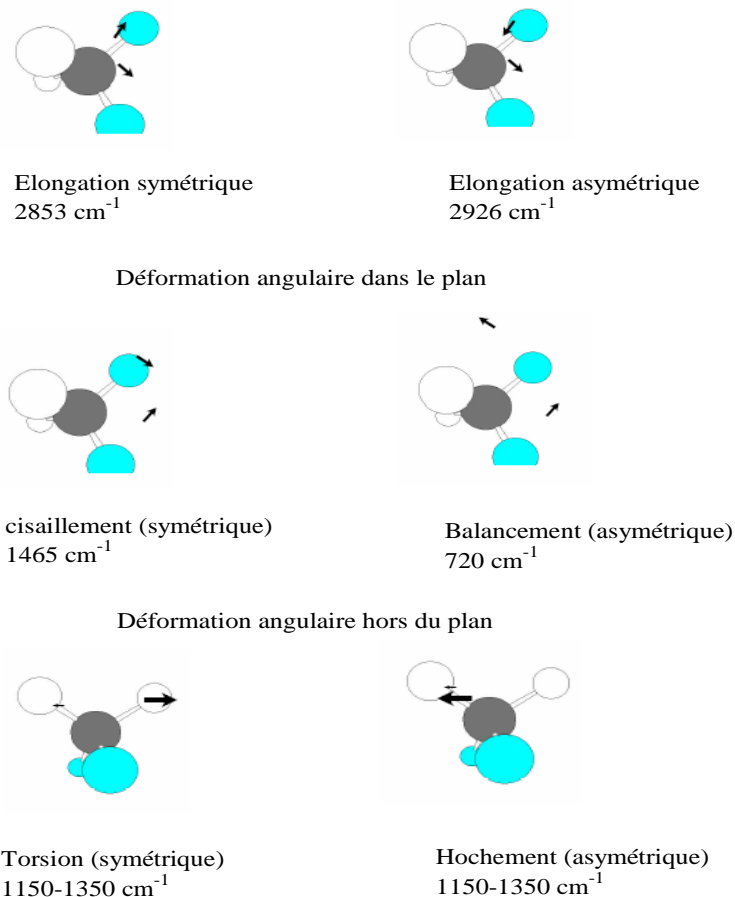


Figure III.12 : Modes vibrationnels [6].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la démarche expérimentale suivie pour la réalisation de cette étude. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un matériau composite ayant pour matrice le polymère PEHD et comme charge la silice SiO_2 . Ensuite, il est important d'accorder une attention particulière aux techniques de caractérisations utilisées, pour interpréter correctement les résultats obtenues par ces techniques.

Références bibliographiques

- [1] <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-200-FR.pdf> consulté le 23/03/ 2020.
- [2] Documents du complexe pétrochimique (CP2K) de Skikda.
- [3] F.X.Rerrin, M.irigoyen, E.Aragon. J.vernet, polymère degradation and stability, 72.2001.
- [4] E.aragon, I.maylis, F.Rerrin, Cratérisation du vieillissement de revêtement organique anticorrosion : Intérêt comparés de différents technique expérimentales.
- [5] F.X Perrin, M.irigoye, E.aragon, J.Vernet, Polymer degradation and stability, 70, 2000.
- [6] M.Chavanne, G.j.Beaudou, chimie-organique expérimentale p.358.

Chapitre IV :
Résultats et discussions

VI.1. Introduction

Cette partie du manuscrit est une synthèse des résultats obtenus à partir des travaux expérimentaux réalisés. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisation expérimentales sont réalisées sur les échantillons élaborés.

La dureté **Shore D**, la résilience **IZOD** et la densité ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier **FTIR**, sont les principales techniques d'analyses utilisées pour le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques et physique de cette étude.

VI.2. Préparation des mélanges PEHD/SiO₂

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude du mélange PEHD/ SiO₂. Afin d'aboutir à la proportion optimum en SiO₂ qui nous permettrait de procéder par la suite à la fabrication d'un matériau composite ayant pour matrice le PEHD et comme charge l'oxyde de silicium.

La technique adoptée pour faire le mélange PEHD / SiO₂ à différents pourcentages de SiO₂ est celle à l'état fondu, selon les proportions indiquées dans le tableau suivant:

Tableau IV.1 : Présentation des mélanges PEHD/ SiO₂.

Mélange	1	2	3	4	5
Pourcentage de SiO ₂ en poids	0%	4%	6%	15%	25%

VI.2.1. Protocole expérimental

Dans un malaxeur l'opération de mélangeage s'est faite à 190 °C selon les étapes suivantes:

- Quand la température des 2 cylindres atteint 190 °C, le mélange PEHD + SiO₂ sous forme de granulés est versé entre les deux cylindres, après un temps de 20min il fond et devient comme une plaque de pâte.
- Le mélange est ramené de temps à autre entre l'interfère, et au moyen d'un cutter on procède à l'extraction de la feuille collée sur le cylindre, s'ensuit le refroidissement de cette feuille à l'air libre.
- Des plaques de 2, 3 mm d'épaisseur ont été préparées pour chaque mélange afin de confectionner à l'aide de la presse des échantillons qui vont servir à la caractérisation de notre matériau.

Le tableau IV.2 résume les conditions opératoires de confection des échantillons à l'aide de la presse.

Tableau IV.2 : Conditions opératoires de la presse de PEHD / SiO₂

La température initiale (°C)				177
Le taux de refroidissement (°C /min)				15
Phase	Temps (min)	Température (°C)	Pression (bar)	
1	1	177	10	
2	3	177	50	
3	7	80	100	
4	5	40	50	
5	2	30	1	

VI.3. Propriétés physiques

VI.3.1. Densité

Dans cette étude on mesure la densité par la technique de la colonne à gradient de densité (23°C).

La densité ou densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.

Les résultats de la densité sont présentés sur le tableau (g/cm³).

Tableau IV.3 : Densité en fonction de taux de SiO₂ (%).

Pourcentages	0%	4%	6%	15%	25%
Densité 1 (g/cm ³)	0,9461	0,9639	0,9640	[0,97-1]	[0,97-1]
Densité 2 (g/cm ³)	0,9461	0,9642	0,9700	[0,97-1]	[0,97-1]
Densité 3 (g/cm ³)	0,9461	0,9645	0,9760	[0,97-1]	[0,97-1]
Densité moyenne (g/cm ³)	0,9461	0,9642	0,9700	[0,97-1]	[0,97-1]

VI.3.1.1. Interprétation

Une certaine augmentation de la densité est observée pour l'ensemble des compositions, indiquant une amélioration des propriétés physiques et mécaniques.

VI.4. Propriétés mécaniques

VI.4.1. Dureté Shore D

L'essai se fait selon la norme ASTM D-2240

Les résultats obtenus pour la dureté shore D sont résumés sur le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Dureté shore D en fonction de taux de SiO₂ (%).

Pourcentage	0%	4%	6%	15%	25%
(Dureté shore D) 1	44	51	51	69	71
(Dureté shore D) 2	47	49	50	67	71
(Dureté shore D) 3	48	52	55	69	70
(Dureté shore D) moyenne	46,33	50,67	52,00	68,33	70,67

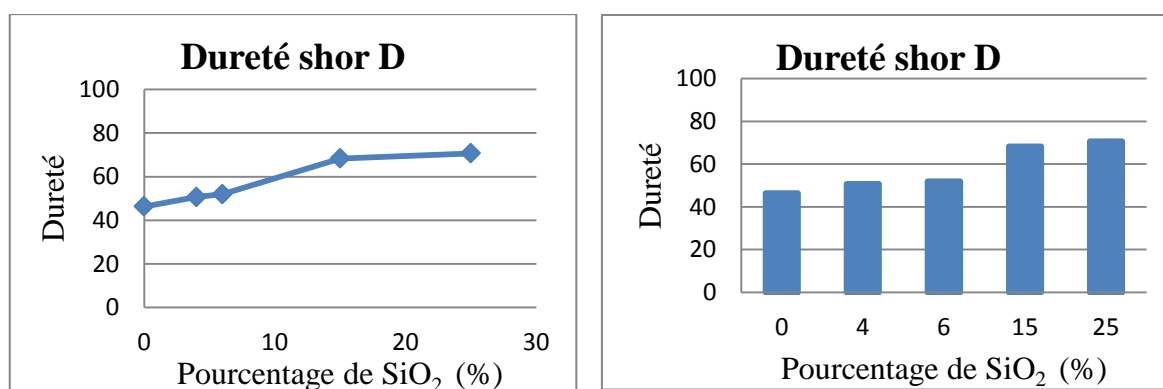


Figure IV.1 : Dureté shore D en fonction du pourcentage de SiO₂

VI.4.1.1 Interprétations

Le tableau VI.4 regroupe l'ensemble des résultats obtenu pour la dureté. On observe une augmentation de la dureté proportionnelle à l'augmentation du pourcentage en poids de l'Aérosil OX 200, indiquant que plus le pourcentage en silice augmente plus la résistance à la déformation (pénétration) augmente.

On remarque aussi que toutes les valeurs de la dureté enregistrées pour les mélanges PEHD/SiO₂ sont supérieures par rapport au matériau vierge.

VI.4.2. Résistance au choc IZOD

L'essai de résilience (essai au choc) consiste à rompre, par un seul choc, une éprouvette préalablement entaillée et à mesurer l'énergie W (en joules) absorbée par la rupture.

Les résultats de la résistance au choc IZOD sont résumés sur le tableau suivant:

Tableau IV.5 : Résultats de la travaille pour les mélanges PEHD/ SiO₂.

Pourcentages	0%	4%	6%	15%	25%
Energie W1 (J)	0,45	0,41	0,31	0,20	0,19
Energie W2 (J)	0,45	0,43	0,41	0,20	0,17
Energie W3 (J)	0,45	0,45	0,30	0,21	0,17
Energie W moy (J)	0,45	0,43	0,34	0,20	0,18

Sachant que la résilience est définie par :

$$R = \frac{\text{le travaille (J)}}{\text{l'épaisseure (cm)}}$$

Les résultats de la résilience sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : Résultats de la Résilience IZOD pour les mélanges PEHD/ SiO₂.

Pourcentages	0%	4%	6%	15%	25%
Résilience	141,3	136,3	106,5	63,7	55,5

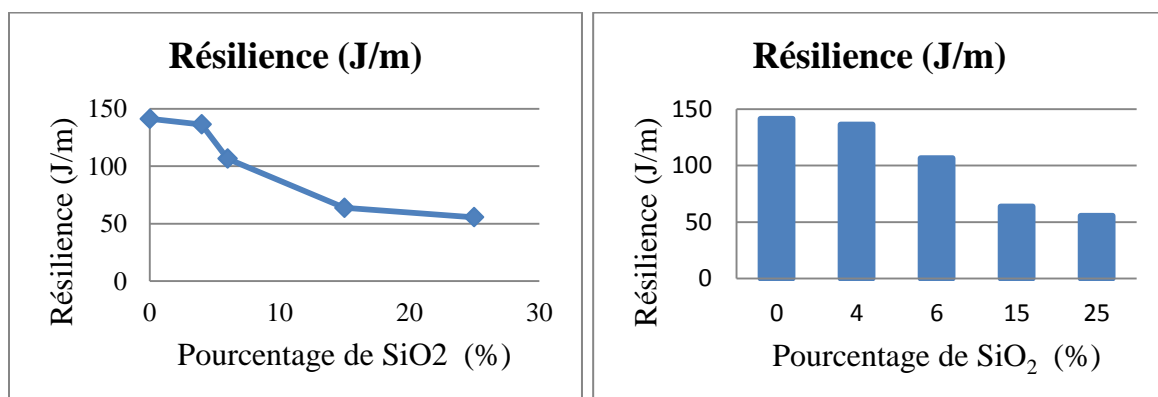


Figure IV.2 : La résilience en fonction du pourcentage de SiO₂.

IV.4.2.1 Interprétations

Sur la figure IV.2 on constate une nette diminution de la résistance au choc en fonction de l'augmentation du pourcentage de silice principalement pour les deux pourcentages 15 et 25 %, indiquant une augmentation de la rigidité de notre matériau.

IV.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les résultats de l'analyse IRTF, ont permis de vérifier l'absence de charges et montre donc la pureté du polymère. Au vu des propriétés du polyéthylène haute densité.

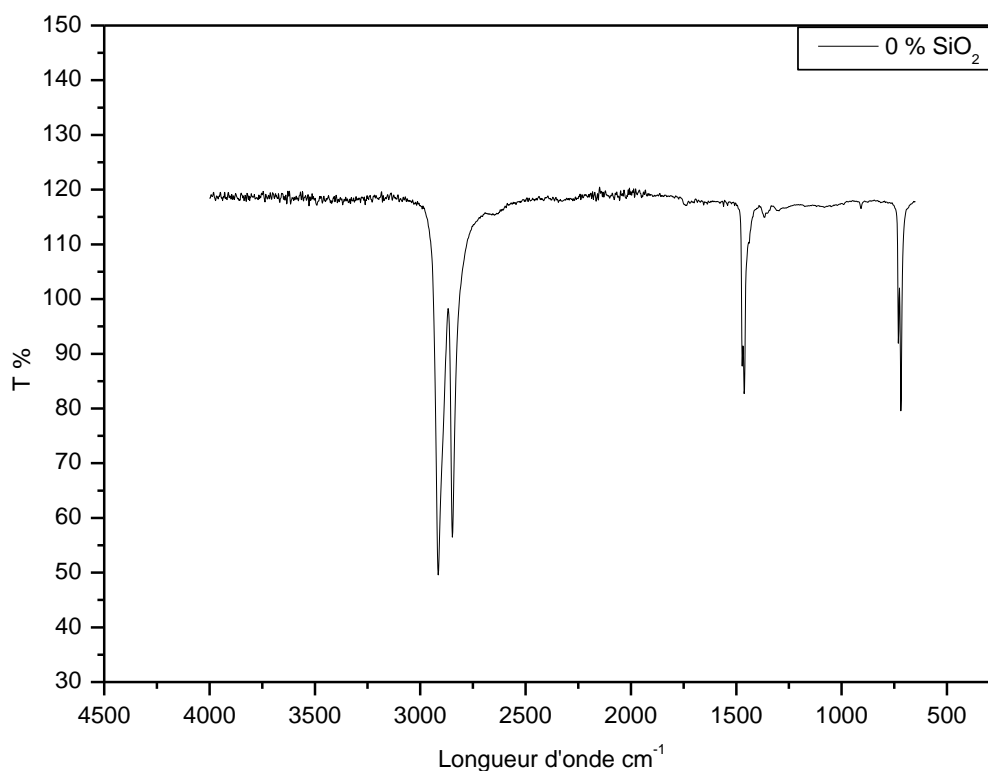


Figure IV.3 : Spectre infrarouge du PEHD pur.

Les principales vibrations obtenues sur le spectre sont regroupées dans le Tableau IV.7 :

Tableau IV.7 : Principales vibrations du PEHD [1].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
2914	ν (as) C-H
2842	ν (s) C-H
1472	δ C-H (phase cristalline)
1460	δ C-H (phase amorphe)
730	γ C-H (phase cristalline)
720	γ C-H (phase amorphe)

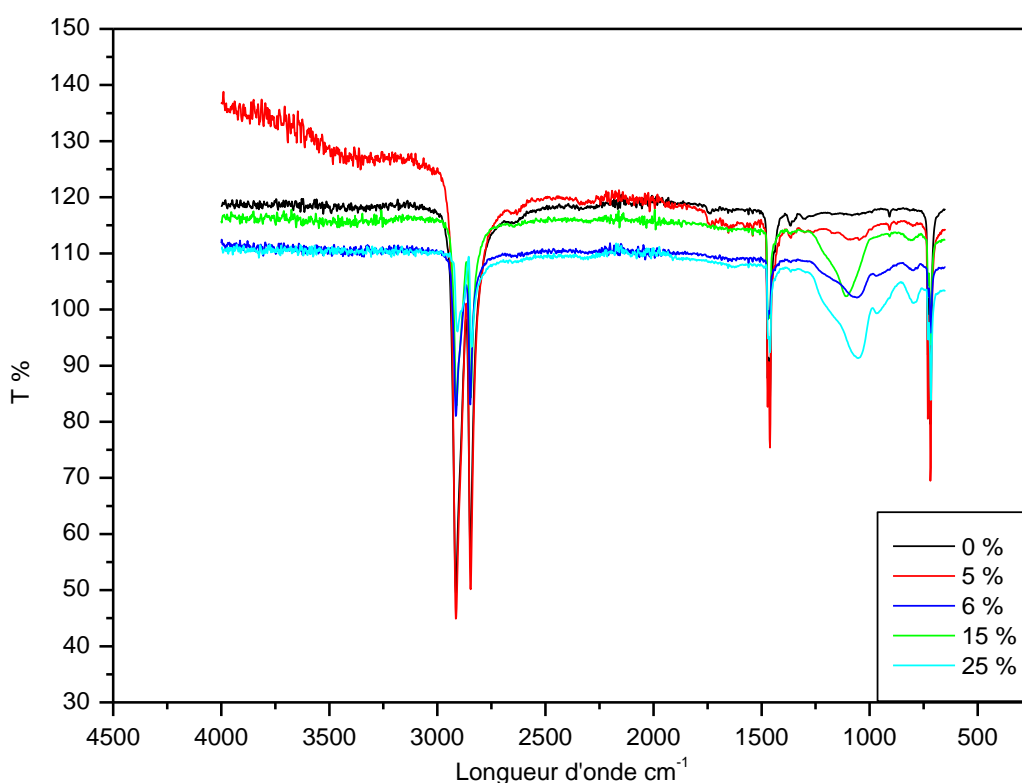


Figure IV.4 : Spectre infrarouge du PEHD /SiO₂. Avec différents pourcentage de silice (0%, 4%, 6%, 15%, 25%).

IV.5.1. Interprétation

Le spectre IRTF du PEHD montre principalement les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement -CH₂ aliphatique dans l'intervalle compris entre 2980 et 2830 cm⁻¹ et la vibration de déformation symétrique du groupement -CH₂ vers 1463 cm⁻¹. Une bande intense est visualisée vers 720 cm⁻¹ et est caractéristique des vibrations de déformation par balancement des C-H. Par ailleurs, les spectres IRTF des composites rassemblent les bandes caractéristiques du PEHD et de SiO₂ (Aérosil OX 200)

d'où l'apparition d'une nouvelle bande large dans le domaine 1300 cm^{-1} - 400 cm^{-1} . Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice [2- 5], cette bande est d'autant plus intense que la quantité de silice augmente.

IV.6. Conclusion

Les résultats des caractérisations réalisées sur le PEHD pur et chargé nous ont permis de mettre en évidence :

- Un changement de la densité pour le polymère chargé par rapport au polymère pur.
- Une augmentation de la dureté quels que soient le pourcentage d'Aérosil OX 200.
- Une diminution de la résistance au choc pour tous les échantillons renforcés.

Ces résultats nous ont permis de conclure que le renforcement du PEHD par l'aérosil OX 200 permet d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques de ce type de polymère.

Références

- [1] <https://www.researchgate.net/publication/48908645>
- [2] Krimm.S., Infrared spectra of higher polymers, Thèse Univ. Michigan, Ann Arbor, 1960.
- [3] Schraml-Marth M., Walther K.L., Wokan A., Handy B.E., Baiker A., J. Non-Crystalline Solids, vol 143, p.93, 1992.
- [4] Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M.A., J. Non-Crystalline Solids, 1982, vol 22, p. 285.
- [5] Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M.A., Gotardi V., Guglielmi M., J. Non-Crystalline Solids, 1982, vol 48, p.117.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le stage pratique que nous avons effectué au sein de l'unité CP2K « POLYMED » de Skikda a été bénéfique vu qu'il nous a permis de vérifier pratiquement certaines connaissances théoriques acquises lors de notre formation.

L'objectif de ce travail est l'amélioration des caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux composites à matrice de polyéthylène haute densité (PEHD) Renforcée par une charge minérale, l'aérosil OX 200 (dioxyde de silicium SiO_2).

Nous avons préparé des plaques de 2 à 3 mm d'épaisseur à partir d'un mélange de PEHD/ SiO_2 à des pourcentages variables de dioxyde de silicium (4%, 6%, 15%, 25%).

Après la confection des échantillons (éprouvette), des essais de densité, de dureté SHOR D, et de résilience ont été réalisés afin d'apprécier l'évolution des caractéristiques mécaniques et physiques.

Les résultats des tests réalisés nous ont permis de mettre en évidence :

Une augmentation de la densité est observée sur les échantillons chargés cette augmentation indique une amélioration des propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux.

Un accroissement remarquable a été observé sur les propriétés mécaniques spécialement pour le cas de la dureté SHOR D. l'étude de la dureté a permis de confirmer que l'ajout de la SiO_2 à différents pourcentages a contribué à une modification des caractéristiques mécaniques ces modifications sont plus marquées pour les plus haut pourcentage (15% et 25%)

Une étude complémentaire par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier a été réalisé afin de confirmer la présence de SiO_2 au sein de la matrice. Les spectres IRTF des composites rassemblent les bandes caractéristiques du PEHD et de SiO_2 (Aérosil OX 200) d'où l'apparition d'une nouvelle bande large dans le domaine 1300 cm^{-1} - 400 cm^{-1} . Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice.

RESUME

La production de matériaux composition se développe rapidement dans le monde entier. Ces composites associent une matière plastique et un renfort. En générale ces nouveaux matériaux possèdent un avantage important de possibilité d'améliorer leurs propriétés par rapport à la matrice vierge.

Dans cette étude, l'incorporation du dioxyde de silicium avec le polyéthylène haute densité à différents pourcentages par le mélange direct à l'état fondu, nous a conduit à un matériau composite de polyéthylène haut densité/dioxyde de silicium (PEHD /SiO₂) avec des propriétés physiques et mécaniques améliorées (la densité, la dureté SHOR D et résilience).

Mots clés : Composite, polyéthylène à haut densité, dioxyde de silicium, dureté SHOR D.

ABSTRACT

The production of composition materials is developing rapidly throughout the world. These composites combine plastic and reinforcement. In general, these new materials possess an important advantage of the possibility of improve their properties with respect to the virgin matrix.

In this study, the contribution of the incorporation of Silicon Dioxide with high density polyethylene at various percentages by direct melt blending led us to a high density polyethylene composition material/silicon dioxide (HDPE / SiO₂) with improved physical and mechanical properties (density, SHOR D hardness and resilience).

Keywords: Composite, high density polyethylene, silicon dioxide, hardness SHOR D